

Sinteza i karakterizacija geopolimera temeljenih na letećem pepelu

Kosor, Tihomir

Doctoral thesis / Disertacija

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:022609>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT





KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Tihomir Kosor

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
GEOPOLIMERA TEMELJENIH NA
LETEĆEM PEPELU**

DOKTORSKI RAD

Split, 2017.



FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

Tihomir Kosor

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE FLY ASH BASED GEOPLYMER

DOCTORAL THESIS

Split, 2017.



KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

TIHOMIR KOSOR

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
GEOPOLIMERA TEMELJENIH NA
LETEĆEM PEPELU**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović

Split, 2017.



FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

Tihomir Kosor

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE FLY ASH BASED GEOPOLYMER

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
PhD Sandra Svilović, associate professor

Split, 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
POVJERENSTVO ZA OCJENU DOKTORSKOG RADA

Pristupnik **Tihomir Kosor, mag. ing. cheming.**, predao je izrađeni doktorski rad dana:

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Jelica Zelić, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet

Izv. prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet

Prihvatio je izrađeni doktorski rad dana: _____

Obrana doktorskog rada će se održati dana: _____

Predsjednik povjerenstva:

Prof. dr. sc. Jelica Zelić

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Potvrđuje se povjerenstvo za obranu doktorskog rada pristupnika **Tihomira Kosora, mag. ing. cheming.** u sastavu:

Prof. dr. sc. Jelica Zelić, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet

Izv. prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet

Ujedno se potvrđuje da je doktorski rad obranjen dana: _____

Dekan:

Prof. dr. sc. Igor Jerković

UDK: 678.86:662.613(043.3)
Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Znanstvena grana: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala
Institucija: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet
Mentor rada: Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split
Broj stranica: 156
Broj slika: 74
Broj tablica: 35
Broj priloga: 2
Broj literaturnih referenci: 105
Rad je pohranjen u: Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta, Ruđera Boškovića 35; Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Ruđera Boškovića 31 i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4

Tema rada prihvaćena je na 26. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, održanoj 24. rujna 2015. godine.

Zahvaljujem Kristu Isusu na daru života, a prijateljici dr. sc. Barbari Nakić-Alfirević, mentorici dr.sc. Sandri Svilović, dr. sc. Damiru Kralju i dr. sc. Andreji Gajović s Instituta Ruđer Bošković, dr.sc. Ljubomiru Vaskoviću i istraživačima s Instituta Magnezit grupe te Mariji Jurašin, dipl. ing. s Instituta IGH d.d., za pomoć u izradi ovog rada.

SAŽETAK

Istražena je sinteza geopolimera temeljenih na alkalnoj aktivaciji letećeg pepela iz domaće termoelektrane ložene ugljenom (TE Plomin 2, Plomin) u cilju razvoja novih, ekološki prihvatljivih, kvalitetnih i ekonomski povoljnijih anorganskih mineralnih veziva, kao alternative portlandskom cementu, odnosno kao adsorbensa u procesima završne obrade otpadnih voda opterećenih ionima teških metala (bakra). Uzorcima geopolimera (serije A, B, T1 i T2), sintetiziranih aktivacijom letećeg pepela s alkalno-silikatnom otopinom (Na_2SiO_3 , molarni omjer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $M_s = 1,2-1,4$) istraživana su strukturna, mehanička i sorpcijska (ravnoteža i kinetika sorpcije bakra u šaržnom reaktoru) svojstva. Pripremljeni uzorci geopolimera su imali promjenjiv sastav obzirom na zamjenske dodatke letećem pepelu i na omjer aktivacijska otopina/suha tvar. Kao zamjenski dodaci letećem pepelu korišteni su mulit, amorfni SiO_2 (mikrosilica), $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, i $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Za pripremu geopolimernih mortova kao agregat je korišten kalcijev karbonat (CaCO_3). Metodama Ramanove spektroskopije (RS), rendgenske difrakcije (XRD), pretražne elektronske mikroskopije s energijsko-disperzijskom spektroskopijom (SEM-EDS) te Fourierove transformirane infracrvene spektroskopije (FTIR) praćen je razvoj vezivne faze i izvršena je karakterizacija reakcijskih produkata. Uočeno je da staklasta faza iz letećeg pepela reagira s otopinom aktivatora, a glavni produkt reakcije geopolimerizacije je amorfni alkalijski alumosilikat. Njegovo nastajanje potvrđuju apsorpcijske vrpce na FTIR spektrima uzoraka karakteristične za asimetrično istezanje veze T-O (T = Si ili Al) uočene na nižim valnim brojevima ($1010-1020\text{ cm}^{-1}$) u odnosu na one prisutne u izvornom uzorku letećeg pepela (1074 cm^{-1}). Strukturna analiza nastalih faza u uzorcima geopolimera provedena je primjenom Ramanove spektroskopije. Radi određivanja stupnja polimerizacije i prisutnih tipova SiO_2 tetraedara u sintetiziranim uzorcima geopolimera, rezultati analize ispitivanih uzoraka su uspoređeni s odgovarajućim analizama srodnih kristalinih i amorfni silikatnih materijala. Dobiveni rezultati ukazuju na staklu slično ponašanje sintetiziranih geopolimera i otvaraju novu perspektivu u istraživanjima mehanizma geopolimerizacije. Rezultati također upućuju na postojanje reakcija polimerizacije bez prisustva aluminija. Na temelju dobivenih rezultata Ramanovog spektra razvijen je i predložen koncept i izračun *Indeksa Depolimerizacije Geopolimera (GDI)*, kao približna mjera sadržaja depolariziranih SiO_4 tetraedara u geopolimerima na bazi letećeg pepela. Iako je nuklearna magnetska rezonancija (NMR) u čvrstom stanju široko prihvaćena

metoda za određivanje tipova polimerizacije SiO_4 tetraedara prisutnih u geopolimerima, dobiveni rezultati potvrđuju i predlažu Ramanovu spektroskopiju kao jednako korisnu metodu. Uzorci geopolimera, sintetizirani pri 70°/1 h, su korišteni za ispitivanje tlačne čvrstoće te ravnoteže i kinetike sorpcije bakra u šaržnom reaktoru. Za određivanje utjecaja omjera sastojaka na tlačnu čvrstoću i sorpcijske karakteristike sintetiziranih geopolimera primijenjen je Taguchijev pristup u planiranju eksperimenta. Rezultati pokazuju gotovo linearan utjecaj dodatka $\text{Ca}(\text{OH})_2$ geopolimerizacijskom sustavu na tlačnu čvrstoću uzoraka, a negativan utjecaj dodatka $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na tlačnu čvrstoću i na sorpcijske karakteristike uzoraka. Freundlichova izoterma pokazuje najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima za ispitivani uzorak geopolimera pripremljen uz dodatak kalcitnog agregata, ali ta izoterma ne daje mogućnost određivanja ravnotežnog kapaciteta. Sipsova i Langmuirova izoterma pokazuju najbolje slaganje s dobivenim eksperimentalnim rezultatima za geopolimer pripremljen bez dodatka agregata. Kinetički model sorpcije bakra na uzorcima geopolimera koji najbolje opisuje eksperimentalno dobivene podatke je jednadžba pseudo-drugog reda za male koncentracije sorbata te Elovichev model za više koncentracije sorbata.

Ključne riječi: geopolimer, sinteza, strukturana analiza faza, RS, XRD, SEM-EDS, FTIR, indeks depolimerizacije geopolimera, Taguchijeva metoda, tlačna čvrstoća, sorpcija, izoterme, kinetika sorpcije

ABSTRACT

The synthesis of geopolymers based on the alkaline activation of fly ash from the domestic coal-fired Thermal Power Plant (TPP Plomin 2, Plomin) has been investigated. The primary objective was to explore an effective way to the synthesis and development of new, environmentally friendly, sufficiency performing and cost effective inorganic mineral binders as an alternative to Portland cement, i.e., as adsorbents in the final treatment of wastewater charged with ions of heavy metals (copper). Geopolymer samples (series A, B, T1, T2) synthesized by activation of the coal fly ash with alkali-silicate solution (Na_2SiO_3 , molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $M_s = 1.2-1.4$) were used for investigation of the structural, mechanical and sorption (equilibrium and kinetics of copper sorption in batch reactor) properties of these materials. The prepared geopolymer samples had a variable composition with respect to the fly ash replacement additions and to the ratio of the activation solution-to-dry substance. As the fly ash replacement additions, mullite, amorphous SiO_2 (microsilica), $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, i $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ were used. Calcium carbonate (CaCO_3) was used as an aggregate for the preparation of geopolymer mortars. Analytical techniques including Raman Spectroscopy (RS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy dispersion spectroscopy (SEM-EDS), and Fourier's Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) were used to investigate the binding phase development and the reaction product characterization. It was observed that the glass phase of the fly ash reacts with activator solution, and that the main product of the geopolymerization reaction is an amorphous alkali aluminosilicate. Its formation was confirmed by the characteristic absorption bands on the FTIR spectra of the synthesized samples belonging to the asymmetric stretching of the T-O (T = Si or Al) at lower wave numbers ($1010-1020 \text{ cm}^{-1}$) on the FTIR spectra compared to the same ones present in the original fly ash sample (1074 cm^{-1}). Structural analysis of the phases produced in the samples of the geopolymer was carried out using Raman's spectroscopy. To determine the degree of polymerization and the present types of SiO_2 tetrahedra in the synthesized samples of the geopolymer, the results of the analyzes of the examined samples were compared with the corresponding analyzes of related silicate materials, both crystalline and amorphous. The obtained results suggest glass-like behavior of the investigated samples and introduce a new perspective in research of geopolymerization mechanism. The results also suggest the existence of the aluminum-free polymerization reactions. Based on the obtained results of

the Raman's spectra, concept and calculation of the Geopolymer Depolymerization Index (GDI), as an approximate measure of the content of the depolymerized SiO_4 tetrahedra in a fly ash-based geopolymer have been development and proposed. Although solid state nuclear magnetic resonance (NMR) is a widely accepted method for the determination of SiO_4 tetrahedron polymerization types present in the geopolymer, the obtained results confirm and suggest Raman's spectroscopy as equally useful method. Geopolymer samples, synthesized at $70^\circ\text{C}/1\text{h}$, were used for determination of the compressive strength, and for determination of the equilibrium and kinetics of copper sorption in the batch reactor. To determine the influence of component ratios on the compressive strength and sorption properties of the synthesized geopolymer, Taguchi's approach to experiment design was applied. The results show the almost linear influence of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition to the geopolymerization system on the compressive strength of the samples, and the negative influence of the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ addition on both the compressive strength and the sorption characteristics of the samples. Freundlich's isotherm shows the best fitting with the experimental data obtained for the analyzed geopolymer samples prepared with the addition of calcite aggregate, however, this isotherm does not provide the ability for the equilibrium capacity calculation. Sips's and Langmuir's isotherms show the best fitting with the obtained experimental results for the geopolymer samples prepared without the addition of calcite aggregate. The kinetic model of copper sorption on the geopolymer samples that best describes the experimental data is the pseudo-second order equation for the low concentrations of sorbate, and Elovichev's model for higher concentrations of sorbate concentration.

Keywords: geopolymer, synthesis, structural phase analysis, RS, XRD, SEM-EDS, FTIR, Geopolymer Depolymerization Index, Taguchi's method, compressive strength, sorption, isotherms, sorption kinetics

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	5
2.1. GEOPOLIMERI.....	6
2.1.1. Povijesni pregled razvoja i primjene geopolimera	6
2.1.2. Općenito o geopolimerima	9
2.1.3. Klasifikacija geopolimera	10
2.1.4. Geopolimeri na bazi alumosilikata.....	10
2.1.5. Konceptualni model geopolimerizacije.....	12
2.1.6. Polazni materijali.....	16
2.1.7. Alkalne otopine	17
2.1.8. Mehanizam geopolimerizacije	17
2.1.9. Kinetika geopolimerizacije	21
2.1.10. Mikrostruktura geopolimera.....	23
2.2. KARAKTERIZACIJA GEOPOLIMERA	24
2.2.1. Metode nuklearne magnetne rezonancijske analize	24
2.2.2. Metode rendgenske difrakcijske analize	27
2.2.3. Spektroskopijske metode analize	29
2.2.3.1. Fourierov transformirani infracrveni spektar	29
2.2.3.2. Ramanova spektroskopija.....	30
2.2.4. Metode mikroskopijske analize.....	33
2.3. OSTALI VAŽNI GEOPOLIMERI	36
2.3.1. Geopolimeri na bazi fosfata	36
2.3.2. Organo-mineralni geopolimeri	37
2.3.3. Geopolimeri s visokim udjelom kalcija	37
2.3.4. Miješani sustavi sa srednjim sadržajem kalcija.....	38
2.4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISPITIVANJA	38
2.4.1. Utjecaj veličine čestica na karakteristike geopolimera	38
2.4.2. Utjecaj temperature na karakteristike geopolimera.....	39
2.4.3. Utjecaj alkalnog aktivatora na karakteristike geopolimera	41
2.4.4. Utjecaj alkalnog kationa na karakteristike geopolimera	44
2.5. UPOTREBA GEOPOLIMERA KAO SORBENSA U TRETMANU OTPADNIH VODA	44

2.5.1. Sorpcija.....	45
2.5.2. Kinetički modeli.....	46
2.5.2.1. Lagergrenova jednađba pseudo-prvog reda.....	46
2.5.2.2. Jednađba pseudo-drugog reda.....	47
2.5.2.3. Elovichev model.....	48
2.5.3. Sorpcijske izoterme	49
2.5.3.1. Langmuirova izoterma.....	50
2.5.3.2. Freundlichova izoterma	51
2.5.3.3. Hillova izoterma	51
2.5.3.4. Sipsova izoterma	52
2.6. TAGUCHIJEVA METODA	52
3. METODOLOGIJA.....	50
3.1. MATERIJALI	55
3.1.1. Leteći pepeo	55
3.1.2. Kalcijev hidroksid	55
3.1.3. Natrijev hidroksid.....	55
3.1.4. Elementarni aluminij	55
3.1.5. Natrijev aluminat.....	55
3.1.6. Vodena otopina natrijevog silikata.....	56
3.1.7. Amorfni silicijev dioksid – Mikrosilika.....	56
3.1.8. Aluminijev(III) hidroksid.....	56
3.1.9. Aluminijev(III) sulfat	56
3.1.10. Aluminijev(III) oksid	56
3.1.11. Natrijev fosfat.....	56
3.1.12. Kalcijev karbonat	56
3.1.13. Mulit.....	57
3.1.14. Voda iz gradskog vodovoda	57
3.1.15. Vodena otopina bakrovih iona	57
3.2. CILJ I PLAN ISTRAŽIVANJA.....	57
3.2.1. Planiranje eksperimenta za ispitivanje strukturnih karakteristika geopolimera.....	57
3.2.2. Planiranje eksperimenta korištenjem Taguchijeve metode.....	59
3.2.3. Ispitivanje utjecaja sastava letećeg pepela i dodanih sastojaka na tlačnu čvrstoću i strukturu geopolimera	65
3.2.3.1. Mikro-Ramanova spektroskopija	66

3.2.3.2. Rendgenska difrakcijska analiza	66
3.2.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija i pretražna elektronska mikroskopija s energijsko-disperzijskom spektroskopijom.....	68
3.2.3.4. Infracrvena spektroskopija	68
3.2.3.5. Ispitivanje tlačne čvrstoće	69
3.2.4. Ispitivanje utjecaja sastava letećeg pepela i dodanih sastojaka na sorpcijske karakteristike uzoraka geopolimera	70
3.2.4.1. Određivanje kapaciteta sorpcije sintetiziranog geopolimera.....	70
3.2.4.2. Eksperiment u svrhu analize ravnotežnih podataka sorpcije.....	70
3.2.4.3. Eksperimenti u svrhu kinetičke analize sorpcije	70
4. REZULTATI I RASPRAVA	73
4.1. ANALIZA POLAZNIH MATERIJALA	74
4.2. ANALIZA UZORAKA GEOPOLIMERA	78
4.2.1. Utjecaj promjene udjela polaznih materijala na Ramanov spektar geopolimera.....	78
4.2.1.1. Indeks depolimerizacije geopolimera.....	89
4.2.1.2. Indeks geopolimerizacije.....	90
4.2.2. Alkalijama aktivirani amorfni SiO ₂ -microsilica	92
4.3. TLAČNA ČVRSTOĆA I SORPCIJSKA SPOSOBNOST GEOPOLIMERA	95
4.3.1. Analiza uzoraka serije T1.....	95
4.3.1. Analiza uzoraka serije T2.....	109
4.4. ANALIZA FAZA PRISUTNIH U UZORCIMA GEOPOLIMERA	125
4.5. ISPITIVANJE UTJECAJA MOLARNIH OMJERA NA TLAČNU ČVRSTOĆU	130
4.6. ISPITIVANJE RAVNOTEŽE SORPCIJE BAKRA	133
4.6.1. Modeli sorpcijskih izoterma	135
4.7. ISPITIVANJE KINETIKE SORPCIJE BAKRA.....	138
4.7.1. Izbor kinetičkog modela.....	141
5. ZAKLJUČCI.....	144
6. LITERATURA.....	148
7. SIMBOLI	
Objašnjenje kratica i nekih pojmova.....	
PRILOG I.....	
Vrijednosti tlačnih čvrstoća.....	

PRILOG II.....	
Ispitivanje koncentracije aktivnosti.....	
ŽIVOTOPIS	

1. UVOD

Tijekom 1970-ih, francuski znanstvenik i izumitelj Joseph Davidovits uočio je da kemijska reakcija silicijevih i aluminijskih oksida, prisutnih u izvornom materijalu geološkog podrijetla ili nekim nusproizvodima (leteći pepeo ili pepeo rižinih ljuski), s alkalijском otopinom (NaOH, KOH) kao produkt daje vezivni materijal.¹

S obzirom da tijekom reakcije dolazi do procesa polimerizacije Davidovits je uveo pojam „geopolimeri“ za spomenuta veziva radi klasifikacije novootkrivene geosinteze koja kao produkt daje anorganski polimerni materijal. Uveo je i znanstvenu terminologiju, koja opisuje osnovne strukturne jedinice geopolimera, zasnovanu na različitim kemijskim skupinama, klasificiranu prema Si/Al molarnom omjeru. Iako se naziv „geopolimer“ općenito koristi za opis amorfni i/ili kristalinih produkata sinteze aluminosilikatnih materijala s alkalnim hidroksidom ili alkalno-silikatnom otopinom, geopolimerne paste i kompoziti se u znanstvenoj literaturi također mogu naći pod nazivom „nisko-temperaturno aluminosilikatno staklo“, „alkalijama aktivirani cement“, „geocement“, „alkalno-vezana keramika“, „anorganski polimerni cement“, „hidrokeramika“ i drugim.²

Bez obzira na navedenu raznolikost u nomenklaturi, svi ovi nazivi odnose se na materijal koji je sintetiziran pomoću iste kemije koja može biti opisana kao složeni reakcijski sustav alkalijama „potaknutih“ procesa otapanja i precipitacije aluminosilikata u vodenom okruženju.

Ovisno o izboru sirovina i procesnim uvjetima, geopolimeri pokazuju široku lepezu svojstava uključujući visoku tlačnu čvrstoću, nisko skupljanje, brzo ili sporo vrijeme vezanja, otpornost na kiselu atmosferu, otpornost na vatru te nisku toplinsku vodljivost. Ipak, iako navedena svojstva zvuče dobro, ona nisu nužno karakteristika svih geopolimernih sustava. Budući da procesi geopolimerizacije još uvijek nisu dovoljno istraženi, razvoj velikih količina komercijalnih veziva unaprijed određenih svojstava korištenjem različitih sirovina, kao što je slučaj kod veziva na bazi portlandskog cementa, odnosno standardizacija geopolimernih veziva još uvijek zahtijeva napore znanstvenika-istraživača.

Iako je koncept alkalijama aktiviranih veziva poznat već od 1908. godine³, znanstvena istraživanja na području karakterizacije ovih materijala dobila su zamah tek u 90-im godinama prošlog stoljeća zahvaljujući radovima Davidovitsa. Većina objavljenih radova se temeljila na mikrostrukтури ovih materijala s malim naglaskom na ispitivanja trajnosti i karakteristika vezanih za njihovu primjenu u građevinskim konstrukcijama. Do nedavno, ovi materijali su bili isključivo predmet akademske znatiželje i nisu gledani kao potencijalna zamjena portlandskom cementu bar ne u značajnijim količinama. Ranije se dosta truda ulagalo za smanjenje udjela portlandskog cementa u betonima. To je uglavnom uključivalo

dodavanje različitih materijala s pucolanskim svojstvima i drugih, kao što su leteći pepeo, troska visokih peći i pečena glina.

Iako rijetka, istraživanja novih mineralnih veziva, posebice ona provedena od strane Glukhovskog u bivšem Savezu Sovjetskih Socijalističkih Republika, su pokazala da su veziva koja bi bila alternativa portlandskom cementu moguća i na komercijalnoj bazi. Ipak, zbog objektivnih razloga, kao što su lokalna nedostupnost prekursora te problem normizacije, alkalijama aktivirana veziva nisu našla veći prostor na tržištu veziva.⁴

Nakon Davidovitsovih radova dolazi do „procvata“ istraživanja mogućnosti komercijalne primjene alkalijama aktiviranih materijala. Iako još uvijek nedovoljno istraženi, geopolimeri danas nalaze široku primjenu u različitim industrijama, kao što su: građevinska, avioindustrija, automobilska industrija, industrija alata te kao skladište toksičnih materijala.

Važnost razvoja alternativnih veziva proizvedenih od industrijskih otpadnih materijala, kao što su: leteći pepeo iz termoelektrana loženih ugljenom te silicijeva prašina (mikrosilika) iz proizvodnje ferosilicija, uz ekonomsko, ima i ekološko značenje, rješava problem zbrinjavanja industrijskog otpada, a uz to proizvodnja geopolimernih veziva, u odnosu na proizvodnju portlandskog cementa, zahtjeva manje energije i, uglavnom, nema štetne emisije ugljikovog dioksida u atmosferu.

Otkriće reakcija geopolimerizacije u alkalijama aktiviranim alumosilikatnim sustavima (među kojima naročito ističe metakaolin), usmjerila je istraživanja na sve veću primjenu letećeg pepela u sintezi geopolimera i određivanje mehanizma reakcije geopolimerizacije. No zbog neujednačenosti kemijsko-fizikalnih svojstava korištenih letećih pepela, kao i zbog različitih postupaka alkalijske aktivacije koji se provode u sintezi geopolimera na bazi letećeg pepela, rezultati istraživanja variraju te se međusobno uvelike i razlikuju.

Prema dosadašnjim istraživanjima općenito je prihvaćeno da su geopolimeri anorganski, čvrsti, stabilni i nezapaljivi pri visokim temperaturama, polimerni materijali koji imaju svojstvo da se, uz prisutnost alkalijskih (alkalnih) aktivatora u visoko lužnatim uvjetima, transformiraju, polimeriziraju i očvrstnu pri niskim temperaturama. Konačni produkt reakcije geopolimerizacije – kemijske reakcije između polazne sirovine (alumosilikata) i aktivacijske otopine (primjerice natrijevog silikata) – uobičajeno sadrži smjesu amorfnu do slabokristaličnu fazu i jednu ili više kristalnih faza. Međutim, mehanizam reakcije geopolimerizacije nije još potpuno razumljiv niti objašnjen.

Specifičnost ovog istraživanja se temelji na karakterizaciji letećeg pepela iz domaće termoelektrane ložene ugljenom (TE Plomin 2, Plomin) kao polaznog materijala za sintezu i razvoj geopolimera – novih, ekološki prihvatljivih, kvalitetnih i ekonomski povoljnijih

anorganskih mineralnih veziva te na istraživanju strukturnih, mehaničkih i sorpcijskih svojstava pripremljenih geopolimera u cilju objektivne procjene primjenjivih svojstava i mogućnosti razvoja geopolimera iz letećeg pepela kao alternative za portlandski cement, odnosno kao sorbenta u procesima završne obrade otpadnih voda opterećenih ionima teških metala (bakra).

2. OPČI DIO

2.1. GEOPOLIMERI

2.1.1. Povijesni pregled razvoja i primjene geopolimera

Antičke građevine davno propalih civilizacija, kao što su hramovi i piramide Egipćana (slika 1.) te Inka i danas zadivljuju znanstvenike u svijetu obzirom na njihovu veličinu i trajnost. No, istovremeno ih muči činjenica da još uvijek nisu našli odgovor na pitanje kako su ti narodi s tako jednostavnim znanjem i sredstvima, uspjeli sagraditi takve „megastrukture“ koje predstavljaju izazov i današnjoj, najsuvremenijoj tehnologiji. Proučavajući spise antičkih naroda, arheolozi su naišli na dva zanimljiva pojma. I u Egipatskoj i u kulturi Inka spominje se pojam „omekšani kamen“. Kod Inka se još javlja i „tekući kamen“. Ovo arheološko otkriće navelo je mnoge znanstvenike da problemu gradnje poznatih antičkih megastrukture pristupe na drugi način. Naime, do tog otkrića se vjerovalo da su drevne civilizacije svoje kolosalne objekte gradile od rezanog kamena. Sada se javlja ideja da su ti drevni narodi imali na raspolaganju tehniku pomoću koje su bili u stanju „omekšati kamen“ ili su čak bili u stanju „lijevati kamen“ na željenom mjestu. Nažalost nigdje nije nađen detaljan opis ili naputak koji objašnjava proces dobivanja „tekućeg kamena“ ili neki drugi trag koji bi potvrdio ovu teoriju. Također se javljaju teorije da je u jednom vremenskom periodu, a zbog katastrofalnih tektonskih poremećaja povezanih s biblijskim potopom, starim civilizacijama bila dostupna još neočvrsla vrsta „granitne gline“ koja je vremenom očvrsla u kamen.⁵



Slika 1. Velika Sfinga i Kefrenova piramida u Gizi⁶

Početak 20. stoljeća dolazi do naglog razvoja znanosti i tehnologije te razvoja novih građevinskih materijala. Iako je portlandski cement jedan od najpopularnijih i široko primjenjivih građevinskih materijala, ipak ima svojih mana i nedostataka, posebice njegova smanjena trajnost pri izlaganju agresivnom okolišu, što ograničava njegovu primjenu. Radi poboljšanja svojstava vezivnih materijala (čvrstoća, trajnost) počelo se razvijati novo polje tehnologijske znanosti; *alkalijama aktivirana veziva*.¹

Reakciju alkalnog materijala s krutim prekursorom koji sadrži alumosilikatne spojeve kao način dobivanja materijala usporedivog s portlandskim cementom prvi je patentirao njemački kemičar Kuhl 1908. godine. Patentirani vezivni materijal je opisan kao kombinacija amorfnе troske i alkalnih sulfata ili karbonata s ili bez dodatka zemnoalkalnih oksida ili hidroksida.³

Među pionire na području alkalijama aktiviranih veziva spada Purdon. On je 1940. godine aktivirao trosku visoke peći dodatkom natrijevog hidroksida te je uočio i dokazao katalitičku ulogu hidroksida u procesu alkalijske aktivacije.⁷

Sljedeći velik korak je učinio Glukhovsky. On je prvi znanstvenik koji je proučavao veziva koja su korištena za izradu drevnih egipatskih i rimskih konstrukcija. Na temelju istraživanja zaključio je da ta veziva sadrže složene kalcijeve silikat hidrate (C-S-H faze) i alumosilikate te da strukturno odgovaraju sastojcima koji se nalaze u hidratiziranom portlandskom cementu i u kristalnim fazama prirodnog zeolita, tektosilikata - analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), što objašnjava trajnost tih građevina. Potaknut dobivenim rezultatima, Glukhovsky razvija novi tip veziva koje naziva „*soil-cement*“ (soil - jer sliči kamenu, cement - zbog cementirajućih svojstava). No, taj termin nikad nije prihvaćen.⁴

1946. godine, Flint i suradnici su, pri *American National Standards Institute*, radili na razvoju raznih procesa za ekstrakciju aluminijevog oksida iz glina i boksita. Intermedijarni korak u navedenim procesima je uključivao taloženje spoja nalik na zeolit, sodalit-hidrat $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.¹

Borchert i Keidel su pripravili sodalit-hidrat reakcijom kaolinita u koncentriranoj NaOH otopini pri 100 °C.¹

Howell je 1963. godine proizveo zeolit A korištenjem žarenog kaolina (metakaolin) umjesto kaolinita, što je spriječilo dobivanje sodalit-hidrata.¹

1969. godine, Besson, Caillere i Henin su proveli sintezu sodalit-hidrata iz različitih silikata pri 100 °C u koncentriranoj NaOH otopini.¹

1972. godine, keramičari Latapie i Davidovits su proizveli vodootporne keramičke cigle pri temperaturama ispod 450 °C, a jedna komponenta gline kaolinit, je reagirao s NaOH već pri 150 °C.¹

Godina 1978. predstavlja važnu godinu za razvoj novih vezivnih materijala, dobivenih alkalijskom aktivacijom. Te je godine francuski znanstvenik Joseph J. Davidovits patentirao prvo vezivo temeljeno na *alkalijama aktiviranom metakaolinitu*. Za ove nove materijale predložio je naziv – *geopolimeri*, a za sam proces njihove sinteze – *geopolimerizacija*.

Prema Davidovitsu¹, geopolimeri su anorganski, čvrsti, stabilni i nezapaljivi pri visokim temperaturama, polimerni materijali koji imaju svojstvo da, uz prisutnost alkalijskih (alkalnih) aktivatora, transformiraju, polimeriziraju i očvrstu pri niskim temperaturama. Procesom geopolimerizacije, odnosno kemijskom reakcijom između polazne sirovine – aluminosilikata – i alkalijskih metala silikatne otopine – Na ili K (iz vodenog stakla) – u visoko lužnatim uvjetima, nastaju amorfne do semikristalične trodimenzijske (3D) polimerne Si–O–Al mreže, povezane preko zajedničkih kisikovih atoma.

Na temelju svog dugogodišnjeg istraživačkog rada na području geopolimernih materijala, Davidovits – jedan od najvećih zagovarača ovih novih materijala – je ustvrdio da je otkrio tajnu kako su građene egipatske piramide u Gizi. Prema njemu, kameni blokovi, piramida lijevani su *in situ* korištenjem usitnjenog vapnenca kao agregata i veziva temeljenog na alkalijskim aluminosilikatima. Drugim riječima, drevni narodi su navodno koristili tehnologiju koja se danas još uvijek razvija.

Nakon njegovih prvih radova, objavljenih 1979. godine, dolazi do naglog interesa i razvoja geopolimernih materijala u svijetu. Rezultati niza dosadašnjih istraživanja su potvrdili da se geopolimeri, zahvaljujući svojim svojstvima i strukturnoj građi, mogu primijeniti u razne svrhe (građevinska industrija, industrija automobila, zbrinjavanje toksičnih otpada i dr.). Primjerice, primjena i razvoj geopolimera kao alternativa klasičnim portlandskim cementima sve je izglednija zbog niza problema vezanih za cementnu industriju.

Portlandski cement je danas najčešće korišteni i najznačajniji materijal u sektoru građevinarstva. Međutim, proizvodnja cementa proizvodi više od 7 % ugljikovog dioksida, CO₂ koji se ispušta u okolinu (nastaje jedna tona CO₂ po svakoj toni proizvedenog cementa). U procesu proizvodnje cementa se, također, koriste i velike količine prirodnih resursa te se utroši gotovo 2-3 % globalne primarne energije. S druge strane, proizvodnja geopolimera s ekološkog aspekta predstavlja ekološki prihvatljivu, tzv. zelenu tehnologiju, jer ne opterećuje okolinu dodatnim količinama CO₂ te „štedi“ energiju i prirodne resurse.

Proizvodnja geopolimera kao sirovinu najčešće koristi industrijski otpadni materijal, kao što su: leteći pepeo, pepeo rižine slame, troska visoke peći, žarene gline i dr., a proces geopolimerizacije se odvija pri temperaturama između 60 i 90 °C.

Pored ekološki nepogodnog i energijski zahtjevnog tehnološkog procesa proizvodnje cementa, trajnost betonskih konstrukcija izloženih prirodnom agresivnom okolišu, posebice sulfatima, je ograničena. Za razliku od betona, geopolimeri imaju znatno bolju kemijsku postojanost; ne reagiraju s agresivnim ionima iz okoline i otporni su na sulfatnu koroziju, što osigurava čvrstoću i trajnost kroz dulje vremensko razdoblje.

2.1.2. Općenito o geopolimerima

Geopolimeri su lanci ili mreže mineralnih molekula spojenih kovalentnim vezama, koji imaju sljedeće osnovne karakteristike:¹

a) priroda očvrstlog materijala:

- amorfan pri niskim i srednje visokim temperaturama
- kristaličan pri temperaturama iznad 500 °C.

b) put sinteze:

- u lužnatom mediju:

(Na, K, Ca) hidroksid i alumosilikati tvore poli(silikat)-poli(silokso) tip ili poli(silikat-aluminat)-poli(sialat) tip geopolimera

- u kiselom mediju:

fosforna kiselina i alumosilikati tvore (fosfo-silokso) i poli(alumo-fosfo) tipove geopolimera. Primjerice, geopolimerni prekursor, MK-750 (metakaolin) s alumooksilnom grupom $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}=\text{O}$, reagira u oba sustava, i lužnatom i kiselom.

Općenito je prihvaćeno da je sastav geopolimernih materijala sličan prirodnim zeolitnim materijalima, ali njihova struktura je amorfna, a ne kristalična.^{8,9} Međutim, novijim istraživanjima,^{LIT} primjenom sofisticiranih metoda analize (²⁷Al MAS NMR, ²⁹Si MAS NMR, Ramanova spektroskopija, i dr.), amorfna struktura ovih materijala dovedena u pitanje, o čemu će biti više riječi u daljnjem tekstu.

S druge strane, struktura geopolimernih materijala se obično opisuje kao faza alumosilikatnog gela koji se sastoji od kovalentno vezanih tetraedarskih 3D jedinica aluminata i silikata međusobno povezanih preko atoma kisika. Ovisno o omjeru polaznih oksida, vjeruje se da postoji nekoliko osnovnih monomernih struktura, odnosno jedinica koji grade geopolimerne materijale.

Predložene osnovne jedinice geopolimera navedene su u tablici 1.

Tablica 1. Osnovne strukturne jedinice geopolimera i njihov naziv¹

Ponavljajuća jedinica	Naziv ponavljajuće jedinice	Naziv polimera
–Si–O–Si–O–	silokso	poli(silokso)
–Si–O–Al–O–	sialat	poli(sialat)
–Si–O–Al–O–Si–O–	sialat-silokso	poli(sialat-silokso)
–Si–O–Al–O–Si–O–Si–O–	sialat-disilokso	poli(sialat-disilokso)
–P–O–P–O–	fosfat	poli(fosfat)
–P–O–Si–O–P–O–	fosfo-silokso	poli(fosfo-silokso)
–P–O–Si–O–Al–O–P–O–	fosfo-sialat	poli(fosfo-sialat)
–(R)–Si–O–Si–O– (R) –	organo-silokso	poli-silikon
–Al–O–P–O–	alumo-fosfo	poli(alumo-fosfo)
–Fe–O–Si–O–Al–O–Si–O–	fero-sialat	poli(fero-sialat)

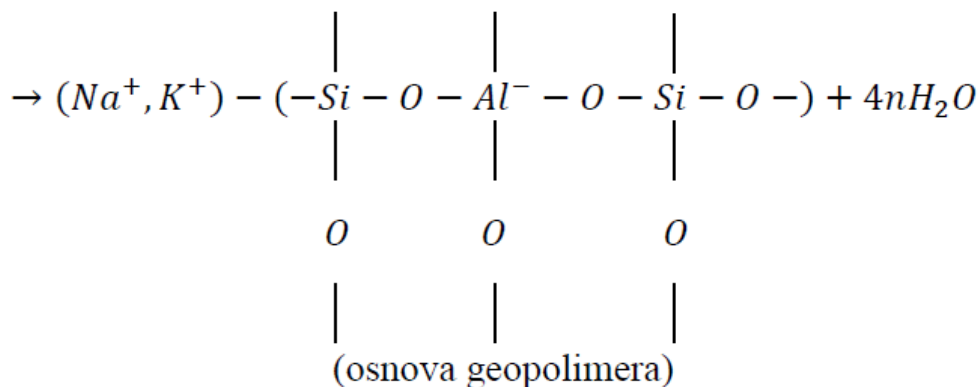
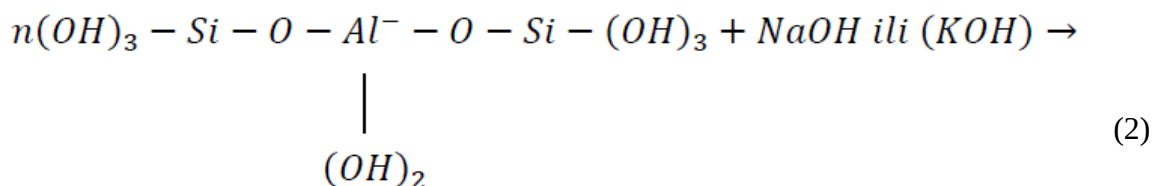
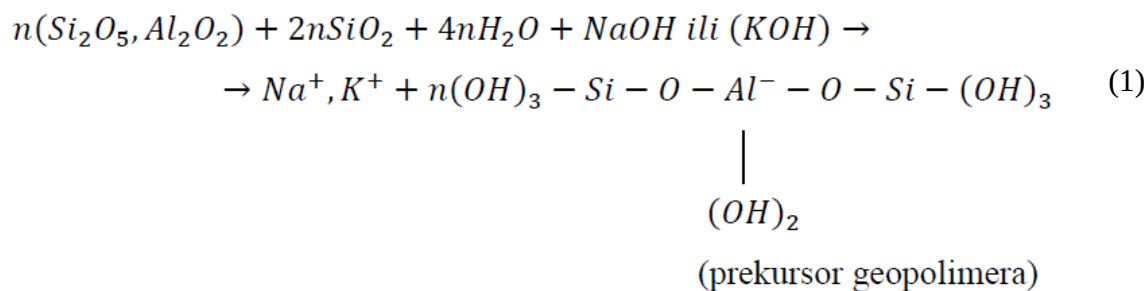
2.1.3. Klasifikacija geopolimera

Geopolimeri se trenutno istražuju i primjenjuju u 10 osnovnih klasa:¹

1. Geopolimeri na bazi vodenog stakla, poli(siloksonat), topljivi silikat, Si:Al = 1:0
2. Geopolimeri na bazi kaolinita/soldalit hidrat, poli(sialat), Si:Al = 1:1
3. Geopolimeri na bazi metakaolina MK-750, poli(sialat-silokso), Si:Al = 2:1
4. Geopolimeri na bazi kalcija, (Ca, K, Na)-sialat, Si:Al = 1, 2, 3
5. Geopolimeri na bazi SiO₂, sialatna veza i silokso veza u poli(siloksonatu), Si:Al > 5
6. Geopolimeri na bazi letećeg pepela
7. Geopolimeri na bazi fero-sialata
8. Geopolimeri na bazi prirodnih minerala
9. Geopolimeri na bazi fosfata
10. Organsko-mineralni geopolimeri.

2.1.4. Geopolimeri na bazi alumosilikata

Geopolimeri nastaju reakcijom polaznog geološkog ili industrijskog materijala (u slučaju alumosilikata) s alkalnom otopinom, prema sljedećim reakcijama:^{10,11}



Kako je vidljivo iz reakcija (1) i (2), tijekom reakcije nastajanja geopolimera dolazi do oslobađanja vode, slično kao kod polimerizacije organskih polimera kondenzacijom.

Ova voda, koja izlazi iz matrice geopolimernog materijala tijekom perioda vezanja i daljnjeg starenja, ostavlja za sobom diskontinuirane nano-pore u matrici veziva, što povoljno djeluje na njihove karakteristike.

Voda u geopolimernoj mješavini tako se ne troši u kemijskoj reakciji, ali omogućuje lakše rukovanje s mješavinom i obradu mješavine. Ovo je u suprotnosti s reakcijom vode u mješavini portlandskog cementa tijekom hidratacije. Prema Davidovitsu, proces polimerizacije uključuje prilično brzu kemijsku reakciju dobivanja alumosilikatnih geopolimera u alkalnim uvjetima, što rezultira trodimenzijskim polimernim lančanim i prstenastim strukturama sastavljenima od Si–O–Al–O veza, a kako je prikazano empirijskom formulom (3):^{1,11}



gdje je:

M - alkalijski kation (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})

simbol „– „, predstavlja prisutnost kemijske veze

n - stupanj polikondenzacije ili polimerizacije

z - može biti 1-32

w - količina molekula vode u šuplinama.

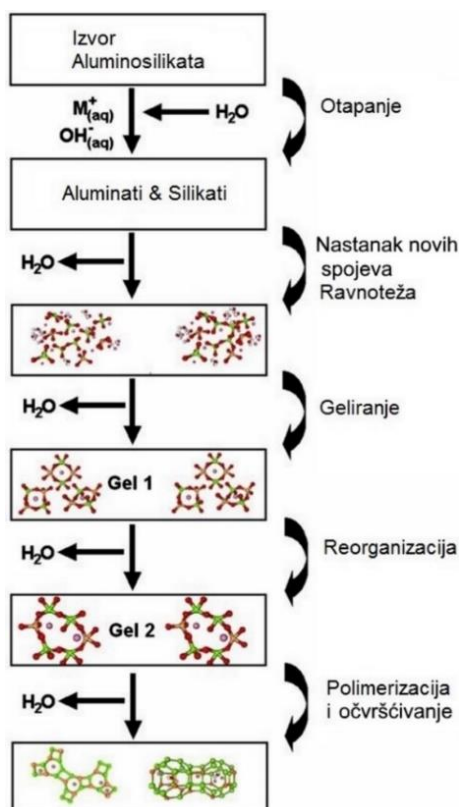
2.1.5. Konceptualni model geopolimerizacije

Tijekom 1950-ih sovjetski znanstvenik Glukhovsky predložio je općeniti model alkalne aktivacije materijala koji primarno sadrže neku vrstu alumosilikata. Taj model razdvaja proces alkalne aktivacije u tri (3) stupnja:⁴

1. destrukcija-koagulacija
2. koagulacija-kondenzacija
3. kondenzacija-kristalizacija.

U zadnje vrijeme, nekoliko drugih autora su nadogradili njegove teorije i primijenili dosadašnje spoznaje o sintezi zeolita kako bi objasnili proces geopolimerizacije u cjelini.

Na slici 2. je prikazan model geopolimerizacije kojeg su predložili Duxson i suradnici.²



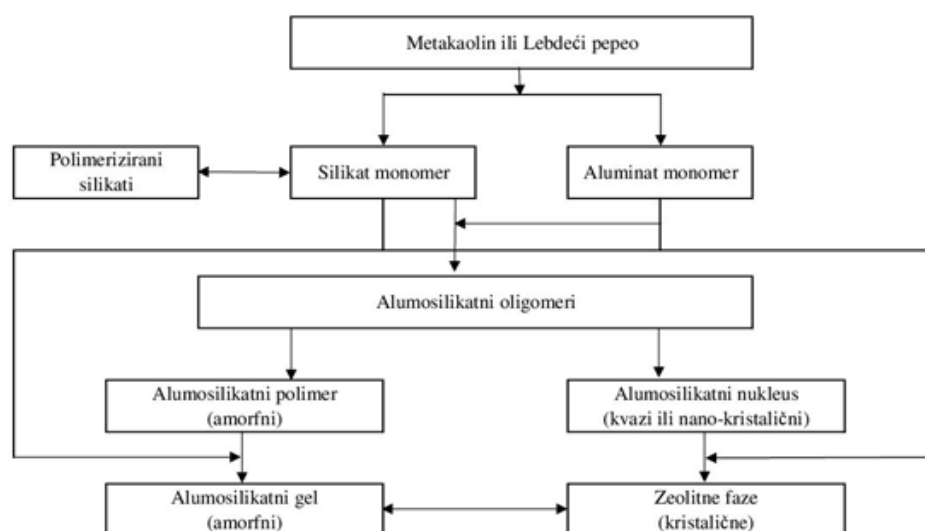
Slika 2. Proces geopolimerizacije prema Duxsonu i suradnicima²

Prema modelu Duxsona i suradnika² proces geopolimerizacije počinje otapanjem aluminosilikata. Otapanje aluminosilikata se pri visokom pH odvija velikom brzinom što dovodi do prezasićene otopine aluminosilikata. Otopljene vrste zatim hidroliziraju te nastaju monomeri aluminata i silikata, odnosno $Al(OH)_4^-$ i $Si(OH)_4$. Sljedeći korak u predloženom procesu je kondenzacija. Budući da navedeni monomeri kondenziraju na način da dijele atome kisika dolazi do stvaranja oligomera. U koncentriranim otopinama ovo rezultira stvaranjem gela, jer nastali oligomeri daljnjom kondenzacijom stvaraju velike polimerne mreže. Tijekom ovih procesa kondenzacije izdvaja se voda koja je konzumirana tijekom početnog otapanja aluminosilikata. Na taj način, voda ima ulogu reakcijskog medija, ali ostaje u porama gela. Nakon geliranja sustav nastavlja preslagivanje i reorganiziranje dok se povećava gustoća gela što dovodi do formiranja trodimenzionalne mreže aluminosilikata nazvanih geopolimeri.

Palomo i suradnici⁸ detaljnije su opisali proces u svojem modelu geopolimerizacije letječeg pepela. Ovaj model pretpostavlja da se većina čestica letječeg pepela sastoji od šupljih sfera koje kao kora obuhvaćaju manje čestice letječeg pepela koje se nalaze unutar njih. Pretpostavka je da alkalna otopina počinje otapati čestice letječeg pepela na jednom mjestu gdje dolazi do stvaranja rupe u sferi kroz koju onda otopina ulazi u unutrašnjost sfere i

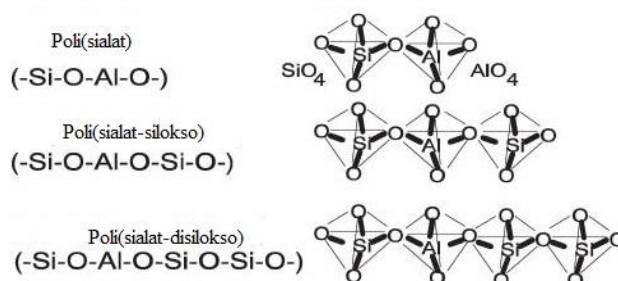
reakcija se počinje odvijati u oba smjera, izvana i iznutra, a čestice unutar sfere također počinju reagirati. Produkti reakcije popunjavaju prostor i stvaraju naslage na površini neizreagiranih čestica što dovodi do usporavanja reakcije i kinetika reakcija postaje kontrolirana procesom difuzije.

Provis¹² je predložio detaljan model geopolimerizacije metakaolina i letećeg pepela. Ovaj model uključuje detaljniji opis oligomera koji nastaju u alkalnoj otopini. Provis predlaže da ovi oligomeri nastaju u dvjema fazama, amorfnoj i nanokristaličnoj fazi ovisno o Si/Al omjeru. Također, predlaže još jedan mogući reakcijski put izravnog nastajanja alumosilikatnog gela. Provisov model geopolimerizacije je prikazan na slici 3.



Slika 3. Proces polymerizacije prema Provisu¹²

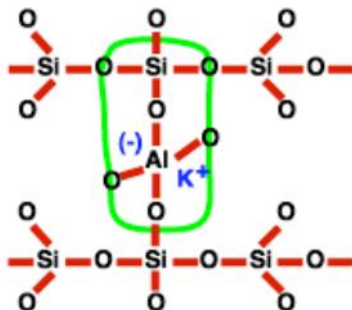
Geopolimer na bazi alumosilikata se može sastojati od tri osnovne ponavljajuće jedinice ovisno o molarnom omjeru silicija i aluminija (Si : Al)⁸, kako je prikazano na slici 4.



Slika 4. Ponavljajuće jedinice ovisno o molarnom omjeru (Si : Al)¹¹

poli(sialat) - omjer Si : Al = 1; *poli(sialat-silokso)* - omjer Si : Al = 2; *poli(sialat-disilokso)* - omjer Si : Al = 3

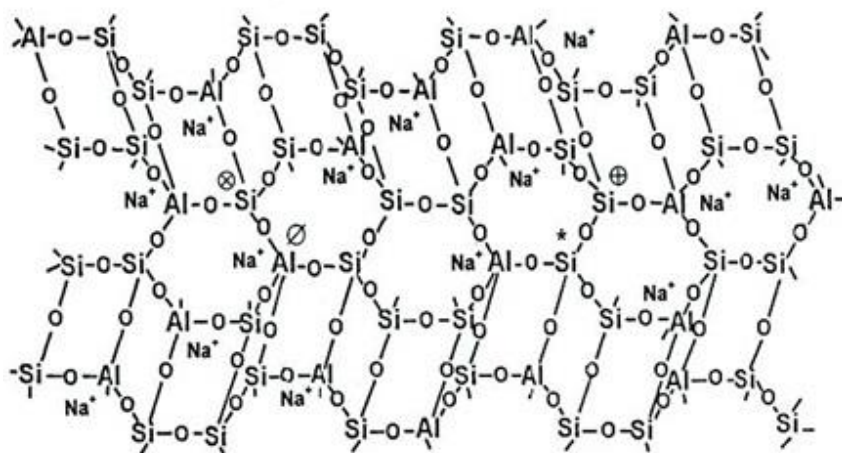
Davidovits je predložio i četvrtu strukturu koja se pojavljuje pri Si : Al molarnom omjeru većem od 20, tzv. sialatnu vezu (sialat je skraćenica za **silikon-okso-aluminat**) prikazanu na slici 5.



Slika 5. Sialatna veza¹

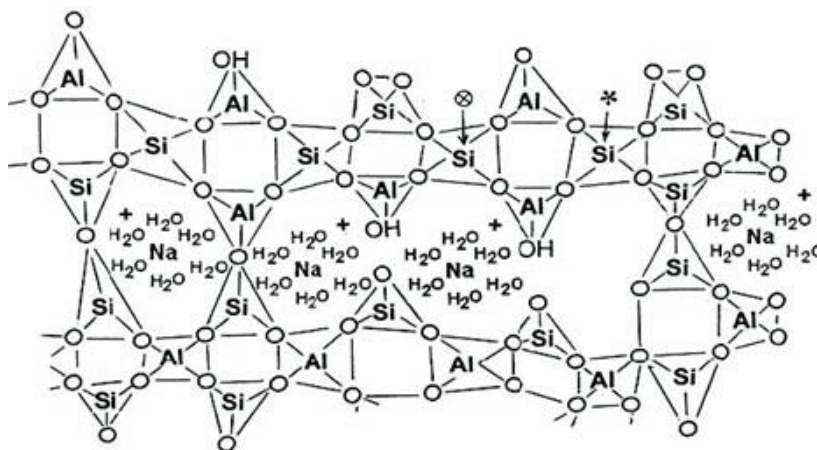
Navedene ponavljajuće jedinice kod molarnog omjera Si : Al = 1 : 1 se zatim umrežavaju tvoreći 3D mrežu kod odnosa Si : Al = 2 : 1, odnosno Si : Al = 3 : 1 dolazi do nastajanja različitih polimernih struktura, dok kod odnosa Si : Al između 20 : 1 i 35 : 1 dolazi do nastajanja 2D mreže.

U literaturi se mogu naći različiti shematski prikazi 3D strukture geopolimernih materijala. Slika 6. prikazuje Davidovitsov model strukture geopolimera na bazi metakaolina s poli(sialat-silokso) monomerima kao osnovnom ponavljajućom jedinicom. Ovaj model pretpostavlja strukturu sličnu organskim polimerima, međutim isti ne uključuje prisutnost vode.



Slika 6. Model geopolimera prema Davidovitsu¹

Barbosa i suradnici¹³ su predložili novi model prikazan na slici 7. Oni su pretpostavili da geopolimeri imaju strukturu sličnu alumosilikatnim staklima. Obje vrste materijala imaju sličnu 3D strukturu dok alumosilikatna stakla, za razliku od geopolimera, ne sadrže vodu i nemaju pore.



Slika 7. Model geopolimera prema Barbosi i suradnicima¹³

2.1.6. Polazni materijali

Svaki materijal koji većinom sadrži silicijeve i aluminijske okside u amorfnom stanju je mogući polazni materijal za proizvodnju geopolimera. Prirodni minerali i industrijski otpadni produkti, kao što su: metakaolin ili žareni kaolin^{13,14,15}, leteći pepeo s niskim sadržajem CaO^{10,11}, prirodni Si-Al minerali¹, te kombinacije žarenih i nežarenih glina¹² najčešće su korišteni za sintezu geopolimera.

Swanepol i Strydom¹⁶ i van Jaarsveld i sur.¹⁷ su proučavali kombinaciju letećeg pepela i metakaolina, dok su Cheng i Chiu¹⁸ proučavali kombinaciju granulirane troske visokih peći i metakaolina. Primjena metakaolina kao polazne sirovine je prihvatljiva zbog visokog stupnja topljivosti u reakcijskoj otopini, lakše kontrole Si:Al omjera i bijele boje¹⁹, no za proizvodnju velikih količina geopolimernog cementa, kaolin je skup.

Što se tiče prirode polaznog materijala, u početku se tvrdilo da žareni polazni materijali, kao što su leteći pepeo, metakaolin i troska, pokazuju više kasne tlačne čvrstoće u odnosu na nežarene polazne materijale, kao što su kaolin i drugi prirodni minerali. Međutim, pronađeno je da korištenje kombinacije žarenog i nežarenog materijala rezultira značajnim poboljšanjem tlačne čvrstoće i smanjenjem vremena reakcije.²⁰

Iako prirodni minerali pokazuju mogućnost primjene kao polazni materijali za geopolimerizaciju, kvantitativna prognoza primjenjivosti određenog minerala kao polaznog minerala još uvijek nije dostupna. Razlog tome su nedovoljno istraženi reakcijski mehanizmi. Što se tiče industrijskih nusprodukata samo su leteći pepeo i troska potvrđeni kao potencijalni polazni materijali za izradu geopolimera. Leteći pepeo se smatra boljim polaznim materijalom u usporedbi s troskom zbog veće reaktivnosti koja proizlazi iz finijih čestica letećeg pepela. Paloma i suradnici^{8,21} su proučavali različite tipove letećeg pepela kao polaznog materijala za pripravu geopolimera. Prema ovim autorima, za dobivanje veziva optimalnih karakteristika, leteći pepeo treba imati udio: neizgorenog materijala manji od 5 mas. %, Fe_2O_3 ne viši od 10 mas. %, CaO ne viši od 5 mas. %, reaktivnog silicija između 40 i 50 mas. % te između 80 i 90 % čestica manjih od 45 μm .

Nasuprot tomu, van Jaarsveld i suradnici¹⁷ su uočili da leteći pepeo s višim sadržajem CaO daje veće tlačne čvrstoće, zbog nastajanja kalcijevih aluminijevih hidrata i drugih spojeva kalcija, posebice u početnom vremenu reakcije. Ostale karakteristike koje utječu na prikladnost letećeg pepela kao polaznog materijala su sadržaj amornog silicija, kao i morfologija i porijeklo letećeg pepela.

2.1.7. Alkalne otopine

Uz upotrebu pojedinačnog alkalnog aktivatora^{15,21}, najčešća alkalna otopina koja se koristi u geopolimerizaciji je kombinacija natrijevog hidroksida (NaOH) ili kalijevog hidroksida (KOH) i natrijevog silikata ili kalijevog silikata.^{13,15,16,20,21}

Palomo i suradnici⁸ su zaključili da tip alkalne otopine igra značajnu ulogu u procesu polimerizacije. Reakcije se odvijaju značajno brže kada otopina sadrži topljivi silicij u odnosu na čiste otopine alkalnih hidroksida.

Xu i van Deventer²⁰ su nakon istraživanja geopolimerizacije 16 prirodnih alumosilikatnih minerala, zaključili da NaOH otopina više pospješuje otapanje minerala u odnosu na KOH .

2.1.8. Mehanizam geopolimerizacije

Iako mehanizmi geopolimerizacije različitih geopolimernih materijala zbog kompleksnosti samih procesa polimerizacije nisu dovoljno istraženi, postoje prijedlozi koji bi objasnili spomenute mehanizme.

Mehanizmi predloženi od strane Davidovitsa¹⁴ te Xua i van Deventera²⁰, uključuju sljedeće:

- otapanje silicija i aluminija iz polaznog materijala hidroksidnim ionima
- prijenos, orijentacija ili kondenzacija iona prekursora u monomere
- vezanje ili kondenzacija/polimerizacija monomera u polimerne strukture.

Ova tri koraka se mogu odvijati istovremeno, što čini njihovu izolaciju i zasebno istraživanje vrlo teškim.²¹

Prema Davidovitsu, geokemijska sinteza se odvija preko oligomera (dimera, trimera, tetramera, pentamera) koji čine strukturne jedinice trodimenzijske makromolekularne rešetke.^{1,11,14}

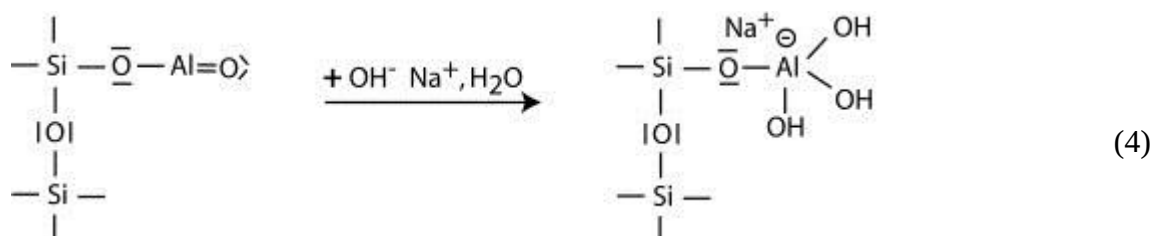
Mehanizam geopolimerizacije, objašnjen na primjeru metakaolina, uključuje tri (3) faze:

1. alkalna depolimerizacija poli(silokso) sloja kaolinita
2. nastajanje molekule orto-sialata, $(\text{OH})_3\text{--Si--O--Al--}(\text{OH})_3$
3. polimerizacija (polikondenzacija) u više oligomere i polimere.

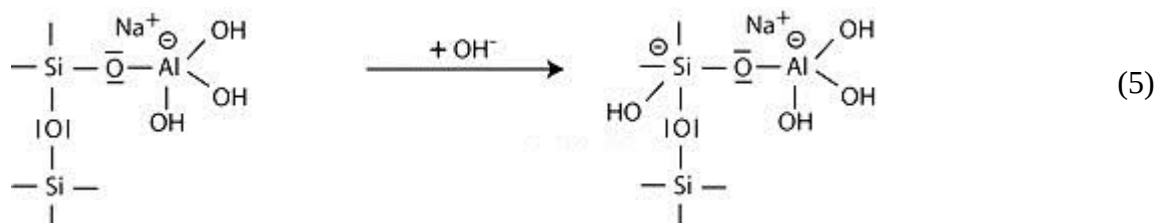
Karakteristični građevni elementi silikata su tetraedri SiO_4 koji se povezuju na način da dijele jedan do četiri zajednička atoma kisika. Izolirani, nevezani tetraedar SiO_4 se označava kao Q_0 tip polimerizacije, dok se (ovisno o broju atoma kisika koji su vezani na druge tetraedre) stupanj polimerizacije SiO_4 tetraedra označava s Q_1 do Q_4 , gdje Q_4 označava potpuno polimerizirani tetraedar.¹

Mehanizam kemijske reakcije se može interpretirati na sljedeći način: ^{1,11,14}

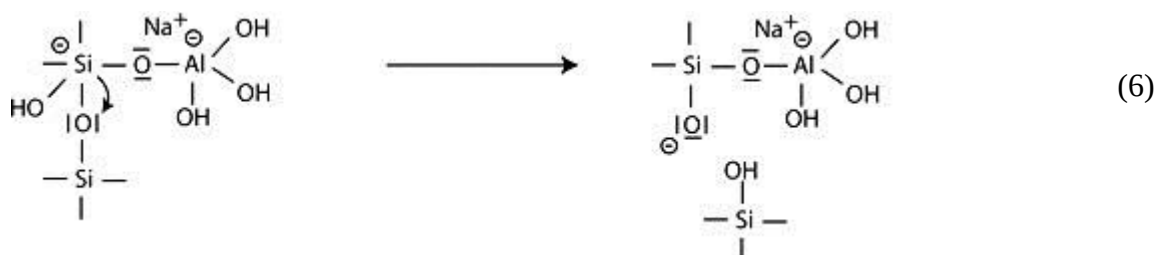
1. Korak: Nastajanje tetravalentnog Al u grupi sialata $\text{--Si--O--Al--}(\text{OH})_3\text{--Na}^+$,



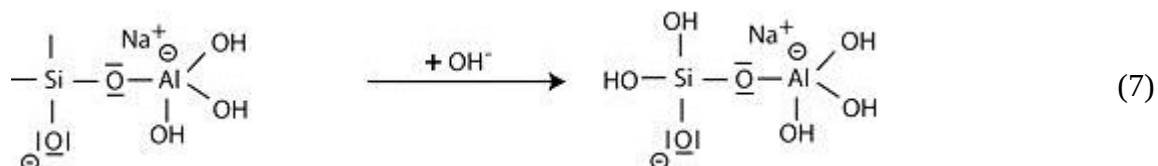
2. Korak: Alkalno otapanje započinje spajanjem OH^- baze na atom silicija, koji na taj način povećava svoju valentnu sferu na penta-valentno stanje,



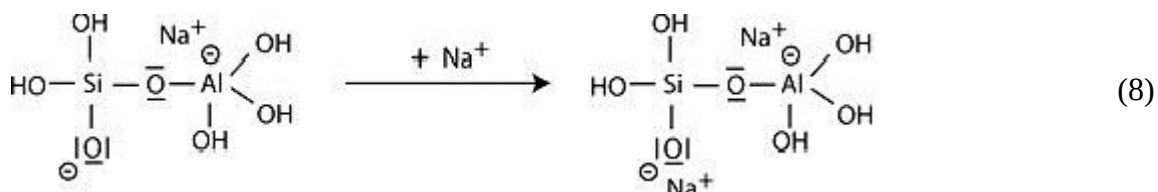
3. Korak: Daljnji tijek reakcije se objašnjava cijepanjem veze $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ prijenosom elektrona sa Si na kisik, te nastajanjem intermedijera silanola $\text{Si}-\text{OH}$ i bazičnog silokso spoja $\text{Si}-\text{O}^-$,



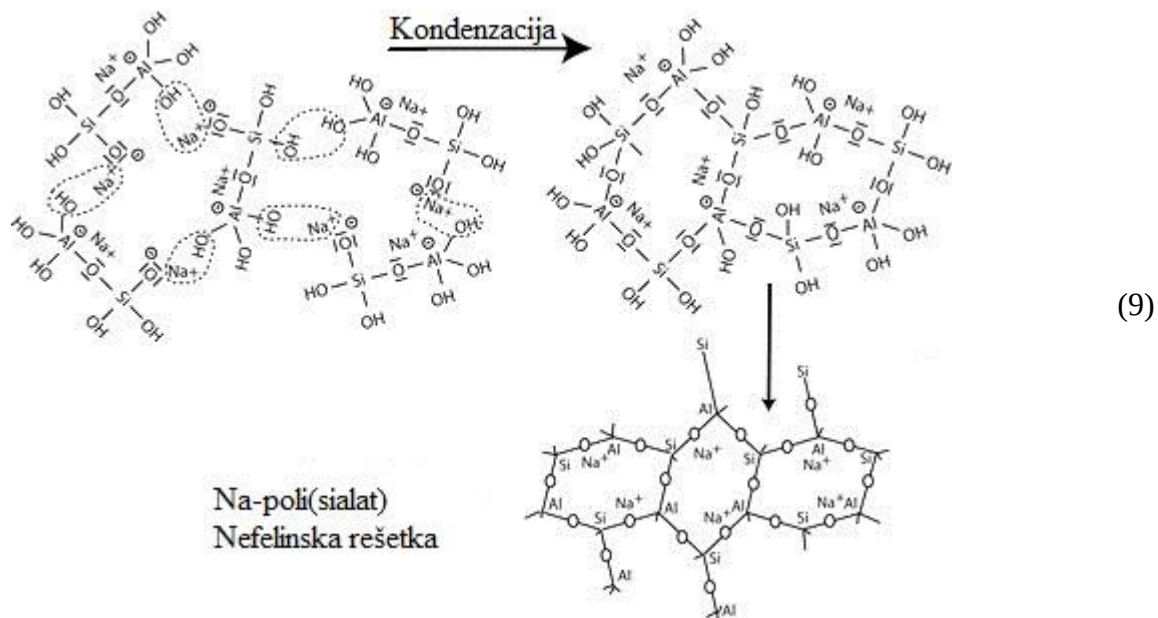
4. Korak: Daljnje nastajanje silanol $\text{Si}-\text{OH}$ grupa i izolacija molekule orto-sialata, primarne jedinice u geopolimeizaciji,



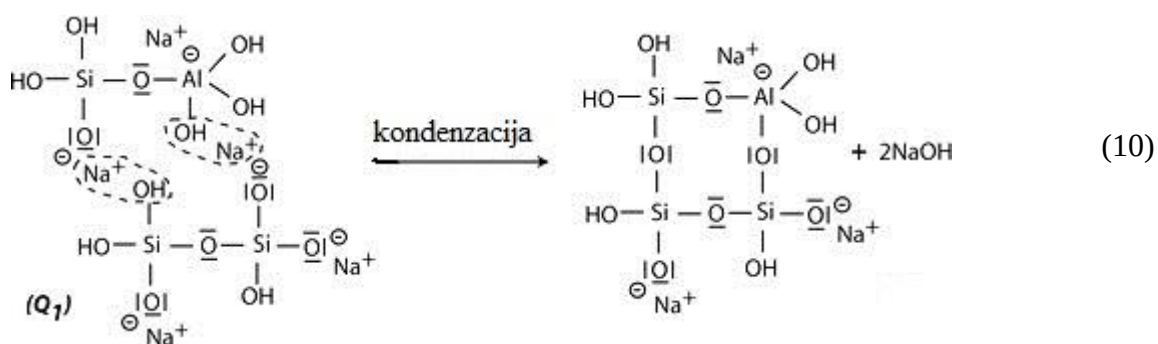
5. Korak: Reakcija bazičnog silokso spoja $\text{Si}-\text{O}^-$ s kationom Na^+ i nastajanje $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ veze,



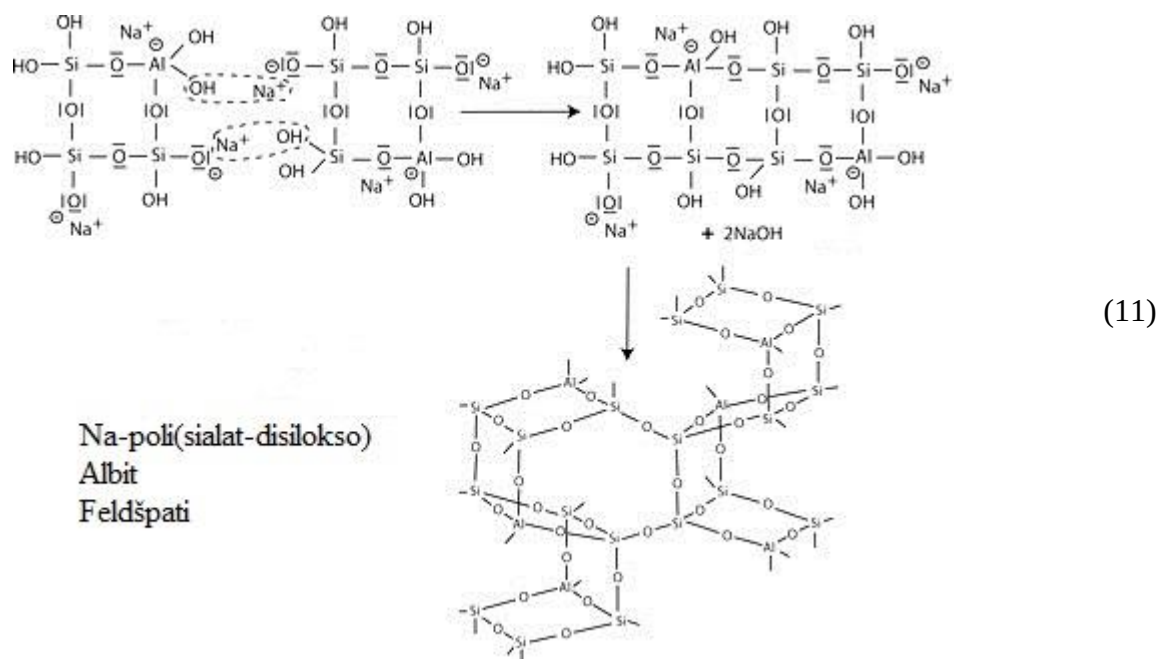
6. Korak (a): Kondenzacija među molekulama orto-sialata, preko reaktivnih grupa Si–O–Na i Al–OH, s izdvajanjem molekule NaOH, te stvaranje ciklo-tri-sialatne strukture. NaOH se oslobađa i dalje reagira. Sljedi daljnja polikondenzacija u Na-poli(sialat) nefelinsku rešetku,



6. Korak (b): U prisutnosti vodenog stakla (topljivi Na-polisiloksonat) dolazi do kondenzacije među reaktivnim grupama Si–ONa, Si–OH i Al–OH, molekulama di-siloksonata (Q_1) i orto-sialata, te stvaranja orto-sialat-disilokso cikličke strukture, gdje se NaOH oslobađa i reagira ponovo,



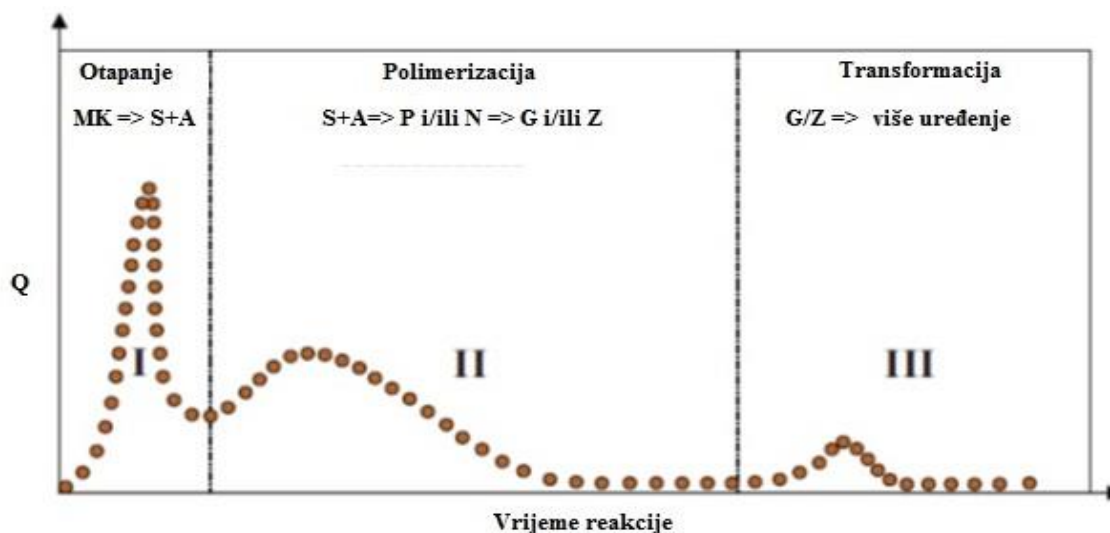
7. Korak: Daljnja polikondenzacija u Na-poli(sialat-disilokso) rešetku albita,



2.1.9. Kinetika geopolimerizacije

Proces geopolimerizacije i rani produkti geopolimerizacije metakaolina, aktiviranog otopinama NaOH i topivih silikata, proučavali su Zhang i suradnici²² upotrebom izotermne kondukcijske kalorimetrije kombinirano sa strukturnom i mikroskopskom analizom. Dobivene kalorimetrijske krivulje pokazuju dva ili tri karakteristična egzotermna vrha nakon miješanja metakaolina i otopine NaOH (slika 8.). Prva vršna vrijednost pripisana je otapanju metakaolina, a druga se povezuje s polimerizacijom otopljenih vrsta koja se odvija istovremeno s transformacijom svježih nastalih oligomernih ili polimernih produkata u potpuno umrežene strukture i/ili zeolitne produkte. Pronađeno je da se stupanj kristalichnosti uvijek povećava s povećanjem temperature, ali ne uvijek i s povećanjem koncentracije NaOH zbog veće topljivosti alumosilikata pri većem pH. Kod uzoraka koji su dovoljno reaktivni uočeno je da dolazi do parcijalne kristalizacije, odnosno stvaranja kristala srednje veličine ili nastajanja djelomično uređenih pseudo-zeolitnih struktura. Kod takvih uzoraka pojavljuje se treći vrh na kalorimetrijskoj krivulji koji se pripisuje daljnjoj reorganizaciji očvrsllog materijala u stabilnije, ali ne nužno i primjetno kristaličnije, strukture. Zanimljivo je da kod aktivacije metakaolina otopinom natrijevog silikata kalorimetrijska krivulja pokazuje dva karakteristična vrha tijekom prva tri dana nakon kontakta metakaolina s otopinom natrijevog silikata.²³ Prva vršna vrijednost, kao u slučaju aktivacije otopinom

NaOH, odgovara otapanju metakaolina, a slijedi je široki egzotermni vrh koji upućuje na višestupanjski proces polimerizacije Al i Si monomera u tekućoj fazi. Za razliku od sustava aktiviranog otopinom NaOH, kod aktivacije otopinom natrijevog silikata nije pronađena treća vršna vrijednost na kalorimetrijskoj krivulji, a nisu pronađene ni kristalne faze u krajnjem produktu reakcije. Istraživači su iskoristili činjenicu da je struktura nastalog geopolimernog veziva slična strukturi zeolitnih minerala grupe minerala te su primijenili analcim kao strukturni model kako bi predvidjeli termokemiju alumosilikatnih geopolimera. Iz podataka dobivenih izotermnom kondukcijskom kalorimetrijom kvantificirali su doseg reakcije geopolimerizacije. Kod aktivacije metakaolina otopinom NaOH doseg reakcije je 0,4 u prva 72 sata dok povećanje omjera Na/Al od 0,74 do 1,1 vodi povećanju dosega reakcije u danom vremenu. Međutim, daljnje povećanje koncentracije NaOH ne dovodi do daljnjeg povećanja dosega. Također, povećanje temperature od 20 do 40 °C dovodi do povećanja početne brzine reakcije ali nema veliki utjecaj na doseg reakcije u promatranom vremenu, posebice pri omjeru Na/Al > 1. U slučaju aktivacije metakaolina s otopinom natrijevog silikata, povećanje modula aktivacijske otopine (M_s - molarni omjer SiO_2 i Na_2O u otopini) od 1,0 do 1,6 dovodi do smanjenja dosega reakcije nakon 72 sata s 0,26 do 0,12 pri 25 °C. Ova ispitivanja ukazuju da omjer Na/Al ima veći utjecaj na proces polimerizacije metakaolina od temperature i omjera Si/Al.

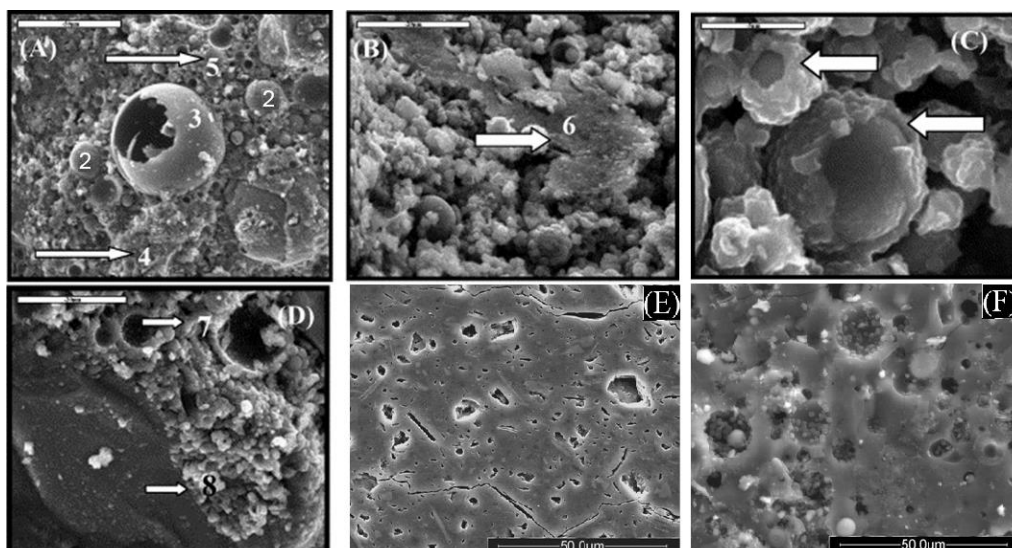


Slika 8. Shematski prikaz kinetike sinteze geopolimera dobivenog aktivacijom metakaolina otopinom NaOH određena izotermnom kalorimetrijom²²

2.1.10. Mikrostruktura geopolimera

Geopolimeri se uglavnom sastoje od tri (3) faze koje uključuju: (1) alumosilikatnu gel fazu, koja se smatra glavnom fazom geopolimera, (2) fazu neizreagiranih i nepotpuno izreagiranih čestica te (3) fazu šupljina s vodom.^{1,13}

Na slici 9. su prikazane SEM snimke geopolimera na bazi letećeg pepela, odnosno metakaolina. Vidljiva je glavna faza geopolimera, alumosilikatni gel (točke 4 i 5), a također se mogu vidjeti i velike količine neizreagiranih i nepotpuno izreagiranih sferičnih čestica letećeg pepela (točke 2 i 3). SEM snimke prikazuju stvaranje nove kristalične faze slične kristalima zeolita, koja se može smatrati zadnjom fazom geopolimerizacije. Međutim, neki kristali postoje u početnom materijalu prije geopolimerizacije ukoliko materijal sadrži kristale kvarca i hematita, točke 6, 7 i 8 na snimkama (B) i (D). Na snimci (C) mogu se vidjeti čestice letećeg pepela koje su nepotpuno prekrivene produktima reakcije geopolimerizacije, što ukazuje na nepotpuni ili slabiji proces geopolimerizacije. Također, slika prikazuje varijacije u reaktivnosti letećeg pepela što ukazuje na varijabilnost u svojstvima čestica letećeg pepela odnosno djelomični ili nedovoljan kontakt nekih čestica s reagensima prilikom reakcije geopolimerizacije. Ovo ukazuje da je teško predvidjeti stupanj polymerizacije ako se za početni materijal koristi leteći pepeo. S druge strane, geopolimeri na bazi metakaolina pokazuju homogeniju mikrostrukturu s manjom količinom neizreagirane ili nepotpuno izreagirane faze. Ovo može ukazivati na veću reaktivnost metakaolina u odnosu na leteći pepeo koji ima manje homogenu strukturu. Slike (E) i (F) prikazuju mikrostrukturu geopolimera na bazi metakaolina (E) i letećeg pepela (F). Čestice metakaolina su u obliku slojevitih ploha dok su čestice letećeg pepela sferičnog oblika. Prilikom reakcije geopolimerizacije letećeg pepela, produkti reakcije će stvoriti naslagu na sferičnim česticama letećeg pepela te tako onemogućiti daljnji kontakt reagenata, dok će u slučaju geopolimerizacije metakaolina reakcije otapanja odvojiti slojevite plohe te tako „otvoriti“ čitavu površinu čestica metakaolina kontaktu s reagensima. Ovo ukazuje da morfologija početnog materijala jako utječe na doseg reakcije geopolimerizacije.



Slika 9. SEM snimke geopolimera na bazi letećeg pepela i metakaolina¹²

2.2. KARAKTERIZACIJA GEOPOLIMERA

Kao metode karakterizacije sastava i strukture geopolimera najzastupljenije su nuklearna magnetska rezonancija (NMR) i rendgenska difrakcijska analiza (XRD), a kao nadopuna rendgenskoj difrakcijskoj analizi, koriste se i spektroskopske metode analize, od kojih treba istaknuti Fourierovu transformiranu infracrvenu spektroskopiju (FTIR) i Ramanovu spektroskopiju (RS).

Ramanova spektroskopija, koja za razliku od rendgenske difrakcijske analize omogućuje ispitivanje i amornih i kristaličnih materijala, predstavlja vrlo moćnu tehniku ispitivanja silikatnih materijala, te će se opsežno koristiti za karakterizaciju geopolimera u ovom radu.

Osim nabrojanih tehnika koriste se i metode termičke analize te niz metoda analize fizikalnih karakteristika geopolimernih materijala.

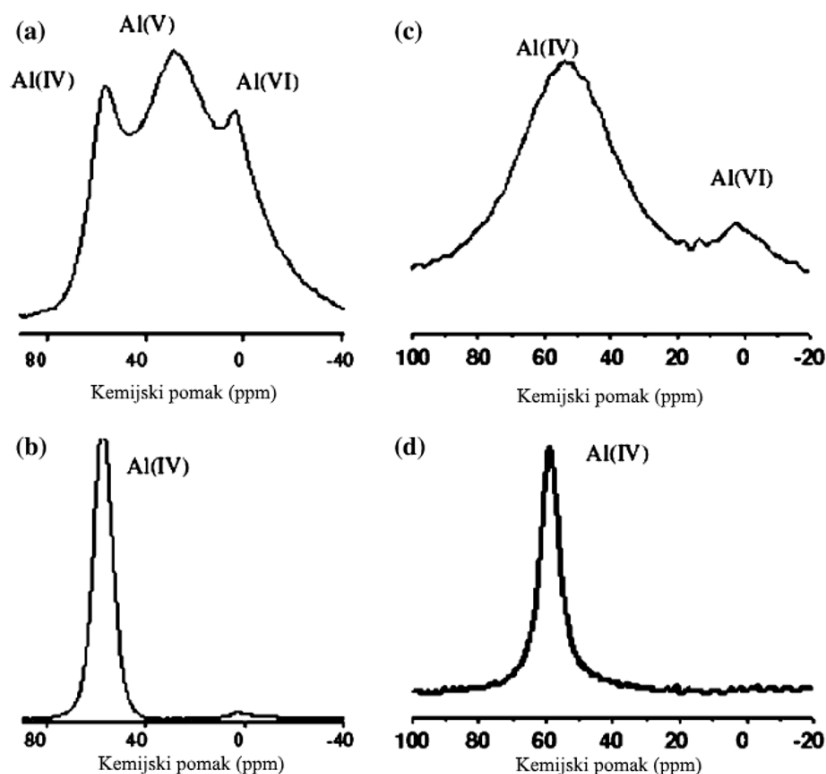
Ipak, ni jedna od ovih analiza sama za sebe ne može dati kompletnu sliku ispitivanog materijala, pa se u svrhu dobivanja što pouzdanijih rezultata u literaturi preporučuje kombinacija nekoliko metoda.

2.2.1. Metode nuklearne magnetne rezonancijske analize

Davidovits je bio prvi istraživač koji je istraživao strukturu geopolimera temeljenih na metakaolinu korištenjem nuklearne magnetske rezonancije (NMR) tijekom 1980-ih.

Ispitivanja rezonancije spina elektrona ^{27}Al spektra (^{27}Al MAS NMR) potvrdila su da geopolimeri na bazi metakaolina sadrže uglavnom 4-koordinirani aluminijski – Al(IV), kemijski pomak ~ 60 ppm, s tragovima 6-koordiniranog aluminijskog – Al(VI), kemijski pomak ~ 0 ppm.¹

^{27}Al MAS NMR spektar tipičnog geopolimernog materijala na bazi metakaolina i čistog metakaolina su prikazani na slici 10. (a) i 10. (b).



Slika 10. ^{27}Al MAS NMR spektri;²

(a) tipični metakaolin, (b) geopolimer na bazi metakaolina s Si/Al omjerom 2,15, (c) tipični leteći pepeo, (d) geopolimer na bazi letećeg pepela 20 sati nakon sinteze

Poznato je da metakaolin sadrži približno isti udio 4-koordiniranog aluminijskog – Al(IV), 5-koordiniranog aluminijskog – Al(V), kemijski pomak ~ 30 ppm, i 6-koordiniranog aluminijskog – Al(VI). Široke vrpce su rezultat visoko poremećene geometrije sve tri prisutne Al koordinacije. Utvrđeno je da tijekom aktivacije metakaolina alkalijama, koordinacije Al(V) i Al(VI) prelaze u tetraedarske koordinacije Al(IV), dok pripadajući alkalijски kation ostaje u blizini i održava elektroneutralnost takve strukture. Ispitivanje prisutnih vrsta aluminijskih spojeva u alkalnim otopinama je potvrdilo prisutnost aluminijskog isključivo u $\text{Al}(\text{OH})_4$ obliku u svim otopinama osim u najkoncentriranijim otopinama gdje je uočena određena

dimerizacija.²⁴ Ovo ukazuje da je pojava Al(VI) u ^{27}Al MAS NMR spektru geopolimera rezultat neizreagiranog polaznog materijala, a ne produkt reakcije geopolimerizacije.

Zbog ovih opažanja, analiza prisutnosti Al(VI) se koristi kao kvantitativna mjera količine neizreagiranog metakaolina u geopolimerima.²⁵

Slična situacija je primijećena pri ispitivanju geopolimerizacije letećeg pepela. Glavna razlika u koordinacijskom broju aluminijskog u metakaolinu i letećem pepelu jest to što leteći pepeo sadrži veći udio Al(IV) u odnosu na metakaolin, slika 10. (c).

Tijekom reakcije geopolimerizacije, ova široka vrpca postaje oštija što ukazuje na viši nivo uređenosti strukture slične onoj koja je karakteristična za tetraedarski koordinirani aluminij kod zeolita, slika 10. (c).

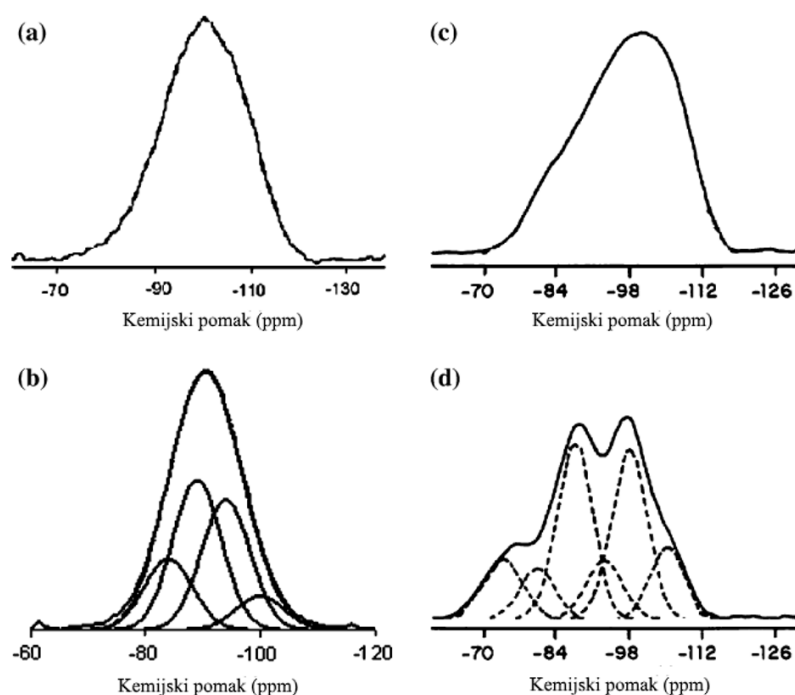
Rezonancija spina elektrona ^{29}Si spektra (^{29}Si MAS NMR) potpuno očvrsluili geopolimera pokazuje široku rezonanciju između 85 i 95 ppm (u odnosu na „zero signal“ tetrametilsilana, TMS, koji se koristi kao standard u NMR spektroskopiji) ovisno o Si/Al omjeru.²⁶ Pretpostavlja se da ova široka vrpca može biti povezana sa rezonancijom silicija u tetraedarskoj koordinaciji zeolitnog gela prije kristalizacije.¹ Davidovits je, vezano za ranija istraživanja alumosilikatnih sustava²⁷, predložio da se ova široka vrpca sastoji od svih pet mogućih silicijevih tipova polimerizacije.

Istraživanja amorfni stakala su pokazala da je moguće napraviti dekonvoluciju ^{29}Si MAS NMR spektara u pojedine karakteristične vrpce koje pripadaju vezama prisutnima u strukturi geopolimera.²⁸ Dekonvolucijom ^{29}Si MAS NMR spektra geopolimera pronađeno je da je relativni udio inkorporacije Si ili Al atoma u strukturu geopolimernog gela uzrokovan polaznim materijalom i procesnim uvjetima kao i vrstom prisutnih alkalijskih kationa. Statističko termodinamičko modeliranje geopolimera temeljenih na metakaolinu pokazalo je da nastali tip polimerizacije ovisi o energetske preferiranosti stvaranja veza između različitih atoma unutar strukture alumosilikata, odnosno, prema termodinamičkom modelu, prednost ima stvaranje veze Si–O–Al. Na termodinamičku prednost stvaranja veze Si–O–Al utječu i prisutni alkalijski kationi na način da natrijevi kationi više pogoduju stvaranju ove veze od kalijevih.

Na slici 11. su prikazani ^{29}Si MAS NMR spektri metakaolina, slika 11. (a) i letećeg pepela, slika 11. (c) te produkata geopolimerizacije nakon aktivacije metakaolina i letećeg pepela s otopinom natrijevog hidroksida, slike 11. (b) i 11. (d). Široka vrpca prisutna u spektru polaznih materijala predstavlja zbroj signala silicijevih spojeva u materijalima, a razlike u spektrima, prikazanim na slikama 11. (a) i 11. (b) odnosno slikama 11. (c) i 11. (d),

ukazuju na kemijske i mikrostrukturne transformacije vezane za nastajanje alumosilikatnog gela tijekom alkalne aktivacije ovih materijala.

Usporedba ^{29}Si MAS NMR spektara geopolimera pripremljenih od letećeg pepela i metakaolina pokazuje da oba spektra pokazuju sličnu široku rezonanciju između 80 ppm i 100 ppm tipičnu za tetraedarske silikatne centre sa širokom distribucijom kuteva veze i okruženima različitim brojem Al atoma.



Slika 11. ^{29}Si NMR spektar;²

(a) tipični metakaolin, (b) geopolimer na bazi metakaolina s Si/Al omjerom od 1,65, (c) tipični leteći pepeo, (d) geopolimer na bazi letećeg pepela 20 sati nakon sinteze

2.2.2. Metode rendgenske difrakcijske analize

Kod rendgenske difrakcije geopolimeri se obično opisuju kao gotovo amorfni produkti¹, zbog širokog difuznog maksimuma staklaste (amorfne) faze centrirane pri Braggovim kutevima 2θ između 27° i 28° . Difuzni maksimumi (amorfni „halo“) na difraktogramima mnogih amorfnih materijala (silika-gelovi i alumosilikatni zeolitni gelovi) prije kristalizacije izgledaju gotovo identično kao na difraktogramima geopolimera.¹

Ta sličnost difraktograma povezana je s karakterističnim duljinama veza u strukturama anorganskih oksida koje nisu svojstvene samo za geopolimere. Međutim, Davidovits je

također opazio stvaranje polukristalične odnosno kristalične faze tijekom sinteze gopolimera u više navrata¹ i to posebno pri sintezi geopolimera s malo ili bez prisutnog topivog silicija.

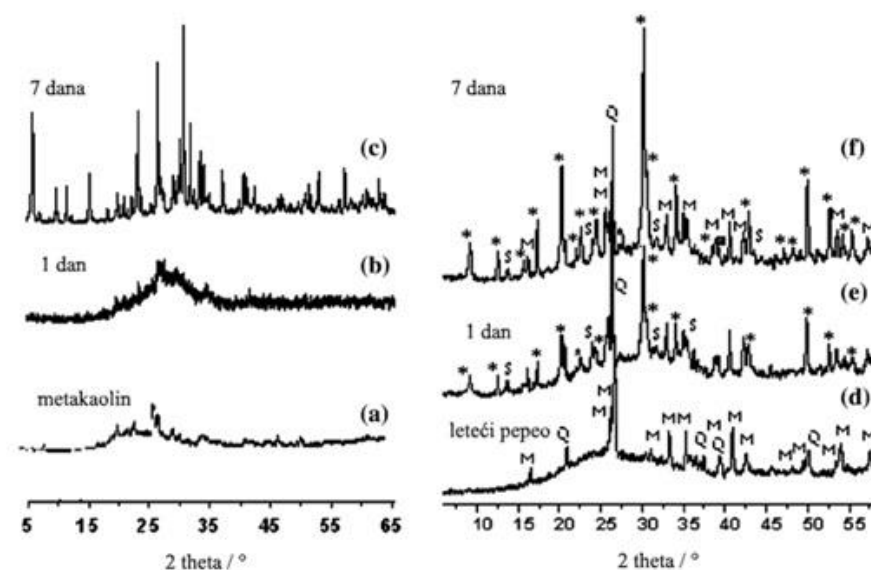
Primijećene kristalične faze su općenito zeolitne i više su zastupljene kada se reakcija sinteze odvija u hidrotermalnim uvjetima u alkalnim otopinama uz visoki stupanj razrjeđenja.^{29,30}

Hidrotermalne alkalne reakcije kaolinske gline, metakaolina, letećeg pepela i nekih drugih alumosilikatnih materijala rezultiraju stvaranjem zeolita različitih struktura ovisno o uvjetima u kojima se reakcija odvija. Visoki udio vode omogućava prisutnim vrstama da budu potpuno hidratizirane, što dovodi do smanjenja utjecaja međusobnog djelovanja iona, a što u konačnosti jako utječe na nastale spojeve i energiju reakcija.^{31,32}

Iako je vrsta nastalih silikata i aluminata uglavnom određena koncentracijom alkalija i Si/Al omjerom u otopini, razrjeđenje omogućava bolji prijenos i reorganizaciju vrsta u otopini. Centri nukleacije su na ovaj način dobro opskrbljeni alumosilikatnim spojevima za rast i pri ovim uvjetima dolazi do stvaranja potpuno kristalične faze. U visoko koncentriranim otopinama, koje dovode do stvaranja amorfnih materijala – geopolimera, ionske vrste nisu potpuno hidratizirane, tako da neka mjesta u hidratacijskoj ovojnici Na^+ umjesto molekula vode zauzimaju silikatni anioni, što dovodi do uparivanja iona. Efekt uparivanja iona u koncentriranoj alkalno-silikatnoj otopini rezultira stvaranjem vrsta određenih vrstom alkalijskog kationa.^{31,32} Ova pojava, uz smanjenu mogućnost prijenosa zbog malog udjela vode, uzrokuje smetnju u rastu precipitata te dolazi do stvaranja materijala manje uređenosti strukture.

Na slici 12. (b) je prikazan XRD difraktogram geopolimernog gela sintetiziranog iz metakaolina s 35 % volumnog udjela aktivacijske otopine nakon jednog dana, slika 12. (a). Iako ovaj materijal u početku izgleda za rendgensku difrakciju amorfan, analiza materijala nakon 7 dana, pokazuje vršne vrijednosti tipične za zeolitne materijale što ukazuje na isti reakcijski mehanizam nastajanja geopolimera i kristaličnih zeolitnih materijala, slika 12. (c).

Slični rezultati su dobiveni nakon 20 sati pri 85 °C, slika 12. (e) i nakon 7 dana pri 85 °C, slika 12. (f), kada se za sintezu geopolimera koristio leteći pepeo, slika 12. (d). Alkalnom aktivacijom nastala kristalna faza je identificirana kao mješavina zeolita tipa Na-kabazita – $(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5}\text{K})_2(\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i hidroksi-sodalita – $(\text{Na}_4\text{Al}_3\text{SiO}_{12}\text{OH})$.³³



Slika 12. XRD difraktogrami;²

(a) tipičan metakaolin, (b) geopolimer na bazi metakaolina 1 dan nakon sinteze, (c) geopolimer na bazi metakaolina 7 dana nakon sinteze, (d) leteći pepeo, (e) geopolimer na bazi letećeg pepela 20 sati nakon sinteze, (f) geopolimer na bazi letećeg pepela 7 dana nakon sinteze

(Q - kvarc (SiO_2), M - mulit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), * - heršelit ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), S - hidroksi sodalit ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$))

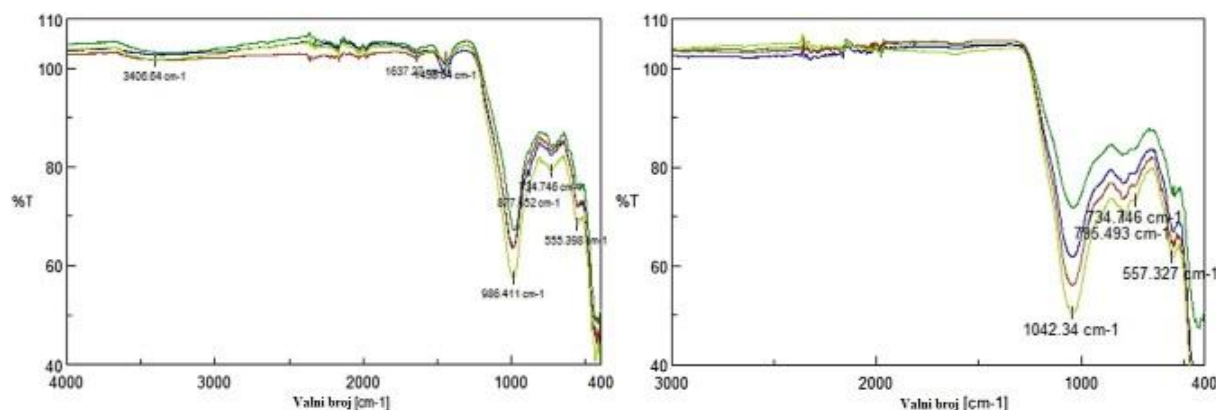
Kvantitativna rendgenska analiza višefaznog uzorka temelji se na činjenici da je integralni intenzitet pojedine refleksije rendgenskog zračenja, odnosno površina ispod difrakcijskog maksimuma proporcionalna volumnom udjelu faze koja ga proizvodi. Konstanta proporcionalnosti određena je kristalnom strukturom faze, geometrijom uzorka i opreme te apsorpcijom rendgenskog zračenja unutar uzorka. Rezultati ispitivanja uspoređuju se s kalibracijskim krivuljama koje su pripremljene iz sintetičkih uzoraka svakog od minerala te se izmjereni intenzitet preračuna u maseni udio pojedine frakcije.

2.2.3. Spektroskopijske metode analize

2.2.3.1. Fourierov transformirani infracrveni spektar

Fourierov transformirani infracrveni spektar (FTIR) također se može koristiti za evaluaciju procesa geopolimerizacije i identifikaciju produkata. Infracrveni spektar letećeg pepela pokazuje glavne vrpce u rasponu od 1080 do 1090 cm^{-1} koje odgovaraju vibracijama

Si–O i Al–O veza. Ova vrpca se pomiče prema nižim vrijednostima nakon reakcije geopolimerizacije te se nalazi obično u rasponu od 900 do 1000 cm^{-1} . Ovaj pomak se prepisuje uklapanju Al atoma u Si–O–Si mrežu. Veći pomak tako ukazuje na veće uklapanje Al u Si(IV) mrežu. Uz ovu vrpca može biti prisutna i vrpca u rasponu od 450 do 470 cm^{-1} koja odgovara vibraciji Si–O veza te vrpca na 795 cm^{-1} koja odgovara vibraciji Al–O veze. Primijećeno je da nakon reakcije geopolimerizacije vrpca na 795 cm^{-1} gotovo nestaje. Također su uočene vrpce od 3440 do 3450 cm^{-1} koje odgovaraju vibracijama H–O veza, 1650 cm^{-1} koje odgovaraju vibracijama H–OH veza i vrpce u rasponu od 1450 do 1500 cm^{-1} koje odgovaraju vibracijama C–O veza. Postojanje C–O veza ukazuje na stvaranje alkalijskih karbonata kao rezultat reakcije sa CO_2 iz atmosfere.³⁴⁻³⁷ Na slici 13. prikazani su FTIR spektri više vrsta letećih pepela i geopolimera.



Slika 13. FTIR spektri više vrsta letećeg pepela (desno) i sintetiziranih geopolimera (lijevo)³⁴

2.2.3.2. Ramanova spektroskopija

Infracrvenoj spektroskopiji vrlo je srodna Ramanova spektroskopija (po C. V. Ramanu), koja je također metoda za promatranje molekulskih vibracija. Obje vrste spektroskopije često daju slične spektre, ali postoje i dostatne razlike da bi se dobile dopunske ili komplementarne informacije. Ramanova spektroskopija se temelji se na neelastičnom raspršenju – *Ramanovom raspršenju ili efektu* – monokromatskog svjetla u vidljivom, blisko infracrvenom ili blisko ultraljubičastom području.

Za otkriće (1928. godine) neelastičnog zračenja u spektru svjetlosti raspršene na tvari (*Ramanov efekt*), indijski fizičar C. V. Raman (1888. – 1970.) je dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1930. godine.

Ramanov efekt u osnovi je neelastično (tj. uz promjenu frekvencije) raspršenje svjetlosti na nekoj tvari/materijalu. Temelji se na drugačijoj interakciji između tvari i elektromagnetskog zračenja nego kod infracrvene spektroskopije.

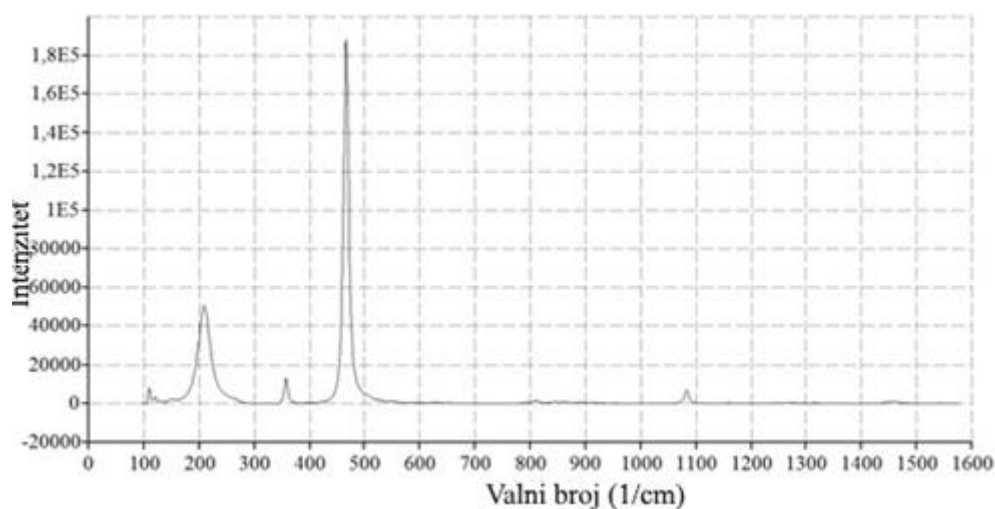
Kod Ramanovog efekta monokromatsko svjetlo određene energije, odnosno valne duljine, se raspršuje na tvari te se događa promjena energije u odnosu na ulaznu, na način da raspršeno svjetlo može imati ili veću ili manju energiju, odnosno valnu duljinu od ulazne zrake. Raspodjela frekvencija, odnosno spektar raspršenog svjetla, pokazuje vrpce s razlikama u frekvenciji u odnosu na pobudu, koje odgovaraju vibracijskim vrpčama molekule.

Postoje dva tipa Ramanovog raspršenja, Stokesovo i anti-Stokesovo. Kod prvog tipa molekule apsorbiraju energiju, a kod drugog molekule gube energiju. Kod Ramanovog efekta te razlike energija su jednake razlikama vibracijskih i rotacijskih energijskih nivoa molekule. Intenzitet vrpce Ramanovog spektra ovisi o broju molekula koje okupiraju različite vibracijske nivoe u trenutku početka analize.

Većina Ramanovih spektara za spojeve u hidrauličnim vezivima je već davno određena, ali zbog tipa instrumenata koji su se prije koristili, spektar se morao određivati najčešće na sintetičkim spojevima ili na fino mljevenim uzorcima. Budući da se analizom dobivao spektar mješavine faza prisutnih u cementnom klinkeru ili u pasti, bilo je potrebno primijeniti Fourierove transformacije na spektru da bi se pronašle individualne faze prisutne u materijalu. U sedamdesetim godinama prošlog stoljeća, razvijena je mikro-sonda-MOLE (engl. *Molecular Optical Laser Examiner*) koja je omogućavala dobivanje Ramanovih spektara individualnih čestica manjih od mikrometra. Ova metoda je tek tada omogućila snimanje Ramanovih spektara pojedinih čistih faza kao što su alit, belit, C₃A i aluminat.³⁵

Mikro-Ramanova spektroskopija može se smatrati jednom od najmoćnijih metoda za istraživanje raznovrsnih materijala, a samim time i geopolimernih materijala.

SiO₄ tetraedar, gradbeni blok svih silikata, bilo amorfnih bilo kristalnih, je vrlo kovalentna jedinica i kao takva ima dobro definiran vibracijski “otisak”, posebice u Ramanovom spektru.³⁶ Na slici 14. prikazan je Ramanov spektar kvarca.³⁷



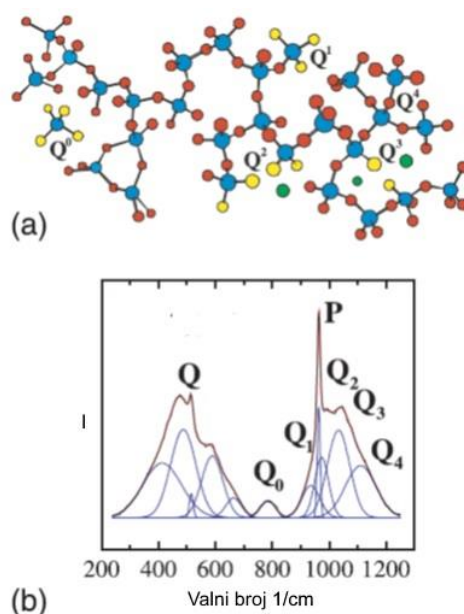
Slika 14. Ramanov spektar kvarca³⁷

U cilju određivanja dominantne strukture produkata reakcije geopolimerizacije, posebice tipa SiO_4 polimerizacije (Q_n) u ovom radu je korištena Ramanova spektroskopija. Nastajanje silikatnog stakla karakterizirano je kontroliranom modifikacijom 3D Si–O mreže zamjenom kovalentno vezanih atoma Si^{4+} s nekovalentno vezanim atomima, odnosno smanjivanjem broja Si–O mostova i posljedično tomu povezivosti mreže. Ugradnjom M_xO_y molekule u matricu silikatnog stakla, ovisno o naboju kationa M, broj mosnih kisika preko kojih su SiO_4 tetraedri međusobno povezani smanjuje se od 4 do 3, 2, 1 ili 0. Kada se broj mosnih kisika smanji na nulu, kaže se da je materijal kompletno depolimeriziran. Logično je za pretpostaviti i slično ponašanje SiO_4 tetraedara unutar geopolimernog materijala.

Karakteristične gradbene jedinice silikata, izolirani SiO_4 tetraedar označava se kao Q_0 , a tetraedari međusobno povezani preko zajedničkih atoma kisika na način da dijele jedan (1) zajednički atom kisika, ili pak dijele dva (2), tri (3) ili sva četiri (4) zajednička atoma kisika označavaju se redom kao Q_1 , Q_2 , Q_3 i Q_4 (slika 15.).

Karakteristični Ramanovi spektri silikata mogu se podijeliti na niskofrekventno područje visokog valnog broja koje je centrirano na 1000 cm^{-1} i visokofrekventno područje niskog valnog broja centrirano na 500 cm^{-1} .

Na slici 15. prikazan je tipičan Ramanov spektar silikatnog stakla.



Slika 15. Tipičan Ramanov spektar silikatnog stakla;³⁸

(a) shematski dijagram SiO_4 polimerizacijske mreže silikatnog stakla (različiti tipovi polimerizacije Q_0 - Q_4 su označeni), (b) tipičan Ramanov spektar porculana (vršne vrijednosti koje pripadaju različitim tipovima polimerizacije Q_0 - Q_4 su označene)

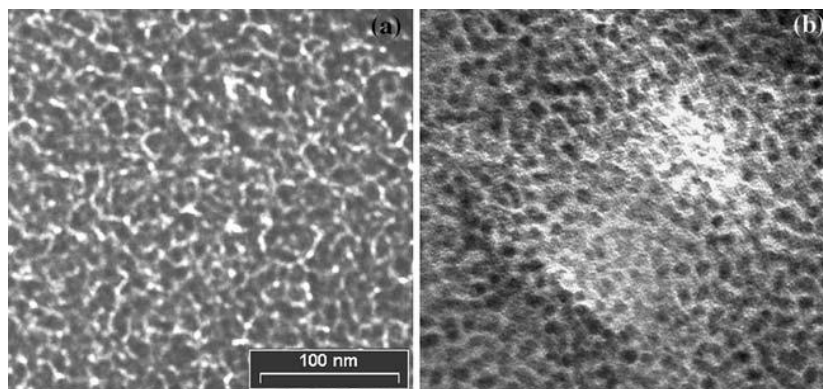
Kako je općenito prihvaćeno, niskofrekventno područje centrirano na 1000 cm^{-1} može se podijeliti odnosno dekonvolutirati na pet konstruktivnih vrpce koje se odnose na različite SiO_4 polimerizacije (slika 15.). Visokofrekventno područje centrirano na 500 cm^{-1} se također može podijeliti na pet vrpce koje odgovaraju sadržaju različitih strukturnih jedinica.³⁸

Uzimajući navedeno u obzir, podaci dobiveni analizom uzoraka Ramanovom spektroskopijom mogu dati značajan uvid u strukturu različitih tipova geopolimera, te uvid u mehanizam reakcija sinteze geopolimera iz polaznih materijala, zbog čega je Ramanova spektroskopija opsežno korištena u ovom radu.

2.2.4. Metode mikroskopijske analize

Mikrostruktura gela geopolimera na bazi metakaolina i letećeg pepela analizirana transmisijском elektronskom mikroskopijom (TEM) prikazana je na slici 16. Struktura gela na bazi metakaolina, slika 16. (a), pokazuje male nakupine precipitata s porama raspršenim po cijeloj strukturi materijala. Na veličinu i pakiranje ovih nakupina jako utječu procesni uvjeti geopolimerizacije te mogu objasniti razlike u uređenosti strukture pri višim

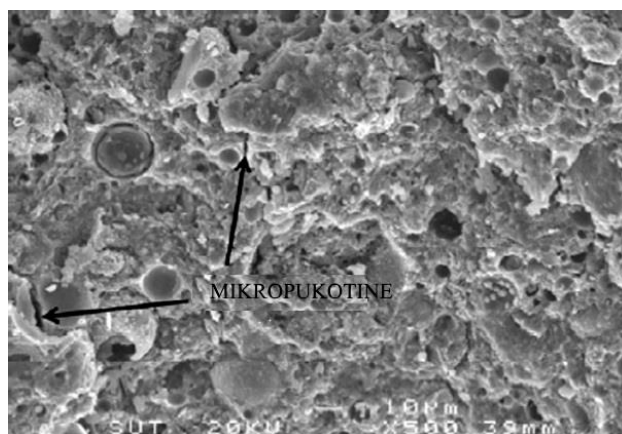
temperaturama, visokom razrjeđenju i niskoj koncentraciji topivih silikata. Uočeno je da je koncentracija topivih silikata povezana s raspodjelom poroznosti kod geopolimera na bazi metakaolina na način da niske koncentracije uzrokuju gušći gel. Visoke koncentracije topivih silikata uzrokuju smetnju u reorganizaciji i rezultiraju smanjenjem skeletne gustoće gela. Daljnja mikrostrukturna i porozimetrijska ispitivanja ovih sustava su nužna da bi se dobile precizne informacije o utjecaju navedenih parametara na stvoreni gel i strukturnu stabilnost te reorganizaciju sa starenjem proizvoda. Mikrostruktura geopolimera na bazi letećeg pepela, slika 16. (b), pokazuje izuzetnu sličnost s onom geopolimera na bazi metakaolina, što u kombinaciji s podacima o kemijskoj i strukturnoj sličnosti dobivenima NMR i SEM analizama snažno upućuje da su reakcijski produkti geopolimerizacije različitih polaznih materijala strukturno slični.²



Slika 16. TEM snimke geopolimera;²

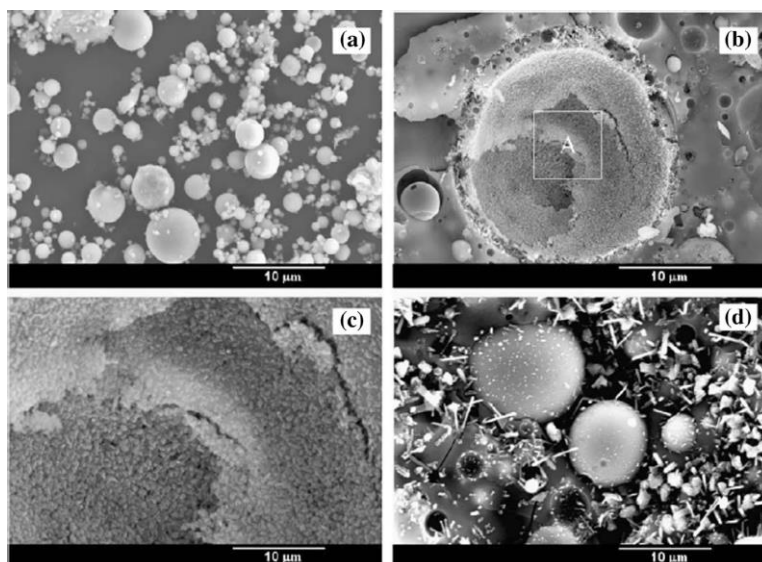
(a) geopolimer na bazi metakaolina, (b) geopolimer na bazi letećeg pepela

Tehnike mikroskopske analize su jako važne u ispitivanju stabilnosti strukture geopolimera odnosno prisutnosti mikropukotina u strukturi materijala. Aydin i Baradan³⁹ su SEM analizom mikrostrukture alkalijama aktivirane troske uočili da s povećanjem silikatnog modula dolazi do prijelaza porozne strukture u homogeniju i bolje pakiranu prilikom starenja u prisutnosti vodene pare, ali istovremeno dolazi i do povećanja intenziteta mikropukotina u geopolimernoj „matrici“ materijala zbog povećane napetosti uslijed skupljanja (slika 17.). Prilikom starenja iste vrste materijala bez prisutnosti vodene pare dolazi do stvaranja homogene mikrostrukture (posebice za raspon silikatnog modula od 0 do 0,4) ali ne i do stvaranja mikropukotina.



Slika 17. SEM snimka geopolimera na bazi letećeg pepela 28 dana nakon početka reakcije geopolimerizacije³⁹

Mikroskopske tehnike također mogu dati podatke važne za ispitivanje mehanizma i kinetike reakcije geopolimerizacije. Primjenom SEM analize, Guo i suradnici⁴⁰ su istraživali tijekom alkalne aktivacije letećeg pepela klase C i stvaranje produkata reakcije geopolimerizacije. Uočili su da nakon početka geopolimerizacije dolazi do otapanja čestica letećeg pepela, što je jasno vidljivo na slici 18. (b), a šupljine napuklih čestica pepela se popunjavaju velikom količinom mikročestica produkata reakcije geopolimerizacije. Energijsko-disperzijska spektroskopija (EDS) je potvrdila sastav geopolimernog gela u ispitivanom materijalu, odnosno istodobnu prisutnost poli(sialat-silokso) lanaca, C–S–H gela i neizreagiranih čestice pepela.⁴¹



Slika 18. SEM snimke geopolimera;⁴⁰

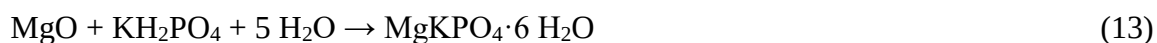
(a) čisti leteći pepeo, (b) reaktivna sfera letećeg pepela, (c) reaktivna zona A sfere letećeg pepela sa snimke (b), (d) geopolimer na bazi letećeg pepela sa snimke (a) nakon 28 dana reakcije geopolimerizacije

2.3. OSTALI VAŽNI GEOPOLIMERI

2.3.1. Geopolimeri na bazi fosfata

Veliki broj geopolimera na bazi fosfata može se sintetizirati kiselo-baznom reakcijom između anorganskog oksida (poželjno oksida dvovalentnog i trovalentnog metala) i kiselog fosfata. Produkt reakcije je uglavnom poli(hidrofosfat) ili bezvodni polifosfat – materijal po svojstvima sličan klasično pečenoj keramici. No za razliku od tradicionalne keramike, strukturna veza nije ostvarena termički stimuliranom difuzijom već kod približno sobne temperature.

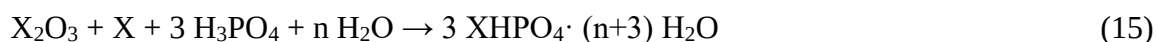
Najčešći primjeri tzv. kemijski vezane keramike na bazi fosfata (engl. *chemically bonded phosphate ceramics*) istraživani od Wagha i Yeonga^{42,43}, jesu:



S oksidima trovalentnih metala, slična keramika nastaje pri blago povišenim temperaturama. Dobar primjer je berlinit (AlPO_4) koji se dobiva reakcijom aluminijevog(III) oksida i fosforne kiseline:



Također je prikazana mogućnost proizvodnje fosfatnih geopolimera redukcijom oksida trovalentnih metala (Fe_2O_3 i Mn_2O_3), a zatim kiselo-baznom reakcijom reduciranog oksida s fosforom kiselinom, kako slijedi:



gdje je:

X - Fe ili Mn.

2.3.2. Organo-mineralni geopolimeri

Prema Nollu⁴⁴, moguće je prevesti polimerni silikat u polimerne kovalentne molekule organo-siloksana na način da se kisikovi atomi silikatnih aniona zamijene s metilnim skupinama. Strukture koje nastaju tom zamjenom jako nalikuju molekulama silikata i alumosilikata, tj. monomerima, dimerima, trimerima, prstenovima, lancima i mrežama silikatnih SiO_4 grupa. Kada je organski reagens u reakciji metilen, strukture oligomernih polimetil-siloksana su identične strukturama geopolimera, tipa poli(siloksonata), $(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O})$, i poli(sialata), $(\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si})$.

2.3.3. Geopolimeri s visokim udjelom kalcija

Razvoj alkalijama aktiviranih veziva na bazi prekursora s visokim sadržajem kalcija, čiji su tipični predstavnici troska visokih peći i ostali industrijski nusproizvodi, provodi se više od jednog stoljeća. Međutim, porast interesa za svojstva i mikrostrukturu ovih veziva je zamjetan tek u posljednjim desetljećima.

Chi i Day⁴⁵ su primijetili da se sve kaustične alkalije i alkalni spojevi, čiji anioni mogu reagirati s Ca^{2+} ionima i stvarati spojeve s visokim sadržajem Ca (manje topive od $\text{Ca}(\text{OH})_2$), mogu koristiti kao aktivatori za ovaj tip materijala.

Postoji slaganje u radovima istraživača koji su proučavali produkte nastale alkalnom aktivacijom troske visokih peći da je glavni produkt reakcije aluminijem substituirani C–A–S–H gel s neuređenom C–S–H strukturom tobermoritnog tipa.⁴⁶⁻⁵¹ Nastajanje ovih produkata prati i odvijanje sekundarnih reakcija u kojima nastaju različiti produkti kao različite aluminosilikatne i zeolitne faze.⁵²⁻⁵⁵

Struktura i sastav C–A–S–H produkta alkalijama aktivirane troske visokih peći jako ovise i o prirodi korištenog aktivatora. Promjerice, C–A–S–H produkti nastali aktivacijom s NaOH imaju veći Ca/Si omjer i uređeniju strukturu od C–A–S–H gela nastalog aktivacijom s otopinom silikata.^{47,48}

Nedavna istraživanja su otkrila da je moguće da se neki od kemijski vezanih Ca^{2+} iona u C–A–S–H fazi zamijeni s Na^+ ionima što vodi do stvaranja C–(N)–A–S–H gela.⁵⁶

Razvoj tlačne čvrstoće ovih veziva ovisi o $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modulu aktivacijske otopine (u slučaju aktivacije otopinom silikata) te prirodi prekursora. Udio aktivatora i omjer voda/vezivo imaju veći utjecaj na produkte i kinetiku reakcije kod spomenutih geopolimera nego kod geopolimera aktiviranih s NaOH ili Na_2CO_3 .

2.3.4. Miješani sustavi sa srednjim sadržajem kalcija

Koegzistencija C–S–H tobermoritnog tipa (tipičnog za veziva s visokim udjelom kalcija) i N–A–S–H gela (tipičnog za veziva s niskim sadržajem kalcija) su glavna svojstva ovih sustava. Kao prekursori za ovaj tip veziva koriste se leteći pepeo s visokim sadržajem kalcija (klasa C letećeg pepela) te razne mješavine, kao što su mješavina pečene gline i troske visokih peći, mješavina različitih aluminosilikata i $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mješavina letećeg pepela i troske visokih peći, mješavina portlanskog cementa i različitih aluminosilikata itd.⁵⁷

2.4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISPITIVANJA

2.4.1. Utjecaj veličine čestica na karakteristike geopolimera

Osim prirode aktivatora i režima starenja uzoraka, priroda i veličina čestica početnog materijala ima vrlo važnu ulogu u razvoju tlačne čvrstoće, trajnosti, svojstava i mikrostrukture dobivene geopolimerne matrice. Nekoliko autora je zaključilo da promjene u raspodjeli veličina čestica imaju značajan utjecaj na navedene karakteristike geopolimera.

Općenito, vezivna faza sintetizirana iz materijala s finijim česticama će imati veću reaktivnost i posljedično tomu će proizvesti geopolimernu pastu koja će imati gušću mikrostrukturu, veću tlačnu čvrstoću i općenito bolja svojstva.⁵⁷

Ispitivanja utjecaja finoće čestica na tlačnu čvrstoću uzoraka geopolimera dobivenih iz pepela rižinih ljuski pokazala su porast tlačne čvrstoće od približno 37 % kod uzoraka pripremljenih iz dodatno mljevenog pepela u odnosu na uzorak pripremljen od nemljevenih čestica pepela rižinih ljuski.⁵⁸ Povećanje tlačne čvrstoće je pripisano većem stupnju geopolimerizacije koji je postignut zbog veće finoće čestica odnosno njihove veće specifične površine. Sata i suradnici⁵⁹ su ispitivanjem utjecaja različite veličine čestica pepela s dna ložišta, na karakteristike dobivenog geopolimera zaključili da geopolimeri sintetizirani iz finijih čestica imaju veću tlačnu čvrstoću u svim vremenima starenja. Poznato je da dodatak male količine aditiva nano-veličine, kao što su nano-SiO₂ i nano-Al₂O₃ uspješno povećava tlačnu i savojnu čvrstoću betona zbog učinka mikropunila i pucolanske reakcije.

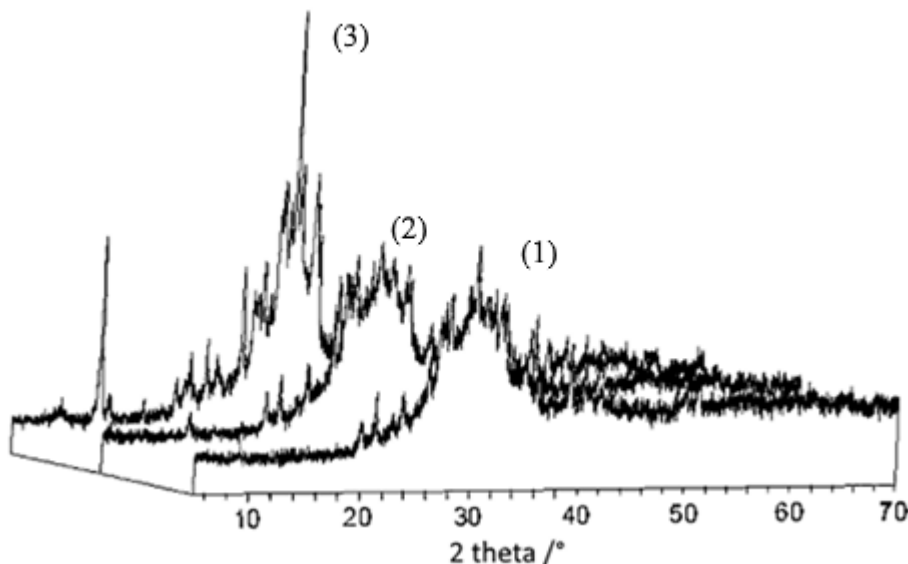
Phoo-ngernkham i suradnici⁶⁰ su dodavali 1 do 3 mas. % nano-SiO₂ i nano-Al₂O₃ pri sintezi geopolimera na bazi letećeg pepela. Tlačnu čvrstoću geopolimerne paste nakon 7, 28 i 90 dana od početka reakcije geopolimerizacije su usporedili s ponašanjem paste dobivene od običnog portlandskog cementa. Uočili su da dodatak nano-SiO₂ i nano-Al₂O₃, bez obzira na količinu dodanog materijala, dovodi do većeg povećanja tlačne čvrstoće u odnosu na pastu običnog portlandskog cementa. Dvojna učinkovitost dodataka nano-čestica u geopolimerima na bazi letećeg pepela proizlazi iz dodatne količine reaktivnog SiO₂ i Al₂O₃ tijekom geopolimerizacije; stvaranje dodatnih C-S-H i N-A-S-H faza u matrici geopolimera uz istovremeno djelovanje finih čestica kao mikropunila povećava gustoću dobivenog materijala.

2.4.2. Utjecaj temperature na karakteristike geopolimera

Primijećena promjena strukture iz amorfne u kristaličnu kod geopolimera sintetiziranih na niskim i srednjim temperaturama ukazuje na to da je temperatura sinteze jedan od ključnih čimbenika koji određuju konačnu strukturu dobivenog materijala.²

Na slici 19. su prikazani rendgenski difraktogrami uzoraka geopolimera na bazi metakaolina koji je njegovan pri temperaturama od 70 °C, 90 °C i 120 °C u vremenu od 24 sata. Može se primijetiti da se ne vide znakovi kristaličnih faza u uzorcima njegovanima na 70 °C i 90 °C. Difrakcijski maksimumi jakog inteziteta, vidljivi na difraktogramu uzorka njegovanog pri 120 °C, ukazuju da u geopolimernom materijalu mala promjena temperature

sinteze može dovesti do nastajanja nove kristalične faze zeolitnog tipa. Drugim riječima, malo povećanje temperature dovoljno je da dovede do povećanja uređenosti strukture geopolimernog materijala.⁶¹



Slika 19. Rendgenski difraktogrami uzoraka geopolimera sintetiziranih na 70 °C (1), 90 °C (2) i 120 °C (3)⁶¹

Istraživanja na geopolimerima na bazi letećeg pepela su pokazala da temperatura i vrijeme imaju veliki utjecaj na mehaničke karakteristike geopolimernih materijala. Kako se temperatura na kojoj se odvija reakcija povećava, mehanička čvrstoća materijala raste. Ipak, primijećena je vrijednost praga razvoja mehaničke čvrstoće nakon kojega je daljnji razvoj čvrstoće materijala usporen.⁶²

Ovi rezultati otvaraju pitanje dosega strukturne uređenosti uzoraka geopolimernih materijala sintetiziranih pri nižim temperaturama, a koji su za rendgensku difrakciju gotovo amorfni produkti.⁶³

Gledano u ovom svjetlu, tvrdnja da su geopolimerni materijali potpuno amorfni produkti za rendgensku difrakciju ne odgovara rezultatima istraživanja. Veća je vjerojatnost da je ovdje problem u načinu određivanja dosega uređene strukture koja postoji u naizgled amorfnim materijalima nego određivanja „točke razgraničenja“ gdje počinje prava amorfnost materijala. Točna definicija kristaličnosti koja se primjenjuje za organske polimerne materijale je bila predmetom rasprava u posljednje vrijeme, a čini se da situacija s anorganskim polimerima nije ništa jednostavnija.²

2.4.3. Utjecaj alkalnog aktivatora na karakteristike geopolimera

Alkalni aktivator ima ključnu ulogu u inicijaciji procesa geopolimerizacije. Općenito je potrebna jako alkalna otopina da bi se povećala hidroliza površine aluminosilikatnih čestica koje su prisutne u početnom materijalu dok koncentracija kemijskih sastojaka aktivatora ima vrlo važan utjecaj na karakteristike dobivenog geopolimera. Otapanje Si i Al vrsta tijekom sinteze geopolimera u velikome ovisi o koncentraciji alkalnog aktivatora.

Dok veliki broj istraživačkih radova ističe povećanje u tlačnoj čvrstoći sintetiziranog geopolimera s povećanjem koncentracije kemijskog aktivatora, posebice NaOH, neki radovi pokazuju potpuno suprotnu pojavu. Mogući razlozi opadanja tlačne čvrstoće s povećanjem koncentracije aktivatora se mogu pripisati slaboj pokretljivosti Al i Si iona zbog povećane viskoznosti koncentrirane otopine, zatim preuranjenoj precipitaciji geopolimernog gela zbog pretjerane koncentracije OH⁻ iona. Zbog nedovoljne topivosti Si i Al vrsta dolazi do parcijalne neizreagiranosti čestica polaznog materijala što uzrokuje smanjenje tlačne čvrstoće sintetiziranog materijala.

Prema Komljenoviću i suradnicima⁶⁴ priroda i koncentracija alkalnog aktivatora je najvažniji čimbenik u procesu alkalne aktivacije. Autori su ispitali utjecaj pet različitih vrsta i koncentracija aktivatora (Ca(OH)₂, NaOH, (NaOH + Na₂CO₃), KOH i Na₂SiO₃) za aktivaciju letećeg pepela. Prema rezultatima razvoja tlačne čvrstoće, aktivatori s najvećim aktivacijskim potencijalom, tj. aktivatori čijom su primjenom postignute najveće tlačne čvrstoće su redom: Na₂SiO₃, Ca(OH)₂, NaOH, (NaOH + Na₂CO₃) i KOH. Slabiji aktivacijski potencijal KOH u usporedbi s NaOH autori su pripisali razlici promjera iona kalija i natrija. Nevezano za vrstu primijenjenog aktivatora tlačna čvrstoća općenito raste s porastom koncentracije aktivatora do određene vrijednosti. Konačno, autori su zaključili da je optimalna vrijednost Na₂SiO₃ modula 1,5, a rastom vrijednosti modula tlačna čvrstoća opada.⁶⁴

Poznato je da strukturna stabilnost geopolimera raste s dodatkom topivih silikata aktivacijskoj otopini. Uzorci koji su sintetizirani pri temperaturama oko 40 °C s visokim koncentracijama silikata u aktivacijskoj otopini ne pokazuju prijelaz u kristaličnu fazu čak i nakon dugog vremena starenja, te je vjerojatno za ovaj prijelaz potrebno dulje vrijeme.²

Pregledom literature može se primijetiti da povećanje koncentracije topivih silikata u aktivacijskoj otopini dovodi do smanjenja uređenja strukture nastalih geopolimera, ali bez temeljitih promjena u reakcijskom mehanizmu.

Umjesto promjene reakcijskog mehanizma primijećeno je postupno smanjenje u stupnju uređenosti strukture nastalog geopolimera s povećanjem koncentracije topivih silikata.²

Važno je naglasiti da tip geopolimernog gela koji nastaje ne ovisi samo o koncentraciji topivih silikata nego i o stupnju polimerizacije koja je također ovisna i o alkaličnosti otopine.^{65,66}

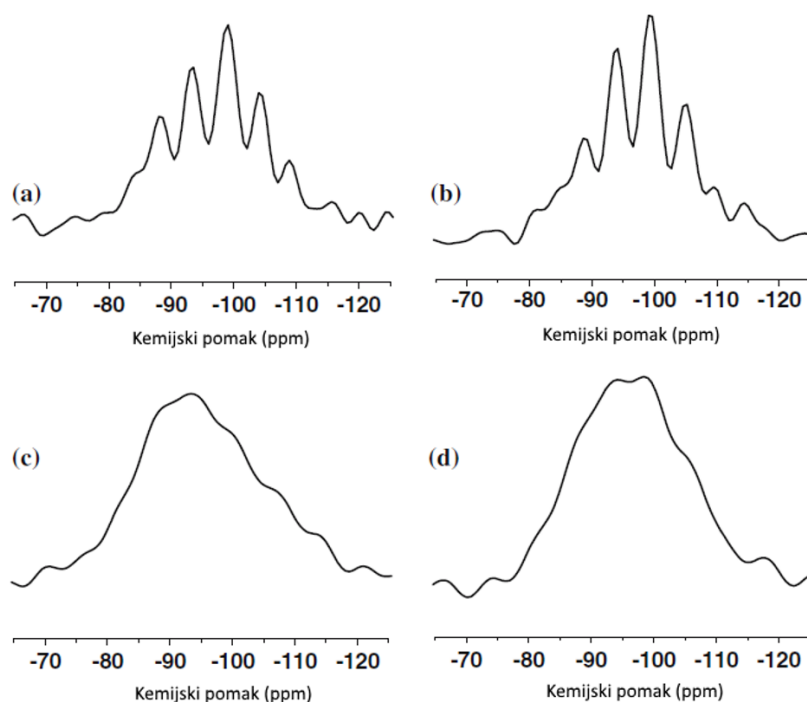
Criado i suradnici⁶⁶ su primijetili da dodatak male količine topivih silikata u reakcijski sustav dovodi do povećanja stvaranja tektosilikatne strukture, odnosno stvaranja visoko uređene strukture u kratkom vremenu. Kinetika prijelaza zeolitnih prekursora u kristalične alumosilikatne faze se primjetno ubrzava.

Međutim, kada se poveća stupanj polimerizacije topivih silikata nastali gel je više amorfan i pokazuje šire, manje, definirane vrpce u ²⁹Si MAS NMR spektru kako je to prikazano na slici 20.

Poznato je da promjena u omjeru SiO₂/Na₂O značajno modificira stupanj polimerizacije otopljenih vrsta u alkalnim otopinama silikata i ova pojava ima vrlo značajnu ulogu u konačnoj strukturi i karakteristikama geopolimernog gela koji je sintetiziran korištenjem tih otopina.³¹⁻³³

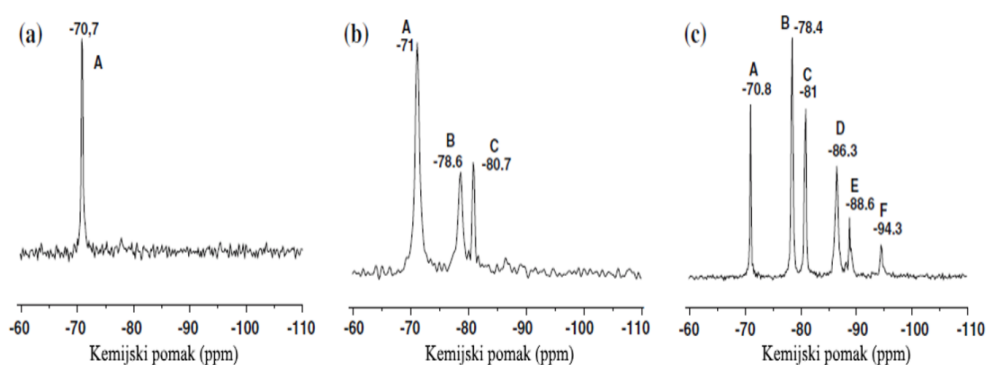
Na slici 21. prikazan je ²⁹Si MAS NMR spektar aktivacijskih otopina korištenih za sintezu uzoraka prikazanih na slici 20.

McCormick i suradnici⁶⁷ su pokazali da aluminatni anioni reagiraju preferencijalno sa silikatnim anionima koji imaju slabu povezljivost (Q₀ i Q₁) i ovo vodi do značajno različitih mikrostruktura geopolimernog gela različitih SiO₂/Al₂O₃ omjera. To ukazuje da su vrste silikata prisutne u aktivacijskoj otopini kritičniji čimbenik za nastajanje mikrostrukture geopolimera od apsolutne koncentracije silikata. Također se mora uzeti u obzir i sadržaj vode u aktivacijskoj otopini kao jako važan čimbenik.²



Slika 20. ^{29}Si MAS NMR spektar geopolimernog gela dobivenog aktivacijom letećeg pepela;²

(a) geopolimerni gel dobiven aktivacijom letećeg pepela s 8 M NaOH, (b) geopolimerni gel dobiven aktivacijom letećeg pepela s otopinom natrijevog silikata s $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modulom od 0,19, (c) geopolimerni gel dobiven aktivacijom letećeg pepela s otopinom natrijevog silikata s $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modulom od 0,69, (d) geopolimerni gel dobiven aktivacijom letećeg pepela s otopinom natrijevog silikata s $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modulom od 1,17



Slika 21. ^{29}Si MAS NMR spektar otopina natrijevog silikata;²

(a) natrijev silikat sa $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modulom 0,19, (b) natrijev silikat sa $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modulom 0,69, (c) natrijev silikat sa $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modulom 1,17

2.4.4. Utjecaj alkalnog kationa na karakteristike geopolimera

Poznato je da vrsta kationa koji je uključen u reakciju aktivacije ima veliki utjecaj na mikrostrukturu razvijenog sustava kao i Si/Al omjer prezeolitnog gela.²

Općenito se može zaključiti da OH⁻ ioni djeluju kao katalizator reakcije, a da kationi alkalijskih metala djeluju kao elementi izgradnje strukture s ulogom uravnoteženja negativnog naboja strukture uzrokovanog nastalim aluminijevim tetraedrom. Budući da je prvi stupanj reakcije kontroliran sposobnošću alkalične otopine da otopi krutu mrežnu strukturu letećeg pepela (u slučaju sinteze geopolimera iz letećeg pepela) odnosno da proizvede male reaktivne alumosilikatne vrste, bilo bi razumno pretpostaviti da će KOH pokazati veću aktivnost u odnosu na NaOH zbog veće alkaličnosti prvog. Međutim, u stvarnosti NaOH pokazuje veći kapacitet “oslobađanja” silikatnih i aluminatnih monomera.^{25,68} Vjerojatan uzrok, prema McCormicku i suradnicima⁶⁷, veće aktivnosti NaOH je razlika u veličini iona natrija i kalija, jer K⁺ ioni imaju težnju nastajanja većih silikatnih oligomera u odnosu na Na⁺ ione što ima veliki utjecaj u slučaju kada se koristi aktivacijska otopina s visokim udjelom topivih silikata. Također je primijećeno da natrijevi kationi imaju veću sposobnost stvaranja zeolita u geopolimernim sustavima. Ovo je također moguće pripisati manjoj veličini Na⁺ iona i većoj sposobnosti migracije kroz strukturu gela, odnosno većoj gustoći naboja.^{69,70} To odgovara većoj težnji natrija da stvara zeolite kod uobičajne hidrotermalne sinteze ovih spojeva u usporedbi s ostalim alkalijskim kationima, većeg radijusa (K⁺, Rb⁺, Cs⁺) ili manjeg radijusa (Li⁺) ali koji je jače hidratiziran i samim time ukupno veći od iona natrija.⁷¹⁻⁷³

2.5. UPOTREBA GEOPOLIMERA KAO SORBENSA U TRETMANU OTPADNIH VODA

Upotreba geopolimera kao sorbensa u tretmanu otpadnih voda je relativno novo područje istraživanja. Budući da kemijska struktura geopolimera, kako je navedeno u prethodnom tekstu, uključuje negativno nabijenu mrežu alumosilikata, kationi koji uravnotežuju naboj ove strukture trebali bi imati mogućnost izmjene s kationima u otopini slično kao kod zeolita.

Geopolimeri na bazi metakaolina su ispitivani na uklanjanje Pb²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ iona⁷⁴, te Ni²⁺, As²⁺, Sb³⁺ iona⁷⁵. Geopolimeri na bazi letećeg pepela su korišteni za uklanjanje Cu²⁺,

Cd^{2+} , Pb^{2+} iona. Ispitivanja su pokazala da geopolimerizacija značajno poboljšava sorpcijski kapacitet polaznih materijala.⁷⁵

2.5.1. Sorpcija

Sorpcija je fizikalni i kemijski proces kojim neka tvar postaje vezana za drugu tvar. Specifični slučajevi sorpcije su.⁷⁶

Ionska izmjena - ionska izmjena je proces izmjene iona iz tekuće faze (otopina elektrolita) s ionima iz čvrste faze (ionski izmjenjivači). Ionski izmjenjivači su netopljivi čvrsti materijali koji unutar svoje rešetke sadrže izmjenjive katione ili anione koji se mogu izmijeniti sa stehiometrijski ekvivalentnom količinom drugih iona istog naboja kada dođu u dodir s otopinom elektrolita. Ionski izmjenjivači koji mogu izmjenjivati katione nazivaju se *kationski izmjenjivači*, a ionski izmjenjivači, koji izmjenjuju anione, *anionski izmjenjivači*. Amfoterni ionski izmjenjivači mogu izmjenjivati i anione i katione s odgovarajućim ionima iz svoje strukture. Struktura ionskog izmjenjivača sastoji se od trodimenzionalnog kostura povezanog kemijskim vezama. Višak pozitivnog ili negativnog naboja (aktivna grupa) neutralizira se ionima suprotnog naboja poznatijim kao protuioni. Protuioni se slobodno kreću unutar rešetke i mogu se lako otpustiti ili zamijeniti s ionima istog naboja koji se nalaze u otopini elektrolita pri čemu ne dolazi do promijene u osnovnoj strukturi rešetke.

Adsorpcija - adsorpcija je fizičko prijanjanje ili vezanje iona ili molekula na površinu druge faze (primjerice reagensi koji su adsorbirani na čvrstu površinu katalizatora). Može se reći da je adsorpcija sposobnost neke čvrste tvari da na svojoj graničnoj površini veže molekule plina ili otopljene tvari iz otopine, stvarajući molekulski ili atomski sloj na toj graničnoj površini. Čvrsta tvar na kojoj se vrši adsorpcija naziva se *adsorbens*, a tvar koja se adsorbira na površinu adsorbensa *adsorbat*.

Razlikuju se dva (2) osnovna tipa adsorpcije:

1. fizikalna (ili fizisorpcija) - proces u kojem se adsorbirana tvar veže na površinu adsorbata samo slabim, međumolekulskim silama
2. kemijska (ili kemisorpcija) - proces kad pri adsorpciji nastaju kemijske veze, tj. kemijski spoj.

2.5.2. Kinetički modeli

Da bi se ispitao mehanizam sorpcije i koraci koji kontroliraju brzinu procesa, razvijeni su kinetički modeli kojima se testiraju dobiveni eksperimentalni podaci. Ovi kinetički modeli uključuju Lagergrenovu jednadžbu pseudo-prvog reda, jednadžbu pseudo-drugog reda, Elovichev i Blanchardov model.

2.5.2.1. Lagergrenova jednadžba pseudo-prvog reda

Lagergrenova jednadžba pseudo-prvog reda se općenito izražava kako slijedi:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (16)$$

gdje je:

q_e - sorpcijski kapacitet u ravnoteži, mg g⁻¹ ili mmol g⁻¹

q_t - sorpcijski kapacitet u vremenu t, mg g⁻¹ ili mmol g⁻¹

k_1 - konstanta brzine sorpcije pseudo-prvog reda, min⁻¹.

Nakon integracije jednadžbe (16) uz dodavanje graničnih uvjeta $t = 0$ do $t = t$ i $q_t = 0$ do $q_t = q_t$, ista dobiva nelinearni oblik:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (17)$$

Jednadžba (17) se može izraziti i linearnim oblikom (18):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) \cdot t \quad (18)$$

Jednadžba primjenjiva na eksperimentalne rezultate općenito se razlikuje od stvarne jednadžbe prvog reda zbog dva (2) razloga:⁷⁶

1. parametar $k_1(q_e - q_t)$ ne predstavlja broj dostupnih mjesta sorpcije

2. parametar $\log(q_e)$ je podesivi parametar i često nije jednak sjecištu pravaca na grafu $\log(q_e - q_t)$ u ovisnosti od t , dok bi u jednadžbi stvarnog procesa prvog reda parametar $\log(q_e)$ bio jednak sjecištu pravaca $\log(q_e - q_t)$ i t .

Da bi se jednadžba (18), mogla uklopiti u eksperimentalne podatke, ravnotežni sorpcijski kapacitet q_e mora biti poznat. U mnogim slučajevima q_e je nepoznat i kako kemisorpcija može biti nemjerljivo spora, izmjerena sorbirana količina je još uvijek manja od ravnotežne količine.⁷⁷ U većini slučajeva u literaturi, Lagergrenova jednadžba pseudo-prvog reda ne slaže se dobro s čitavim rasponom kontaktnog vremena i općenito je upotrebljiva za prvih 20 do 30 minuta sorpcijskog procesa. Nadalje potrebno je pronaći način za ekstrapolaciju eksperimentalnih podataka do $t = \infty$ ili tretirati q_e kao prilagodljivi parametar koji bi se odredio „sistemom pokušaja i pogreške“. Zbog ovog razloga, neophodno je koristiti „sistem pokušaja i pogreške“ da bi se utvrdio ravnotežni sorpcijski kapacitet q_e koji bi se onda koristio za analizu kinetike procesa modelom pseudo-prvog reda.

2.5.2.2. Jednadžba pseudo-drugog reda

Ako se sorpcija odvija prema mehanizmu reakcije drugog reda, jednadžba brzine sorpcije pseudo-drugog reda se izražava kao:^{78,79}

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (19)$$

gdje je:

q_t - sorpcijski kapacitet u vremenu t , mg g^{-1} ili mmol g^{-1}

k_2 - konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda, $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ili $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$

q_e - sorpcijski kapacitet u ravnoteži, mg g^{-1} ili mmol g^{-1} .

Nakon integracije jednadžbe (19) uz dodavanje graničnih uvjeta $t = 0$ do $t = t$ i $q_t = 0$ do $q_t = q_t$, ista prelazi u oblik:⁷⁹

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (20)$$

Jednadžba (20) se može urediti na način:⁷⁹

$$q_e = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (21)$$

Jednadžba (21) ima šest linearnih oblika, a jedan od njih je prikazan jednadžbom (22):⁷⁹

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (22)$$

odnosno ako se $k q_e^2$ zamijeni s h koji bi predstavljao početno brzinu sorpcije kada q_t/t teži nuli:⁷⁹

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (23)$$

Jednadžba (23), za razliku od jednadžbe (17), nema problem s izračunom pravog q_e .

2.5.2.3. Elovichev model

Elovichev kinetički model se općenito izražava kako slijedi:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-b q_t) \quad (24)$$

gdje je:

q_t - sorpcijski kapacitet u vremenu t , mg g^{-1} ili mmol g^{-1}

a - početna brzina sorpcije, $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ili $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$

b - desorpcijska konstanta, g mg^{-1} ili g mmol^{-1}

Nakon integracije jednadžba (24) dobiva oblik:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t + t_0) \quad (25)$$

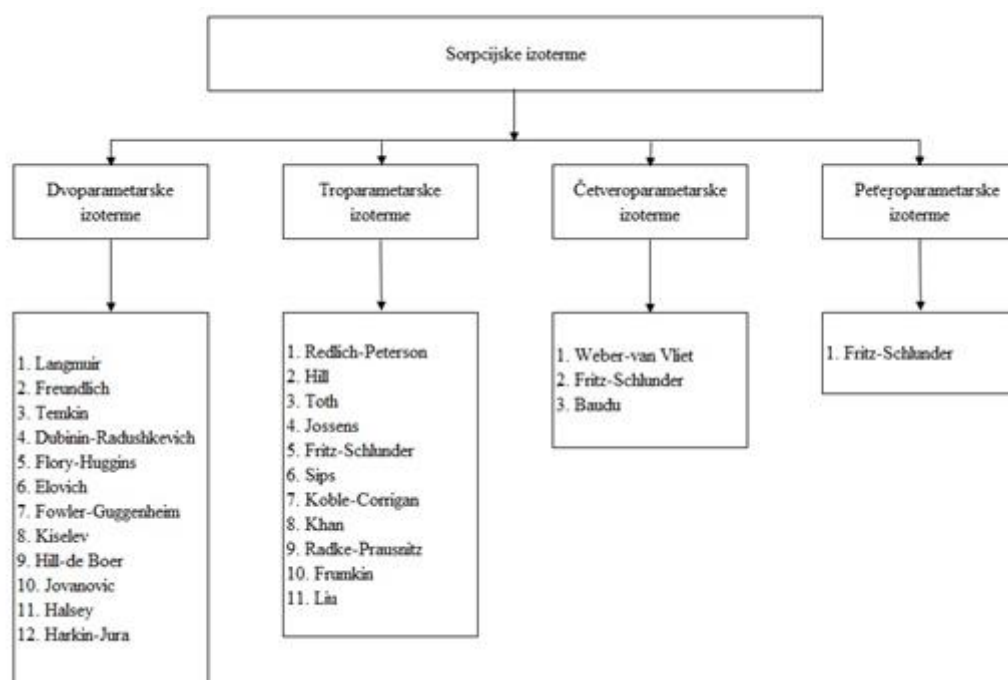
Chien i Clayton⁸⁰ su, da bi pojednostavili Elovichev kinetički model, pretpostavili da je $abt \gg 1$, te nakon integracije, uz dodavanje graničnih uvjeta $t = 0$ do $t = t$ i $q_t = 0$ do $q_t = q_t$, preoblikovali jednadžbu (24) u jednadžbu (26):

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (26)$$

2.5.3. Sorpcijske izoterme

Sorpcijska ravnoteža predstavlja omjer između količine tvari sorbirane na nekoj površini i ostatne količine te tvari u otopini. Obično se opisuje izotermom čiji parametri prikazuju svojstva površine i afinitet sorbensa. Sorpcijska izoterma predstavlja grafički prikaz odnosa između količine sorbirane tvari po jedinici mase sorbensa i količine sorbata koji preostaje u testiranom mediju pri konstantnoj temperaturi u uvjetima ravnoteže, odnosno sorpcijska izoterma daje informaciju o distribuciji tvari koja se sorbira između tekuće i krute faze pri različitim ravnotežnim uvjetima.⁸¹

Različiti tipovi ravnotežnih izotermnih modela su predloženi na bazi tri osnovna pristupa; kinetičkom, termodinamičkom, i teoriji potencijala. Izotermni modeli sa 2, 3, 4 i 5 parametara su prikazani na slici 22.



Slika 22. Značajne sorpcijske izoterme⁸¹

U ovom radu korištene su Langmuirova, Freundlichova, Hillova i Sipsova izoterma.

2.5.3.1. Langmuirova izoterma

Ova izoterma kvantitativno opisuje formiranje monosloja adsorbata na vanjskoj površini adsorbensa nakon čega prestaje adsorpcija.

Langmuirova izoterma predložena je za ravnotežnu distribuciju adsorbata između krute i plinovite faze, te se zasniva na sljedećim pretpostavkama:⁸²

- Adsorpcija se dešava u monosloju
- Adsorpcija se dešava na specifičnim homogenim mjestima na adsorbentu
- Kada adsorbat okupira mjesto adsorpcije, daljnja adsorpcija na tom mjestu se ne može odvijati
- Energija adsorpcije je konstantna i ne ovisi o stupnju popunjenosti adsorpcijskih mjesta (aktivnih centara)
- Snaga intermolekularnih privlačnih sila značajno opada s udaljenošću
- Adsorbens ima konačni kapacitet adsorpcije
- Sva mjesta adsorpcije (aktivni centri) su identična i energijski jednaka
- Adsorbens je strukturno homogen
- Ne postoji interakcija između molekula adsorbiranih na susjednim aktivnim centrima.

Zasnovano na gore navedenim pretpostavkama Langmuir je predložio jednadžbu (27):⁸²

$$q_e = \frac{q_M K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (27)$$

gdje je:

q_e - adsorbat adsorbiran po gramu adsorbensa u ravnoteži, mmol g⁻¹

q_M - kapacitet pokrivenosti monoslojem, mmol g⁻¹

K_L - konstanta Langmuirove izoterme, L mmol⁻¹

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini, mmol L⁻¹.

2.5.3.2. Freundlichova izoterma

Freundlichova jednadžba ravnotežne izoterme (28) je empirijska jednadžba koja se koristi za opisivanje višeslojne adsorpcije s interakcijom između adsorbiranih molekula:⁸¹

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (28)$$

gdje je:

q_e - količina adsorbata adsorbiranog po gramu adsorbensa u uvjetima ravnoteže, mmol g⁻¹

K_f - konstanta Freundlichove izoterme, mmol^{1-(1/n)} L^{1/n} g⁻¹

C_e - ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini, mmol L⁻¹

$1/n$ - faktor heterogenosti koji je mjera afiniteta adsorbiranih molekula prema adsorbensu i ima vrijednost od 0 do 1.

2.5.3.3. Hillova izoterma

Hilova jednadžba iz neidealnog kompetitivnog sorpcijskog modela (29) je postulirana zbog opisivanja vezanja različitih vrsta na homogene substrate:⁸¹

$$q_e = \frac{q_M C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}} \quad (29)$$

gdje je:

q_e - količina sorbiranog sorbata u uvjetima ravnoteže, mmol g⁻¹

q_M - maksimalni kapacitet adsorpcije, mmol L⁻¹

C_e - koncentracija sorbata u otopini u uvjetima ravnoteže, mmol L⁻¹

n_H - Hillov koeficijent interakcije vezanja

K_D - Hillova konstanta.

Model pretpostavlja da je proces sorpcije združeni fenomen gdje sposobnost vezanja liganda na jednom mjestu makromolekule može imati utjecaj na druga aktivna mjesta na istoj makromolekuli.

2.5.3.4. Sipsova izoterma

Identificiranjem problema kontinuiranog povećanja adsorbirane količine s povećanjem koncentracije u Freundlichovoj jednadžbi, Sips je predložio jednadžbu (30) sličnu onoj Freundlichovoj, ali koja ima limit kada je koncentracija dovoljno visoka:⁸¹

$$q_e = \frac{q_M (K_s C_e)^{m_S}}{1 + (K_s C_e)^{m_S}} \quad (30)$$

gdje je:

q_e - količina adsorbiranog adsorbata u uvjetima ravnoteže, mmol g⁻¹

q_M - maksimalan kapacitet adsorpcije, mmol g⁻¹

K_s - Sipsova konstanta ravnoteže, L mmol⁻¹

C_e - koncentracija adsorbata u otopini u uvjetima ravnoteže, mmol L⁻¹

m_S - Sipsov eksponent koji ima vrijednost od 0 do 1.

Pri niskim koncentracijama adsorbata Sipsova izoterma prelazi u Freundlichovu izotermu. Pri visokim koncentracijama adsorbata model pretpostavlja monoslojnu adsorpciju kao kod Langmuirove izoterme.

2.6. TAGUCHIJEVA METODA

Genichi Taguchi je osamdesetih godina prošlog stoljeća razvio metodu pronalaženja produkata visoke kvalitete bez obzira na varijacije procesnih parametara.⁸³ Proces koji trpe određene varijacije procesnih parametara nazivaju se robusnim procesima, budući da su neosjetljivi na šumove. Ideja Taguchijeve metodologije je primjena tehnika planiranja eksperimenata s ciljem definiranja razina kontroliranih parametara koji čine proces robusnim čak i uz prisutnost nekontroliranih parametara odnosno šumova. Pri tome prisutni šumovi imaju velik utjecaj na odziv procesa, odnosno kvalitetu proizvoda, a nije ih moguće kontrolirati ili je ekonomski prezahtjevno da se održavaju na određenoj konstantnoj vrijednosti. Šumovi su glavni razlog pojave varijacije u sustavu. Taguchijevom metodom se kvaliteta produkta definira kao odstupanje, odnosno devijacija stanovitog odziva od željene vrijednosti. Pokusi se provode na način da se utvrdi raspon varijabilnosti nastao kao posljedica variranja kontroliranih i nekontroliranih parametara.⁸³ Taguchi preporuča

korištenje ortogonalne matrice plana eksperimenata, faktorijalni plan eksperimenata, jedan za svaki od dvije grupe parametara (kontrolirani parametri i šumovi). Taguchijev plan omogućuje analizu utjecaja greške (šumova) na odziv.⁸³

Postoje tri (3) kvalitativne karakteristike S/N prema Taguchiju:

1. *Manje je bolje* - u slučajevima kada je ciljana vrijednost odziva oko nule
2. *Više je bolje* - u slučajevima kada se teži maksimalnoj ciljanoj vrijednosti odziva
3. *Sredina je najbolje* - u slučajevima kada se teži srednjoj ciljanoj vrijednosti odziva

U ovom radu se koristila kvalitativna formulacija “Više je bolje”, o čemu će biti više riječi u sljedećem poglavlju.

3. METODOLOGIJA

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Leteći pepeo

Leteći pepeo, označen brojevima 1 i 2 u tablici 2., korišten za pripravu uzoraka nusproizvod je tvrtke TE Plomin d.o.o. koji nastaje prilikom sagorijevanja ugljena. Kemijski sastav letećih pepela prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Kemijski sastav letećih pepela korištenih za pripravu uzoraka

Pepeo broj	Sastav	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ostalo
1	mas. %	55,15	26,80	5,00	5,44	1,75	1,38	0,66	1,54	2,28
2	mas. %	56,12	24,15	6,88	4,93	1,34	0,54	0,67	2,09	3,28

3.1.2. Kalcijev hidroksid

Kalcijev hidroksid (98 mas. % Ca(OH)₂) je proizvod tvrtke GIRK Kalun d.d. Drniš, Hrvatska.

3.1.3. Natrijev hidroksid

Natrijev hidroksid, NaOH p.a., je proizvod tvrtke Gram-mol d.o.o. Zagreb, Hrvatska.

3.1.4. Elementarni aluminij

Elementarni aluminij (99,9 mas. % Al) je proizvod tvrtke TLM d.o.o. Šibenik, Hrvatska.

3.1.5. Natrijev aluminat

Natrijev aluminat pripremljen je reakcijom otopine natrijevog hidroksida (navedenog u poglavlju 3.1.3.) i elementarnog aluminija (navedenog u poglavlju 3.1.4.). Nastali talog ofiltriran je i žaren na 700 °C u žarnoj peći te samljeven u planetarnom mlinu.

3.1.6. Vodena otopina natrijevog silikata

Vodena otopina natrijevog silikata (natrijev-metasilikat, Na_2SiO_3 , molarni omjer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $M_s = 1,4$) je proizvod tvrtke Bomex Refractory, Pehčevo, Makedonija.

3.1.7. Amorfni silicijev dioksid – Mikrosilika

Amorfni silicijev dioksid (99 mas. % SiO_2) – Mikrosilika (engl. *microsilica*, *silica fume*) je proizvod tvrtki Cemcraft, Marlbrook, Ujedinjeno Kraljevstvo; GFK GmbH, Njemačka i Gram-mol d.o.o. Zagreb, Hrvatska.

3.1.8. Aluminihev(III) hidroksid

Aluminihev(III) hidroksid (99 mas. % $\text{Al}(\text{OH})_3$) je proizvod tvrtke Laborland GmbH, Njemačka.

3.1.9. Aluminihev(III) sulfat

Aluminihev(III) sulfat (99,9 mas. % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) je proizvod tvrtke Oxford Chemicals, Hartlepool, Ujedinjeno Kraljevstvo.

3.1.10. Aluminihev(III) oksid

Aluminihev(III) oksid (99,9 mas. % Al_2O_3) iz TLM Šibenik, proizvod je tvrtke Glencore, Švicarska.

3.1.11. Natrijev fosfat

Natrijev fosfat, Na_3PO_4 p.a., je proizvod tvrtke Merck Group, Njemačka.

3.1.12. Kalcijev karbonat

Kalcijev karbonat (99 mas. % CaCO_3) je proizvod tvrtke GIRK Kalun d.d. Drniš, Hrvatska.

3.1.13. Mulit

Mulit (97 mas. % $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) je proizvod tvrtke Bomex Refractory, Pehčevo, Makedonija.

3.1.14. Voda iz gradskog vodovoda

Voda je iz vodovoda grada Drniša.

3.1.15. Vodena otopina bakrovih iona

Vodena otopina bakrovih iona pripravljena je otapanjem odgovarajuće količine $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Kemika d.d. Zagreb, Hrvatska) u demineraliziranoj vodi. Točna koncentracija otopina je određena analitički na UV/Vis spektrofotometru.

3.2. CILJ I PLAN ISTRAŽIVANJA

Cilj istraživanja je utvrditi utjecaj sastava letećeg pepela te dodanih sastojaka na strukturu i karakteristike sintetiziranih uzoraka geopolimera.

Plan istraživanja podijeljen je u sljedeće cjeline:

1. Planiranje eksperimenta za ispitivanje strukturnih karakteristika geopolimera
2. Planiranje eksperimenta korištenjem Taguchijeve metode
3. Ispitivanje utjecaja sastava letećeg pepela i dodanih sastojaka na tlačnu čvrstoću i strukturu geopolimera
4. Ispitivanje utjecaja sastava letećeg pepela i dodanih sastojaka na sorpcijske karakteristika uzoraka geopolimera

3.2.1. Planiranje eksperimenta za ispitivanje strukturnih karakteristika geopolimera

Istraživanjima⁸⁴ uzoraka, sintetiziranih geopolimera, pripremljenim aktivacijom letećeg pepela s otopinom natrijeva silikata (Na_2SO_3 , molarni omjer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $M_s=1,4$), metodama Ramanove spektroskopije, rendgenske difrakcijske analize i pretražne

elektronske mikroskopije praćen je razvoj i struktura vezivne faze. Uzorci su pripremljeni dodavanjem redom približno 5, 10, 20, 30 i 40 % mase aktivacijske otopine na masu letećeg pepela. Dobiveni rezultati ovih istraživanja ukazuju na staklo slično ponašanje ispitivanih uzoraka geopolimera, što otvara nove spoznaje u istraživanjima mehanizma geopolimerizacije. Istraživanjima je također potvrđena Ramanova spektroskopija kao korisna i prihvatljiva metoda za određivanje prisutnih tipova polimerizacije SiO_4 tetraedara u uzorcima sintetiziranih geopolimera.

Stoga su, u nastavku istraživanja pripremljene dvije serije uzoraka geopolimera (serije A i B). Serija A pripremljena je uz dodatak različitih udjela kristaličnih alumosilikata (mulit) polaznoj smjesi, a serija B je pripremljena bez dodatka mulita, ali uz promijenjivi omjer aktivacijske otopine i suhog dijela veziva (leteći pepeo). Pripravljenim uzorcima geopolimera ispitivan je utjecaj navedenih promjena u sastavu polaznih mješavina na njihovu strukturu određivanjem prisutnih tipova polimerizacije silikatnih tetraedara u sintetiziranim materijalu detekcijom valnih duljina na Ramanovom spektru karakterističnih za pojedini tip polimerizacije.

Uzorci serije A su pripremljeni linearnim povećavanjem udjela alumosilikata (mulit) od 0 %, 5 %, 10 %, 15 % i 20 % na masu letećeg pepela (uzorci A1 do A5), dok je omjer aktivacijske otopine i suhih sastojaka (koji je omogućavao optimalnu konzistenciju uzoraka veziva) od 0,4 održavan stalnim. Uzorci serija A su korišteni za ispitivanje utjecaja dodatka kristalne alumosilikatne faze – mulita – na strukturu sintetiziranog geopolimernog materijala.

Uzorci serije B (bez dodatka mulita) su pripremljeni dodavanjem redom približno 5, 10, 20, 30 i 40 % mase aktivacijske otopine na masu letećeg pepela. Ispitivane su promjene u strukturi uzoraka uzrokovane viškom ili manjkom aktivacijske otopine, odnosno promjenom odnosa polaznih sastojaka.⁸⁴

U tablici 3. su prikazani sastavi mješavina pripravljenih uzoraka geopolimera serija A i B.

Uzorci su pripremljeni u plastičnim posudama pri temperaturi $^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ te ostavljeni da stare na sobnoj temperaturi. Reprezentativna količina uzoraka je pripremljena i analizirana primjenom mikro-Ramanove spektroskopije.

Tablica 3. Sastavi mješavina pripremljenih uzoraka geopolimera serija A i B

Uzorak	Leteći pepeo, mas. %	Mulit, mas. %	Na ₂ SiO ₃ , mas. %	Omjer Na ₂ SiO ₃ /suha tvar
A1	100	0	40	0,4
A2	95	5	40	0,4
A3	90	10	40	0,4
A4	85	15	40	0,4
A5	80	20	40	0,4
B1	100	-	5	0,05
B2	100	-	10	0,10
B3	100	-	20	0,20
B4	100	-	30	0,30
B5	100	-	40	0,40

3.2.2. Planiranje eksperimenta korištenjem Taguchijeve metode

U ovom radu eksperimenti su planirani korištenjem Taguchijeve L'32 ortogonalne matrice, koja sadrži 32 reda koja odgovaraju broju eksperimenata (pri čemu pojedini red odgovara eksperimentalnim uvjetima pojedinog pokusa) i 10 stupaca (kolone) koji odgovaraju ispitivanim parametrima, u ovom slučaju sastojcima koji se dodaju u sustav (Si, AH, AS, NA, AO, CH, NP, tablica 4.). Zadnja tri stupca L'32 ortogonalne matrice u ovom istraživanju nisu korištena (tablica 4.).

Ispitivan je utjecaj 7 parametara (tablica 4.), odnosno dodanih sastojaka i njihovog omjera na tlačnu čvrstoću i sorpcijska svojstva sintetiziranih geopolimera.

Dvije grupe uzoraka geopolimera (oznaka T1 i T2) su pripremljene za istraživanje pomoću Taguchijeve metode.

Prvoj grupi uzoraka geopolimera (oznake T1) određena je tlačna čvrstoća ovisno o omjeru dodanih sastojaka (7 parametara). Uzorci su pripremljeni uz dodatak kalcitnog agregata (CaCO₃) na način kako se pripravlja standardni mortovi na bazi portlandskog cementa.

Tablica 4. Eksperiment dizajniran uz pomoć Taguchijeve L'32 ortogonalne matrice

Test	Parametar						
	Si	AH	AS	NA	AO	CH	NP
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2	2	2
3	1	1	3	3	3	3	3
4	1	1	4	4	4	4	4
5	1	2	1	1	2	2	3
6	1	2	2	2	1	1	4
7	1	2	3	3	4	4	1
8	1	2	4	4	3	3	2
9	1	3	1	2	3	4	1
10	1	3	2	1	4	3	2
11	1	3	3	4	1	2	3
12	1	3	4	3	2	1	4
13	1	4	1	2	4	3	3
14	1	4	2	1	3	4	4
15	1	4	3	4	2	1	1
16	1	4	4	3	1	2	2
17	2	1	1	4	1	4	2
18	2	1	2	3	2	3	1
19	2	1	3	2	3	2	4
20	2	1	4	1	4	1	3
21	2	2	1	4	2	3	4
22	2	2	2	3	1	4	3
23	2	2	3	2	4	1	2
24	2	2	4	1	3	2	1
25	2	3	1	3	3	1	2
26	2	3	2	4	4	2	1
27	2	3	3	1	1	3	4
28	2	3	4	2	2	4	3
29	2	4	1	2	4	2	4
30	2	4	2	4	3	1	3
31	2	4	3	1	2	4	2
32	2	4	4	2	1	3	1

U tablici 5. je navedeno 7 parametara koji su ispitivani u prvoj grupi uzoraka, T1, te su navedene količine korištenih sastojaka (u gramima) za svaku razinu. Kako je vidljivo iz tablice 5. svaki kontrolirani parametar ima četiri (4) razine testa, osim Si koji ima dvije (2) razine testa.

Tablica 5. Kontrolirani parametri i pripadajuće razine testa (u gramima) za prvu grupu uzoraka, T1

Parametar (g)	Razina 1	Razina 2	Razina 3	Razina 4
SiO ₂ ; Si	0	1	-	-
Al(OH) ₃ ; AH	0	1	2	4
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O; AS	0	1	2	4
NaAlO ₂ ; NA	0	1	2	4
Al ₂ O ₃ ; AO	0	1	2	4
Ca(OH) ₂ ; CH	0	1	2	4
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O; NP	0	1	2	4

Određene mase sastojaka, su izvagane za svaki od uzoraka prema tablici 5. Izvagani sastojci su pomiješani sa 100 g letećeg pepela uz dodatak 100 g kalcijevog karbonata (CaCO₃), veličine zrnaca < 2 mm. Smjesa je aktivirana dodatkom aktivacijske otopine (natrijev silikat) kojoj je dodatkom natrijevog hidroksida (NaOH) modificiran molarni omjer SiO₂/Na₂O, Ms na približno 1,4. Aktivacijska otopina je dodana svakom uzorku u količini koja je omogućila približno jednaku konzistenciju svih uzoraka. Uzorci su nakon pripreve izliveni u kalupe veličine (4 × 4 × 8) cm te ostavljeni da „stare“ pri temperaturi od 70 °C, 1 sat vremena. Nakon toga su ostavljeni da stare na sobnoj temperaturi.

U tablici 6. prikazani su parametri i pripadajuće razine testa druge grupe uzoraka. Druga grupa uzoraka (oznake T2) je pripravljena bez dodatka kalcitnog agregata (CaCO₃), čime se izbjegao utjecaj moguće nehomogenosti uzoraka i utjecaj moguće različitih količina neutralne faze, odnosno čestica agregata na sorpcijske karakteristike uzoraka, ali i omogućilo da se sorpcijske karakteristike uzoraka bez dodanog agregata usporede sa sorpcijskim karakteristikama uzoraka kojima je dodan agregat.

Druga grupa uzoraka, T2 je pripravljena s razinama testa kontroliranih parametara koji se razlikuju od prve grupe uzoraka, T1 radi dobivanja što šireg spektra eksperimentalnih podataka, odnosno informacija.

Tablica 6. Kontrolirani parametri i pripadajuće razine testa (u gramima) za drugu grupu uzoraka, T2

Parametar (g)	Razina 1	Razina 2	Razina 3	Razina 4
SiO ₂ ; Si	0	10	-	-
Al(OH) ₃ ; AH	0	2	4	8
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O; AS	0	2	4	8
NaAlO ₂ ; NA	0	1	2	4
Al ₂ O ₃ ; AO	0	2	4	8
Ca(OH) ₂ ; CH	0	4	8	12
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O; NP	0	1	2	4

Određene mase sastojaka su izvagane za svaki od uzoraka prema tablici 6. Izvagani sastojci su pomiješani s razlikom do 100 g letećeg pepela (za razliku od uzoraka grupe T1, da bi se dobila veća raspodjeljenost molarnih koncentracija ispitivanih dodataka). Smjesa je aktivirana dodatkom aktivacijske otopine (natrijev silikat) kojoj je dodatkom natrijevog hidroksida (NaOH) modificiran molarni omjer SiO₂/Na₂O, Ms na približno 1,4. Aktivacijska otopina je dodana svakom uzorku u količini koja je omogućila približno jednaku konzistenciju svih uzoraka. Uzorci su nakon priprave zagrijani na 70 °C u trajanju od jednog sata, te ostavljeni da „stare“ na sobnoj temperaturi.

Kako je cilj eksperimenata dobivanje što veće tlačne čvrstoće i što većeg kapaciteta sorpcije, korištena je kvalitativna karakteristika Taguchijeve metode „Više je bolje“:

$$\frac{S}{N_{LB}} = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i}}{n} \quad (31)$$

gdje je:

S/N - odnos signal/šum

LB - „Više je bolje“ (engl. *Larger the better*)

n - broj ponavljanja

y_i - rezultat mjerenja.

Rezultati mjerenja su količina bakra uklonjenog iz otopine sorpcijom na ispitivani uzorak geopolimera odnosno tlačna čvrstoća.

Tlačna čvrstoća uzoraka izračunata je prema sljedećem izrazu:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (32)$$

gdje je:

σ - tlačna čvrstoća, MPa

F - sila, N

A - površina, mm².

Količina bakra uklonjenog sorpcijom na ispitivani uzorak geopolimera je izračunata pomoću jednadžbe:

$$R\% = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \cdot 100 \quad (33)$$

gdje je:

R - količina bakra uklonjenog iz otopine, %

c_0 - početna koncentracija bakra u otopini ($t = 0$)

c_t - ravnotežna koncentracija bakra u otopini nakon 24 sata.

Izmjerene vrijednosti tlačne čvrstoće ispitivanih uzoraka kao i izmjerene vrijednosti uklonjenog bakra po pojedinom uzorku prikazane su u relativnom odnosu prema uzorku broj 1, odnosno relativno prema uzorku koji je pripravljen bez dodataka, tj. korištenjem samo aktivacijske otopine i letećeg pepela, prema jednadžbama:

$$\sigma_r = \frac{\sigma_i}{\sigma_1} \quad (34)$$

gdje je:

σ_r - relativna tlačna čvrstoća

σ_i - tlačna čvrstoća ispitivanog uzorka i , MPa

σ_1 - vrijednost tlačne čvrstoće uzorka 1, MPa.

$$R = \frac{R\%_i}{R\%_1} \quad (35)$$

gdje je:

R - relativna količina bakra uklonjenog iz otopine

$R\%_i$ - količina bakra uklonjena iz otopine sorpcijom na uzorak i , %

$R\%_1$ - količina bakra uklonjena iz otopine sorpcijom na uzorak 1, %

Sljedeći korak Taguchijeve metode je izračun prosječnog odnosa S/N_{LB} za svaki parametar nivoa i , označenog kao S/N_{FL} . Za ovu analizu prosječna vrijednost odgovora se izračunava za svaki testni nivo kontroliranih parametara da bi se dobio kriterij za analizu utjecaja svakog od parametara na ispitivane osobine uzoraka geopolimera.

$$\frac{S}{N_{FL}} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{Fi}} \left[\left(\frac{S}{N_{LB}} \right)_i^F \right]_j}{n_{Fi}} \quad (36)$$

gdje je:

$(S/N)_j^F$ - odnos S/N za parametar F testnog nivoa i

j - predstavlja j -to pojavljivanje i -tog nivoa.

n_{Fi} - broj ponavljanja (ukupni broj pokusa) za parametar F testnog nivoa i .

Zbroj kvadratnog odsupanja, SS_F za svaki kontrolirani parametar (faktor) izračunava se kako slijedi:

$$SS_F = \sum_{i=1}^z \frac{\left(\sum_{j=1}^{n_{Fi}} \left[\left(\frac{S}{N_{LB}} \right)_i^F \right] \right)^2}{n_{Fi}} - \frac{\left(\sum_{k=1}^l \left(\frac{S}{N_{LB}} \right) \right)^2}{l} \quad (37)$$

gdje je:

SS_F - zbroj kvadratnog odstupanja odabranog kontroliranog parametra

l - broj eksperimenata bez ponavljanja

z - broj razina

Srednji kvadrat, MS_F se izračunava kao:

$$MS_F = \frac{SS_F}{DoF_F} \quad (38)$$

gdje je:

MS_F - srednji kvadrat odabranog kontroliranog parametra (faktora)

DoF_F - stupanj slobode za faktor koji se izračunava kao:

$$DoF_F = n_{Fi} - 1 \quad (39)$$

Postotak kontroliranog parametra, pC_F se izračunava kao:

$$pC_F = \frac{SS_F}{SST} \cdot 100 \quad (40)$$

gdje je:

SST - ukupni zbroj kvadrata:

$$SST = \sum_{k=1}^l \left(\frac{S}{N_{LB}} \right)^2 - \frac{\left(\sum_{k=1}^l \left(\frac{S}{N_{LB}} \right) \right)^2}{l} \quad (41)$$

U 32 testa, svaki testni nivo za svaki kontrolirani parametar pojavljuje se 8 puta, osim Si čiji se svaki nivo pojavljuje 16 puta.

3.2.3. Ispitivanje utjecaja sastava letećeg pepela i dodanih sastojaka na tlačnu čvrstoću i strukturu geopolimera

U svrhu ispitivanja utjecaja sastava letećeg pepela i dodanih sastojaka na tlačnu čvrstoću i strukturu geopolimera korištene su sljedeće tehnike:

3.2.3.1. Mikro-Ramanova spektroskopija

Za snimanje pripremljenih uzoraka geopolimera korišten je Ramanov spektrometar, proizvođača Horiba Jobin Yvon, model T64000, uz pobudu Coherent Inova 400 argonskim laserom na 514 nm. Snaga laserskog snopa na snimanim uzorcima bila je 20 mW. Upotrijebljen je mikro-Ramanski mod, objektiv 50×. Ramanovi spektri pripremljenih uzoraka geopolimera su snimljeni u području od 200 do 1200 (1800) cm^{-1} . Uvjeti snimanja su bili su 4×60 s za svaki dio spektra. Za obradu podataka korišten je programski paket *Spekwin32* (engl. *Spekwin32 analysis software*).

Na slici 23. prikazan je Ramanov spektrometar u Laboratoriju za molekulsku fiziku Zavoda za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, na kojem su izvedena snimanja.



Slika 23. Ramanov spektrometar, Horiba Jobin Yvon, model T64000, Laboratorij za molekulsku fiziku Zavoda za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu

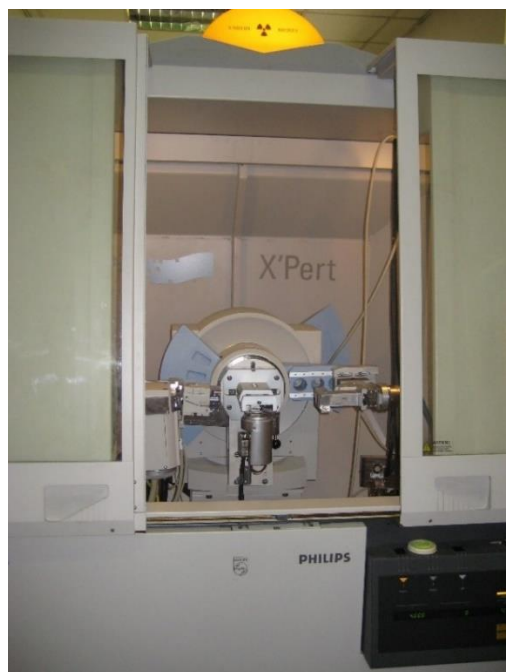
3.2.3.2. Rendgenska difrakcijska analiza

Za snimanje pripremljenih uzoraka geopolimera korišteni su uređaji proizvođača Philips, model PANalytica X'Pert Pro, s izvorom $\text{CuK}\alpha$ zračenja (radni napon rendgenske cijevi bio je 30 kV, a jakost anodne struje 30 mA) i vertikalnim goniometrom X'Celerator u Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno matematičkog

fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, te difraktometar X`tra proizvođača ARL, s izvorom CuK α zračenja (radni napon rendgenske cijevi od 50 kV i anodna struja jakosti 30 mA) u laboratoriju tvrtke Magnezit group ltd. Satka u Rusiji.

Rendgenski difraktogrami pripremljenih uzoraka geopolimera snimljeni su u širokom kutnom području od $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$, uz korak od 2θ od $0,02^{\circ}/s$. Kvalitativna identifikacija izvršena je korištenjem baze podataka COD (engl. *Crystallography Open Database*), te baze podataka PDF2. Programska podrška za kvalitativnu i kvantitativnu analizu difraktograma pripremljenih uzoraka je bio programski paket *SiroQuant*.

Na slici 24. prikazan je rendgenski difraktometar u Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, na kojem je snimljen jedan dio pripremljenih uzoraka geopolimera.



Slika 24. Rendgenski difraktometar, Philips, model PANalytica X'Pert Pro, Mineraloško-petrografski zavod Geološkog odsjeka Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

3.2.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija i pretražna elektronska mikroskopija s energijsko-disperzijskom spektroskopijom

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM), na prethodno zlatom naparenim uzorcima geopolimera, izvedena je na uređaju proizvođača Jeol, model JSM-T300, pri radnom naponu od 10 kV.

Na slici 25. prikazan je uređaj u Laboratoriju za molekulsku fiziku, Zavoda za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, na kojem su izvedena snimanja.

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) s energijsko-disperzijskom spektroskopijom (SEM-EDS) izvedena je na uređaju proizvođača Tescan, model VEGA3, pri radnom naponu 20 kV, u laboratoriju tvrtke Magnezit group ltd. Satka u Rusiji.



Slika 25. Pretražni elektronski mikroskop, Jeol, model JSM-T300, Laboratorij za molekulsku fiziku Zavoda za fiziku materijala Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu

3.2.3.4. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektrometar FTIR Shimadzu IRfinity1 Zavoda za organsku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu korišten je za snimanje IR spektara letećeg pepela te sintetiziranih uzoraka geopolimera (slika 26.).

Uzorci su pripremljeni u obliku pastila miješanjem KBr-a s uzorcima ispitivanog materijala u odnosu 200:1. Uzorci su snimani u području valnih brojeva od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} . Za obradu podataka korišten je programski paket *IRsolution 1.6*.



Slika 26. FTIR Shimadzu IRfinity1, Zavod za organsku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu

3.2.3.5. Ispitivanje tlačne čvrstoće

Ispitivanje tlačne čvrstoće (brzina povećanja tlačnog opterećenja bila je $1,50 \pm 0,2 \text{ N mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) na pripravljenim geopolimerima izvedeno je na modularnoj hidrauličnoj preši proizvođača Toni Technik, model ToniPRAX, u Laboratoriju za veziva Instituta IGH d.d. Split.

Na slici 27. prikazan je uređaj na kojem su izvedena ispitivanja tlačne čvrstoće grupa uzoraka T1 i T2 (64 uzorka) 30 dana nakon sinteze.



Slika 27. Modularna hidraulična preša, Laboratorij za veziva Instituta IGH d.d. Split

3.2.4. Ispitivanje utjecaja sastava letećeg pepela i dodanih sastojaka na sorpcijske karakteristike uzoraka geopolimera

3.2.4.1. *Određivanje kapaciteta sorpcije sintetiziranog geopolimera*

Testiranje kapaciteta sorpcije za sva 64 uzorka (uzorci T1 i T2) određen je uravnoteživanjem 0,25 g uzorka sintetiziranog geopolimera, veličine čestica (< 0.090 mm), s $0,05 \text{ dm}^3$ otopine bakrovih iona, početne koncentracije od $7,1 \text{ mmol L}^{-1}$, kroz 24 sata pri $300 \pm 0,2$ K. Otopina bakrovih iona pripremljena je otapanjem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u destiliranoj vodi, a točna koncentracija otopine određena je analitički na UV/Vis spektrofotometru. Nakon 24 sata uzorak se filtrirao kako bi se koncentracija bakrovih iona zaostalih u otopini mogla odrediti UV/Vis spektrofotometrom pri odgovarajućoj valnoj duljini (810 nm).

3.2.4.2. *Eksperiment u svrhu analize ravnotežnih podataka sorpcije*

Po jedan uzorak iz grupe T1 i T2 (uzorci na koje se vezala najveća količina bakra u periodu od 24 sata) korišteni su za određivanje ravnotežnog kapaciteta izmjene.

Ravnotežni kapacitet izmjene određen je uravnoteživanjem 1,00 g uzorka geopolimera (uzorak 21 iz grupe T1 i uzorak 26 iz grupe T2) s $0,2 \text{ dm}^3$ otopine bakrovih iona koncentracije od $4,0046 \text{ mmol L}^{-1}$ do $39,906 \text{ mmol L}^{-1}$. Suspenzija se miješala u vodenoj kupelji s trešnjom, 48 sati pri 300 K. Nakon uspostave ravnoteže, odnosno konstantne koncentracije bakrovih iona u otopini (određena UV/Vis spektrofotometrom) uzorak se filtrirao, a koncentracija bakrovih iona zaostalih u otopini određena je UV/Vis spektrofotometrom.

3.2.4.3. *Eksperimenti u svrhu kinetičke analize sorpcije*

Kinetička ispitivanja provedena su na sustavu geopolimer-otopina bakrovih iona koncentracija $0,974$, $1,6202$, $4,3866$, $5,746$ i $9,705 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, na po jednom uzorku iz grupa T1 i T2 (T1-21, T2-26) koji su pokazali najveću ravnotežnu sorpciju, u staklenom reaktoru promjera 12 cm. Visina stupca kapljevine, otopine bakrovog(II) nitrata, iznosila je također 12 cm. Korišteni reaktor (slika 28.) bio je opremljen sa četiri razbijala virova postavljenih pod kutem od 90° u odnosu na stjenku. Razbijala virova u neposrednoj blizini dna posude

izvedena su pod kutem od 45 °, čime se nastojalo pospješiti cirkulaciju kapljevine u posudi, tj. spriječiti nakupljanje čestica geopolimera, odnosno stvaranje „mrtvih zona“. Suspendiranje geopolimera u otopini provodilo se uz uporabu turbinskog miješala sa četiri ravne lopatice (SBT tip miješala). Promjer miješala iznosio je 6,5 cm, njegova udaljenost od dna miješala bila je 4 cm, a brzina vrtnje 200 okr min⁻¹. Stakleni reaktor se nalazio u termostatskoj kupelji čime se održavala stalna temperatura od 300 ± 0,2 K. U određenim vremenskim intervalima uzimali su se uzorci određenog volumena koji su se centrifugirali i filtrirali, a koncentracija iona bakra se odredila UV/Vis spektrofotometrom.



Slika 28. Aparatura za kinetičku analizu sorpcije, Zavod za kemijsko inženjerstvo
Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu

Količina bakra sorbiranog na sintetiziranom geopolimeru određena je iz razlike koncentracije bakra u otopini prije i poslije sorpcije:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (42)$$

gdje je:

c_0 - koncentracija otopine bakrovog iona u trenutku $t = 0$, mmol L⁻¹

c_t - koncentracija otopine bakrovog iona u trenutku t , mmol L⁻¹

V - volumen otopine bakrovog iona, L

m - masa sintetiziranog geopolimera, g

Za procjenu slaganja eksperimentalno dobivenih podataka s odabranim kinetičkim modelima korišteni su:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_e - y_t)^2} \quad (43)$$

gdje je:

$RMSE$ - korijen iz srednjeg kvadrata pogreške

n - broj eksperimentalnih točaka

y_e - eksperimentalni podatak

y_t - vrijednost dobivena modelom.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_e - y_t)^2}{y_t} \quad (44)$$

gdje je:

χ^2 - hi-kvadrat test

n - broj eksperimentalnih točaka

y_e - eksperimentalni podatak

y_t - vrijednost dobivena modelom.

$$AARD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_e - y_t}{y_e} \right| \quad (45)$$

gdje je:

$AARD$ - srednja relativna pogreška

n - broj eksperimentalnih točaka

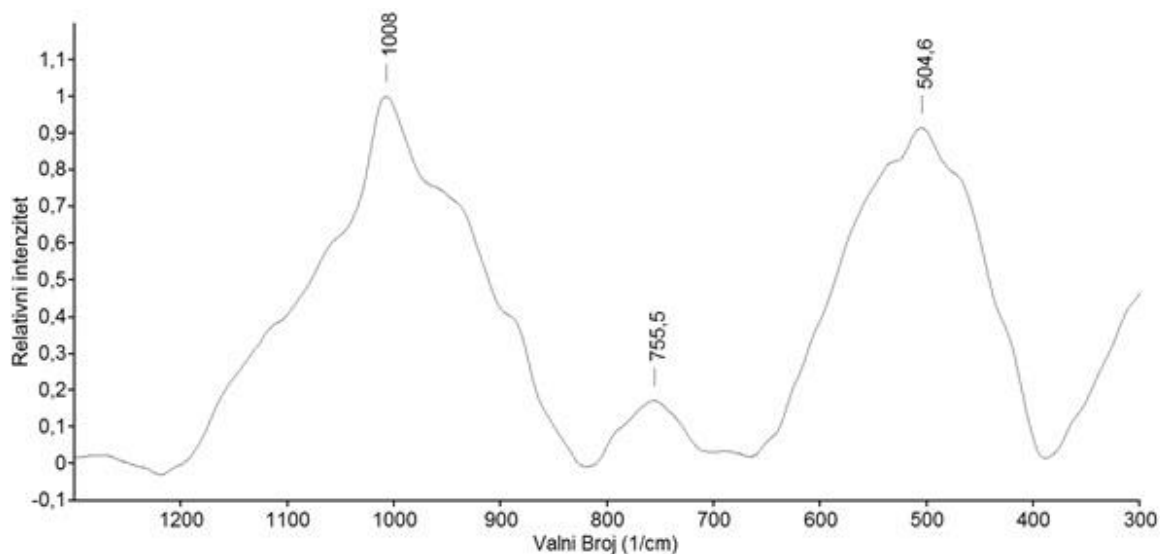
y_e - eksperimentalni podatak

y_t - vrijednost dobivena modelom.

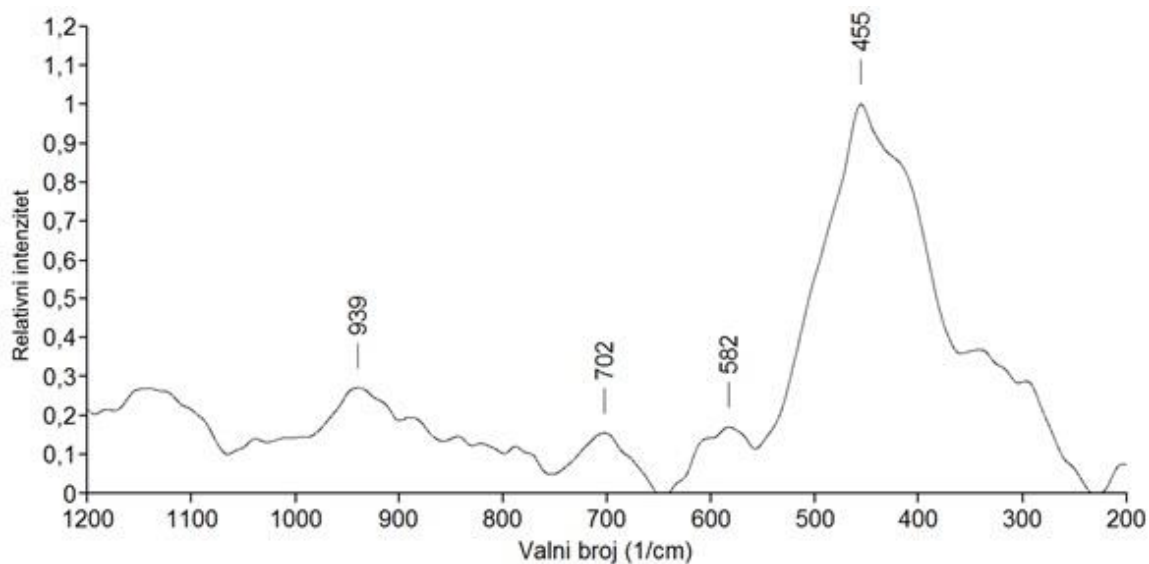
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. ANALIZA POLAZNIH MATERIJALA

Za istraživanje strukture sintetiziranih uzoraka geopolimera i nastalih faza u odnosu na polazne materijale, napravljene su analize korištenog letećeg pepela i aktivacijske otopine. Ramanovi spektri letećih pepela korištenih kod preliminarnih ispitivanja⁸⁴ (pepeo 1) te uzoraka serija T1 i T2 (pepeo 2) prikazani su na slikama 29. i 30.



Slika 29. Ramanov spektar letećeg pepela 1



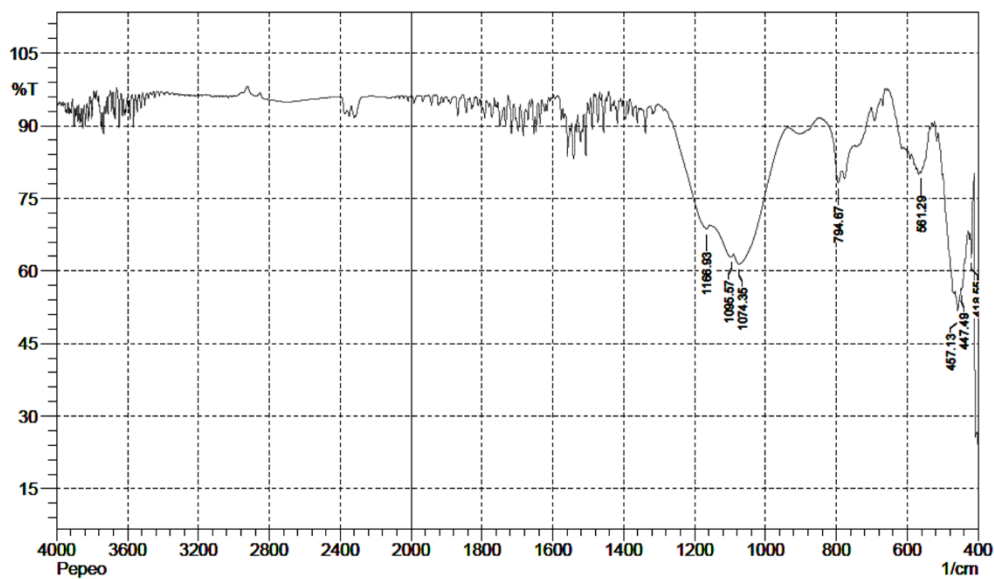
Slika 30. Ramanov spektar letećeg pepela 2

Vidljivo je da Ramanovi spektri oba korištena leteća pepela pokazuju vrpce karakteristične za silikatne materijale, s tim da pepeo 1 pokazuje veći intenzitet vrpce u

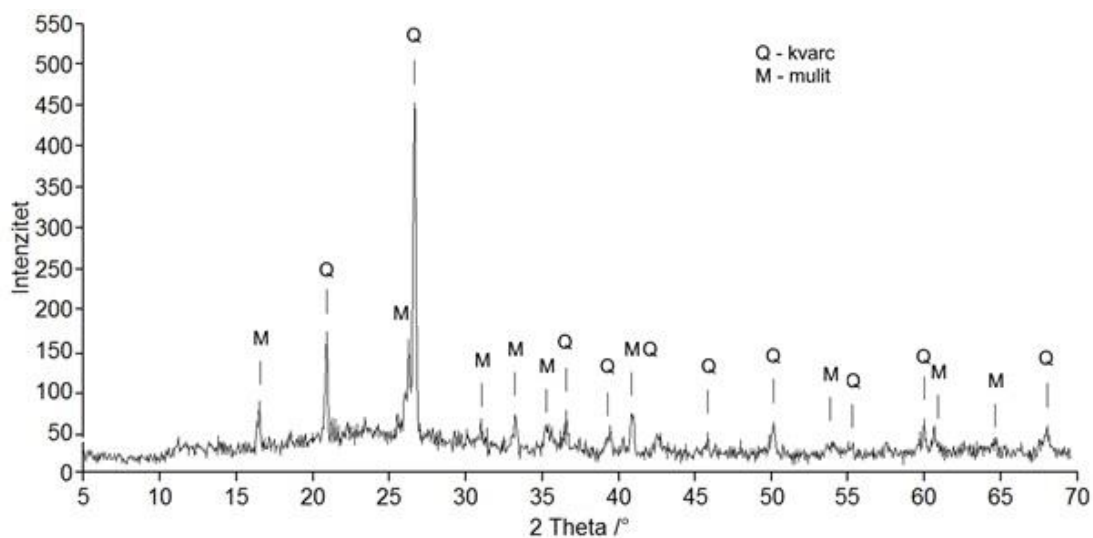
području viših valnih brojeva. Na spektrima se, među ostalima, ističu široke vrpce s vršnim vrijednostima koje odgovaraju unutarnjim tetaedarskim vibracijama savijanja ($504,6\text{ cm}^{-1}$, odnosno 455 cm^{-1}) te vrpce centrirane na 1008 cm^{-1} , odnosno 939 cm^{-1} koje ukazuju na prisutnost Q_2 odnosno Q_1 tipa polimerizacije silikatnih tetraedara.^{36,38,85} Intenzitet široke vrpce u području spektra od 800 do 1200 cm^{-1} te njezin odnos prema vrpici centriranoj na $504,6\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na veći udio depolimerizirane strukture kod pepela 1 u odnosu na pepeo 2 kod kojeg je taj odnos manji.^{36,38,85} Širina vrpce centriranih na $504,6\text{ cm}^{-1}$, odnosno 455 cm^{-1} također ukazuje i na prisutnost različitim kationima modificiranih SiO_4 tetraedara kao što je slučaj kod silikatnih stakala i upućuje na pretežito amorfni karakter materijala.^{36,38} Široke vrpce u području spektra visokih valnih brojeva mogu se rastaviti na nekoliko konstitutivnih vrpce koje upućuju na prisutnost različitih tipova polimerizacije SiO_4 tetraedara te prisustvo različitih kationa vezanih na depolimerizirane kisike tetraedara.^{36,38,85} O navedenim vrpceama i njihovoj povezanosti sa strukturom materijala biti će više riječi u daljnjem tekstu.

FTIR spekter letećeg pepela 2 na slici 31. pokazuje glavnu vrpcu centriranu na 1074 cm^{-1} koja se može pripisati vibracijama asimetričnog rastezanja Si-O-T veza (gdje T može biti Al ili Si) te vrpce na 794 cm^{-1} i 561 cm^{-1} koje se mogu pripisati vibracijama simetričnog rastezanja unutarnjih tetraedarskih veza. Vrpca centrirana na 457 cm^{-1} odgovara vibracijama savijanja Si-O-T veza. Vidljive su također vrpce blizu 1500 cm^{-1} koje se mogu pripisati vibracijama C-O veza te vrpce blizu 1650 cm^{-1} i 3650 cm^{-1} koje se pripisuju vibracijama molekula vode odnosno OH grupe.^{86,87}

Rentgenski difraktogram letećeg pepela korištenog za sintezu uzoraka geopolimera, prikazan slici 32., jasno ukazuje na prisutnost kristala kvarca odnosno mulita. Ipak, kako je vidljivo na difraktogramu, intenzitet vršnih vrijednosti koje odgovaraju kvarcu i mulitu je relativno nizak što ukazuje na relativno malu zastupljenost kristalinih tvari unutar letećeg pepela što je u skladu sa Ramanovim spektrom čije široke vrpce, kako je navedeno, ukazuju na isto.



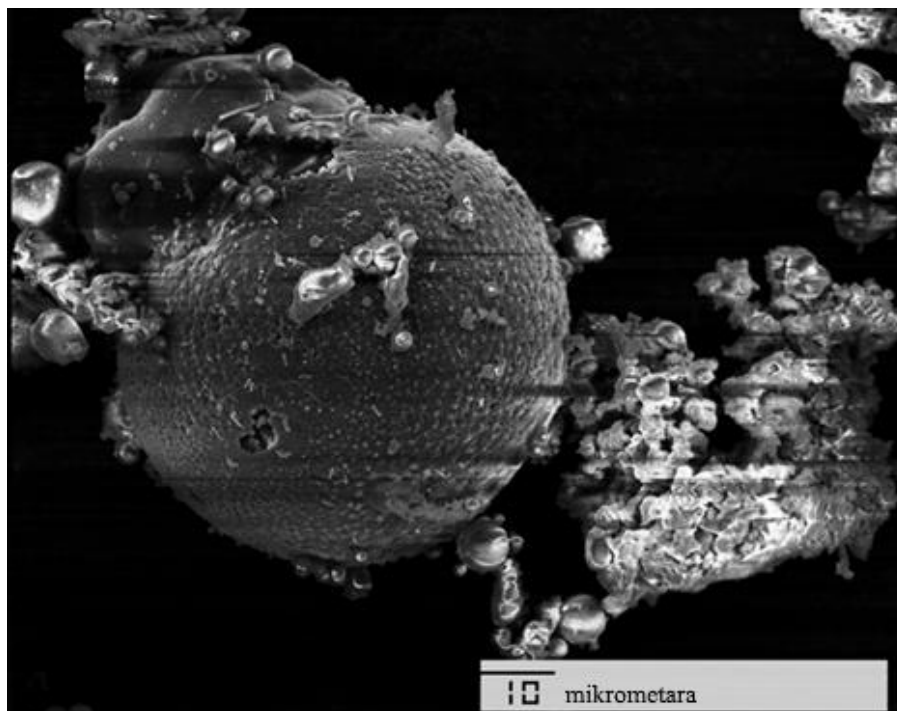
Slika 31. FTIR spektar letećeg pepela 2



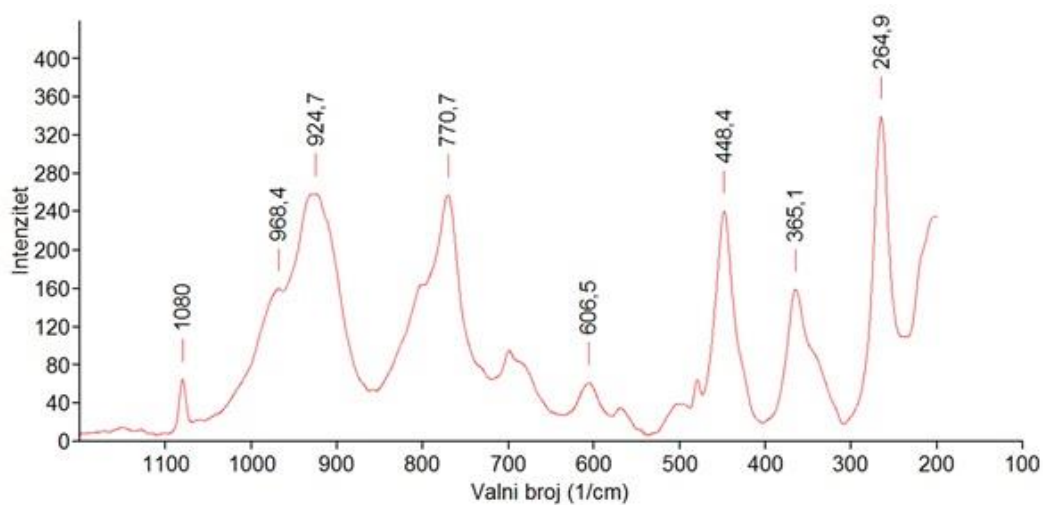
Slika 32. Rendgenski difraktogram letećeg pepela 2

SEM snimka letećeg pepela (slika 33.) pokazuje tipične sferične čestice, a vidljive su i nakupine manjih čestica na površini većih čestica, odnosno neka vrsta aglomeracije.

Radi identifikacije prisutnih tipova polimeriziranih SiO_4 tetraedara nastalih unutar same aktivacijske otopine, napravljen je Ramanov spektar aktivacijske otopine (slika 34.)



Slika 33. SEM snimka letećeg pepela



Slika 34. Ramanov spektar aktivacijske otopine

Ramanov spektar, osim vrpce centrirane na $448,4 \text{ cm}^{-1}$, koja se pripisuje vibracijama savijanja Si–O–Si veza, pokazuje prisutnost Q_0 , Q_1 , Q_2 i Q_3 (vrpce blizu 800 cm^{-1} , te centrirane na $924,7 \text{ cm}^{-1}$, $968,4 \text{ cm}^{-1}$ te 1080 cm^{-1})^{36,38,85} tipa polimerizacije SiO_4 tetraedara. Prisutnost vrpce blizu 500 cm^{-1} , 570 cm^{-1} i 600 cm^{-1} , koje se pripisuju vibracijama Si–O–Si veza, također ukazuju na prisutnost Q_3 i Q_2 tipova polimerizacije.⁸⁵

4.2. ANALIZA UZORAKA GEOPOLIMERA

4.2.1. Utjecaj promjene udjela polaznih materijala na Ramanov spektar geopolimera

Uzorcima sintetiziranog geopolimera serija A i B, Ramanovom spektroskopijom, određen je utjecaj promjene omjera osnovnih polaznih sastojaka (leteći pepeo, aktivacijska otopina i dodaci). Određeni optimalni omjer aktivacijske otopine i suhe tvari je korišten za sintezu uzoraka grupa T1 i T2.

Prema istraživanja⁸⁵, svi kristalični silikati, osim ortosilikata, pokazuju Ramanove vrpce najvišeg intenziteta u području spektra centriranog oko 500 cm^{-1} pomaknute prema nižim ili višim valnim brojevima (400 cm^{-1} do 600 cm^{-1}). Vibracijske vrpce u ovom području Ramanovog spektra mogu se pripisati unutarnjim tetraedarskim kutnim vibracijama savijanja Si–O–Si grupa, odnosno povezati s prisutnošću mosnih kisikovih atoma te predstavljaju mjeru polimerizacije tetraedara.^{36,38}

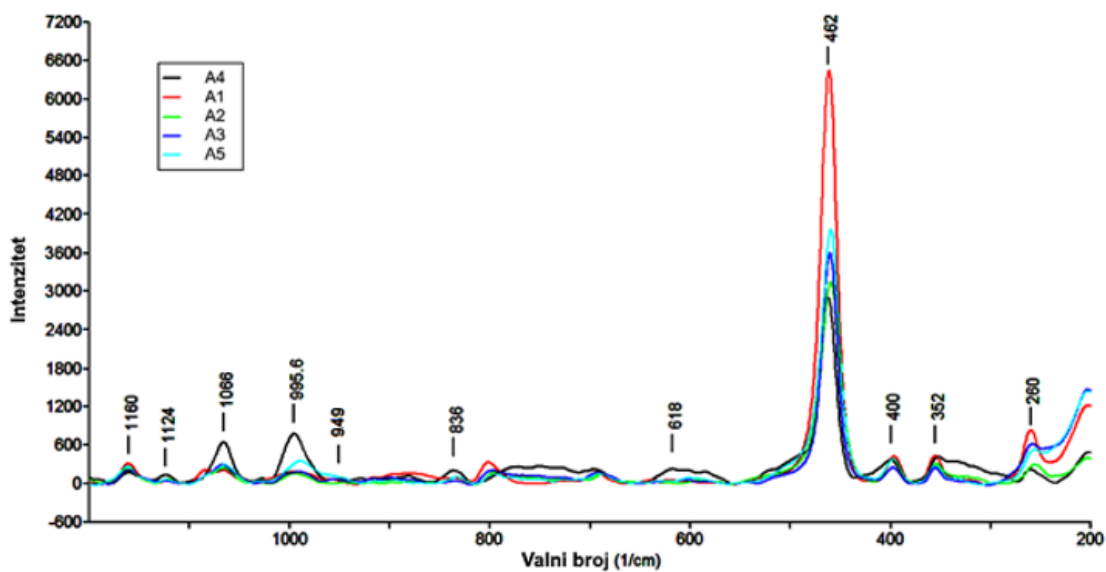
Kako su vrpce prisutne u području spektra s visokim valnim brojevima mjera depolimerizacije SiO_4 tetraedara (odnosno odgovaraju vibracijama SiO_4 tetraedara s jednim ili više ne-mosnih kisikovih atoma), tako visoko polimerizirana stakla pokazuju vrpce visokog intenziteta u dijelu spektra s niskim valnim brojevima dok u dijelu spektra s visokim valnim brojevima pokazuju male „kvrge“.⁸ Slične vibracijske vrpce vidljive su i kod ispitivanih uzoraka geopolimera, posebice kod uzoraka serije A (slika 35.). Navedeno upućuje da su uzorci geopolimera serije A visokopolimerizirani, tj. prevladava Q_4 tip polimerizacije SiO_4 tetraedara, što ukazuje tektosilikatnu strukturu uzoraka serije A.

Vibracijske vrpce Ramanovog spektra silikatnih stakala su dobro poznate i istražene^{36,38,85} pa se mogu upotrijebiti za razumijevanje strukture pucolanskih i geopolimernih materijala. Zasnvano na ovoj činjenici, u tablici 7. su navedene karakteristične vibracijske vrpce ispitivanih uzoraka geopolimera serije A i B koje odgovaraju karakterističnim vibracijama savijanja i rastezanja T–O–T grupe (gdje je T = Si ili Al) u silikatnim staklenim materijalima.^{36,38,85}

Tablica 7. Karakteristične vibracijske vrpce ispitivanih uzoraka geopolimera koje odgovaraju karakterističnim vibracijama savijanja i rastezanja T-O-T grupe u silikatnim staklenim materijalima

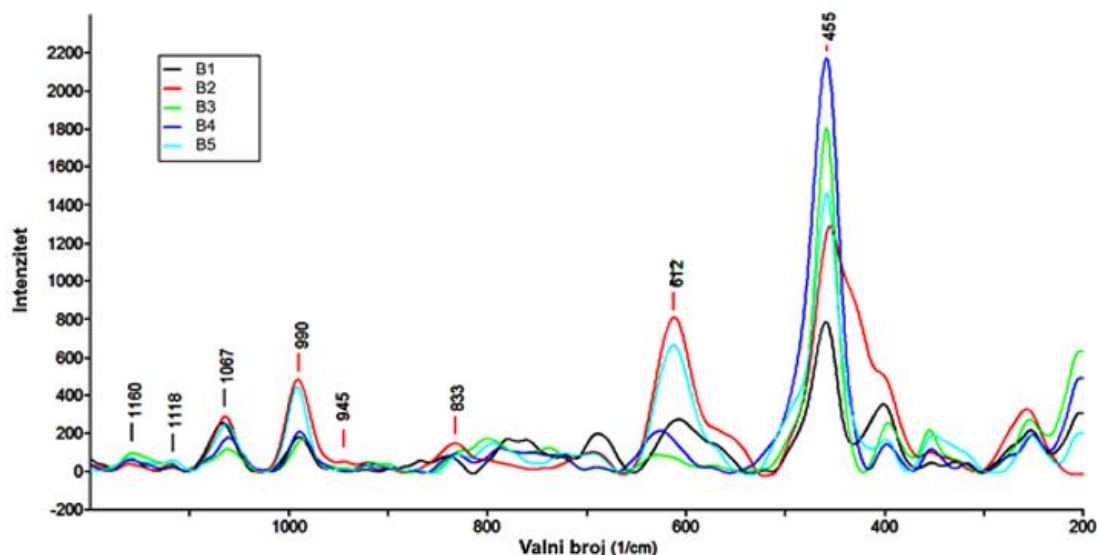
Uzorak	Glavna vrpca (T-O-T savijanja)	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
A1	461	835	959	995	1067	1161
A2	461	835	945	995	1066	1162
A3	460	835	956	990	1066	1161
A4	463	836	949	996	1067	1160
A5	458	833	959	989	1065	1161
B1	458	840	945	990	1066	1162
B2	455	833	943	991	1065	1163
B3	459	828	945	987	1063	1158
B4	459	833	945	990	1061	1160
B5	458	829	-	992	1063	1162

Ramanov spektar uzoraka A1 do A5 je prikazan na slici 35.



Slika 35. Ramanov spektar uzoraka A1 do A5

Ramanov spektar uzoraka B1 do B5 je prikazan na slici 36.



Slika 36. Ramanov spektar uzoraka B1 do B5

Promjene u spektru u području niskih valnih brojeva (od 200 cm^{-1} do 600 cm^{-1}) koje se pojavljuju nakon promjene udjela aktivacijske otopine u odnosu na suhu tvar uzorka, uključuju širenje glavne vrpce centrirane blizu 455 cm^{-1} i jačanje vrpce centrirane oko 600 cm^{-1} .

Ove široke vrpce dominiraju u području niskih valnih brojeva spektra uzoraka B1 i B2. Intenzitet široke vrpce centrirane na 430 cm^{-1} na spektru uzorka B2 je blizu intenziteta glavne vrpce centrirane blizu 460 cm^{-1} , što ukazuje na postojanje depolimeriziranih silikatnih tetraedara unutar strukture ispitivanih geopolimernih materijala.

Kako je navedeno, u dijelu spektra niskih valnih brojeva (od 200 cm^{-1} do 600 cm^{-1}) opaža se vrpca visokog intenziteta centrirana blizu 460 cm^{-1} karakteristična za kvarc i njemu slične materijale.^{85,88,89} Važno je uočiti da su široke vrpce opažene na spektrima uzoraka serije B centrirane blizu 600 cm^{-1} „povezane“ s vrpčama centriranim 990 i 1067 cm^{-1} , odnosno relativni intenzitet vrpce centrirane na 990 cm^{-1} i 1067 cm^{-1} raste s porastom intenziteta vrpce centrirane blizu 600 cm^{-1} . Nadalje, široka vrpca centrirana oko 600 cm^{-1} nalazi se na poziciji karakterističnoj za metasilikate ($> 600\text{ cm}^{-1}$) odnosno disilikate ($< 600\text{ cm}^{-1}$).^{85,90-93} Ova pojava upućuje na prisutnost Q_2 i Q_3 tipova polimeriziranih SiO_4 tetraedara unutar strukture sintetiziranih uzoraka, a pomak vrpce prema višim ili nižim valnim brojevima ukazuje na veću zastupljenost Q_2 odnosno Q_3 tipa polimeriziranih tetraedara unutar strukture geopolimera, o čemu će biti više riječi u daljnjem tekstu.

Budući je relativni intenzitet vrpce centrirane blizu 600 cm^{-1} kod većine uzoraka serije B veći od onoga kod spektra uzorka serije A, bilo bi razumno pretpostaviti da se ove vrpce

odnose na sekundarni, djelomično depolimerizirani produkt geopolimerizacije koji je u uzorcima serije B relativno više zastupljen u odnosu na glavni potpuno polimerizirani produkt u usporedbi sa uzorcima serije A. Navedeno upućuje da svi polazni sastojci nisu u potpunosti uključeni u istu reakciju geopolimerizacije koja daje istovjetno strukturno uređenje produkata, nego je dio uključen u neku vrstu sporedne reakcije čiji su produkti strukturno drugačije uređeni. Također, proširenje vrpce centrirane blizu 460 cm^{-1} i njezin pomak prema malo višim i nižim frekvencijama spektra može ukazivati na stvaranje različito strukturiranog materijala, čije je nastajanje povezano s različitim molarnim odnosima sastojaka uključenih u njegovu strukturu, kao što je slučaj sa zeolitnim materijalima.^{85,88,89}

Intenzitet vrpce centrirane blizu 600 cm^{-1} kod uzoraka gdje je aktivacijska otopina dodana u manjku (B1 i B2) ili u višku (B5) je visok, dok je kod uzoraka s optimalnijim omjerom aktivacijske otopine u odnosu na suhi polazni materijal (B3 i B4) intenzitet ove vrpce mnogo niži.

Široka vrpca centrirana blizu 402 cm^{-1} , vidljiva na spektrima uzoraka B1 i B2, na spektru uzorka B2 ima izgled „ramena“ na glavnoj vrpce centriranoj na 455 cm^{-1} što je karakterističan izgled tog dijela spektra kod nekih pustinskih stakala (amorfni spojevi silicija nastali udarom munje u pustinski pijesak)⁹⁴, što ukazuje na nižu uređenost strukture uzoraka sintetiziranih s nedovoljnom količinom aktivacijske otopine. Ova pojava ukazuje na to da bi trebao postojati optimalan omjer polaznih sastojaka koji bi omogućio nastajanje ciljanih produkata reakcije geopolimerizacije, što ne znači nužno da bi manje uređeni produkti geopolimerizacije bili manje poželjni.

Kako je već navedeno, analiza uzoraka Ramanovom spektroskopijom pokazuje da ispitivani geopolimeri imaju spektre koji su usporedivi sa spektrima silikata, posebice silikatnih stakala. Kako je poznato, stvaranje silikatnog stakla provodi se kontroliranom modifikacijom trodimenzionalne Si–O mreže zamjenom kovalentno vezanih atoma Si^{4+} s nekovalentno vezanim atomima pri čemu se smanjuje broj Si–O mostova i povezanost mreže.³⁸

Budući da alkalna aktivacija uključuje otapanje alumosilikata iz polaznog materijala, odnosno letećeg pepela te, u slučaju korištenja natrijevog silikata kao aktivacijske otopine, njihovo uvođenje u otopinu stakla, reakcije slične onima kod stvaranja silikatnog stakla odvijaju se i unutar ovakvog geopolimerizacijskog sustava.

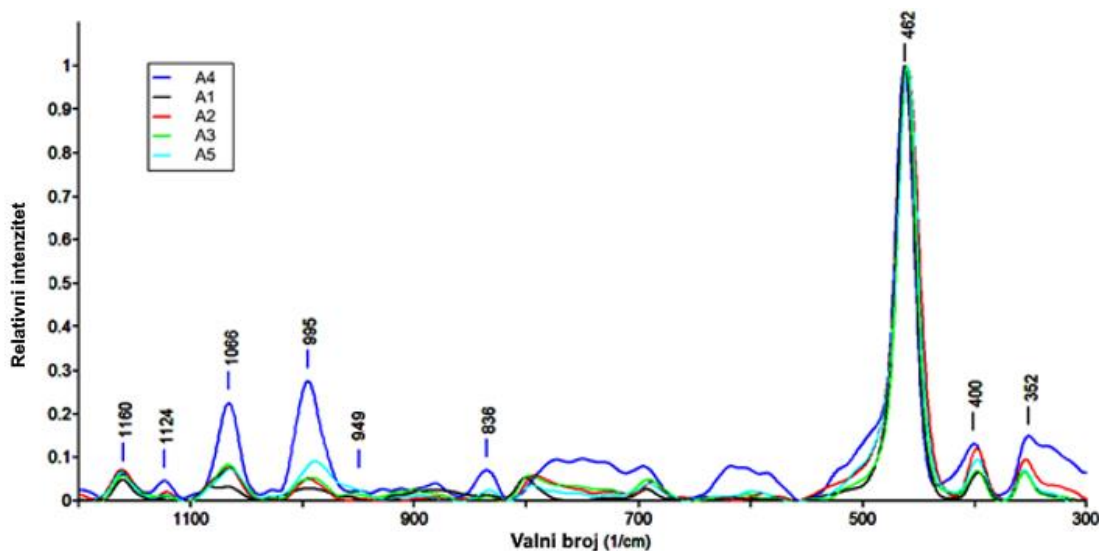
Karakteristične gradbene jedinica silikata kao što su izolirani SiO_4 tetraedar (koji se označava s Q_0) i tetraedri međusobno povezani preko jednoga do četiri zajednička atoma kisika (koji se označavaju redom s Q_1 – Q_4), imaju različite karakteristične Ramanove „otiske“

u području spektra visokih valnih brojeva. Široka vrpca u području visokih valnih brojeva spektra silikata, posebno prisutna kod silikatnih stakala, centrirana na 1000 cm^{-1} , može se rastaviti u zbroj pet vrpca, od kojih svaka pripada jednoj od Q_n komponenti.³⁸

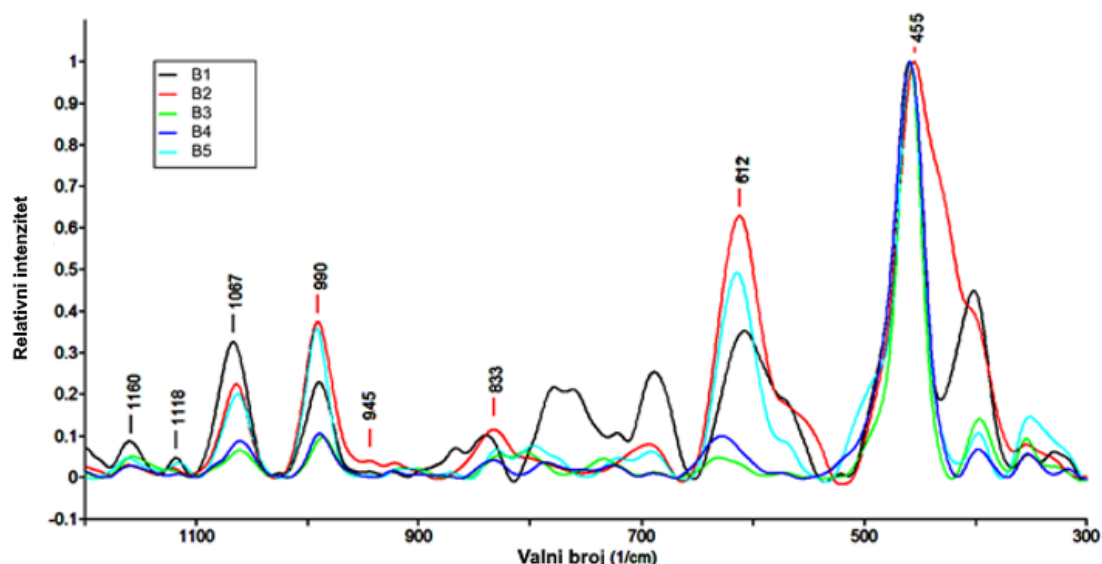
Objekti serije uzoraka (serija A i B) pokazuju karakteristične vrpce u području spektra visokih valnih brojeva pri oko 835 cm^{-1} , 945 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 1067 cm^{-1} i 1160 cm^{-1} , s najintenzivnijim vrpca na 990 cm^{-1} i 1065 cm^{-1} . Vrpce slabog intenziteta u području visokih valnih brojeva spektra silikatnih materijala su pripisane asimetričnom rastezanju unutar potpuno polimerizirane mreže tetraedara, dok su jake polarizirane vrpce pripisane simetričnim vibracijama rastezanja silikatnih tetraedara s jednim do četiri ne-mosna atoma kisika.³⁸

Zasnovano na navedenoj pretpostavci da su neki od gradbenih SiO_4 tetraedara depolimerizirani ulaskom depolimerizacijskih kationa u reakcijski sustav geopolimerizacije, neke od karakterističnih Ramanovih vrpca u području spektra visokih valnih brojeva se mogu pripisati navedenim vibracijama povezanim s različitim tipovima Q_n polimerizacije SiO_4 tetraedara prisutnih u uzorcima.

Slike 37. i 38. prikazuju normalizirane Ramanove spektre uzoraka geopolimera serija A i B. Spektri su normalizirani radi lakše usporedbe relativnih odnosa vrpca od interesa (uklonjen je dio spektra od 200 do 300 nm koji nije od interesa za ovo ispitivanje).



Slika 37. Normalizirani Ramanovi spektri uzoraka A1 do A5



Slika 38. Normalizirani Ramanovi spektri uzoraka B1 do B5

Iz dobivenih rezultata, logično je pretpostaviti da su vrpce u području visokih valnih brojeva Ramanovog spektra ispitivanih uzoraka mješavina vibracija savijanja Q_0 , Q_1 , Q_2 , Q_3 i Q_4 tipova polimeriziranih tetraedara.

Dobiveni Ramanovi spektri uzoraka A i B serije jasno ukazuju promjene u intenzitetima vrpce blizu 990 cm^{-1} i 1060 cm^{-1} (1067 cm^{-1}) koje se mogu pripisati Q_2 i Q_3 tipu polimerizacije SiO_4 tetraedara^{36,38,85,88,89,95-98} dok vrpce blizu 945 cm^{-1} i 1160 cm^{-1} koje se mogu pripisati Q_1 i Q_4 tipovima polimerizacije imaju relativno konstantu vrijednost.

Vrpca blizu 945 cm^{-1} ima vrlo nizak intenzitet u svim ispitivanim uzorcima što ukazuje na malu količinu prisutnih Q_1 veza ili na mali udio modificirajućih iona teških metala koji daju spektre na sličnim valnim brojevima.

Vezano za ova opažanja, razumno je pretpostaviti da ne-mosni ili depolimerizirani kisikovi atomi, koji su nosioci negativnog naboja, imaju veliki utjecaj na stvaranje i posljedično tomu na strukturu geopolimernih materijala. Ako je ova pretpostavka točna, Na^+ i Ca^{2+} , te drugi kationi prisutni tijekom reakcije geopolimerizacije nisu iskorišteni samo za uravnoteženje negativnog naboja 4-koordiniranih Al atoma, nego također i za uravnoteženje negativnog naboja do različitog stupnja depolimeriziranih SiO_4 tetraedara stvaranjem veza sa slobodnim kisikom.

Dobiveni rezultati upućuju da intenzitet tipa polimerizacije prisutne u sintetiziranom materijalu jako ovisi o polaznom omjeru reaktivnih oksida. Budući da su promjene u relativnim intenzitetima vrpce mnogo jače izražene kod uzoraka serije B serije, logično je pretpostaviti da uravnoteženost naboja polaznih oksida ima veliki utjecaj na tip i raspodjelu

prisutnih tipova polimerizacije SiO_4 tetraedara. Ako je ova pretpostavka točna, tada primjerice vrpca na 990 cm^{-1} locirana u području spektra tipičnom za metasilikate upućuje Q_2 tip SiO_4 polimerizacije s prisutnim M-O-Si vezama^{38,98,99}, gdje M označava metal (najvjerojatnije Na), što dodatno ukazuje povezanost intenziteta ove vrpce s vrpcom centriranom na oko 600 cm^{-1} .

Dakle, Ramanovi spektri uzoraka serije A (slike 35. i 37.) i uzoraka serije B (slike 36. i 38.) u području niskih valnih brojeva pokazuju vrpce visokog intenziteta locirane blizu 460 cm^{-1} slično kristalnim aluminosilikatima.^{84,88,89} Kako je već primijećeno, pozicija vrha vrpce, te pozicije ostalih vrpca u niskofrekventnom (blizu 260 cm^{-1} , 355 cm^{-1} i 400 cm^{-1}) i visokofrekventnom području (blizu 1165 cm^{-1}) odgovaraju pozicijama vrpca u Ramanovom spektru α -kvarca.^{40,42,84,85} Dodatak aluminosilikata ne dovodi do uočljivih razlika u intenzitetima spektara pripisanih vibracijama rastezanja depolimeriziranih SiO_4 tetraedara. To je u suglasnosti s rezultatima istraživanja¹⁰⁰ koji ukazuju da i kod stakala s visokim sadržajem alkalija i/ili aluminija prisutni Al^{3+} ima veći afinitet za ugradnju umjesto Si^{4+} kod Q_4 tipa polimerizacije u odnosu na druge tipove polimerizacije. Ovaj fenomen upućuje na to da su za vrpce na visokim valnim brojevima, koje se mogu pripisati vibracijama rastezanja, uglavnom odgovorni SiO_4 tetraedri, a ne i AlO_4 tetraedri.

Glavna vrpca blizu 460 cm^{-1} te uske vrpce blizu 260 cm^{-1} , 355 cm^{-1} i 400 cm^{-1} , vidljive na svim spektrima uzoraka serija A i B, mogu se pripisati različitim unutarnjim tetraedarskim vibracijama SiO_4 i/ili AlO_4 tetraedara.^{40,42,85}

Pomak vršne vrijednosti glavne vrpce od 455 cm^{-1} do 462 cm^{-1} koji je vidljiv kod uzoraka, može se objasniti promjenom udjela Al atoma unutar gradbenih tetraedara materijala uzoraka slično fenomenu koji se događa kod promjene sadržaja Al atoma i kod zeolitnih materijala i kod stakala.^{88,100} Spektar uzoraka serije A je sličniji onima kristalnih silikata nego onima amorfni silikata i aluminosilikatnih materijala. Kako se može vidjeti na slikama 35. i 36. intenzitet glavnih vrpca opada kod uzoraka A1 do A4 te ponovno raste kod uzorka A5. Slično tome, intenzitet glavne vrpce raste kod uzoraka B1 do B4 te opada kod uzorka B5.

Ramanovi valni brojevi glavnih vrpca odgovaraju strukturama silikatnih materijala sa šest povezanih SiO_4 prstenova, što upućuje da vrpce smještene blizu 460 cm^{-1} ukazuju na prisutnost kvarca unutar ispitivanih uzoraka. Istraživanjima⁹⁵ je uočeno da je položaj vrpca visokog intenziteta, na spektrima dobivenim Ramanovom spektroskopijom, povezan s brojem tetraedara koji čine prsten unutar strukture tektosilikata.

Primjerice, strukture s četiri SiO_4 tetraedra u prstenu kao što su koezit - kristalne modifikacije kvarca i feldšpati – složeni alkalijski i zemnoalkalijski alumosilikati imaju glavne vibracijske vrpce na Ramanovom spektru iznad 500 cm^{-1} , dok strukture sa šest SiO_4 tetraedara u prstenu, kao što su: koezit – kristalna modifikacija kvarca (stabilna pri visokim tlakovima) i feldšpati – složeni alkalijski i zemnoalkalijski alumosilikati, imaju glavne vrpce između 380 i 480 cm^{-1} .⁹⁵

Navedeno, naravno, može značiti da mogući visoki udio kvarca u ispitivanom uzorku može imati presudan utjecaj na intenzitet i oblik glavne vrpce. Budući da očekivani geopolimerni materijal također ima tektosilikatnu strukturu, očekivana glavna vrpca takvog materijala bi bila na valnim brojevima bliskim kvarcu. Iz navedenog razloga razlikovati je li glavna vrpca pripada isključivo kvarcu ili produktima geopolimerizacije je vrlo teško. Najveća je vjerojatnost da je glavna vrpca zbroj signala kristalnog kvarca i dobivenog geopolimernog materijala.

Dakle, vidljive razlike u visokofrekventnom dijelu spektra uzrokovane dodatkom aluminosilikata odnose se na pomak valnog broja glavne vrpce radi promjene Si/Al omjera^{88,89}, dok razlike koje se odnose na promjene u udjelu aktivacijske otopine u slučaju uzoraka serije B uključuju proširenje glavne vrpce centrirane blizu 460 cm^{-1} i nastajanje nove široke vrpce centrirane blizu 600 cm^{-1} . Kako je već navedeno, usporedbom s rezultatima ispitivanja staklenih materijala porijeklo široke vrpce centrirane blizu 600 cm^{-1} može se povezati s depolimeriziranim Si–O–Si vezama odnosno vibracijama asimetričnog savijanja Q_2 i Q_3 tipa depolimeriziranih SiO_4 tetraedara, odnosno (Na)–O–Si–O–(Na) vezama (za razliku od (T)–O–Si–O–(T) veza kod glavne vrpce).^{40,101}

Značajna karakteristika depolimeriziranih stakala je „veza“ između intenziteta i položaja vrpce centriranih oko 600 cm^{-1} i onih centriranih oko 1000 cm^{-1} . Kod Q_2 tipa polimerizacije vrpca centrirana oko 600 cm^{-1} ima pomak prema većim valnim brojevima, dok vrpca koja pripada vibraciji savijanja Q_3 polimeriziranih SiO_4 tetraedara ima pomak prema nižim valnim brojevima. Intenzitet ovih vrpce je povezan s intenzitetom vrpce koje odgovaraju vibracijama rastezanja Q_2 i Q_3 tetraedara. Navedeno ukazuje na prisutnost Q_3 i u većoj mjeri Q_2 tipa depolimeriziranih SiO_4 tetraedara u ispitivanim uzorcima. Također, porast ovih vrpce prati i nastajanje vrpce centrirane oko 400 cm^{-1} , što uzrokuje širenje glavne vrpce silikatnih materijala, kako je vidljivo i kod ispitivanih uzoraka.

Gledajući iz perspektive reakcije geopolimerizacije i uzimajući u obzir rezultate dobivene i rendgenskom difrakcijom i Ramanovom spektroskopskom analizom razumno je pretpostaviti da se vrpca centrirana blizu 600 cm^{-1} može pripisati depolimeriziranim

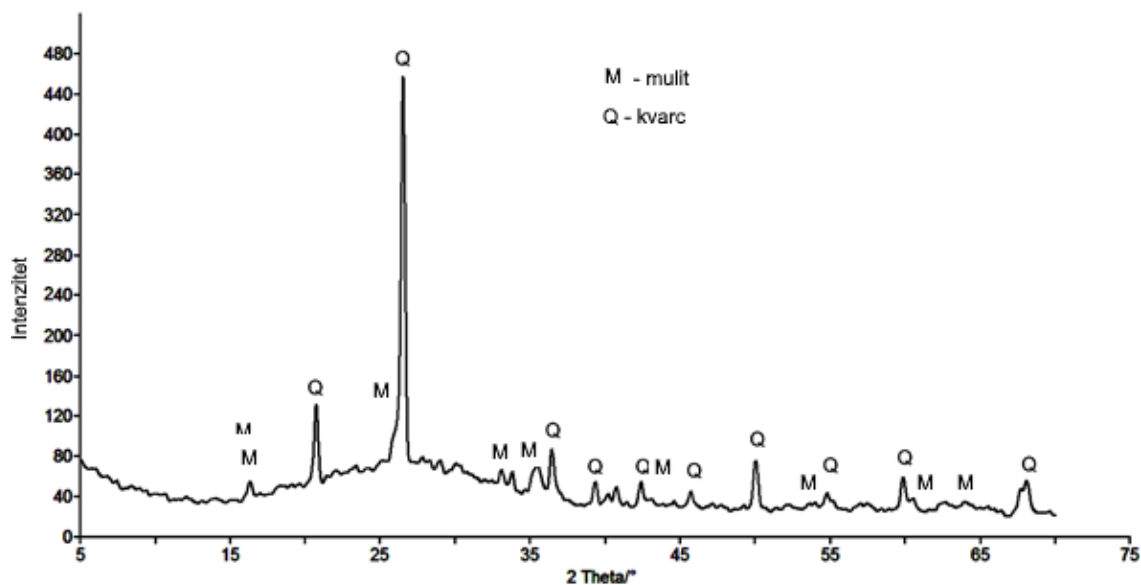
polaznim sastojcima, koje imaju podrijetlo ili u letećem pepelu ili u aktivacijskoj otopini, a koje nisu potpuno uključene u osnovnu reakciju geopolimerizacije, kako je već ranije navedeno, nego u sporednu reakciju koja za produkte ima niže uređene strukture unutar geopolimernog materijala. Budući da je relativni intenzitet ova vrpce mnogo veći na spektrima uzoraka serije B, odnosno kod uzoraka kod kojih je aktivacijska otopina dodana u manjku (B1 i B2) ili u višku (B5), dok uzorci s uravnoteženim omjerom aktivacijske otopine i suhog materijala (uzorci serije A osim uzorka A4, te uzorci B3 i B4) pokazuju manji relativni intenzitet ove vrpce, logično je pretpostaviti da količina dodane aktivacijske otopine i njezin sastav imaju ključan utjecaj na stvaranje ove vrpce. Stoga, intenzitet ove vrpce, odnosno njezina pojava može potencijalno biti iskorištena kao pokazatelj neoptimalnog odnosa reaktivnih oksida u polaznim komponentama korištenim u sintezi uzorka.

Vrpce u području Ramanovog spektra srednjih vrijednosti valnih brojeva na 700 cm^{-1} i 800 cm^{-1} odgovaraju onima vidljivima na spektrima kvarca i nekima od njegovih polimornih modifikacija⁸⁹. Široka vrpca centrirana blizu 750 cm^{-1} može se pripisati vibracijama kisika u odnosu na Si–O–Si ravninu^{85,95,97,98}

Rezultati ukazuju na depolimerizaciju TO_4 tetraedara tijekom reakcije geopolimerizacije preko mehanizma koji uključuje utjecaj depolimerizacijskog metalnog kationa prisutnog u aktivacijskoj otopini pri visokom pH (> 12), na način sličan depolimerizaciji silikatnog stakla. Daljnji korak bi bila posljedična repolimerizacija SiO_4 tetraedara uključivanjem tekućih silikata prisutnih u aktivacijskoj otopini. Padajući intenzitet Q_0 , Q_1 , Q_2 , i Q_3 karakterističnih vrpce, u odnosu na intenzitet glavne vrpce, kod više uravnoteženih uzoraka po pitanju udjela aktivacijske otopine, ukazuje na isto. Ovo upućuje da se reakcije geopolimerizacije odvijaju bez prisustva aluminijske u polaznom materijalu, a što će biti obrađeno u posebnom poglavlju. Na slici 39. je prikazan rendgenski difraktogram uzorka A1, a na slici 40. su prikazani normalizirani Ramanovi spektri ispitivanih uzoraka geopolimera serije B (uzorci B1 do B5) i uzorka A1 uspoređeni s Ramanovim spektrom kvarca. Budući da najintenzivnija glavna vrpca na rendgenskim difraktogramima ispitivanih uzoraka pripada kvarcu (slika 39.), a na Ramanovim spektrima uzoraka vrlo je blizu valnog broja glavne vrpce kristalnog kvarca, napravljena je usporedba spektara ispitivanih geopolimera sa spektrom kvarca (slika 40.).

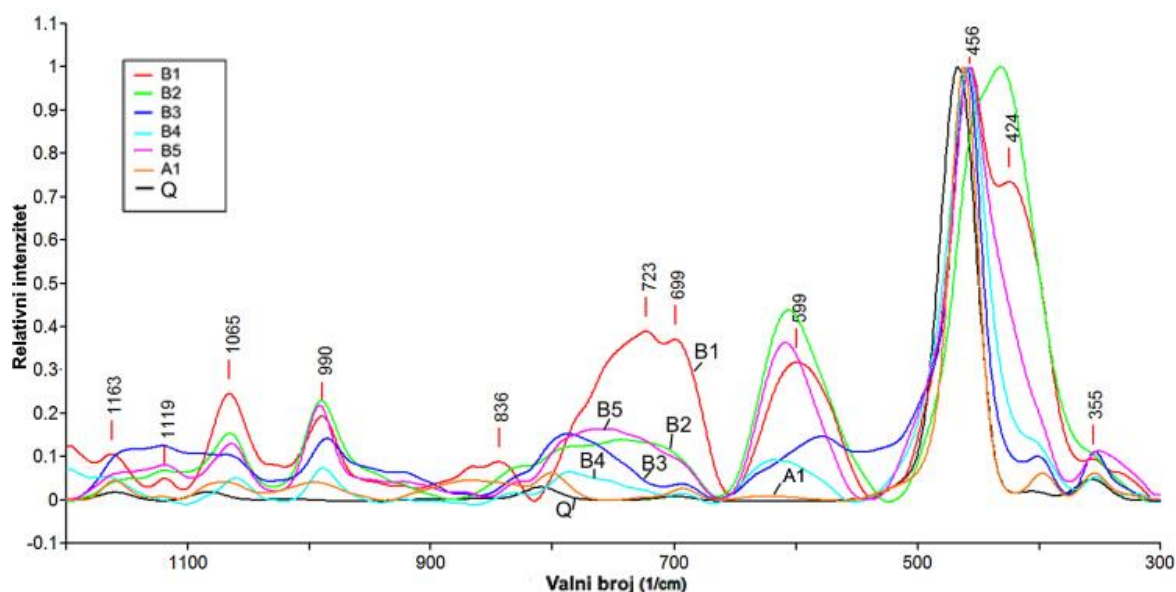
Glavne vrpce svih uzoraka na Ramanovim spektrima uzoraka na slici 40. nalaze se, kako je vidljivo, blizu glavne vrpce kvarca. Ovo ukazuje, kako je već navedeno, da je glavna struktura ovih geopolimernih materijala umrežena struktura s prstenovima od 6 povezanih

degeneriranih SiO_4 tetraedara, slična strukturi kvarca, odnosno upućuje na strukturu koju je predložio Davidovits¹ (slika 6.). Dakle, vrpce koje odstupaju od onih vidljivih na potpuno umreženim strukturama, (kao što je vrpca kvarca), upućuju na postojanje depolimeriziranih struktura. To znači da se omjer integrirane površine spektra kvarca i integriranih površina spektara ispitivanih uzoraka normaliziranih prema glavnoj vrpci kvarca može koristiti kao približna mjera polimeriziranosti sintetiziranih uzoraka.⁸⁴



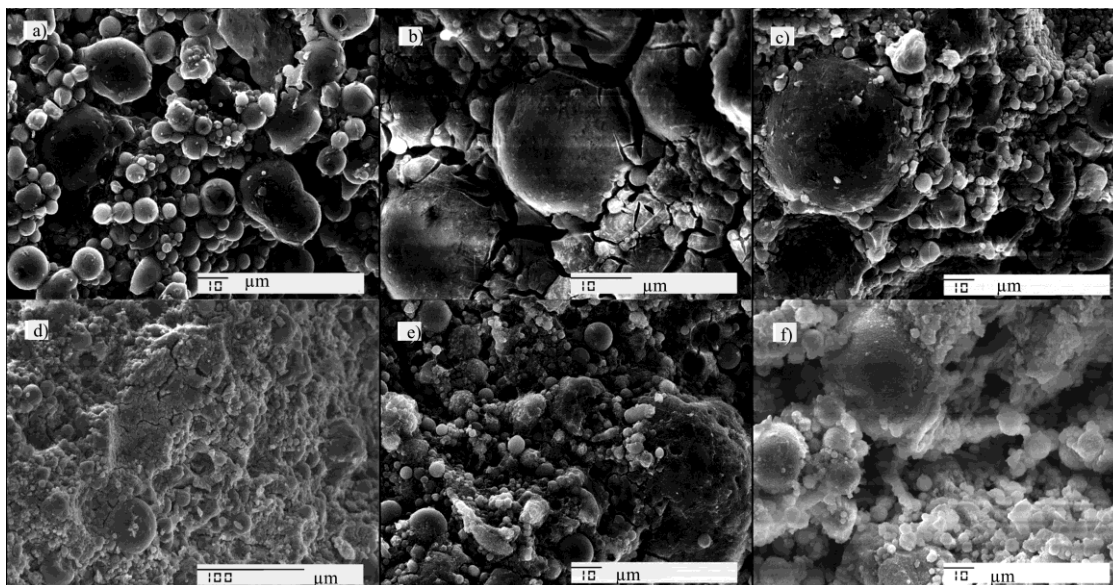
Slika 39. XRD difraktogram uzorka A1

Na slici 40. su prikazani normalizirani Ramanovi spektri ispitivanih uzoraka uspoređeni s Ramanovim spektrom kvarca.



Slika 40. Normalizirani Ramanovi spektri uzoraka B1 do B5 te A1 uspoređeni s Ramanovim spektrom kvarca

SEM analize uzoraka obje serije (A i B) geopolimera temeljenih na letećem pepelu pokazuju da su sferične čestice letećeg pepela prekrivene slojem geopolimernog veziva, ali veliki dio njih je još uvijek neizreagiran. Nastajanje sporednih produkata u uzorcima s manjkom ili viškom aktivacijske otopine je vidljivo kroz različite oblike i morfologiju čestica na SEM snimkama (slika 41.), što potvrđuje rezultate dobivene Ramanovom spektroskopijom. Na slici 41. a) je vidljiva samo djelomična povezanost sfera letećeg pepela koje se sve više „utapaju“ u geopolimernu matricu na slikama 41. b) i 41. c), dok se na slikama 41. e) i 41. f) vide nakupine bijelih čestica „sporednog produkta“ uzrokovanih viškom aktivacijske otopine.



Slika 41. SEM snimke;

a) uzorak B1, b) uzorak B2, c) uzorak B3, d) uzorak A1, e) uzorak B4, f) uzorak B5

Ovo ukazuje na to da bi određene vrpce na Ramanovom spektru mogle biti povezane s neizreagiranim česticama letećeg pepela. Difuzni maksimum (amorfni „halo“) i karakteristične vršne vrijednosti α -kvarca prisutne na difraktogramima ispitivanih uzoraka ukazuju na složenost i isprepletenost različitih faza prisutnih u ispitivanim geopolimerima.

Na temelju dobivenih rezultata Ramanove spektroskopije ispitivanih uzoraka geopolimera i uočene sličnosti i/ili razlike u pojavljivanju određenih vrpce na normaliziranim Ramanovim spektrima u području između 300 cm^{-1} i 1200 cm^{-1} uvedeni su novi koncepti *indeksa geopolimerizacije*, (približna) mjera stupnja geopolimerizacije polaznog materijala⁸⁴ i *indeksa depolimerizacije geopolimera*, (približna) mjera sadržaja depolimeriziranih SiO_4 tetraedara u geopolimerima na bazi letećeg pepela¹⁰² te su preložene nove metode za izračunavanja oba *indeksa*.

4.2.1.1. Indeks depolimerizacije geopolimera

Kako se vibracijske vrpce u području niskih valnih brojeva Ramanovog spektra uzoraka, centrirane između 300 i 500 cm^{-1} , mogu pripisati vibracijama savijanja potpuno polimeriziranog SiO_4 tetraedra, a vrpce centrirane u području visokih valnih brojeva između 800 i 1200 cm^{-1} vibracijama rastezanja različitih tipova depolimeriziranih SiO_4 tetraedara, omjer površina ispod ovih vrpce može služiti kao indikacija udjela depolimeriziranih SiO_4 tetraedara unutar ispitivanog uzorka.¹⁰² Indeks depolimerizacije geopolimera jednak je

omjeru integrala normaliziranog Ramanovog spektra uzorka u područjima između 800 i 1200 cm^{-1} i 300 i 500 cm^{-1} .¹⁰²

$$\text{GDI} = \frac{A_{(800-1200)}}{A_{(300-500)}} \quad (46)$$

gdje je :

GDI - indeks depolimerizacije geopolimera

$A_{(800-1200)}$ - integral Ramanovog spektra uzorka u području od 800 do 1200 cm^{-1}

$A_{(300-500)}$ - integral Ramanovog spektra uzorka u području od 300 do 500 cm^{-1} .

Indeks upućuje na depolimerizaciju TiO_4 tetraedara (gdje je T = Si ili Al) polaznog materijala (letećeg pepela) mehanizmom koji uključuje „napad“ oksida alkalijskog metala (engl. *fluxing agent*) prisutnog u aktivacijskoj otopini (Na_2SiO_3) u okolišu visokog pH, iza čega slijedi repolimerizacija SiO_4 tetraedara topljivog SiO_2 koji je također prisutan u aktivacijskoj otopini. To bi značilo da aluminij nije nužan sastojak polaznog materijala a amorfni silicijev dioksid, a ne nužno alumosilikati, bio bi jedini čvrsti materijal potreban za proizvodnju geopolimera, što se razlikuje od definicije geopolimera.¹⁰²

U tablici 8. prikazane su izračunate vrijednosti indeksa depolimerizacije geopolimera, prema jednadžbi (46), za uzorke serije B i uzorka A1 (pripravljen bez dodatka mulita).

Tablica 8. Vrijednosti indeksa depolimerizacije geopolimera uzoraka serije B i uzorka A1, prema jednadžbi (46)¹⁰²

Uzorak	B1	B2	B3	B4	B5	A1
GDI	0,49	0,39	0,31	0,21	0,42	0,24

4.2.1.2. Indeks geopolimerizacije

Indeks geopolimerizacije, GI, kao približna mjera stupnja geopolimerizacije, jednak je omjeru između integrala normaliziranog Ramanovog spektra α -kvarca i integral normaliziranih Ramanovih spektara ispitivanih uzoraka geopolimera u području između 300 cm^{-1} i 1200 cm^{-1} (slika 40.). Svi spektri su normalizirani na intenzitet glavne vrpce blizu 460 cm^{-1} . Radi minimizacije utjecaja vrpce prisutnih molekula koje ne sudjeluju u glavnoj reakciji, promatrano je područje između 300 cm^{-1} i 1200 cm^{-1} .

Indeks geopolimerizacije se može izraziti relacijom:⁸⁴

$$GI = \frac{A_{Q(300-1200)}}{A_{S(300-1200)}} \quad (47)$$

gdje je:

GI - indeks geopolimerizacije

A - površina ispod normaliziranog Ramanovog spektra u području između 300 i 1200 cm⁻¹

Q - α-kvarc

S - ispitivani uzorci geopolimera.

Indeks geopolimerizacije može imati vrijednosti između 0 i 1, gdje vrijednost 1 ukazuje na potpunu polimerizaciju strukture sličnu tektosilikatima.

U tablici 9. prikazane su izračunate vrijednosti indeksa geopolimerizacije, prema jednadžbi (47), za uzorke serije B, pripremljene uz dodatak 5, 10, 20, 30 i 40 % aktivacijske otopine (Na₂SiO₃) u odnosu na masu suhog veziva (leteći pepeo), oznaka uzoraka redom B1, B2, B3, B4 i B5 te za uzorak A1 (pripravljen bez dodatka mulita).

Tablica 9. Vrijednosti indeksa geopolimerizacije uzoraka serije B i uzorka A1, prema jednadžbi (47)⁸⁴

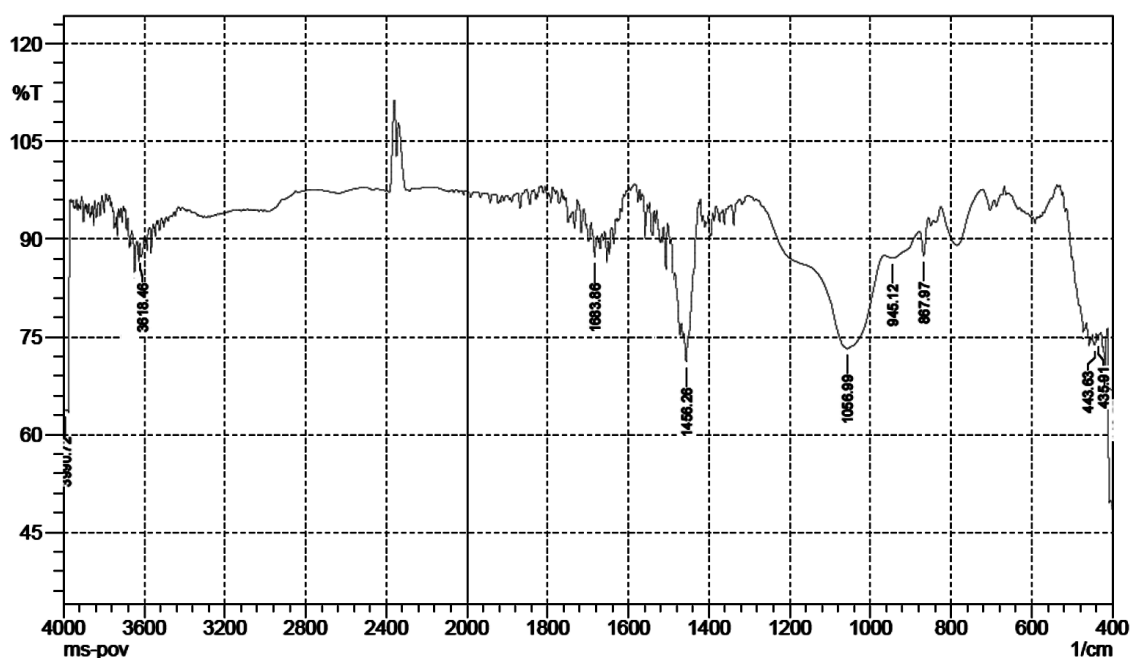
Uzorak	B1	B2	B3	B4	B5	A1
GI	0,25	0,29	0,42	0,61	0,34	0,89

Sažeto, analize obje serije sintetiziranih uzoraka geopolimera (serije A i B) Ramanovom spektroskopijom ukazuju na relativno visoki udio različitih tipova depolimeriziranih SiO₄ tetraedara unutar strukture ispitivanih geopolimera, što potvrđuju vrpce u području visokog valnog broja na Ramanovim spektrima. Rezultati također ukazuju na staklu slično ponašanje sintetiziranih geopolimera i otvaraju novu perspektivu u istraživanjima mehanizma geopolimerizacije. Dobiveni rezultati upućuju na mogućnost reakcije geopolimerizacije i bez prisustva aluminija.

4.2.2. Alkalijama aktivirani amorfni SiO₂-microsilica

Da bi se istražila mogućnost polimerizacije čvrstih uzoraka silikata bez prisutnosti aluminija, odnosno utjecaj lokalnog manjka aluminija u polimernoj pasti, napravljen je dodatni uzorak u kojem je aktivacijskom otopinom natrijevog silikata aktivirana čista „microsilica“ (amorfni SiO₂). Na slici 42. je prikazan FTIR spektar aktivirane mikrosilike.

FTIR spektar aktivirane „microsilice“, uz vrpce na karakterističnim valnim brojevima za Si–O–Si vibracije na 1057 cm⁻¹ i 443 cm⁻¹, pokazuje i vibracije karakteristične za karbonatnu grupu na 1456 cm⁻¹ i 868 cm⁻¹. Ova pojava može se pripisati eflorescenciji koja potječe od viška Na⁺ iona, koji nakon sinteze u obliku NaOH napuštaju uzorak te na površini reagiraju s CO₂ iz zraka tvoreći NaCO₃.^{86,100} Za potvrdu mogućeg nastanka lako topivog Na₂CO₃, sintetizirani uzorak je ispran vodom i ponovno snimljen FTIR spektar prikazan na slici 43.

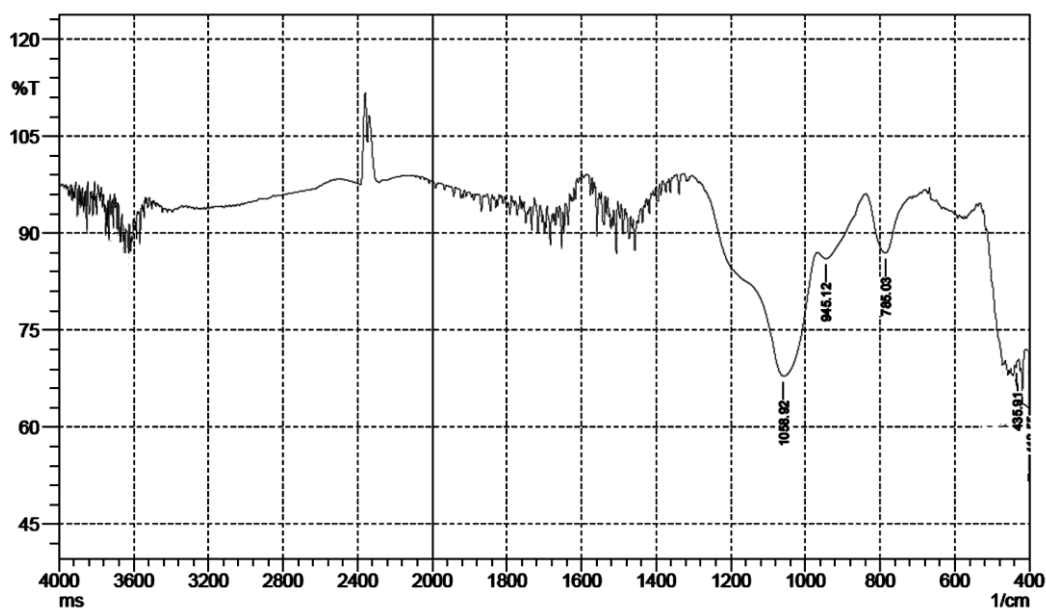


Slika 42. FTIR spektar aktivirane mikrosilike

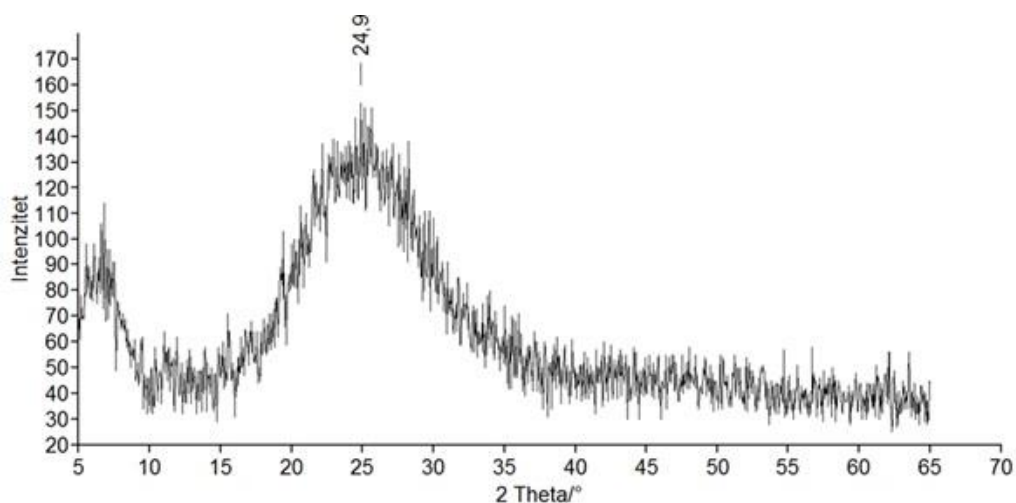
Kako je vidljivo sa slike 42., vrpce centrirane na 1456 cm⁻¹ i 868 cm⁻¹ nestaju sa spektra vodom ispranog uzorka što nedvojbeno potvrđuje da im je izvor u nastalom Na₂CO₃ odnosno eflorescenciji sintetiziranog uzorka. Ova pojava ukazuje nastanak viška Na⁺ iona nakon sinteze uzorka koji potom napuštaju materijal. Navedeno upućuje da nakon sinteze geopolimernog materijala od prekursora, bilo da je riječ o aluminosilikatima ili silikatima,

dio Na^+ iona služi za kompenzaciju naboja četverokoordiniranog Al, dio se veže na depolimerizirane ne-mosne atome kisika, a višak Na^+ iona napušta materijal te stvara eflorescenciju odnosno nakupine topljivog natrijevog karbonata na površini uzorka.

Rendgenski difraktogram ispranog uzorka (slika 44.) aktivirane microsilice pokazuje amorfni „halo“ s vršnom vrijednošću 2θ oko 25° sličan onom kod silika gela što, ukazuje na visokoumreženu strukturu ovog materijala. Važno je zapaziti da ovako sintetizirani materijal jako povećava volumen prilikom sinteze na temperaturama višim od sobne.



Slika 43. FTIR spektar isprane aktivirane microsilice

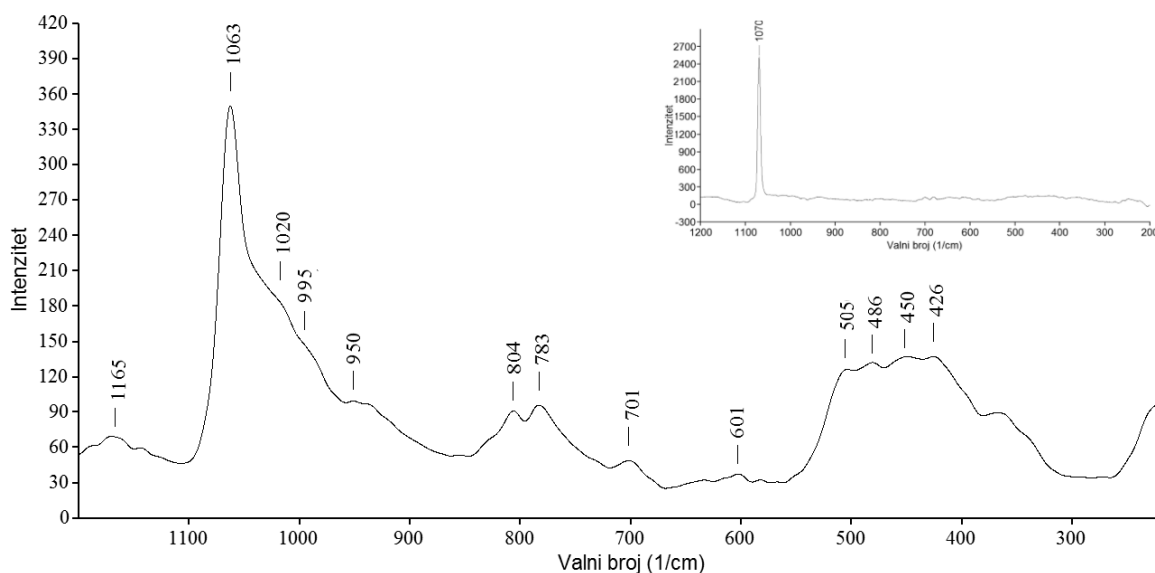


Slika 44. Rendgenski difraktogram aktivirane microsilice

Ramanov spektar aktivirane mikrosilike (slika 45.) pokazuje veći stupanj depolimeriziranosti nego je slučaj kod aktiviranog letećeg pepela odnosno spektar više podsjeća na spektre stakla.^{36,38}

Široka vrpca na nižim valnim brojevima (426 cm^{-1} i 450 cm^{-1}) ukazuju na postojanje deformiranih tetraedarskih SiO_4 struktura Q_4 tipa kao i kod ispitivanih geopolimera, dok vrpce na 486 cm^{-1} i 505 cm^{-1} potencijalno ukazuju na različite brojeve tetraedara koji formiraju prstenove unutar strukture materijala.⁸⁵

Široka vrpca između 850 cm^{-1} i 1100 cm^{-1} s vrhom na 1063 cm^{-1} ukazuje na visoki stupanj depolimeriziranosti materijala kako je već spomenuto. Vrpca jakog intenziteta na 1070 cm^{-1} (slika 45. umetak) na Ramanovom spektru površine geopolimera, analogno FTIR spektrima, ukazuje na višak Na^+ iona, tj. na prisutnost eflorescencije odnosno karbonizaciju NaOH u Na_2CO_3 .



Slika 45. Ramanov spektar aktivirane mikrosilike i Ramanov spektar eflorescencije na površini aktivirane mikrosilike (manja slika)

Navedene analize aktivirane mikrosilike, kao i porozan izgled sintetiziranog materijala, ukazuju na mogućnost nastanka spojeva većeg volumena ukoliko bi amorfni silikati bili prisutni u slučaju nedostatka aluminija prilikom sinteze geopolimera, što bi dovelo do veće poroznosti, stvaranja mikropukotina i posljedično tome da niže tlačne čvrstoće uzoraka geopolimera (tlačna čvrstoća uzorka mikrosilike nije određivana jer je uzorak pucao pod prstima). Ovo ukazuje da je lokalni molarni omjer Si/Al u smjesi geopolimerne paste jako važan za krajnju tlačnu čvrstoću geopolimernog materijala.

4.3. TLAČNA ČVRSTOĆA I SORPCIJSKA SPOSOBNOST GEOPOLIMERA

4.3.1. Analiza uzoraka serije T1

U tablici 10. prikazani su rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće i uklanjanja bakra iz otopine provedenih na uzorcima serije T1. Tlačna čvrstoća uzoraka je određena korištenjem jednadžbe (32) dok je količina uklonjenog bakra određena korištenjem jednadžbe (33). Rezultati prikazani u tablici 10. izračunati su prema formulama (34) i (35). Prikazuju relativne tlačne čvrstoće uzoraka geopolimera (odnos tlačne čvrstoće ispitivanih uzoraka i tlačne čvrstoće uzorka bez dodataka – uzorak T1) i relativne količine bakra uklonjene iz otopine sorpcijom na uzorcima geopolimera (odnos količine bakra uklonjene iz otopine sorpcijom na ispitivanim uzorcima i količine bakra uklonjene iz otopine sorpcijom na uzorku geopolimera bez dodataka – uzorak T1.).

Korištenjem vrijednosti omjera S/N_{LB} , dobivenih prema jednadžbi (31), a prikazanih u tablici 10., izračunati su omjeri S/N_{FL} , prema jednadžbi (36) i to za tlačnu čvrstoću i za uklanjanje bakra.

Doprinos pojedinog kontroliranog parametra tlačnoj čvrstoći uzoraka prikazan je u tablici 11.

Raspodjela omjera S/N_{FL} , jednadžba (36), za tlačnu čvrstoću prikazana je na slici 46.

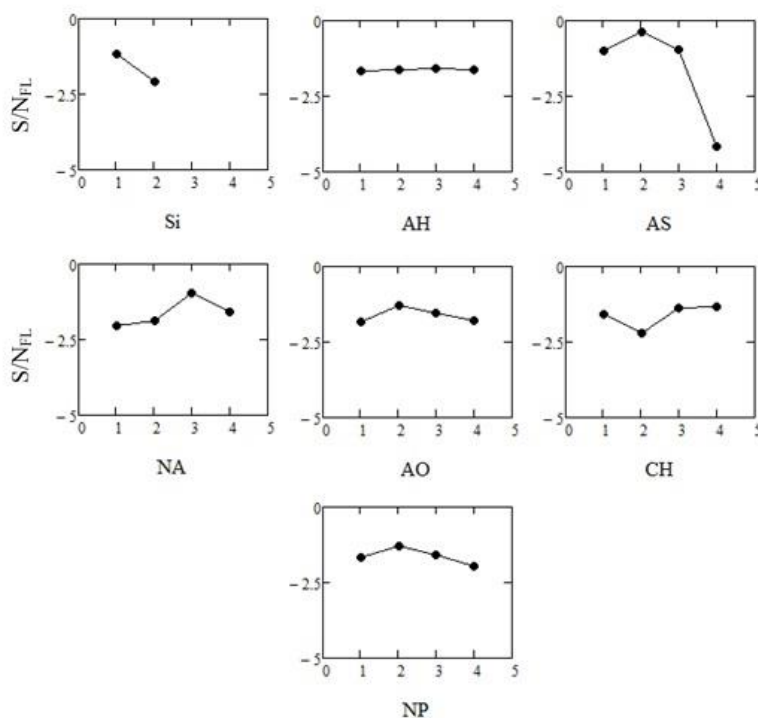
Tablica 10. Rezultati 32 eksperimenta obavljena na uzorcima serije T1

Test	Relativna tlačna čvrstoća, jed. (34)	Omjer S/N _{LB} , jed. (31)	Relativna količina bakra uklonjena iz otopine, jed. (35)	Omjer S/N _{LB} , jed. (31)
1	1,000	0,000	1,000	0,000
2	0,928	-0,648	0,883	-1,085
3	0,846	-1,456	0,928	-0,645
4	0,586	-4,640	0,965	-0,305
5	1,034	0,291	0,889	-1,020
6	0,804	-1,890	0,856	-1,348
7	1,107	0,885	0,594	-4,529
8	1,010	0,085	0,835	-1,564
9	1,030	0,256	0,852	-1,393
10	0,865	-1,260	0,884	-1,068
11	0,721	-2,836	0,924	-0,689
12	0,505	-5,929	0,880	-1,113
13	0,779	-2,174	0,900	-0,915
14	1,110	0,904	0,956	-0,389
15	1,129	1,056	0,879	-1,119
16	0,884	-1,069	0,477	-6,424
17	0,646	-3,793	0,413	-7,684
18	1,091	0,754	0,865	-1,255
19	0,941	-0,530	0,763	-2,353
20	0,710	-2,970	0,937	-0,562
21	0,908	-0,835	1,154	1,246
22	1,103	0,854	0,806	-1,868
23	0,808	-1,853	0,802	-1,918
24	0,293	-10,660	0,892	-0,989
25	1,055	0,467	0,755	-2,437
26	0,987	-0,116	0,906	-0,853
27	0,946	-0,484	0,786	-2,089
28	0,733	-2,694	0,735	-2,670
29	0,785	-2,098	0,939	-0,543
30	0,835	-1,565	0,858	-1,329
31	0,762	-2,356	0,844	-1,468
32	0,523	-5,626	0,556	-5,097

Tablica 11. Doprinos kontroliranih parametara tlačnoj čvrstoći uzoraka (T1)

Faktor	Si	AH	AS	NA	AO	CH	NP
Razina 1	-1,15	-1,66	-0,98	-2,06	-1,85	-1,59	-1,68
Razina 2	-2,09	-1,64	-0,37	-1,89	-1,29	-2,20	-1,30
Razina 3	-	-1,57	-0,94	-0,95	-1,56	-1,38	-1,57
Razina 4	-	-1,61	-4,178	-1,58	-1,78	-1,32	-1,94
Razlika	0,94	0,09	3,81	1,11	0,56	0,88	0,63
Stupnjevi slobode	1	3	3	3	3	3	3
SS _F	0,046	0,007	0,457	0,048	0,029	0,018	0,023
MS _F	0,046	0,002	0,152	0,0161	0,009	0,006	0,0008
pC _F (%)	3,66	0,59	36,47	3,86	2,28	1,41	1,84
Poredak	3	7	1	2	6	4	5

Raspodjela omjera S/N_{FL} , jednadžba (36), za tlačnu čvrstoću prikazana je na slici 46.

**Slika 46.** Raspodjela omjera S/N_{FL} za relativnu tlačnu čvrstoću

Kako je vidljivo sa slike 46. optimalni sastav za najvišu tlačnu čvrstoću je Si1, AH3, AS2, NA3, AO2, CH4 i NP2. Dobiveni rezultati ukazuju da postoji optimalni udjel određenog sastojka u geopolimernom sustavu budući da nije vidljiv rast tlačne čvrstoće uzoraka kako raste nivo kontroliranog parametra. Samo u slučaju kalcijevog hidroksida utjecaj pokazuje rast tlačne čvrstoće kod razine 4, što može ukazivati da je optimalni udjel kalcijevog

hidroksida u geopolimernom sustavu iznad ispitivane količine istog u grupi uzorka T1. Ispitivani uzorci koji imaju veću tlačnu čvrstoću od polaznog uzorka koji je sintetiziran bez dodanih sastojaka (T1-1) ne pokazuju veliki rast tlačne čvrstoće u odnosu na polazni uzorak. Najveće pozitivno odstupanje je nešto iznad 10 % kod uzoraka T1-14, T1-15 te T1-22, što ukazuje da dodane komponente u pravilu nemaju veliki utjecaj na moguće nastajanje faza koje bi bile presudne za stvaranje vezivne matrice veće čvrstoće. Navedeno, kako je već rečeno, potencijalno ne vrijedi za dodatak Ca(OH)_2 o čemu će biti riječi kod opisivanja rezultata analize T2 grupe uzoraka. Isto to ne vrijedi kod uzoraka koji imaju manju tlačnu čvrstoću od polaznog uzorka, jer ispitane različite kombinacije razina kontroliranih parametara pokazuju pad tlačne čvrstoće od 20, 30, 50 pa sve do 70 % od vrijednosti tlačne čvrstoće polaznog uzorka. Dodatak aluminijevog sulfata (AS) u većoj koncentraciji pokazuje izraženo negativan utjecaj na tlačnu čvrstoću. Slično vrijedi i kod ispitivanja razine uklanjanja bakra iz otopine korištenjem ispitivanih uzoraka. Ne dolazi do značajnijeg povećanja kapaciteta sorpcije u odnosu na polazni uzorak kod niti jednog ispitivanog uzorka osim uzorka 21, dok kod većine uzoraka dolazi do velikog pada količine uklonjenog bakra u odnosu na polazni uzorak.

U slučaju dodatka $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i Ca(OH)_2 , koji odgovara razini 4 primjetan je negativan utjecaj sastojaka na razinu vezanog bakra. Također, sorpcija ne pokazuje ni približno linearnu ovisnost o porastu ili smanjenju udjela niti jedne od ispitivanih komponenti. Važno je napomenuti da visoka heterogenost ispitivanih uzoraka geopolimera, bez obzira na korektno uzorkovanje, također može imati utjecaj na rezultate sorpcije. Naime, SEM i EDS ispitivanja odabranih uzoraka T1 serije pokazuju jako heterogenu strukturu geopolimernog materijala. Zbog navedenog su analize rađene u više ponavljanja, a prikazani rezultati su srednja vrijednost tri mjerenja. Pri samim analizama dobivana je relativno dobra ponovljivost rezultata. Doprinos pojedinog kontroliranog parametra sorpciji uzoraka serije T1 prikazan je u tablici 12.

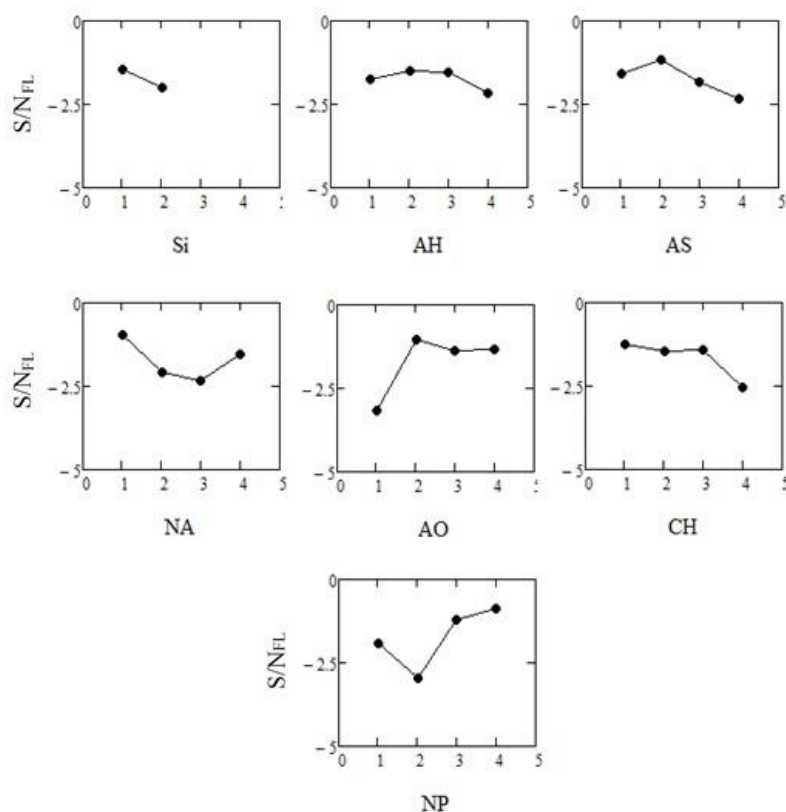
Raspodjela omjera S/N_{FL} za uklanjanje bakra prikazana na slici 47. dok je na slici 48. prikazana SEM snimka nepoliranog uzorka T1-1.

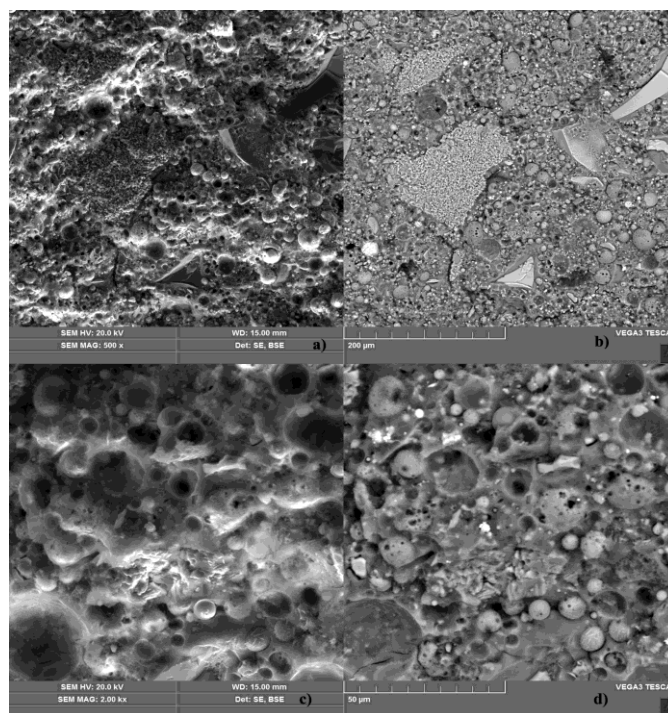
Vidljivo je da se ispitivani uzorak sastoji od više faza. Osim kalcitnog agregata, posebno su vidljive nekompletno izreagirane sferične čestice letećeg pepela koje su zajedno s agregatom “uronjene” u neku vrstu vezivne matrice.

Tablica 12. Doprinos kontroliranih parametara sorpciji uzoraka (T1)

Faktor	Si	AH	AS	NA	AO	CH	NP
Razina 1	-1,47	-1,74	-1,59	-0,95	-3,15	-1,23	-1,90
Razina 2	-1,99	-1,50	-1,15	-2,10	-1,06	-1,47	-2,96
Razina 3	-	-1,53	-1,85	-2,35	-1,38	-1,42	-1,21
Razina 4	-	-2,16	-2,34	-1,54	-1,33	-2,54	-0,86
Razlika	0,52	0,66	1,19	1,4	2,09	1,31	2,10
Stupnjevi slobode	1	3	3	3	3	3	3
SS _F	0,015	0,013	0,044	0,078	0,129	0,05	0,14
MS _F	0,016	0,004	0,015	0,026	0,043	0,017	0,046
pC _F (%)	2,14	1,85	6,29	11,27	18,60	7,20	20,01
Poredak	7	6	5	3	2	4	1

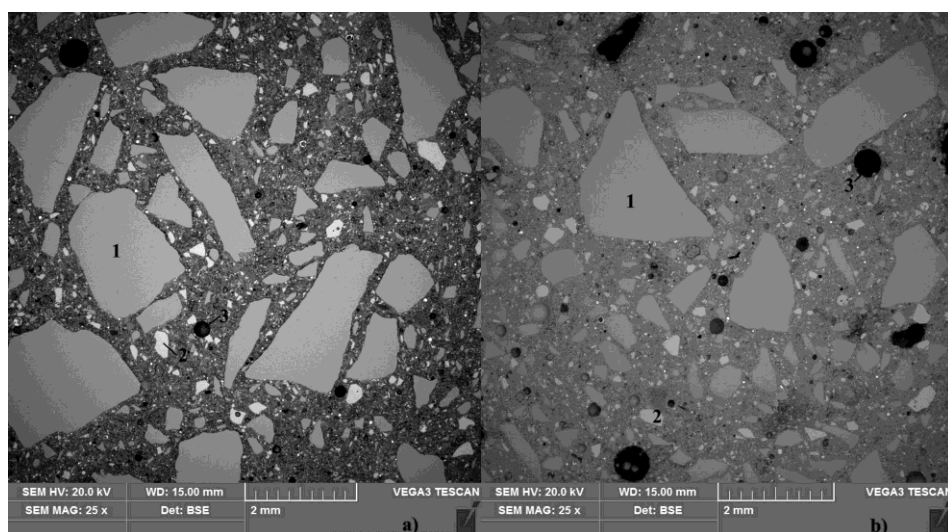
Logično je da svaka od ovih faza i njezin udio u ukupnoj masi uzorka ima značajan utjecaj i na ispitivanu tlačnu čvrstoću, a pogotovo na sorpcijske karakteristike zbog male količine ispitivanog uzorka. Za ispitivanje strukture uzoraka grupe T1, odabrani je uzorak sintetiziran bez dodataka (T1-1) i uzorak veće tlačne čvrstoće od uzorka sintetiziranog bez dodataka (T1-22).

**Slika 47.** Raspodjela omjera S/N_{FL} za relativne vrijednosti uklanjanja bakra

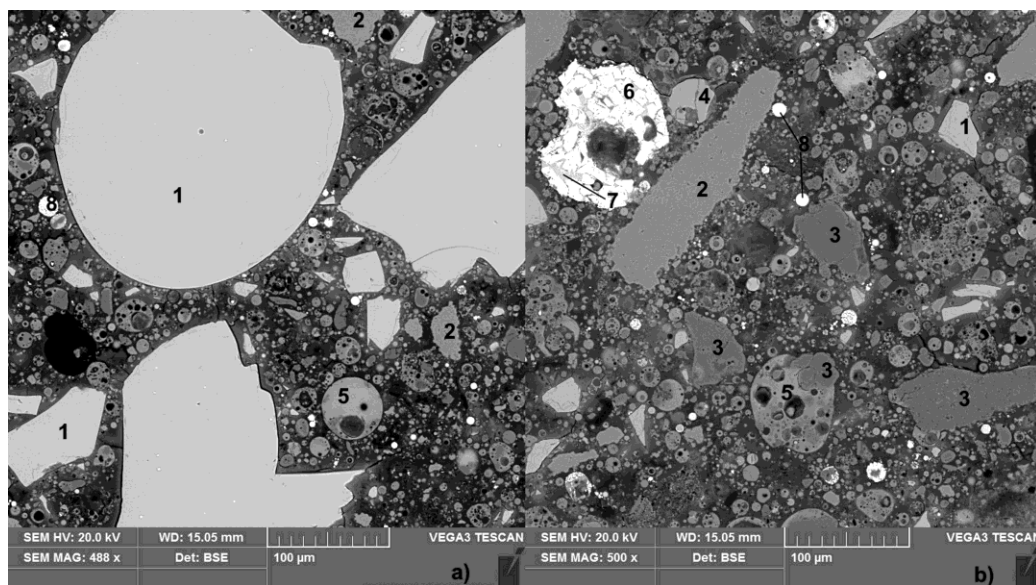


Slika 48. SEM snimka uzorka T1-1, snimljene uz povećanje od a) i b) 500×, c) i d) 200×; a) i c) SE (sekundarni elektroni) detektor, b) i d) BSE (odbijeni (backscatter) elektroni) detektor

Na slikama 49. i 50. su prikazane SEM snimke poliranih uzoraka T1-1 i T1-22 s pripadajućim EDS analizama udjela oksida po identificiranoj fazi. Presjeci uzoraka su polirani kako bi bile vidljive granice faza te da bi se mogle identificirati prisutne faze korištenjem EDS.



Slika 49. SEM snimke poliranog presjeka uzoraka a) T1-1 i b) T1-22 uz povećanje od 25×; 1-kalcit, 2-amorfni kalcijev silikat, 3-pore



Slika 50. SEM snimke poliranog presjeka uzorka T1-1 uz povećanje od a) 488× i b) 500×, EDS analiza sastava faza označenih brojevima od 1 do 8 prikazana je u tablici 13

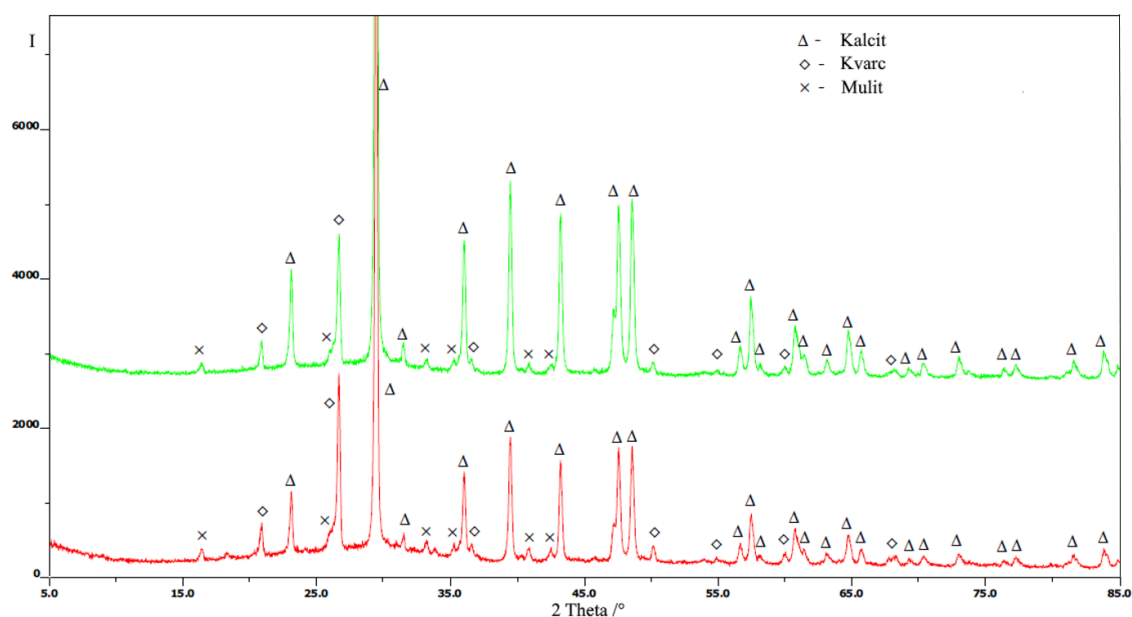
U tablici 13. prikazana je EDS analiza sastava faza uzorka T1-1 (slika 50.).

Tablica 13. EDS analiza sastava faza uzorka T1-1 (slika 50.)

1-amorfni kalcijev silikat		2-kalcit, CaCO ₃		3-kvarc, SiO ₂		4-amorfni Al,Fe silikat		5-amorfni Al,Fe silikat		6- Wüstite, FeO		7-alumosilikat + Wüstite		8-hematit, Fe ₂ O ₃	
mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %	
Na ₂ O	0,39	CO ₂	45,02	SiO ₂	99,84	Na ₂ O	0,73	Na ₂ O	0,62	O	19,91	Al ₂ O ₃	3,85	O	25,11
MgO	7,85	MgO	0,42	CaO	0,16	MgO	2,51	MgO	2,47	Al	1,47	SiO ₂	34,35	Al	1,36
Al ₂ O ₃	8,78	SiO ₂	0,30	Σ	100,00	Al ₂ O ₃	25,55	Al ₂ O ₃	28,54	Si	0,21	K ₂ O	0,96	Si	2,63
SiO ₂	37,72	CaO	53,80			SiO ₂	42,15	SiO ₂	48,55	Ca	0,15	CaO	0,66	Ca	0,28
K ₂ O	1,25	Fe ₂ O ₃	0,29			K ₂ O	1,15	K ₂ O	3,21	Fe	78,26	TiO ₂	0,15	Fe	70,62
CaO	38,07	Σ	100,00			CaO	10,69	CaO	0,80	Σ	100,00	Fe ₂ O ₃	60,03	Σ	100,00
MnO	5,45					TiO ₂	1,05	TiO ₂	1,31			Σ	100,00		
Fe ₂ O ₃	0,50					Fe ₂ O ₃	16,18	Fe ₂ O ₃	14,50						
Σ	100,00					Σ	100,00	Σ	100,00						

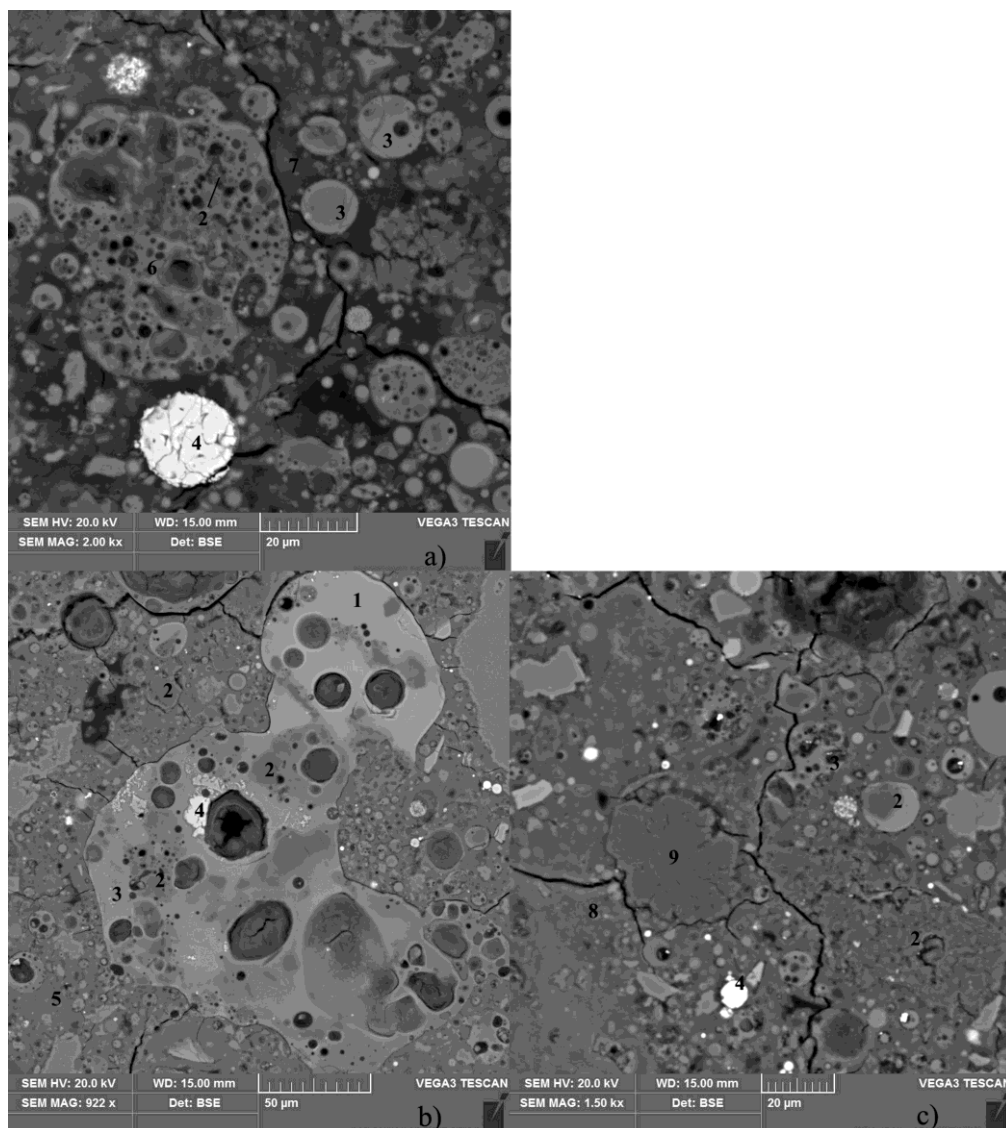
Na SEM snimkama (slike 49. i 50.) je vidljiv veliki broj različitih faza koje su „zarobljene“ unutar vezivne matrice. Faze uključuju čestice kalcitnog agregata, čestice kvarca, čestice minerala željeza, te čestice amorfne strukture različitog kemijskog sastava koje su odijeljene vidljivim faznim granicama od vezivne matrice koja predstavlja zasebnu fazu. Vidljiva je prisutnost faze amornog kalcijevog silikata nepravilnog oblika koja veličinom odgovara sitnijim česticama karbonatnog agregata također prisutnog u uzorcima serije T1 što ukazuje na reakciju aktivacijske otopine s dijelom čestica karbonatnog agregata. Navedeno upućuje da dodani agregat nije potpuno inertna komponenta u ispitivanom geopolimerizacijskom sustavu. Čestice kvarca su nepravilnog oblika za razliku od većine čestica različitih amorfni faza te faza spojeva željeza koje su gotovo u pravilu sferičnog oblika. Ova pojava otvara nekoliko logičnih mogućnosti podrijetla kvarcne faze. Moguće je da kvarcna faza odnosno čestice originalne veličine preostaju u matrici geopolimera nakon što reaktivna faza čestica letećeg pepela izreagira s aktivacijskom otopinom stvarajući navedenu vezivnu matricu. Postoji također mogućnost da tijekom geopolimerizacije materijala dolazi do aglomeracije manjih kristala kvarca prisutnih u letećem pepelu i stvaranja većih čestica kvarca.

Na rendgenskim difraktogramima uzoraka T1-1 i T1-22 (slika 51.), koji su gotovo identični, bazne linije pripadaju kalcitu (CaCO_3) dok manje intenzivne linije pripadaju kvarcu (SiO_2). Linije najslabijeg intenziteta su identificirane kao mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$). Na difraktogramima ovih uzoraka postoji mali „halo“ koji upućuje na postojanje amorfni faza. Važno je napomenuti da mulit nije pronađen analizom ovih uzoraka elektronskom pretražnom mikroskopijom. Općenito, linije mulita na difraktogramima su slabog intenziteta, a udio mulita, prema semikvantitativnom proračunu programa "SiroQuant", u uzorcima je od 0,8 do 1 mas. %. Moguće je pretpostaviti da se mulit nalazi u vezivnoj matrici uzoraka u obliku malih kristala koje zbog njihove veličine (manja od 1 mikrometar) nije lako detektirati pomoću korištene metode analize. Postojanje submikronskih kristala mulita otvara pitanje o mogućem postojanju kristala kvarca iste veličine što se nastavlja na navedene komentare o mogućem porijeklu kristalne kvarcne faze pronađene SEM-EDS analizom uzoraka.



Slika 51. Rendgenski difraktogrami uzorka T1-1 (zeleno) i T1-22 (crveno)

Na SEM snimkama većeg uvećanja (slika 52.) vidljive su faze kvarca integrirane unutar amorfne kalcijske aluminosilikatne faze bez jasno definirane granice faza, ali i unutar vezivne matrice uzorka gdje je granica faza bolje vidljiva, na nekim mjestima izražena mikropukotinama. Vidljivo je da vezivna matrica uzorka T1-1 (oznaka 7 na slici 52. a) i u tablici 14.) ima više nego dvostruko manji udio Na_2O od vezivne matrice uzorka T1-22 (oznake 5 i 8 na slici 52. b) i 52. c) i tablici 11.) dok je sadržaj K_2O i Al_2O_3 u vezivnoj matrici oba uzorka približno isti. Navedeno upućuje na drugačiju strukturu vezivne matrice ovih uzoraka u kojima se kompenzacija naboja četverokoordiniranog aluminija odvija pomoću različite vrste kationa. Vidljivo je da je udio CaO u matrici oba uzorka veliki, odnosno iznad 10 mas. %. Budući da tlačna čvrstoća materijala najviše ovisi o strukturi vezivne matrice, te uzevši u obzir da, prema provedenoj analizi Taguchijevom metodom, najviši ispitivani nivo kontroliranog faktora $\text{Ca}(\text{OH})_2$ daje najviše tlačne čvrstoće uzorka, logično je zaključiti da kalcijski ioni imaju vrlo važan utjecaj na strukturu vezivne matrice i posljedično na tlačnu čvrstoću uzorka.



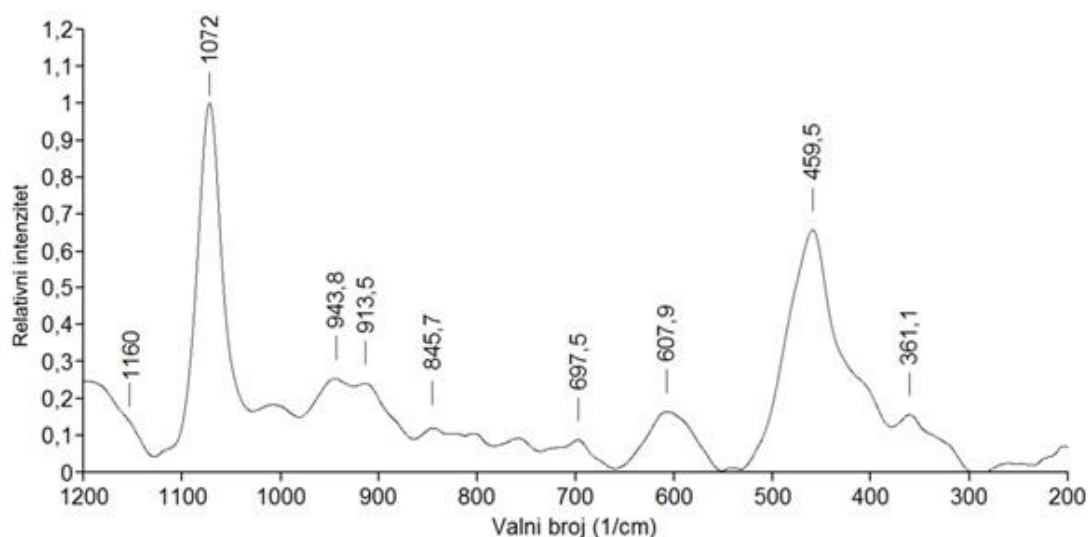
Slika 52. SEM snimke poliranog presjeka uzoraka a) T1-1, b) i c) T1-22, EDS analiza sastava faza označenih brojevima od 1 do 9 prikazana je u tablici 14

U tablici 14. prikazana je EDS analiza sastava faza prikazanih i označenih na slici 52.

Tablica 14. EDS analiza sastava faza prikazanih na slici 52.

1-amorfni kalcijev alumo-silikat		2-kvarc, SiO ₂		3-amorfni Al,Fe silikat		4- Wüstite		5-vezivna matrica		6-amorfni Al,Fe silikat		7-vezivna matrica		8-vezivna matrica		9-alumosilikat s visokim sadržajem aluminija	
mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %	
MgO	0,80	SiO ₂	100,00	Na ₂ O	0,60	O	21,19	Na ₂ O	9,43	Na ₂ O	0,52	Na ₂ O	4,00	Na ₂ O	10,17	Na ₂ O	3,32
Al ₂ O ₃	13,98	Σ	100,00	MgO	1,90	Al	0,90	MgO	3,89	MgO	4,71	MgO	4,50	MgO	5,44	MgO	0,56
SiO ₂	41,94			Al ₂ O ₃	29,70	Si	0,22	Al ₂ O ₃	9,18	Al ₂ O ₃	32,92	Al ₂ O ₃	11,22	Al ₂ O ₃	11,69	Al ₂ O ₃	80,68
K ₂ O	1,17			SiO ₂	50,21	Ca	0,41	SiO ₂	57,72	SiO ₂	45,42	SiO ₂	62,21	SiO ₂	50,11	SiO ₂	11,49
CaO	18,00			K ₂ O	2,71	Fe	77,27	P ₂ O ₅	1,48	P ₂ O ₅	0,53	K ₂ O	2,09	P ₂ O ₅	1,59	P ₂ O ₅	0,38
TiO ₂	0,61			CaO	3,88	Σ	100,00	SO ₃	0,71	K ₂ O	2,00	CaO	11,50	SO ₃	1,11	SO ₃	0,68
MnO	0,36			TiO ₂	1,15			K ₂ O	2,60	CaO	4,73	TiO ₂	0,53	K ₂ O	2,41	K ₂ O	0,66
Fe ₂ O ₃	23,16			Fe ₂ O ₃	9,85			CaO	10,90	TiO ₂	0,96	MnO	0,47	CaO	13,94	CaO	1,80
Σ	100,00			Σ	100,00			TiO ₂	0,49	Fe ₂ O ₃	8,21	Fe ₂ O ₃	3,48	TiO ₂	0,54	Fe ₂ O ₃	0,42
								MnO	0,41	Σ	100,00	Σ	100,00	MnO	0,42	Σ	100,00
								Fe ₂ O ₃	3,18					Fe ₂ O ₃	2,58		
								Σ	100,00					Σ	100,00		

Ramanov spektar uzorka T1-1 (slika 53.) pokazuje široku vrpce centriranu na $459,5\text{ cm}^{-1}$ koja ukazuje na djelomično tektosilikatnu strukturu ispitivanog uzorka. „Rame“ na glavnoj vrpci blizu 400 cm^{-1} , kao i vrpce centrirane blizu 600 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} i 1072 cm^{-1} ukazuje na visoki udio depolimeriziranih SiO_4 tetraedara. Široka vrpca između 880 cm^{-1} i 980 cm^{-1} ukazuje na postojanje silikata modificiranih integracijom Fe^{3+} , Ti^{4+} i ostalih prisutnih kationa.¹⁰⁰

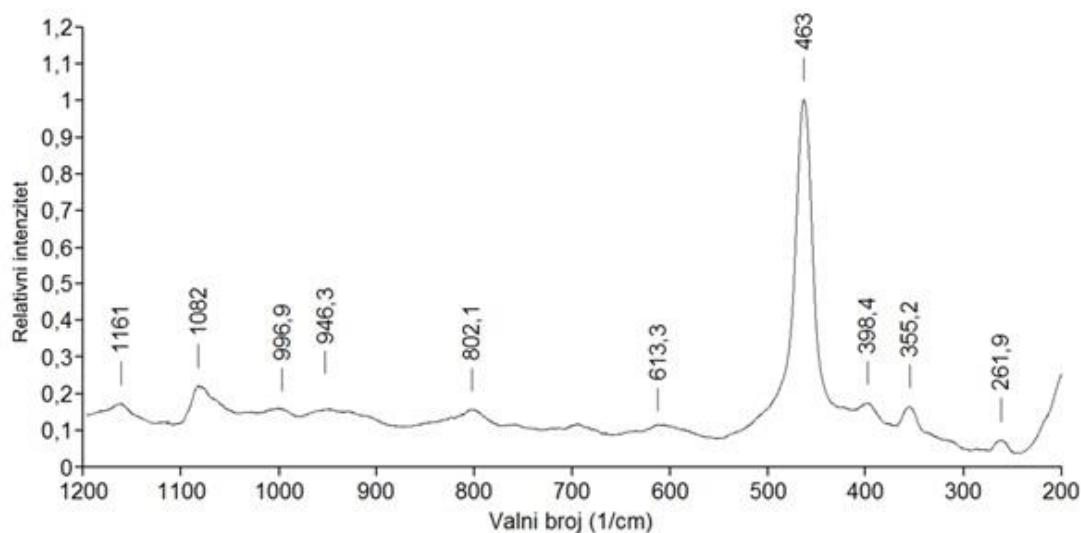


Slika 53. Normalizirani Ramanov spektar uzorka T1-1

Vrpca jakog intenziteta centrirana na 1072 cm^{-1} može se pripisati zbroju vrpce koje odgovaraju vibracijama CO_3^{2-} skupine i vibracijama simetričnog rastezanja $\text{Q}_3\text{ TO}_4$ tetraedara. Ova vrpca može ukazivati na višak aktivacijske otopine odnosno formiranje kristala Na-silikata koje se mogu vidjeti na SEM snimkama nekih uzoraka, slika 41. f).

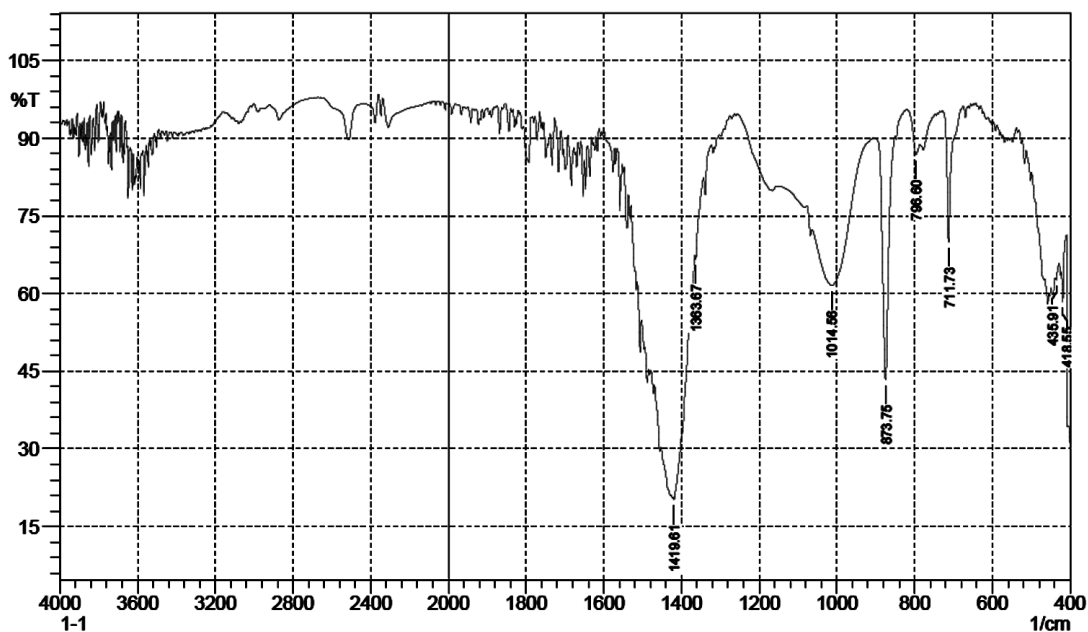
Vrpca centrirana na $607,9\text{ cm}^{-1}$, odnosno pomaknuta prema nižim valnim brojevima ukazuje na veći udio Q_3 tipa polimerizacije u odnosu na Q_2 tip.^{85,90-93} Vrpca centrirana na $845,7\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na postojanje Q_1 tipa silikatnog materijala (vjerojatno Ca-ortosilikat) što je i vidljivo na SEM-EDS snimkama ovog uzorka, slika 49. a).⁸⁵

Ramanov spektar uzorka T1-22 (slika 54.) pokazuje mnogo manje intenzitete vrpce koji odgovaraju vibracijama depolimeriziranih tetraedara u odnosu na intenzitet glavne vrpce i izgledom podsjeća na Ramanove spektre preliminarne serije uzoraka A (slika 37.). Glavna vrpca je vrlo uska i na valnoj poziciji vrlo blizu čistog kvarca što upućuje na visoku prisutnost kvarca u ispitivanom području uzorka ili visoku uređenost strukture vezivne matrice, ili i jedno i drugo.

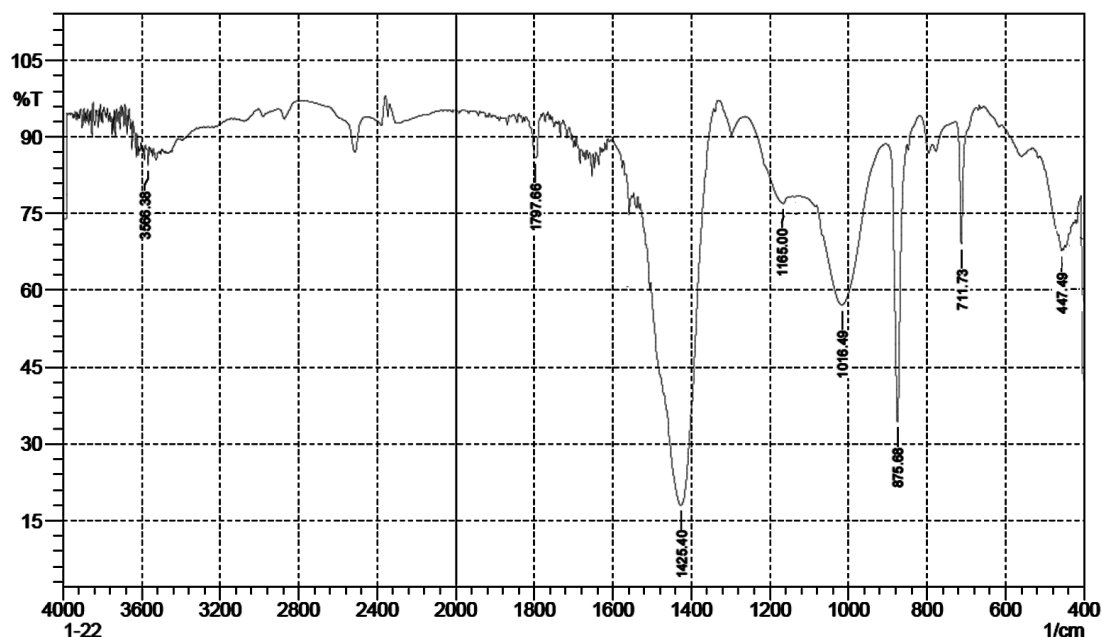


Slika 54. Normalizirani Ramanov spektar uzorka T1-22

FTIR spektri uzoraka T1-1 i T1-22 (slike 55. i 56.), uz vrpce prisutne na spektru korištenog letećeg pepela, pokazuju vrpce karakteristične za karbonatnu grupu (približno na 711, 875, 1420 cm^{-1} kod oba uzorka), očekivanu zbog korištenja agregata od kalcijevog karbonata kod pripreme uzorka serije T1, te pomak glavne Si–O–T vrpce na niže valne brojeve (redom 1014 cm^{-1} i 1016 cm^{-1}) što ukazuje na uklapanje atoma aluminija u strukturu SiO_4 tetraedara, kako je i očekivano za geopolimerne materijale.



Slika 55. FTIR spektar uzorka T1-1



Slika 56. FTIR spektar uzorka T1-22

4.3.1. Analiza uzoraka serije T2

U tablici 15. prikazani su rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće i uklanjanja bakra iz otopine provedenih na uzorcima serije T2. Tlačna čvrstoća uzoraka je određena korištenjem jednadžbe (32) dok je količina uklonjenog bakra određena korištenjem jednadžbe (33). Rezultati prikazani u tablici 12. izračunati su prema formulama (34) i (35) i prikazuju odnos tlačne čvrstoće i količine uklonjenog bakra ispitivanih uzoraka i tlačne čvrstoće i količine uklonjenog bakra uzorka br.1 (koji je pripravljen bez dodataka).

Korištenjem vrijednosti omjera S/N_{LB} dobivenih prema jednadžbi (31), a prikazanih u tablici 15. izračunati su omjeri S/N_{FL} prema jednadžbi (36) i to za tlačnu čvrstoću i za uklanjanje bakra.

Tablica 15. Rezultati 32 eksperimenta obavljena na uzorcima T2

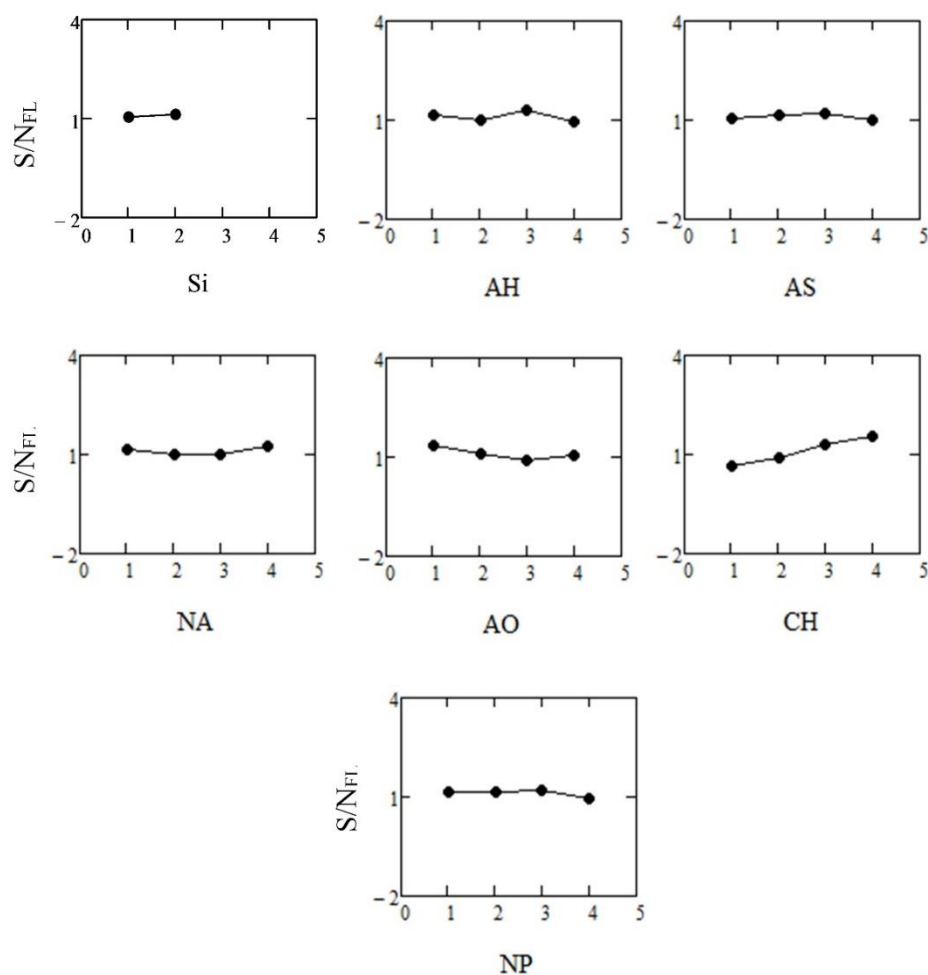
Test	Relativna tlačna čvrstoća, jed. (34)	Omjer S/N_{LB} , jed. (31)	Relativna količina bakra uklonjena iz otopine, jed. (35)	Omjer S/N_{LB} , jed. (31)
1	1	0	1	0
2	0,82	-1,724	0,928	-0,645
3	0,88	-1,110	0,990	-0,091
4	1,26	2,007	1,022	0,191
5	0,76	-2,384	0,954	-0,410
6	0,64	-3,876	0,916	-0,764
7	1,41	2,984	1,002	0,013
8	1,47	3,346	1,001	0,009
9	1,39	2,860	1,011	0,096
10	1,5	3,522	0,913	-0,788
11	2,01	6,064	1,012	0,100
12	0,21	-13,556	0,874	-1,168
13	0,81	-1,830	1,008	0,068
14	1,1	0,828	1,009	0,074
15	0,94	-0,537	0,879	-1,121
16	0,7	-3,098	0,840	-1,514
17	1,88	5,483	1,010	0,090
18	1,74	4,811	1,007	0,061
19	0,71	-2,975	0,985	-0,134
20	0,97	-0,265	0,860	-1,312
21	1,03	0,257	1,018	0,158
22	1,74	4,811	1,019	0,166
23	0,43	-7,331	0,936	-0,578
24	0,46	-6,745	0,881	-1,099
25	0,58	-4,731	0,991	-0,074
26	1,06	0,506	1,021	0,179
27	1,7	4,609	0,988	-0,102
28	1,86	5,390	0,990	-0,084
29	0,85	-1,412	0,952	-0,429
30	0,43	-7,331	0,974	-0,229
31	1,62	4,190	0,987	-0,111
32	1,23	1,798	0,950	-0,442

Doprinos pojedinog kontroliranog parametra tlačnoj čvrstoći uzoraka prikazan je u tablici 16.

Tablica 16. Doprinos kontroliranih parametara tlačnoj čvrstoći uzoraka (T2)

Faktor	Si	AH	AS	NA	AO	CH	NP
Razina 1	1,06	1,16	1,04	1,13	1,36	0,65	1,15
Razina 2	1,14	1,00	1,13	1,00	1,12	0,92	1,13
Razina 3	-	1,29	1,21	1,01	0,88	1,30	1,18
Razina 4	-	0,96	1,02	1,26	1,03	1,53	0,94
Razlika	0,08	0,33	0,19	0,26	0,48	0,88	0,24
Stupnjevi slobode	1	3	3	3	3	3	3
SS_F	0,06	0,56	0,19	0,38	0,98	3,68	0,29
MS_F	0,06	0,18	0,063	0,13	0,33	1,22	0,098
pC_F (%)	0,82	7,65	2,60	5,19	13,43	50,19	4,01
Poredak	7	3	6	4	2	1	5

Raspodjela omjera S/N_{FL} za tlačnu čvrstoću prikazana je na slici 57.

**Slika 57.** Raspodjela omjera S/N_{FL} za relativnu tlačnu čvrstoću

Kako je vidljivo sa slike 57. optimalni sastav za najvišu tlačnu čvrstoću je Si₂, AH₃, AS₃, NA₄, AO₁, CH₄ i NP₃. Rezultati pokazuju podudaranje sa serijom T1 samo u slučaju razina kontroliranih faktora AH i CH. Važno je opaziti trend porasta tlačne čvrstoće pri porastu udjela kalcijevog hidroksida u smjesi. Promjena udjela kod svih ostalih dodataka (osim kod dodatka Ca(OH)₂), ne dovodi do jasne pojave trenda povećanja ili smanjenja tlačne čvrstoće. Za razliku od serije uzoraka T1, ispitivani uzorci koji imaju veću tlačnu čvrstoću od polaznog uzorka koji je sintetiziran bez dodanih sastojaka (T2-1) pokazuju značajan rast tlačne čvrstoće u odnosu na polazni uzorak. Najveće pozitivno odstupanje pokazuju uzorci T2-18, T2-17, T2-28 i T2-11, redom 1,74, 1,88, 1,86 i 2,01 puta veću tlačnu čvrstoću od uzorka T2-1. Primjećeno je da kod većine uzoraka dolazi do stvaranja manje ili više vidljivih mikropukotina koje nastaju prilikom starenja uzoraka na primjenjenoj temperaturi (slike 59. 60. i 61.). Stvaranje mikropukotina je vrlo vjerojatno povezano sa stvaranjem produkata manjeg ili većeg volumena (kao što je primjećeno u slučaju aktivacije mikrosilike) u odnosu na polazni volumen reakcijske smjese tijekom otvrdnjavanja uzoraka. Stvaranje mikropukotina vjerojatno ima presudan utjecaj na konačnu tlačnu čvrstoću te kod uzoraka T2-23, T2-24, T2-30 te T2-12 dolazi do opadanja čvrstoće čak za redom 57, 56, 57 te 79 % u odnosu na uzorak T2-1.

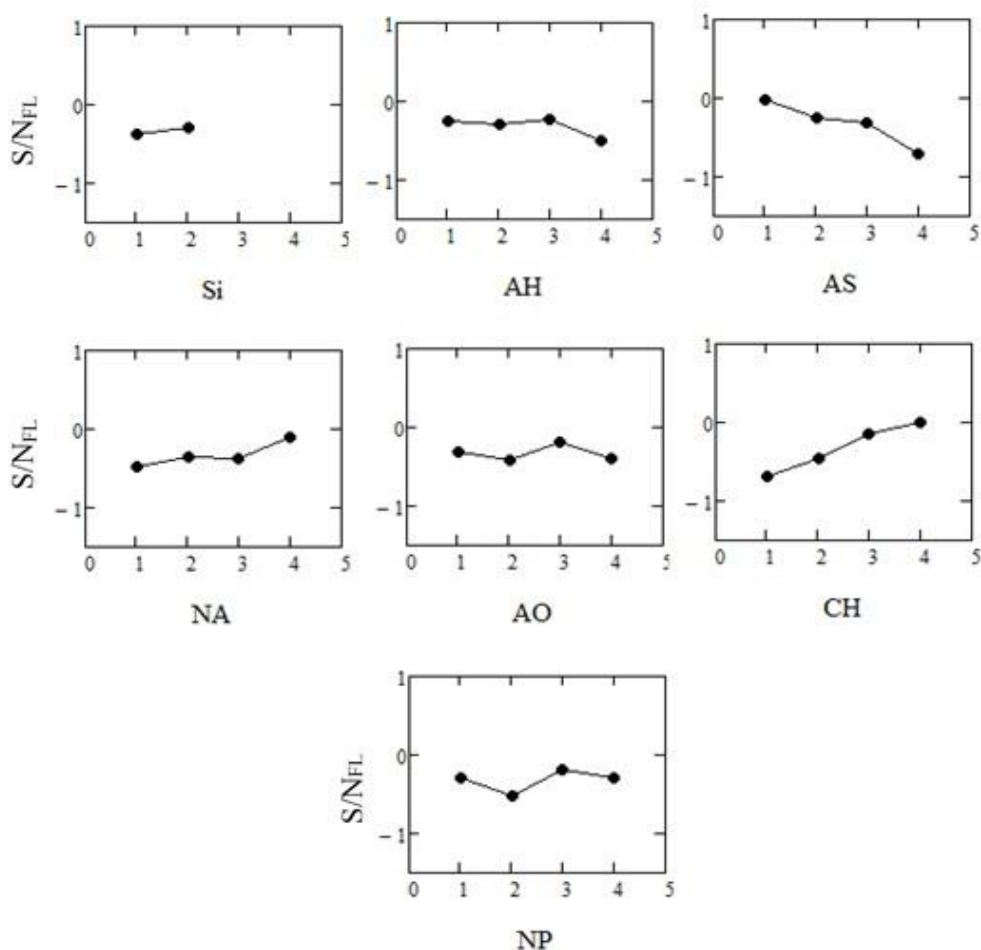
Kako je vidljivo iz rezultata uklanjanja bakra iz otopine korištenjem ispitivanih uzoraka, ne dolazi do značajnijeg povećanja kapaciteta sorpcije u odnosu na polazni uzorak kod niti jednog ispitivanog uzorka, dok kod većine uzoraka dolazi do isto tako malog pada količine uklonjenog bakra u odnosu na polazni uzorak. Povećanje sorpcijskog kapaciteta, pokazuju uzorci serije T2 označeni redom 4, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 17, 18, 21 i 22 u odnosu na uzorak T2-1, dok najveće povećanje pokazuje uzorak T2-26 ali tek od 2 % u odnosu na uzorak T2-1. Mala odstupanja sorpcijskog kapaciteta od kapaciteta polaznog uzorka T2-1, za razliku od primjećenog kod uzoraka serije T1, ukazuju na veću homogenost uzoraka serije T2 kako je i bilo očekivano zbog velikog udjela agregata u kod serije T1.

Doprinos pojedinog kontroliranog parametra sorpciji uzoraka serije T2 prikazan je u tablici 17.

Tablica 17. Doprinos kontroliranih parametara sorpciji uzoraka (T2)

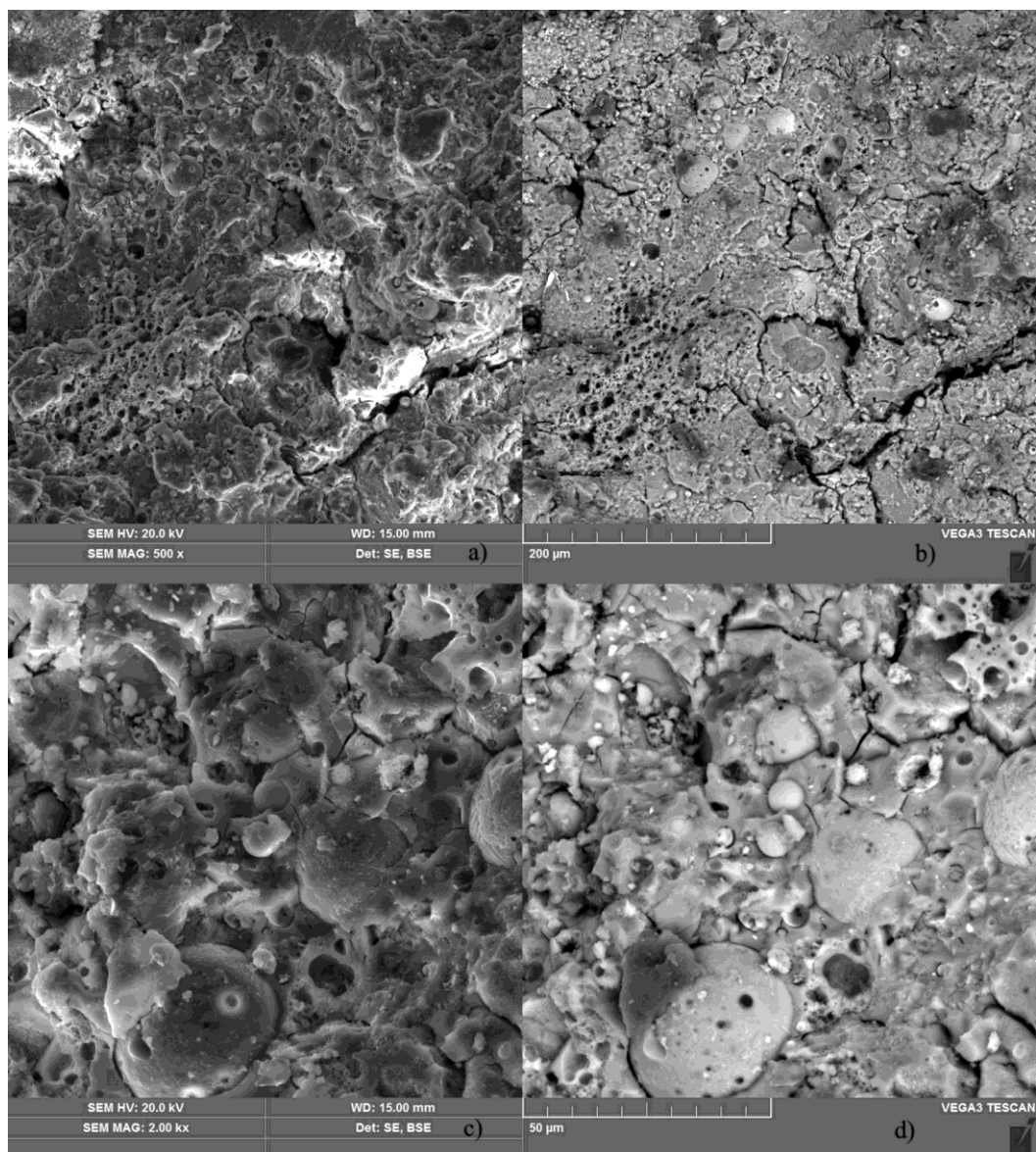
Faktor	Si	AH	AS	NA	AO	CH	NP
Razina 1	-0,37	-0,26	-0,03	-0,48	-0,32	-0,69	-0,30
Razina 2	-0,29	-0,30	-0,24	-0,35	-0,42	-0,45	-0,52
Razina 3	-	-0,23	-0,32	-0,37	-0,18	-0,15	-0,19
Razina 4	-	-0,51	-0,71	-0,11	-0,39	-0,01	-0,30
Razlika	0,08	0,28	0,68	0,37	0,24	0,68	0,33
Stupnjevi slobode	1	3	3	3	3	3	3
SS _F	0,0006	0,0047	0,02	0,007	0,003	0,0025	0,005
MS _F	0,0006	0,002	0,008	0,002	0,001	0,008	0,002
pC _F (%)	0,71	5,39	26,28	8,08	3,62	28,55	6,14
Poredak	7	5	2	3	6	1	4

Raspodjela omjera S/N_{FL} za relativnu sorpciju bakra prikazana je na slici 58.

**Slika 58.** Raspodjela omjera S/N_{FL} za relativnu sorpciju bakra

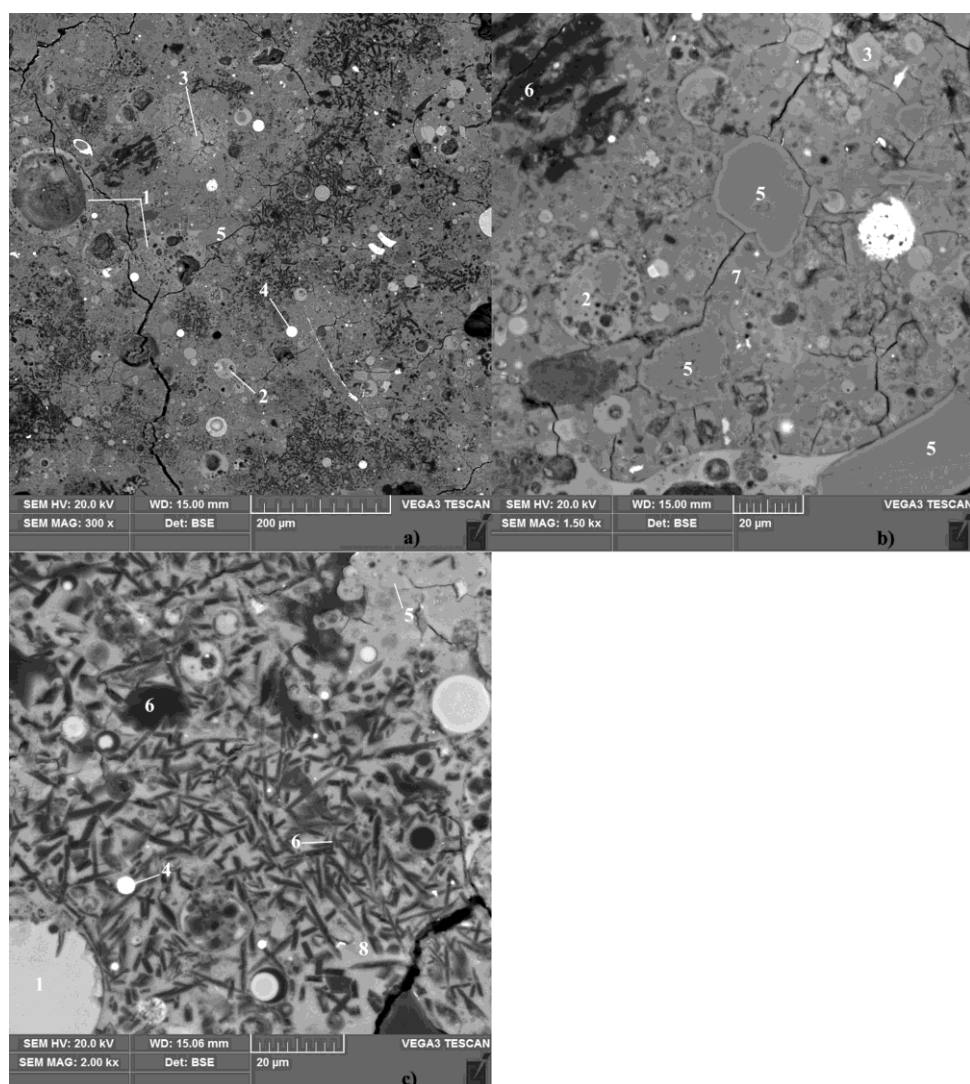
Kako je vidljivo iz tablice 17. odnosno slike 58. povećanje udjela kontroliranih parametra CH odnosno AS pokazuje vidljiv trend utjecaja dodatka tih faktora na povećanje, odnosno u slučaju AS, smanjenje sorpcijskog kapaciteta uzoraka. Smanjenje sorpcijskog kapaciteta s povećanjem udjela kontroliranog faktora AS je vidljivo i kod serije uzoraka T1 (tablica 12.) dok je utjecaj povećanja udjela kontroliranog faktora CH obrnut u odnosu na utjecaj istog na uzorke serije T1. Ova razlika je vjerojatno povezana sa aktivnošću kalcijevih iona koji su osim kroz kontrolirani faktor CH, kod serije uzoraka T1, uvedeni u reakcijski sustav također i dodavanjem CaCO_3 agregata. Za ispitivanje strukturnih karakteristika odabrani su uzorci T2-17 i T2-18, odnosno uzorci koji spadaju u 10 % uzoraka s najvećom tlačnom čvrstoćom, odnosno imaju slične vrijednosti tlačnih čvrstoća i sorpcije.

SEM-EDS snimke odabranih uzoraka serije T2, sintetiziranih bez dodatka kalcitnog agregata, pokazuju morfologiju istovjetnu onoj uzoraka serije T1 odnosno, jasno su vidljive neizreagirane čestice letećeg pepela uronjene u vezivnu matricu. Na slici 59. je prikazana SEM snimka uzorka T2-17, snimljena uz različito povećanje ($500\times$ i $2000\times$) s dvije vrste detektora: SE detektor za registraciju sekundarnih elektrona i BSE detektor za registraciju odbijenih (engl. *backscatter*) elektrona, radi boljeg uvida u topografiju uzorka. Jasno je vidljivo da nakon očvršćivanja uzorka dolazi do jasnog razgraničenja faza unutar uzorka i čak u nekim slučajevima odvajanja faza mikropukotinama. Iz viđenog se da naslutiti da daljnja možebitna reakcija neizreagiranih dijelova čestica letećeg pepela s još uvijek aktivnim dijelovima vezivne matrice može trajati jako dugo vremena, vjerojatno godinama. Prisutnost mikropukotina unutar vezivne matrice može ukazivati i na promjenu ukupnog volumena uzorka ili volumena određenih produkata reakcija koje se događaju tijekom starenja uzorka.



Slika 59. SEM uzorka T2-17, a) i b) uz povećanje 500×, c) i d) 2000×, snimljene uz korištenje a) i c) SE detektora, b) i d) BSE detektora

Na slici 60. su prikazane SEM-EDS snimke poliranog presjeka uzorka T2-17. Vidljivo je da uzorak ima sastav faza sličan onome kod uzorka serije T1, odnosno uočavaju se faze gotovo čistog kvarca, faze gotovo čistih minerala željeza, te različite faze različitih vrsta alumosilikatnog amornog materijala uronjene u amorfnu vezivnu matricu.



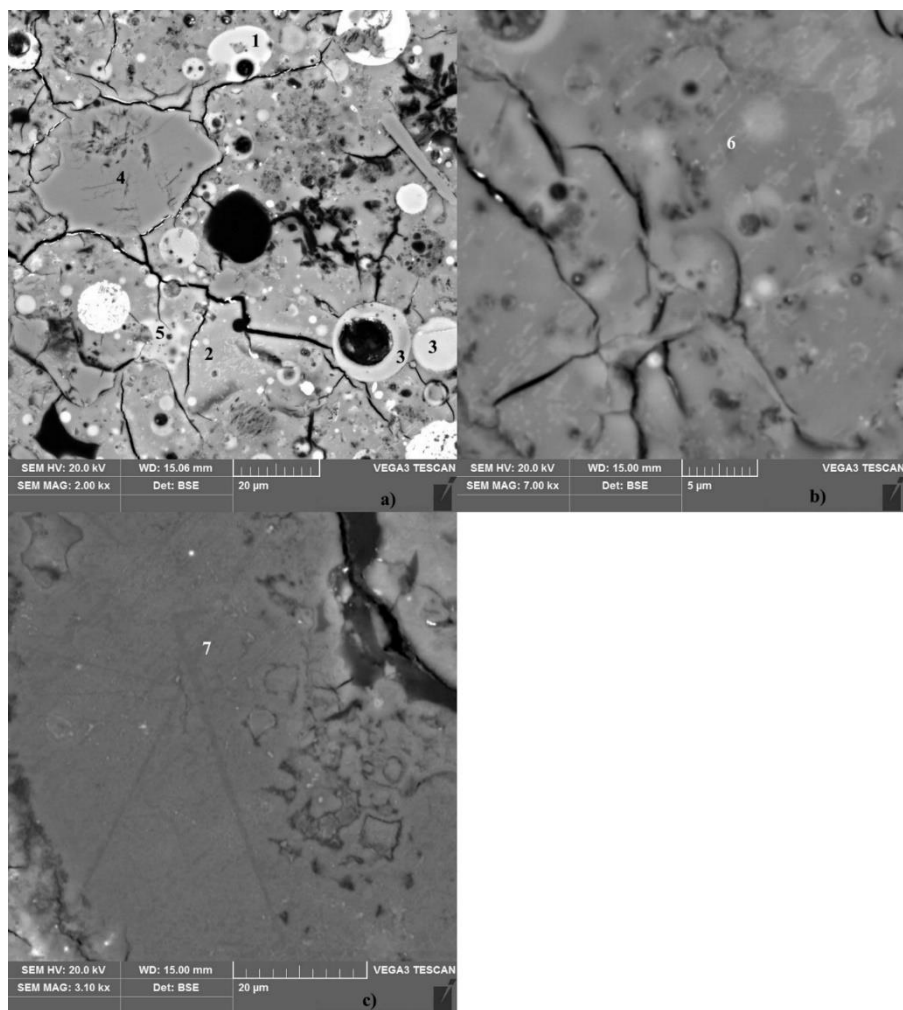
Slika 60. a), b) i c) SEM snimke poliranog presjeka uzorka T2-17, EDS analiza sastava faza označenih brojevima od 1 do 8 prikazana je u tablici 18

U tablici 18. prikazana je EDS analiza sastava faza prikazanih na slici 60.

Tablica 18. EDS analiza sastava faza prikazanih na slici 60.

1-amorfni Al,Fe silikat		2-amorfni Al,Fe silikat		3-kalcit, CaCO ₃		4-hematit, Fe ₂ O ₃		5-kvarc, SiO ₂		6-čadā, C		7-vezivna matrica		8-vezivna matrica	
mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %	
Na ₂ O	1,04	Na ₂ O	2,02	CO ₂	42,14	O	33,79	Al ₂ O ₃	0,06	C	91,07	Na ₂ O	7,06	Na ₂ O	8,36
MgO	2,24	MgO	1,58	SiO ₂	0,46	Al	0,52	SiO ₂	99,94	Na ₂ O	0,69	MgO	1,48	MgO	1,71
Al ₂ O ₃	23,26	Al ₂ O ₃	27,51	CaO	57,40	Si	0,41	Σ	100,00	MgO	0,72	Al ₂ O ₃	33,81	Al ₂ O ₃	8,21
SiO ₂	55,39	SiO ₂	50,68	Σ	100,00	Ca	0,33			Al ₂ O ₃	2,27	SiO ₂	44,20	SiO ₂	59,70
K ₂ O	2,98	K ₂ O	2,43			Fe	64,95			SiO ₂	2,66	P ₂ O ₅	0,48	SO ₃	0,56
CaO	9,09	CaO	1,29			Σ	100,00			P ₂ O ₅	0,18	SO ₃	0,24	K ₂ O	1,11
TiO ₂	1,35	TiO ₂	0,72							SO ₃	0,67	K ₂ O	0,64	CaO	18,87
Fe ₂ O ₃	4,65	Fe ₂ O ₃	13,47							CaO	1,75	CaO	10,52	TiO ₂	0,31
Σ	100,00	Σ	100,00							Σ	100,00	TiO ₂	0,39	Fe ₂ O ₃	1,17
												Fe ₂ O ₃	1,16	Σ	100,00
												Σ	100,00		

Na slici 61. su prikazane SEM-EDS snimke poliranog presjeka uzorka T2-17 (dodatne faze).



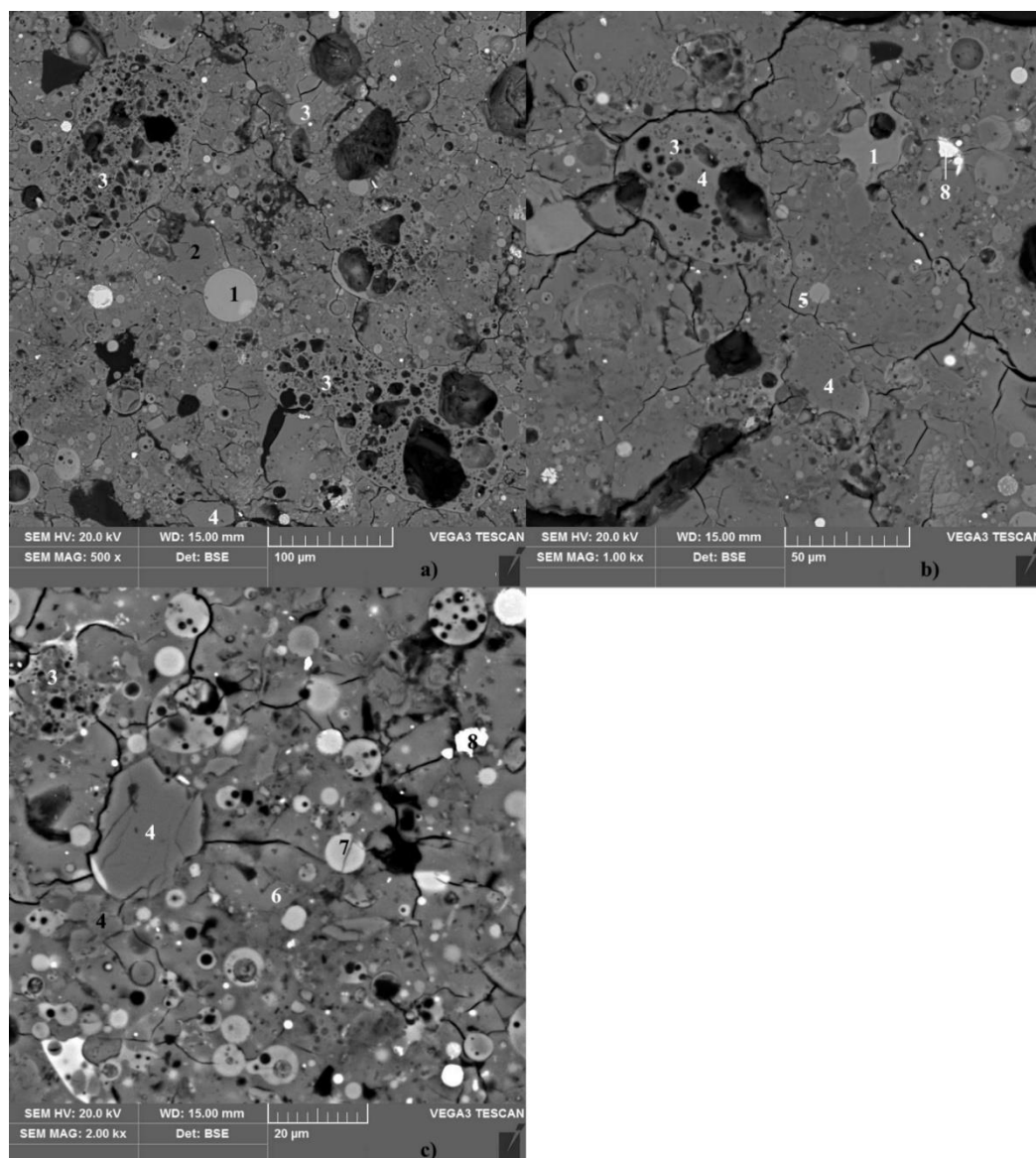
Slika 61. SEM a), b) i c) snimke poliranog presjeka uzorka T2-17, EDS analiza sastava faza označenih brojevima od 1 do 7 prikazana je u tablici 19

U tablici 19. prikazana je EDS analiza sastava faza prikazanih na slici 61.

Tablica 19. EDS analiza sastava faza prikazanih na slici 61.

1-amorfni alumo silikat		2-vezivna matrica		3-amorfni Al,Fe silikat		4-kvarc, SiO ₂		5-hematit, Fe ₂ O ₃		6-vezivna matrica		7-korund, Al ₂ O ₃	
mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %	
Na ₂ O	4,90	Na ₂ O	7,90	Na ₂ O	0,59	Al ₂ O ₃	0,22	O	32,40	Na ₂ O	8,53	Na ₂ O	1,20
MgO	1,08	MgO	0,35	MgO	4,11	SiO ₂	99,78	Al	0,96	MgO	0,70	Al ₂ O ₃	94,68
Al ₂ O ₃	46,81	Al ₂ O ₃	11,15	Al ₂ O ₃	33,23	Σ	100,00	SiO ₂	0,77	Al ₂ O ₃	11,10	SiO ₂	2,90
SiO ₂	40,43	SiO ₂	59,53	SiO ₂	42,57			CaO	0,20	SiO ₂	60,21	CaO	1,22
K ₂ O	0,60	P ₂ O ₅	0,74	P ₂ O ₅	0,41			Fe	65,67	SO ₃	0,80	Σ	100,00
CaO	5,75	SO ₃	1,00	K ₂ O	1,19			Σ	100,00	K ₂ O	1,23		
Fe ₂ O ₃	0,44	K ₂ O	1,12	CaO	7,99					CaO	14,25		
Σ	100,00	CaO	17,17	TiO ₂	5,27					TiO ₂	0,75		
		Fe ₂ O ₃	1,05	Fe ₂ O ₃	4,65					Fe ₂ O ₃	2,43		
		Σ	100,00	Σ	100,00					Σ	100,00		

Na slici 62. su prikazane SEM-EDS snimke poliranog presjeka uzorka T2-18.



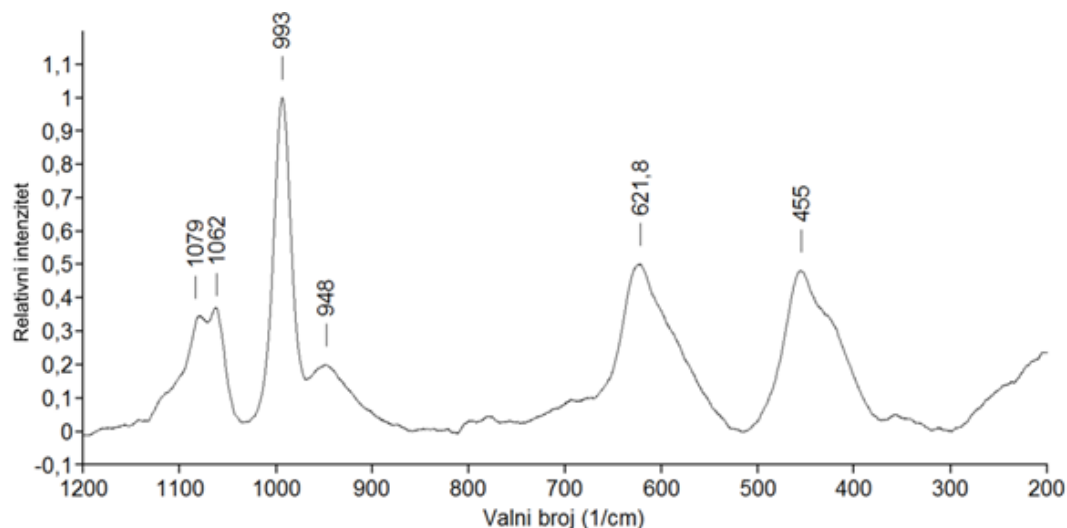
Slika 62. a), b) i c) SEM snimke poliranog presjeka uzorka T2-18, EDS analiza sastava faza označenih brojevima od 1 do 8 prikazana je u tablici 20

U tablici 20. prikazana je EDS analiza sastava faza prikazanih na slici 62.

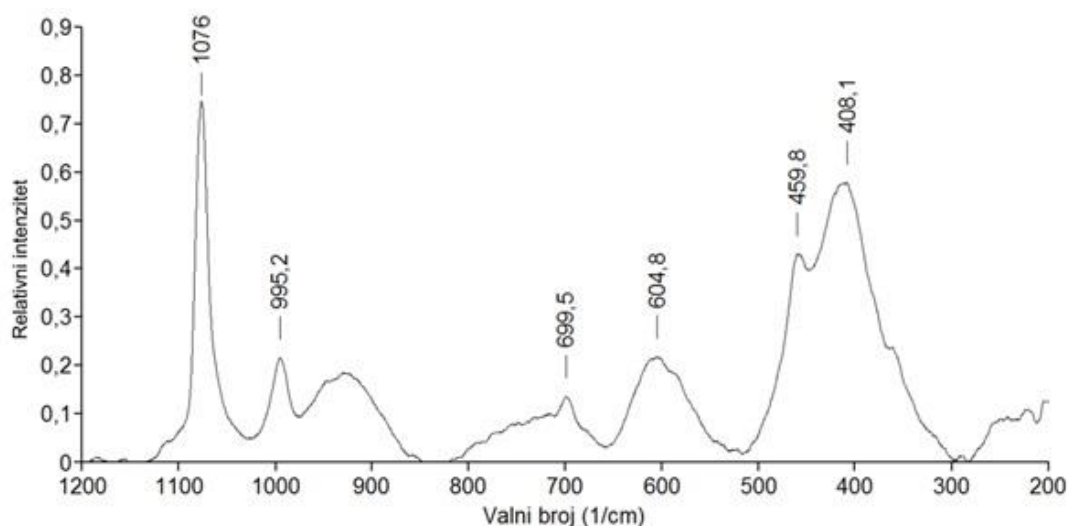
Tablica 20. EDS analiza sastava faza prikazanih na slici 62.

1-amorfni kalcijev alumosilikat		2-alumosilikat s visokim sadržajem aluminija		3-amorfni Al,Fe silikat		4-kvarc, SiO ₂		5-vezivna matrica		6-vezivna matrica		7-amorfni Al,Fe silikat		8-hematit Fe ₂ O ₃	
mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %		mas. %	
Na ₂ O	0,12	Na ₂ O	4,46	Na ₂ O	0,44	Al ₂ O ₃	0,10	Na ₂ O	8,23	Na ₂ O	6,72	Na ₂ O	1,28	O	25,45
MgO	5,76	MgO	0,46	MgO	2,63	SiO ₂	99,83	MgO	0,49	Al ₂ O ₃	6,85	MgO	2,70	Al	0,65
Al ₂ O ₃	13,08	Al ₂ O ₃	81,03	Al ₂ O ₃	35,38	CaO	0,08	Al ₂ O ₃	7,68	SiO ₂	64,64	Al ₂ O ₃	25,95	Si	0,89
SiO ₂	40,29	SiO ₂	10,86	SiO ₂	49,74	Σ	100,00	SiO ₂	65,16	P ₂ O ₅	0,11	SiO ₂	42,73	S	0,24
P ₂ O ₅	0,23	SO ₃	0,80	K ₂ O	4,62			P ₂ O ₅	0,25	SO ₃	1,90	K ₂ O	1,76	Ca	0,99
CaO	35,20	K ₂ O	0,20	CaO	0,40			SO ₃	1,67	K ₂ O	1,15	CaO	5,12	Fe	71,78
TiO ₂	1,13	CaO	1,96	TiO ₂	0,39			K ₂ O	1,26	CaO	16,38	TiO ₂	10,13	Σ	100,00
MnO	0,24	Fe ₂ O ₃	0,24	Fe ₂ O ₃	6,40			CaO	13,09	TiO ₂	0,42	MnO	0,20		
Fe ₂ O ₃	2,54	Σ	100,00	Σ	100,00			TiO ₂	0,48	Fe ₂ O ₃	1,82	Fe ₂ O ₃	10,14		
Σ	100,00							Fe ₂ O ₃	1,68	Σ	100,00	Σ	100,00		
								Σ	100,00						

Osim faza koje su prisutne i uočene na SEM-EDS snimkama uzoraka serije T1 ESM-EDS analiza uzoraka serije T2 potvrdila je i prisutnost čađe (slika 60., tablica 18.). Čađa potječe od nepotpuno izgorjenih čestica ugljena te završava u filteru zajedno sa česticama letećeg pepela. Prisutnost čađe koja se, kako je vidljivo i sa snimki, ne integrira u vezivnu matricu reakcijom geopolimerizacije nego se odvaja u posebnu fazu, može uzrokovati slaba mjesta unutar strukture geopolimera i smanjenje čvrstoće uzoraka. Ramanov spektar uzorka T2-17 (slika 63.) i T2-18 (slika 64.) pokazuje visoki udio manje polimeriziranih tetraedara. Na slici 63. vidljivo je jačanje intenziteta vrpce centrirane na $621,8\text{ cm}^{-1}$ i njezin pomak prema višim valnim brojevima u skladu s jačanjem intenziteta vrpce centrirane na 993 cm^{-1} . Vidljivo je da je vrpca centrirana oko 1070 cm^{-1} sastavljena od nekoliko vrpce što ukazuje na složenost strukture ispitivanih uzoraka. Pojava više vršnih vrijednosti oko 1070 cm^{-1} može ukazivati na prisutnost dvo-modalne Q_2 vibracije prisutne kod silikatnih stakala s vrpcoma blizu 950 cm^{-1} i 1070 cm^{-1} ⁹⁰⁻⁹³ uz istovremeno prisustvo Q_1 , Q_2 i Q_3 vibracija na bliskim valnim brojevima uzrokovanim drugom vrstom strukture silikatnog materijala također prisutnog u geopolimeru, odnosno vibracijama rastezanja depolimeriziranog tetraedra s negativnim nabojem kompenziranim različitim vrstama prisutnih kationa podrijetlom iz polaznog letećeg pepela ili iz dodataka. Na isto ukazuje i široka vrpca centrirana oko 950 cm^{-1} .



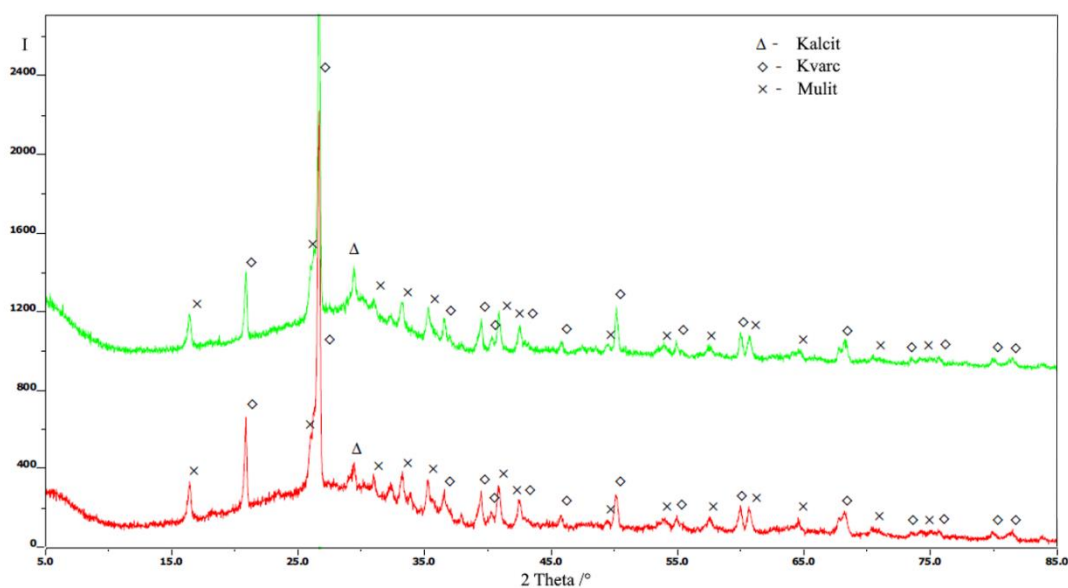
Slika 63. Ramanov spektar uzorka T2-17



Slika 64. Ramanov spektar uzorka T2-18

Spektar uzorka T2-18 pokazuje vrpce centrirane na istim ili bliskim valnim brojevima, ali s različitim odnosom intenziteta što ukazuje na prisutnost istih ili sličnih faza u različitim omjerima kroz sve ispitivane uzorke. Ramanovi spektri ispitivanih uzoraka jasno ukazuju na nepotpunu polimerizaciju silikatnih tetraedara, odnosno na djelomično depolimeriziranu strukturu ispitivanih materijala nalik onoj silikatnih stakala.

Rendgenski difraktogram uzoraka serije T2 (slika 65.) je istovjetan onome uzoraka serije T1 (slika 51.) po pitanju pronađenih kristalnih faza. Faza najvišeg intenziteta očekivano pripada kvarcu, dok se ne vide tragovi kristalno uređenih zeolitnih materijala koji bi bili kasni produkti geopolimerizacije.

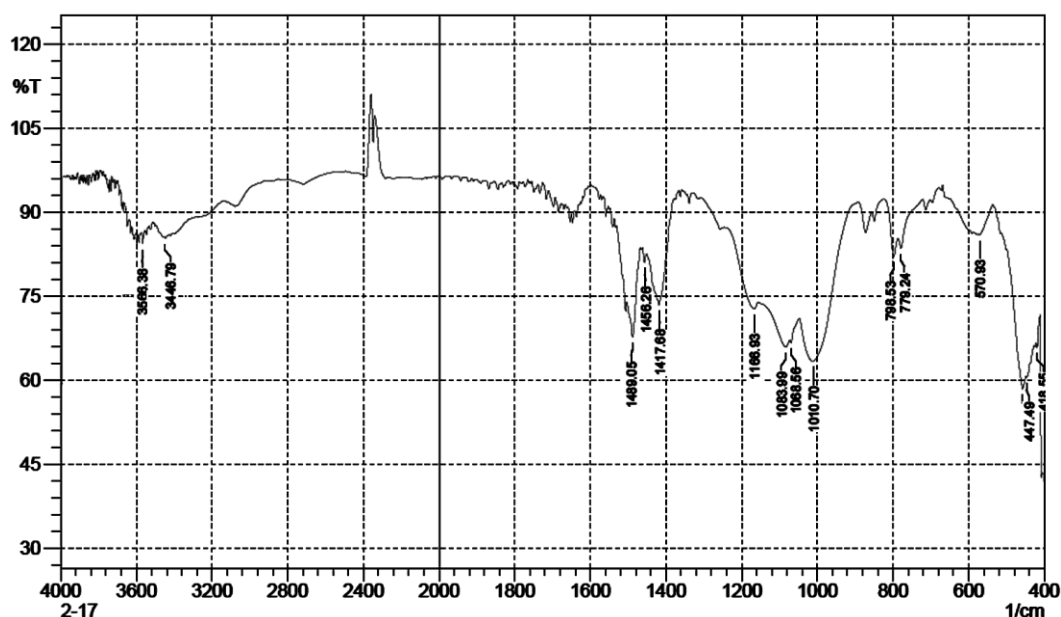


Slika 65. Rendgenski difraktogrami uzorka T2-17 (crveno) i T2-18 (zeleno)

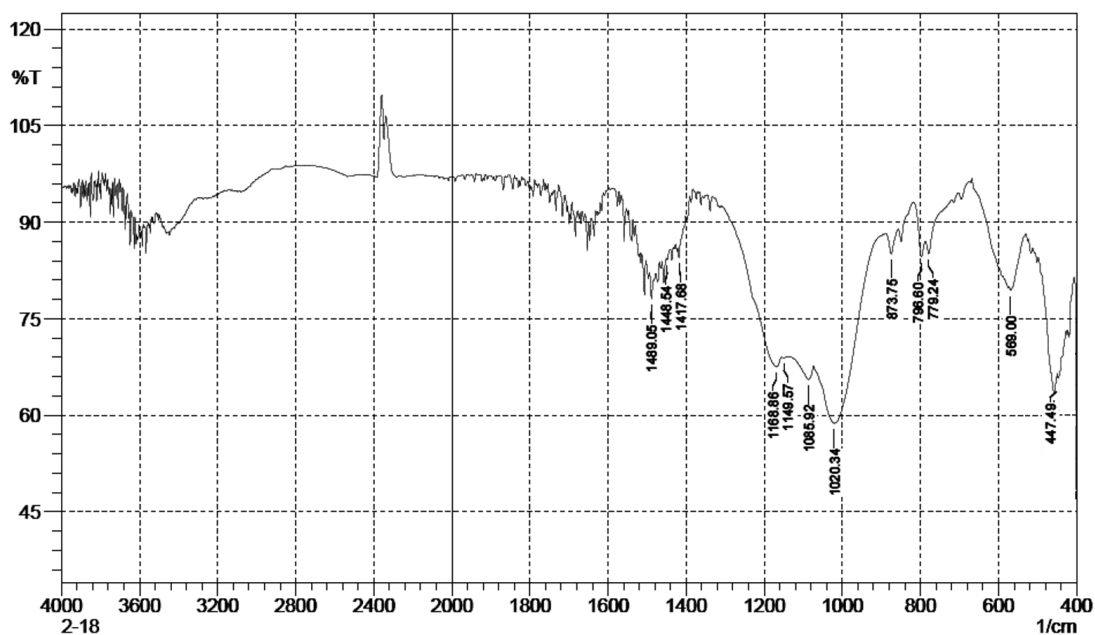
FTIR spektri uzoraka T2-17 i T2-18 (slike 66. i 67.), uz vrpce prisutne na spektru korištenog letećeg pepela, pokazuju vrpce karakteristične za karbonatnu grupu (približno na 1420 i 1489 cm^{-1} kod oba uzorka), bez obzira što nije korišten agregat od kalcijevog karbonata kod priprave uzoraka serije T2.

Široka vrpca koja odgovara vibracijama karbonatne grupe, ima više vršnih vrijednosti što ukazuje da je karbonatna grupa vezana na različite katione, odnosno vjerojatno kalcij i natrij (redom 1420 cm^{-1} te 1489 cm^{-1}). Ova pojava ukazuje na karbonizaciju prisutnog kalcijevog hidroksida, te pojavu eflorescencije uzrokovanu izlaskom viška natrijevih iona na površinu uzorka kako je već primijećeno kod aktivacije mikrosilike. Ovo upućuje na višak natrija kod sinteze ispitivanih uzoraka.

Pomak glavne Si–O–T vrpce na niže valne brojeve (redom 1010 cm^{-1} i 1020 cm^{-1}) ukazuje na različiti „nivo“ uklapanja atoma aluminija u strukturu SiO_4 tetraedara.



Slika 66. FTIR spektar uzorka T2-17



Slika 67. FTIR spektar uzorka T2-18

4.4. ANALIZA FAZA PRISUTNIH U UZORCIMA GEOPOLIMERA

Različitim fazama, prisutnim u ispitivanim uzorcima sintetiziranih geopolimera (uzorci T1-1, T1-22, T2-17 i T2-18), SEM-EDS analizom određen je sastav, oblik kristala, veličina i oblik čestica te relativnu zastupljenost. U tablici 21. prikazana je udio pojedinih faza u ispitivanim uzorcima.

Tablica 21. Udio pojedinih faza u ispitivanim uzorcima

Redni broj	Sastojak	Sadržaj faza (mas. %)			
		T1-1	T1-22	T2-17	T2-18
1	Kalcit, CaCO_3	33-36	32-35	2-5	2-4
2	Kvarc, SiO_2	9-13	8-13	18-24	16-22
3	Kalcijev silikat, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	9-11	8-10	<1	oko 1
4	Fe-aluminosilikati, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	16-21	15-20	21-26	20-26
5	Na-Ca-aluminosilikati, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	21-26	20-27	37-42	39-43
6	Visokoaluminozni aluminosilikati, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	-	2-5	-	3-5
7	Alkalni Na-aluminosilikati	-	-	<1	4-6
8	Korund, Al_2O_3	-	-	2-5	-
9	Čađa, C	-	-	3-5	-
10	Ostali minerali (Wustit, hematit, itd.)	2-3	2-3	3-4	3-5

U tablici 22. navedena je ukupna analiza prisutnih faza u uzorcima serija T1 i T2.

Tablica 22. Ukupna analiza prisutnih faza u ispitivanim uzorcima serija T1 i T2

Redni broj	Svojstva	Uzorak			
		T1-1	T1-22	T2-17	T2-18
Fazna komponenta					
1	Čestice kalcita			-	-
	struktura i oblik čestica	fino kristalična zrna, svjetlo smeđe boje, nepravilnog zaobljenog oblika			
	veličina zrnaca (µm) min- max prevladavajuća	100-2900 400-1200	100-2000 400-1200		
	oblik kristala	prizmatski, romboedarski			
	veličina kristala	do 85/5-20 µm			
2	Čestice amornog kalcijeva silikata			-	-
	struktura i oblik čestica	nepravilno zaobljena ili okrugla, jednolike monolitne structure			
	veličina zrnaca (µm) min- max prevladavajuća	100-400	100-250		
	Sadržaj oksida, mas. %				
	Na ₂ O	do 0,4	0,4		
	MgO	7,5-8,5	7,8-8,3		
	Al ₂ O ₃	8,5-9	8,5-9,3		
	SiO ₂	36,4-37	35,9-36,4		
	CaO	37-38	39-40		
	K ₂ O	do 1,2	do 1,2		
	Fe ₂ O ₃	do 0,5	do 0,5		
	3	Čestice amornog Fe alumosilikata			

	struktura i oblik čestica	Uglavnom pravilnog kružnog oblika, u manjoj mjeri nepravilnog zaobljenog. Dio čestica ima jednu ili nekoliko sferičnih čestica unutar sebe, dok je dio monolitne strukture. Debljina stjenke poroznih čestica veličina 5-20 μm			
	veličina zrnaca (μm) min- max prevladavajuća	5-200 15-60	5-150 10-50	5-120 do 60	5-150 do 60
	nečistoća u česticama, oblik i veličina	Kvarc u obliku inkluzija, nepravilnog zaobljenog oblika 2-40 μm, inkluzije wüstita i hematita nepravilno zaobljenog do okruglog oblika veličine 1-10 μm			
	Sadržaj oksida, mas. %				
	Na ₂ O	0,3-0,6	0,6-0,9	0,3-2,0	0,3-2,0
	MgO	1,3-5,0	1,9-2,5	1,6-8,3	1,4-5,7
	Al ₂ O ₃	26-33	26,3-29,7	23,3-33,5	20-38,2
	SiO ₂	45,6-55,5	50,2-51	42-61,5	42,5-66,1
	CaO	0,8-4,7	0,5-3,8	1,0-12,2	0,3-6,7
	K ₂ O	2,6-3,8	2,7-3,8	1,1-4,2	1,6-5,7
	Fe ₂ O ₃	3,5-15	9,8-14,5	3,3-13,5	2,6-11,6
4	Čestice kvarca				
	struktura i oblik čestica	Nepravilnog, zaobljenog i uglatog oblika, mono i polikristalne strukture			
	veličina zrnaca (μm) min- max prevladavajuća	2-100 do 50	do 100 do 50	2-100	2-100
5	Čestice korunda				
	struktura i oblik čestica	-	Nepravilno zaobljenog oblika. Kao pravilo, sastoje se od malih kristala korunda nepravilnog oblika veličine do 2 μm između kojih su male trake aluminosilikatne strukture.		
	veličina zrnaca (μm) min- max prevladavajuća		20-80	40-100	20-60
6	Čestice amornog aluminosilikata s visokim sadržajem aluminija				

	struktura i oblik čestica	Nepravilno zaobljena, nemonolitna korodirana struktura			
	veličina zrnaca (μm) min- max prevladavajuća	-	20-70	-	20-100
	Sadržaj oksida, mas. %				
	Na ₂ O	-	2,4-4,0	-	2,2-4,5
	MgO		do 1,0		do 0,6
	Al ₂ O ₃		76,0-83,0		81,0-84,4
	SiO ₂		11,3-12,0		10,8-11,4
	CaO		1,0-4,0		1,6-2,1
	K ₂ O		do 0,7		do 1,0
7	Čestice amorfnog alkalnog aluminosilikata				
	struktura i oblik čestica	-	-	-	nepravilno zaobljena, mikroporozna
	veličina zrnaca (μm) min- max prevladavajuća				10 do 50
	Sadržaj oksida, mas. %				
	Na ₂ O	-	-	-	0,4-10,5
	Al ₂ O ₃				35,3-47,1
	SiO ₂				36,3-49,8
	CaO				2,2-10,2
	Fe ₂ O ₃				0,9-5,9
8	Čestice čađe				
	struktura i oblik čestica	Čestice čađe veličine 100-200 μm raspršene u uzorku u obliku lokalnih nakupina veličine do 500 mikrometara. U ovim nakupinama čestice čađe su kaotično poredane jedna prema drugoj.			
	veličina zrnaca (μm) min- max prevladavajuća	-	-	25 do 50	-
9	Čestice ostalih minerala (wüstit, hematit, rutil)				

	struktura i oblik čestica	Nepravilnog zaobljenog do pravilnog sferičnog oblika. Neke čestice wüstita imaju polikristaličnu strukturu sastavljenu od malih kristala veličine 1-2 μm .			
	veličina zrnaca (μm) min- max prevladavajuća	5-100	<50	<75	<60
10	Vezivna matrica				
	Sve gore navedene faze su "uronjene" u matricu varijabilnog sastava				
	Sadržaj oksida, mas. %				
	Na ₂ O	4,0-7,8	7,8-10,0	7,0-11,0	6,5-8,5
	MgO	2,6-4,5	3,5-6,2	0,4-3,7	0,4-0,8
	Al ₂ O ₃	10,2-11,2	9,2-11,7	8,2-33,8	6,6-7,9
	SiO ₂	58,5-62,2	49,5-57,7	44,2-60,5	64,4-66,0
	P ₂ O ₅	<0,2	1,0-2,5	<0,5	<0,3
	CaO	10,5-12,7	10,9-15,6	10,5-18,9	12,5-16,4
	K ₂ O	2,1-2,5	2,4-2,6	0,6-2,0	1,2-1,3
	Fe ₂ O ₃	3,2-3,5	2,6-3,8	1,1-4,7	1,7-2,5

Kako je već primijećeno, kod uzoraka s dodanim kalcitnim agregatom dolazi do stvaranja amorfne kalcijeve silikatne faze, što upućuje na djelomičnu reakciju aktivacijske otopine s dodanim agregatom. Iz navedenog slijedi da se karbonatni agregat u slučaju primjene za geopolimerne betone ne može smatrati kao potpuno inertno punilo. Također je vidljivo da su neke faze prisutne u nekim uzorcima dok u drugima nisu, bar u dijelu uzoraka koji je podvrgnut analizama, što upućuje na složenost reakcijskog sustava, odnosno ovisnost sustava o sastavu polaznih materijala. Iz analiza slijedi da faza koja pripada vezivnoj matrici obuhvaća oko 40 % mase geopolimera (ukoliko se ne uzima u obzir dodani agregat). Veliki udio amorfnih faza koje se mogu pripisati letećem pepelu, a koje su zarobljene unutar vezivne matrice upućuje na veliki utjecaj veličine čestica letećeg pepela na ukupnu strukturu proizvedenog materijala. Navedeno upućuje da je brzina geopolimerizacije u ispitivanom vremenu od 1 sata pri temperaturi od 70 °C nedovoljna za potpuno iskorištenje potencijalno reaktivnih čestica letećeg pepela koje su relativno velike. To znači da bi dodatno usitnjavanje čestica letećeg pepela potencijalno dalo bolje rezultate, odnosno veći udio vezivne matrice u ukupnoj masi dobivenog geopolimera u kraćem vremenu, ali bi rezultiralo povećanjem cijene pripreme ovog alternativnog veziva. Pojava eflorescencije ukazuje na višak natrijevih

iona unesenih tijekom sinteze materijala, a koji zatim napuštaju materijal. To znači da je potrebno odrediti optimalni molarni odnos sastojaka koji ne bi dopuštao ovu pojavu.

4.5. ISPITIVANJE UTJECAJA MOLARNIH OMJERA NA TLAČNU ČVRSTOĆU

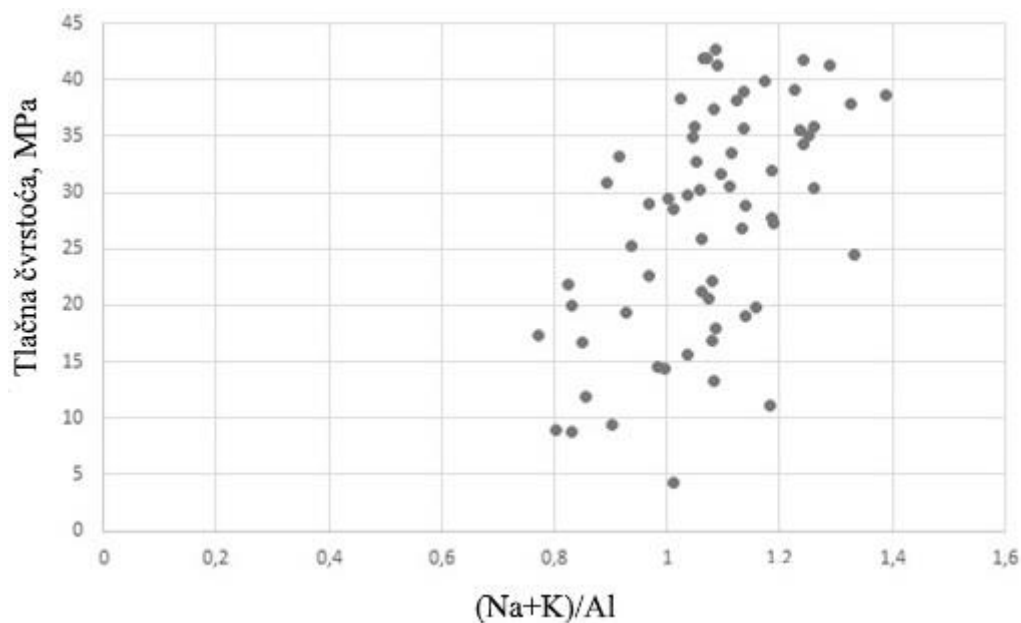
Prosječni sastav matrice geopolimera određen SEM-EDS analizama poliranih uzoraka od 9,6 mas. % ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$), 16,3 mas. % ($\text{CaO}+\text{MgO}$), 9,5 mas. % (Al_2O_3), 57,9 mas. % (SiO_2) te 2,9 mas. % (Fe_2O_3) daje molne omjere sastojaka geopolimerne matrice prikazane u tablici 23.

Tablica 23. Prosječni molarni omjeri sastojaka sintetizirane geopolimerne matrice

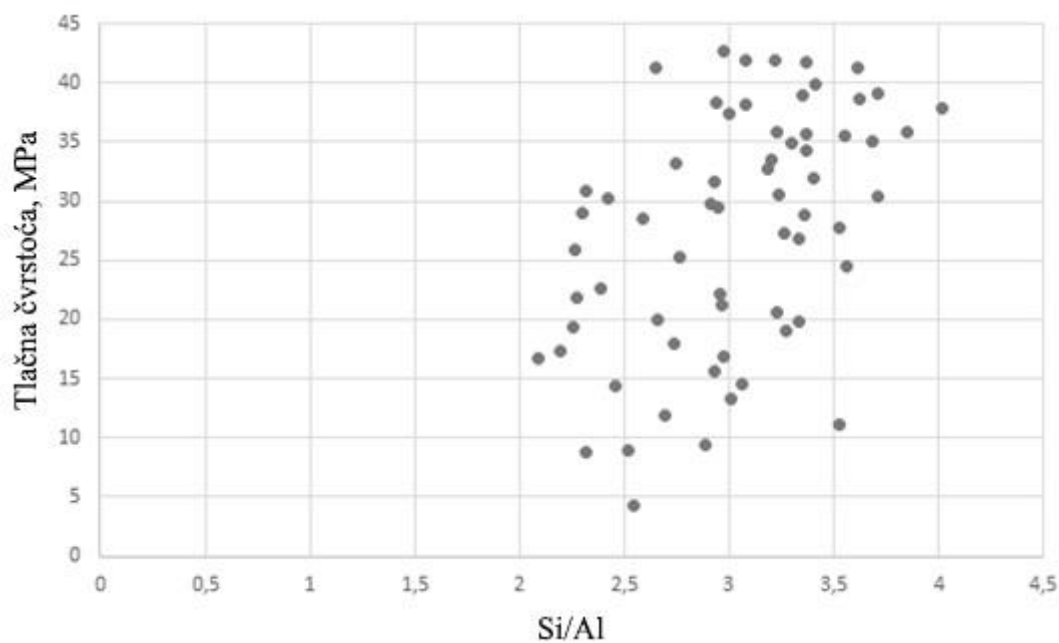
Sastojci	(Na+K)/Al	Si/Al	(Ca+Mg)/Si
Molarni omjer	1,56	5,18	0,32

Iz tablice 23. je vidljivo da unutar strukture očvrslle matrice geopolimernog veziva postoji višak pozitivnog naboja kojim bi ioni natrija i kalija kompenzirali negativan naboj 4-koordiniranog aluminijskog u potpuno polimeriziranoj strukturi geopolimera. Ovo ponovno ukazuje da se dio iona natrija „troši“ na modificiranje SiO_4 mreže vezanjem na ne-mosne kisikove atome slično kao kod silikatnog stakla.

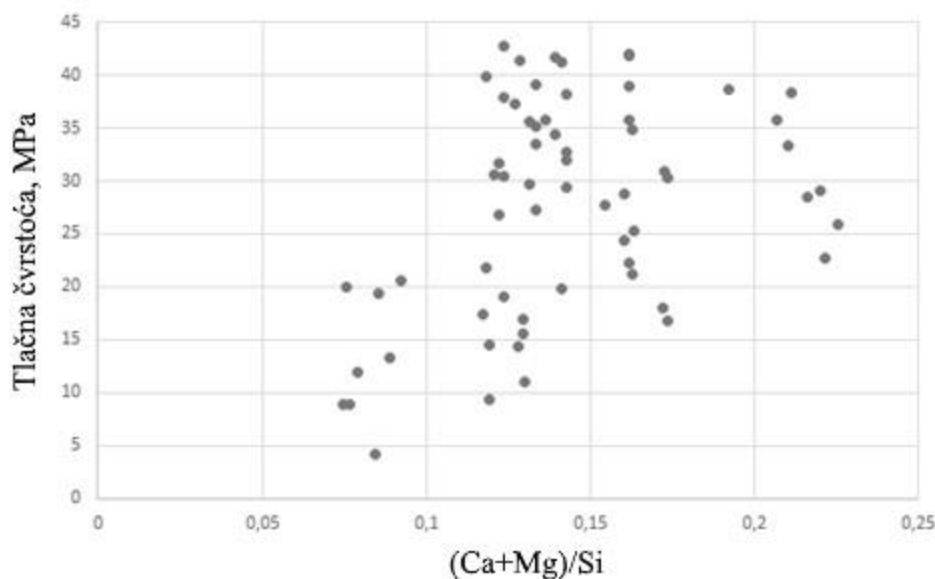
Na slikama 68., 69. i 70. prikazana je ovisnost tlačne čvrstoće uzoraka serija T1 i T2 o molarnim omjerima redom (Na+K)/Al, Si/Al te (Ca+Mg)/Si.



Slika 68. Ovisnost tlačne čvrstoće uzoraka serija T1 i T2 o molaranom omjeru $(Na+K)/Al$



Slika 69. Ovisnost tlačne čvrstoće uzoraka serija T1 i T2 o molaranom omjeru Si/Al



Slika 70. Ovisnost tlačne čvrstoće uzoraka serija T1 i T2 o molaranom omjeru $(Ca+Mg)/Si$

Udjeli uzoraka koji zadovoljavaju ili prelaze tlačnu čvrstoću klase 20/25 (25 MPa prema normi HRN EN 206-1:2006) u ovisnosti o molarim omjerima (slike 68., 69. i 70.) su prikazani u tablicama 24., 25. i 26.

Tablica 24. Udio uzoraka s tlačnom čvrstoćom većom od 25 MPa u ovisnosti o molaranom omjeru $(Na+K)/Al$

Raspon molarnog omjera $(Na+K)/Al$	Udio uzoraka s tlačnom čvrstoćom > 25 MPa (%)	Prosječna tlačna čvrstoća uzoraka (MPa)
0,7-1,0	25,00	19,04
1,0-1,2	70,27	28,76
1,2-1,4	90,90	35,87

Tablica 25. Udio uzoraka s tlačnom čvrstoćom većom od 25 MPa u ovisnosti o molaranom omjeru Si/Al

Raspon molarnog omjera Si/Al	Udio uzoraka s tlačnom čvrstoćom > 25 MPa (%)	Prosječna tlačna čvrstoća uzoraka (MPa)
2,0-2,5	36,36	21,58
2,5-3,0	47,37	24,30
3,0-3,5	78,26	31,03
3,5-4,1	81,82	32,47

Tablica 26. *Udio uzoraka s tlačnom čvrstoćom većom od 25 MPa u ovisnosti o molarnom omjeru (Ca+Mg)/Si*

Raspon molarnog omjera (Ca+Mg)/Si	Udio uzoraka s tlačnom čvrstoćom > 25 MPa (%)	Prosječna tlačna čvrstoća uzoraka (MPa)
0,05-0,1	0,00	13,39
0,1-0,15	69,70	29,22
0,15-0,2	66,70	29,87
0,2	85,71	30,49

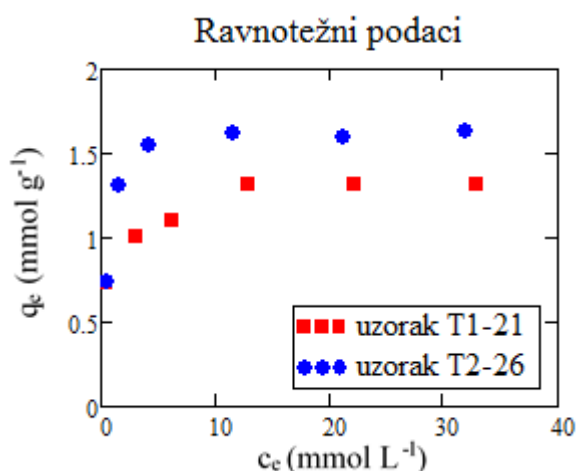
Kako je vidljivo iz tablice 24. oko 25 % uzoraka s molarnim omjerom (Na+K)/Al manjim od 1 ima tlačnu čvrstoću ispod 25 MPa (prosječna tlačna čvrstoća je 19,04 MPa). Porastom molarnog omjera, raste udio uzoraka s čvrstoćom većom od 25 MPa i prosječna čvrstoća uzoraka do 35,83 MPa. Ova pojava se može objasniti dostupnošću odnosno nedostupnošću (kod uzoraka s malim molarnim omjerom) kationa za kompenzaciju negativnog naboja 4-koordiniranog Al. Sličan utjecaj molarnog omjera na tlačnu čvrstoću uzoraka je vidljiv i kod molarnog omjera Si/Al, gdje također dolazi do porasta udjela uzoraka s višom tlačnom čvrstoćom kao i ukupne prosječne čvrstoće uzoraka s porastom vrijednosti molarnog omjera Si/Al. Ovo ukazuje da je struktura polimerne mreže s manjim udjelom Al atoma poželjnija kod dizajniranja geopolimera s višom vrijednošću tlačnih čvrstoća. Također je, i kod porasta vrijednosti molarnog omjera (Ca+Mg)/Si, vidljiv porast udjela uzoraka s višom tlačnom čvrstoćom i porast ukupne prosječne čvrstoće uzoraka. Važno je zapaziti da svi uzorci s vrijednošću molarnog omjera (Ca+Mg)/Si manjim od 0,1 imaju relativno niske tlačne čvrstoće, što ukazuje na važnost iona kalcija i magnezija za svojstva sintetiziranih geopolimera. Usporedba vrijednosti u tablicama 24., 25. i 26. s vrijednostima prosječnih molarnih omjera dobivenih analizom vezivne matrice ispitivanih uzoraka geopolimera (tablica 23.) ukazuje da ukoliko određeni molarni omjeri nisu zadovoljeni, dio polaznog materijala neće ni sudjelovati u reakciji geopolimerizacije, odnosno u stvaranju vezivne matrice.

4.6. ISPITIVANJE RAVNOTEŽE SORPCIJE BAKRA

Danas je široko priznato da je sorpcija jedna od tehnika koja ima primjenu u uklanjanju zagađivala iz otpadnih voda.⁸⁷ Ispitivanje ravnoteže sorpcije omogućuje dobivanje temeljnih fizikalno-kemijskih podataka za evaluaciju primjenjivosti sorpcije kao jedinične operacije i

obično se opisuje izotermom čiji parametri daju uvid u svojstva površine i kapacitet sorbensa odnosno afinitet prema sorbatu.

Uvid u ravnotežu sorpcije moguće je dobiti ispitivanjem utjecaja početne koncentracije otopine na ravnotežnu količinu sorbiranog bakra. Za ispitivanje ravnoteže korišteni su uzorci T1-21 i T2-26, koji su pokazali najveće vrijednosti uklanjanja bakra od svih ostalih uzoraka u serijama T1 i T2. Grafički prikaz ravnotežne količine bakra vezanog na geopolimer, q_e pri temperaturi od 300 K u funkciji ravnotežnih koncentracija u otopini prikazan je na slici 71.



Slika 71. Ravnotežna količina bakra vezanog na geopolimer u funkciji ravnotežnih koncentracija u otopini (Uvjeti: $d < 0.09$ mm, $N = 200$ okr min⁻¹, $t = 48$ h)

Kao što je vidljivo sa slike 71. pri manjim koncentracijama bakra u otopini manja je i količina vezanog bakra na ispitivanim uzorcima, dok s porastom koncentracije otopine bakra raste i količina bakra vezanog na uzorcima. Također je vidljivo da je količina bakra vezanog na uzorak geopolimera, ispitivana pri višim koncentracijama bakra u otopini, približno jednaka. Oblik krivulje sorbirane količine bakra u odnosu na polaznu koncentraciju otopine pokazuje porast sorbirane količine dok se ne dosegne koncentracija kod koje se kapacitet izmijenjenih bakrovih iona približava maksimalnom eksperimentalnom kapacitetu izmjene, odnosno 1,327 mmol g⁻¹ kod uzorka T1-21 te 1,639 mmol g⁻¹ kod uzorka T2-26. Ispitivani uzorci, posebno uzorak T2-26, pokazuju dosta veću vrijednost kapaciteta izmjene u odnosu na prethodna ispitivanja sorpcije na geopolimerima sintetiziranih iz letećeg pepela sa iste lokacije.¹⁰³

Razlike u eksperimentalno dobivenom iznosu ravnotežnog kapaciteta sorpcije kod uzoraka T1-21 i T2-26, odnosno manji ravnotežni kapacitet sorpcije uzorka iz serije T1 vrlo vjerojatno proizlazi iz manjeg udjela aktivnijeg dijela uzorka, odnosno iz, po pitanju

sorpcije, sadržaja neaktivnijeg dijela uzorka koji se odnosi na karbonatni agregat koji je korišten pri sintezi uzoraka serije T1. Ako se kapacitet izmjene uzorka T1-21 preračuna na masu uzorka bez karbonatnog agregata (korištenjem podataka iz tablice 22.) dobije se vrijednost od $2,011 \text{ mmol g}^{-1}$, odnosno vrijednost dosta veća od kapaciteta izmjene uzorka T2-26, što ukazuje aktivnost karbonatnog agregata u procesu sorpcije.

4.6.1. Modeli sorpcijskih izoterma

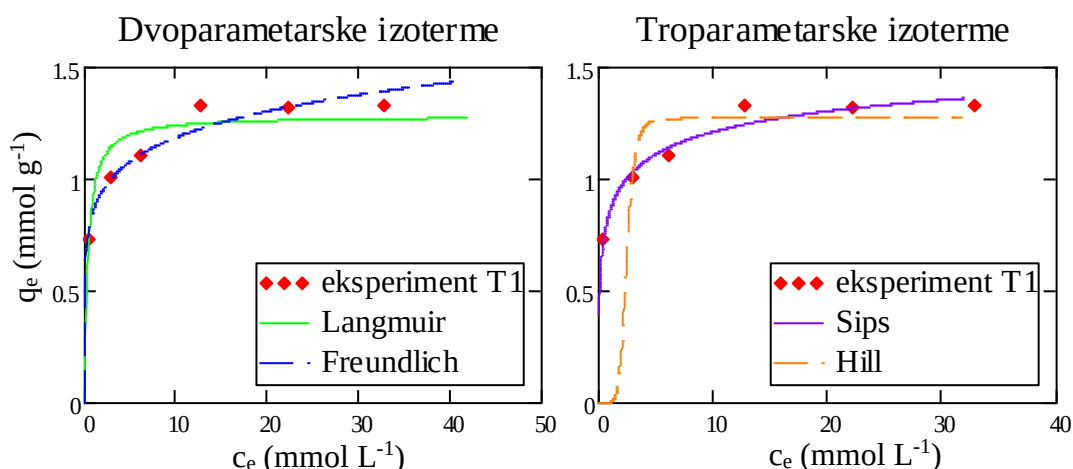
Odabrane su dvije dvoparametarske (Langmuirova, Freundlichova) i dvije troparametarske (Hillova i Sipsova) adsorpcijske izoterme za testiranje vezanja bakra na uzorcima geopolimera. Parametri izoterma određeni su pomoću programskog alata Mathcad 15.

U tablici 27. prikazano je slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s Langmuirovim, Freundlichovim, Hillovim i Sipsovim modelom izoterma za sorpciju bakra na odabranim uzorcima geopolimera.

Tablica 27. Konstante Langmuirove, Freundlichove, Hillove i Sipsove izoterme te pripadajući statistički pokazatelji slaganja izoterma i eksperimentalnih podataka

	Parametar	Geopolimer T1-21	Geopolimer T2-26
Eksperimentalni kapacitet	$q_e \text{ eksp. (mmol g}^{-1}\text{)}$	1,327	1,639
Langmuirova izoterma	K_L	2,827	2,911
	$q_M \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	1,285	1,664
	χ^2	0,04	$1,248 \times 10^{-3}$
	AARD (%)	7,49	0,98
Freundlichova izoterma	K_f	0,871	1,15
	β	0,135	0,123
	χ^2	0,013	0,113
	AARD (%)	2,88	11,71
Hillova izoterma	K_D	497,38	8,925
	$q_M \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	1,273	1,611
	n_H	6,996	11,493
	χ^2	146,615	7,238
	AARD (%)	21,102	17,767
Sipsova izoterma	K_S	2,875	2,911
	$q_M \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	1,435	1,659
	m_S	0,56	1,03
	χ^2	0,017	$1,212 \times 10^{-3}$
	AARD (%)	3,96	1,05

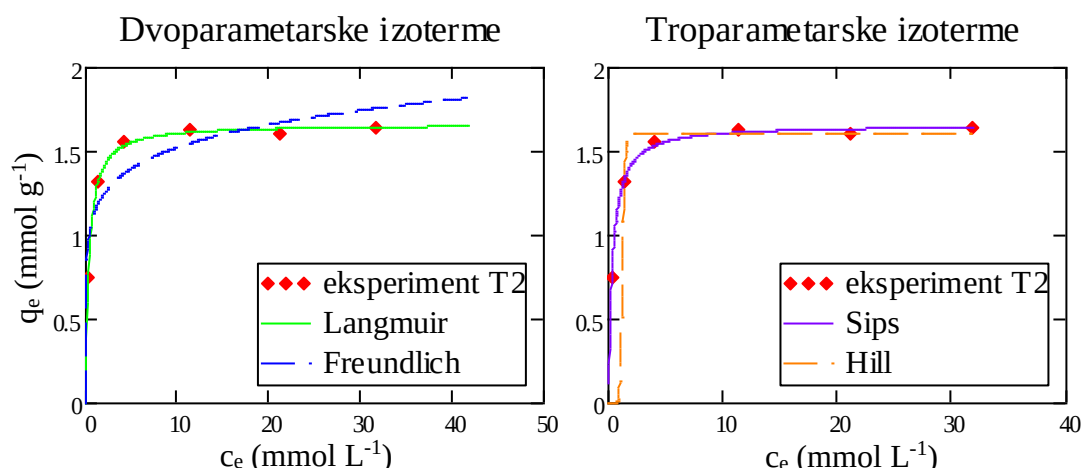
Na slikama 72. i 73. prikazana je procjena valjanosti izoterme s ravnotežnim eksperimentalnim podacima za uzorak T1-21 i T2-26.



Slika 72. Procjena valjanosti izoterme s ravnotežnim eksperimentalnim podacima za uzorak T1-21 (Uvjeti: $d < 0.09$ mm, $N = 200$ okr min^{-1} , $t = 48$ h).

Vidljivo je da je najbolje, odnosno približno isto, slaganje eksperimentalno dobivenih podataka s izračunatim podacima, kod ispitivanja sorpcije bakra na uzorku T2-26, dobiveno primjenom Langmuirove i Sipsove izoterme (koje imaju isti oblik kad je vrijednost Sipsovog eksponenta jednak 1, što je gotovo slučaj kod uzorka T2-26), dok primjena Freundlichove izoterme, te posebno Hillove izoterme pokazuje dosta veće odstupanje. Hi-kvadrat test, χ^2 ima približno istu vrijednost, oko 0,001 kod primjene Langmuirovog i Sipsovog modela, dok mu je vrijednost kod primjene Hillove izoterme iznosi 7,238. Vrijednosti relativne pogreške kod primjene navedenih modela za isti uzorak za Langmuirovu, Sipsovu, Freundlichovu i Hillovu izotermu redom iznose 0,98, 1,05, 11,71 te 17,767 %. S obzirom da se slaganje smatra prihvatljivim za AARD ispod 5 % možemo zaključiti da Langmuirova i Sipsova izoterma pokazuju prihvatljivo slaganje s eksperimentalnim podacima. Vidljivo je da je vrijednost Sipsovog eksponenta, koji se još naziva i „faktor heterogenosti“, približno jednaka 1, što ukazuje na homogenost sorbensa.¹⁰⁴ Vrijednosti računski dobivenog kapaciteta sorpcije bakra na uzorku T2-26 se najbolje slažu s ravnotežnim eksperimentalnim kapacitetom sorpcije kad se primjeni Sipsova izoterma, s tim da preveliko odstupanje ne pokazuje ni Langmuirova izoterma. Ovo slaganje Langmuirove izoterme (dizajnirane za homogene sorbense) s eksperimentalnim rezultatima te vrijednost Sipsovog eksponenta, kako je već navedeno, nedvojbeno ukazuju na homogenost sorbensa.

Vrijednosti izračunate primjenom navedenih modela pokazuju veća odstupanja od eksperimentalnih kod ispitivanja sorpcije bakra na uzorku T1-21 nego je to slučaj kod ispitivanja sorpcije na uzorku T2-26. Hi-kvadrat test, χ^2 ima najmanju vrijednost od 0,013 kod primjene Freundlichovog modela, dok mu je vrijednost kod primjene Sipsovog, Langmuirovog i Hillovog modela redom 0,017, 0,04 te 146,61.



Slika 73. Procjena valjanosti izoterme s ravnotežnim eksperimentalnim podacima za uzorak T2-26 (Uvjeti: $d = < 0.09$ mm, $N = 200$ okr min⁻¹, $t = 48$ h).

Vrijednost relativne pogreške je najmanja kod primjene Freundlichovog modela i iznosi 2,88 %, dok je najveća relativna pogreška dobivena kod primjene Hillovog modela i iznosi 21,102 %. S druge strane, vrijednosti računski dobivenog kapaciteta sorpcije bakra na uzorku T1-21 se najbolje slažu s ravnotežnim eksperimentalnim kapacitetom sorpcije kad se primjeni Langmuirov model, ali kod njega je srednja relativna pogreška, AARD iznad 5 % što se smatra ne baš prihvatljivim slaganjem, za razliku od Sipsove izoterme gdje je slaganje s eksperimentalnim kapacitetom prihvatljivo, odnosno AARD je ispod 5 %. Najbolje slaganje je s Freundlichovim modelom ali ovaj model ne daje mogućnost provjere preko ravnotežnog kapaciteta sorpcije. Veće relativne pogreške opažene pri ispitivanju sorpcije bakra za uzorak T1-21 u odnosu na one opažene kod uzorka T2-26 vjerojatno su posljedica veće nehomogenosti kod uzorka T1-21 uzrokovane dodanim agregatnim punilom prilikom sinteze uzorka serije T1. Vrijednost Sipsovog eksponenta od 0,56, odnosno dosta veliko odstupanje od 1 dodatno ukazuje na heterogenost sorbensa. Na nehomogenost uzorka T1-21 također ukazuje i izrazito loše slaganje (> 10 %) eksperimentalnih podataka sa Hillovom izotermom koja je razvijena za opisivanje sorpcije na homogene supstrate.⁸³ Ispitivanja na

mnogo homogenijem uzorku serije T2, pokazuju i visoko odstupanje od eksperimentalnih rezultata pri primjeni Freundlichove izoterme što ukazuje na to da se sorpcija na uzorke geopolimera ne odvija višeslojno što je jedna od glavnih pretpostavki Freundlichovog modela.⁸³

4.7. ISPITIVANJE KINETIKE SORPCIJE BAKRA

U tablicama 28. do 32. su prikazani eksperimentalni podaci dobiveni ispitivanjem brzine uklanjanja bakra iz otopina s različitim početnim koncentracijama.

Tablica 28. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 200 okr min⁻¹ za početnu koncentraciju 0,974 mmol L⁻¹ na česticama geopolimera manjima od 0,09 mm

t (min)	c _t (mmol L ⁻¹)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	0,9704	0,000
1	0,4798	0,213
2	0,2458	0,314
4	0,2097	0,330
7	0,1121	0,372
11	0,0840	0,384
15	0,0840	0,384
25	0,0840	0,384
40	0,0840	0,384
60	0,0840	0,384

Tablica 29. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 200 okr min⁻¹ za početnu koncentraciju 1,6202 mmol L⁻¹ na česticama geopolimera manjima od 0,09 mm

t (min)	c _t (mmol L ⁻¹)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	1,6202	0,000
1	0,3414	0,554
2	0,2024	0,614
4	0,1363	0,643
7	0,1149	0,652
11	0,1051	0,657
15	0,913	0,663
25	0,084	0,666
40	0,084	0,666
60	0,084	0,666

Tablica 30. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 200 okr min⁻¹ za početnu koncentraciju 4,3866 mmol L⁻¹ na česticama geopolimera manjima od 0,09 mm

t (min)	c _t (mmol L ⁻¹)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	4,3866	0,000
1	2,7837	0,695
2	2,6386	0,757
4	2,3879	0,866
7	2,3442	0,885
11	2,1255	0,980
15	1,9873	1,040
25	1,8864	1,083
40	1,7221	1,155
60	1,5178	1,243
100	1,3738	1,306

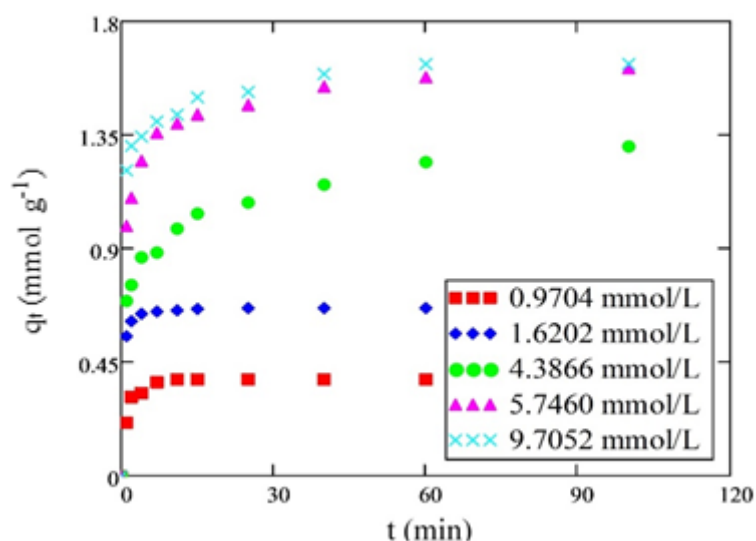
Tablica 31. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 200 okr min⁻¹ za početnu koncentraciju 5,746 mmol L⁻¹ na česticama geopolimera manjima od 0,09 mm

t (min)	c _t (mmol L ⁻¹)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	5,746	0,000
1	3,458	0,991
2	3,203	1,102
4	2,864	1,249
7	2,610	1,355
11	2,525	1,396
15	2,441	1,432
25	2,356	1,469
40	2,186	1,540
60	2,102	1,579
100	2,017	1,616

Tablica 32. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 200 okr min⁻¹ za početnu koncentraciju 9,7052 mmol L⁻¹ na česticama geopolimera manjima od 0,09 mm

t (min)	c _t (mmol L ⁻¹)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	9,7052	0,000
1	6,9109	1,211
2	6,6895	1,307
4	6,6026	1,344
7	6,4656	1,404
11	6,4031	1,431
15	6,2434	1,500
25	6,1947	1,521
40	6,0304	1,592
60	5,9418	1,631
100	5,9418	1,631

Na slici 74. prikazane su krivulje ovisnosti uklanjanja bakra iz otopine o vremenu za različite polazne koncentracije bakra.



Slika 74. Ovisnost količine uklonjenog metala o koncentraciji

Kako se može vidjeti sa slike 74. vrijeme pri kojem dolazi do uspostave ravnoteže ovisno je o početnoj koncentraciji metala u otopini. Isto tako je vidljivo da se porastom koncentracije vremenska razlika smanjuje toliko da se krivulje ovisnosti količine uklonjenog bakra o vremenu za dvije najveće polazne koncentracije gotovo podudaraju.

Budući da na brzinu sorpcije utječu dostupnost mjesta izmjene, veličina hidratiziranog iona bakra, količina bakra u otopini, te kation-kation elektrostatsko odbijanje, logično je

pretpostaviti da kod nižih koncentracija metala u otopini ioni bakra brzo popunjavaju dostupne “vanjske” centre sorpcije, lakše dostupne ionima bakra, dok kod viših koncentracija veći broj iona bakra treba naći svoj “smještaj” i sami iznos ravnotežne koncentracije je viši pa je zbog toga potrebno i duže vrijeme da se ista uspostavi.

Krivulje ovisnosti brzine uklanjanja metala o vremenu ukazuju da je sorpcija bakra u početnom periodu brza, nakon čega, pri višim koncentracijama bakra u otopini, dolazi do postupne sorpcije otopljenog bakra do uspostave ravnoteže. Krivulje ukazuju da su promjene u brzini izmjene vjerojatno posljedica trenutnog broja slobodnih mjesta na kojima se vrši izmjena, njihove lokacije u strukturi materijala kao i vrijednosti koncentracijskog gradijenta.

4.7.1. Izbor kinetičkog modela

Eksperimentalno dobiveni podaci su testirani primjenom kinetičkih modela, nelinearnom regresijskom analizom, a kao kriteriji slaganja modela s eksperimentalnim podacima izračunati su korijen iz srednjeg kvadrata pogreške, RMSE i srednja relativna pogreška, AARD.

U tablici 33. prikazani su rezultati testiranja eksperimentalnih podataka Lagergrenovom jednadžbom pseudo-prvog reda.

Tablica 33. Rezultati testiranja eksperimentalnih podataka Lagergrenovom jednadžbom pseudo-prvog reda

Početna koncentracija	$q_t \text{ exp}$ mmol g^{-1}	q_t mmol g^{-1}	k_1 min^{-1}	RMSE	AARD %
0,9704 mmol L ⁻¹	0,384	0,373	0,838	0,016	2,611
1,6202 mmol L ⁻¹	0,666	0,655	1,796	0,012	1,319
4,3866 mmol L ⁻¹	1,318	1,085	0,621	0,149	11,913
5,7460 mmol L ⁻¹	1,616	1,461	0,874	0,122	7,392
9,7052 mmol L ⁻¹	1,631	1,500	1,458	0,119	5,968

U tablici 34. prikazani su rezultati testiranja eksperimentalnih podataka jednadžbom pseudo-drugog reda.

Tablica 34. Rezultati testiranja eksperimentalnih podataka jednadžbom pseudo-drugog reda

Početna koncentracija	$q_t \text{ exp}$ mmol g^{-1}	q_t mmol g^{-1}	k_2 $\text{g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	RMSE	AARD %
0,9704 mmol L^{-1}	0,384	0,410	2,994	0,013	2,580
1,6202 mmol L^{-1}	0,666	0,671	7,329	$3,15 \times 10^{-3}$	0,328
4,3866 mmol L^{-1}	1,318	1,127	0,980	0,008	6,026
5,7460 mmol L^{-1}	1,616	1,518	1,003	0,052	3,078
9,7052 mmol L^{-1}	1,631	1,556	1,784	0,07	3,868

U tablici 35. prikazani su rezultati testiranja eksperimentalnih podataka Elovichevim modelom.

Tablica 35. Rezultati testiranja eksperimentalnih podataka Elovichevim modelom

Početna koncentracija	$q_t \text{ exp}$ mmol g^{-1}	a	b	RMSE	AARD %
0,9704 mmol L^{-1}	0,384	3,439	16,769	0,025	5,715
1,6202 mmol L^{-1}	0,666	6703,0	21,808	0,032	3,544
4,3866 mmol L^{-1}	1,318	18,670	7,413	0,023	1,835
5,7460 mmol L^{-1}	1,616	298,801	7,384	0,037	2,212
9,7052 mmol L^{-1}	1,631	3093,0	8,719	0,037	1,784

Lagergrenova jednadžba pseudo-prvog reda (LFO) - primjenjuje se za modeliranje sorpcije u sustavima tekuće-čvrsto, a njezin razvoj se temelji na kapacitetu sorpcije. Uglavnom se koristi za modeliranje adsorpcije i biosorpcije, a u posljednje se vrijeme, manje ili više uspješno, primjenjuje i za modeliranje ionske izmjene. Ovaj model ni za jednu ispitivanu početnu koncentraciju bakra ne pokazuje najbolje slaganje.

Jednadžba pseudo-drugog reda - Ho (PSO) - pseudo-drugog reda primjenjuje se za modeliranje sorpcije u sustavima tekuće-čvrsto, kao i Lagergrenova jednadžba, ali, kako joj i ime sugerira, opisuje reakciju drugog reda. Test pokazuje najbolje slaganje krivulje sorpcije za prve dvije najmanje početne koncentracije otopine bakra sa ovim modelom. Ovo bi moglo ukazivati da pri niskom koncentracijama dolazi do izmjene iona Na^+ , K^+ i H^+ s ionima bakra iz otopine.

Elovichev model se uglavnom koristi za modeliranje kinetike kemisorpcije plinova na čvrstoj tvari, gdje dolazi do opadanja brzine sorpcije zbog povećanja pokrivenosti površine, a rijeđe

na tekuće-čvrsto sorpciju. Međutim, ova primjena ima sve veću popularnost i model je uspješno primijenjen na ionoizmjenjivačke sustave.¹⁰⁵

Test pokazuje najbolje slaganje krivulje sorpcije sa ovim modelom kod tri najviše početne koncentracije otopine bakra.

Iz rezultata prikazanih u tablici 35. može se uočiti porast vrijednosti konstante a pri većim početnim koncentracijama otopine, te manje vrijednosti konstante b kod tri najveće početne koncentracije.

Budući da je konstanta a povezana s brzinom sorpcije, a konstanta b s pokrivenošću površine, nameće se zaključak da povećanjem koncentracije otopine dolazi do povećanja brzine izmjene kao i do smanjena broja slobodnih sorpcijskih centara.

5. ZAKLJUČCI

1. Dokazana je mogućnost korištenja letećeg pepela za sintezu geopolimera komercijalne čvrstoće te je takvim vezivom moguće supstituirati standardne projektirane betone.
2. Analiza utjecaja dodataka letećem pepelu (SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i Na_3PO_4) na tlačnu čvrstoću geopolimera pokazuje relativno linearan utjecaj dodatka $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uzorcima geopolimera sintetiziranim bez dodatka kalcitnog agregata te nelinearan utjecaj ostalih dodataka. Dodatak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u maksimalnom iznosu od 12 mas. % pokazuje relativno povećanje tlačne čvrstoće uzoraka od 1,53.
3. Analiza utjecaja dodataka letećem pepelu (SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaAlO , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i Na_3PO_4) na sorpcijske karakteristike geopolimera pokazuje izrazito negativan utjecaj na kapacitet sorpcije bakra opažen kod povećanja udjela $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Povećanje udjela $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pokazuje pozitivan utjecaj na kapacitet sorpcije bakra kod uzoraka serije geopolimera pripremljenih bez dodatka kalcitnog agregata, dok kod uzoraka serije geopolimera pripremljenih s dodatkom kalcitnog agregata povećanje udjela $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pokazuje negativan utjecaj na kapacitet sorpcije bakra. Ostali dodaci letećem pepelu ne pokazuju jasan trend utjecaja na sorpcijske karakteristike uzoraka.
4. Analize pokazuju promjenjiv sastav matrice geopolimernog veziva u ispitivanim uzorcima uz prosječni sastav 9,6 mas. % ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$), 16,3 mas. % ($\text{CaO}+\text{MgO}$), 9,5 mas. % (Al_2O_3), 57,9 mas. % (SiO_2) te 2,9 mas. % (Fe_2O_3). Prosječni udio matrice geopolimera unutar strukture ispitivanih uzoraka iznosi približno 40 mas. %. Ostali dio materijala otpada na, u matricu uklopljene, različite vrste materijala od kojih su najzastupljenije različite vrste alumosilikatnih amorfnih materijala te manji udio kristalinih komponenti, kao što je kvarc.
5. Najveću tlačnu čvrstoću pokazuju uzorci s vrijednošću molarnog omjera polaznih materijala $(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$ većom od 1,2, vrijednošću molarnog omjera polaznih materijala Si/Al većom od 3,0 i vrijednošću molarnog omjera $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{Si}$ većom od 0,2.
6. Analize uzoraka Ramanovom spektroskopijom ukazuju na relativno visoki udio različitih tipova depolimeriziranih SiO_4 tetraedara unutar strukture ispitivanih geopolimera. Rezultati analiza, kao i molarni odnosi sastojaka uključenih u matricu ispitivanih uzoraka geopolimera, ukazuju na postojanje reakcija modifikacije silikatne mreže polaznih materijala ulaskom depolimerizacijskih kationa slično kao kod silikatnih stakala. Rezultati analiza također ukazuju na postojanje reakcija polimerizacije koje se odvijaju bez prisustva aluminija.
7. Ramanova spektroskopija pokazuje veliki potencijal primjene kod ispitivanja produkata geopolimerizacije odnosno prisutnih tipova polimerizacije SiO_4 tetraedara. Iako je NMR

u krutom stanju općeprihvaćena metoda dokazivanja tipova polimerizacije SiO_4 tetraedara, rezultati analiza ukazuju na ništa manju upotrebljivost Ramanove spektroskopije u ovu svrhu.

8. Vrijednosti računski dobivenog kapaciteta sorpcije bakra na ispitivanim uzorcima geopolimera pokazuju najbolje slaganje s ravnotežnim eksperimentalnim kapacitetom sorpcije kad se primjene Langmuirova i Sipsova izoterma odnosno Freundlichova i Sipsova izoterma kod uzorka pripremljenih s dodatkom kalcitnog agregata.
9. Ovisnost brzine uklanjanja metala o vremenu ukazuju da je sorpcija bakra u početnom periodu brza, nakon čega, pri višim koncentracijama bakra u otopini, dolazi do postupne sorpcije otopljenog bakra i do uspostave ravnoteže. Vrijeme pri kojem dolazi do uspostave ravnoteže ovisi o početnoj koncentraciji metala u otopini. Porastom koncentracije vremenska razlika uspostave ravnoteže se smanjuje te se pri višim koncentracijama krivulje ovisnosti gotovo podudaraju.
10. Kinetički modeli za sorpciju bakra na uzorcima geopolimera pokazuje najbolje slaganje sa jednadžbom pseudo-drugog reda pri najmanjim koncentracijama bakra u otopini dok kod viših koncentracija najbolje slaganje pokazuje Elovichev model.

6. LITERATURA

1. *J. Davidovits*, Geopolymer chemistry and applications 4th edition, Institut Geopolymere, San Quentin, 2001.
2. *P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer*, Geopolymer technology: The current state of the art, *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 917-933.
3. *H. Kuhl*, Slag cement and process of making the same, U. S. Pat. 900,939, 13 Oct 1908 (1908).
4. *V. D. Glukhovsky*, Soil Silicates, Gosstroyizdat, Kiev (1959).
5. *S. A. Austin, J. R. Baumgardner, D. R. Humphreys, A.A. Snelling, L. Vardiman, K. P. Wise*, Catastrophic plate tectonics: A Global Flood Model of Earth Hystory, *Proceedings of the Third International Conference on Creationism*, R. E. Walsh (Ed.), pp. 609–621, 1994.
6. URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Piramide_u_Gizi#media/File:Egypt.Giza.Sphinx.02.jpg (20.9.2015.)
7. *A. O. Purdon*, The action of alkalis on blast-furnace slag, *J. Soc. Chem. Ind. - Trans. Commun.* **59** (1940) 191-202.
8. *A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, C. Lopez-Hombrados, J. L. Lleyda*, Precast elements made od alkali-activated fly ash concrete, Eighth CANMET/ACI International Conference on Fly ash, Silica fume Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Las Vegas, USA (2004) 545-558.
9. *H. Xu, J. S. J. van Deventer*, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *Int. J. Miner. Process.* **59** (2000) 247-266.
10. *D. Hardjito, B. V. Rangan*, Development and properties of low-calcium fly ash-based goepolymer concrete, Research Report GC1, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia, 2005.
11. *J. Davidovits*, Properties of geopolymer cement, Alkaline cement and concrete conference, Kiev, Ukraine, 1994, 131-149.
12. *J. L. Provis*, Modelling the formation of geopolymers (PhD), 2006, University of Melbourne.
13. *V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, C. Thaumaturgo*, Syntesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium Polysialate Polymers, *Int. J. Inorg. Mater.* **2** (2000) 309-317.
14. *J. Davidovits*, Chemistry of geopolymeric systems terminology, Geopolymer International Conference, France, 1999.

15. A. Teixeira, P. Fernandes, S. Jalali, Geopolymer manufacture and application - main problems when using concrete technology, Proceedings of 2002 Geopolymer Conference, Melbourne, Australia, 2002.
16. J. C. Swanepoel, C. A. Strydom, Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, App. Geochem. **17** (2002) 1143-1148.
17. J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey, The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers, Chem. Eng. J. **89** (2002) 63-73.
18. T. W. Cheng, J. P. Chiu, Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, Miner. Eng. **16** (2003) 205-210.
19. J. T. Gourley, Geopolymers: Opportunities for environmentally friendly construction materials, Materials Conference: Adaptive Materials for a Modern Society, Institute of Materials Engineering, Sydney, Australia, 2003.
20. H. Xu, J. S. J. van Deventer, Geopolymerisation of multiple minerals, Miner. Eng. **15** (2002) 1131-1139.
21. A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco, Alkali-activated fly ashes, a cement for the future, Cem. Conc. Res. **29** (1999) 1233-1329.
22. Z. Zhang, H. Wang, J. L. Provis, F. Bullen, A. Reid, Y. Zhu, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers, Part 1, The activation of metakaolin with sodium hydroxide, Thermochim. Acta, **539** (2012) 23-33.
23. Z. Zhang, J. L. Provis, H. Wang, F. Bullen, A. Reid, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers, Part 2, Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin, Thermochim. Acta, **565** (2013) 163-171.
24. T. W. Swaddle, J. Salerno, P. A. Tregloan, Aqueous aluminates, silicates and aluminosilicates, Chem. Soc. Rev. **23** (1994) 319-325.
25. P. Duxson, G. C. Lukey, F. Separovic, J. S. J. van Deventer, Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels, Ind. Eng. Chem. Res. **44** (2005) 832-839.
26. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, F. Separovic, J. S. J. van Deventer, ²⁹SiNMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels, Langmuir, **21** (2005) 3028-3036.
27. J. Klinowski, Nuclear magnetic resonance studies of zeolites, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **16** (1984) 237-309.
28. S. K. Lee, J. F. Stebbins, The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses, Am. Mineral. **84** (1999) 937-945.

29. A. Palomo, F. P. Glasser, Chemically-bonded cementitious material based on metakaolin, *British Ceramic Transaction*, **91** (1992) 107-112.
30. J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer, The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers, *Cem. Conc. Res.* **29** (1999) 1189-1200.
31. T. W. Swaddle, Silicate complexes of aluminium (III) in aqueous systems, *Coord. Chem. Rev.* **219** (2001) 665-686.
32. J. L. Provis, P. Duxson, G. C. Lukey, F. Separovic, W. M. Kriven, J. S. J. van Deventer, Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 8899-8908.
33. A. Fernandez-Jimenez, A. G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Otero, M. M. Alonso, Quantitative determination of phases in alkaline activation of fly ashes, Part II, The degree reaction, *Fuel* **85** (2006) 1960-1969.
34. M. F. Nuruddin, A. B. Malkawi, A. Fauzi, B. S. Mohammed, H. M. Almattarneh, Evolution of geopolymer: A review, *International Conference of Innovative Research*, 2016.
35. M. Conjeard, H. Boyer, Some possibilities of Raman microprobe in cement chemistry, *Cem. Concr. Res.* **10** (1980) 61-70.
36. P. Colomban, A. Tournie, L. Bellot-Gurlet, Raman identification of glassy silicates used in ceramic, glass and jewellery: A tentative differentiation guide, *J. Raman Spectrosc.* **37** (2006) 841-852.
37. D. Ikuta, N. Kawame, S. Banno, T. Hirajima, K. Ho, J. F. Rakovan, R. T. Downs, O. Tamada, First in situ X-ray identification of coesite and retrograde quartz on a glass thin section of an ultrahigh-pressure metamorphic rock and their crystal structure details, *Am. Mineral.* **92** (2007) 57-63.
38. V. Labet, P. Colomban, Vibrational properties of silicates: A cluster model able to reproduce the effect of „SiO₄“ position on Raman intensities, *J. Non-Cryst. Solids*, **370** (2013) 10-17.
39. S. Aydin, B. Baradan, Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated slag mortars, *Mater. Des.* **35** (2012) 374-383.
40. X. Guo, H. Shi, W. A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristic of class C fly ash geopolymer, *Cem. Concr. Comp.* **2** (2010) 142-147.
41. P. W. Ken, M. Ramli, C. C. Ban, An overview on the influence of various factor on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-product, *Constr. Build. Mater.* **77** (2015) 370-395.

42. A. S. Wagh, S. Y. Yeong, Chemically bonded phosphate ceramics: A dissolution model of formation, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) 1838-1844.
43. A. S. Wagh, Chemically bonded phosphate ceramics – A novel class of geopolymers, *Proceedings of the 106th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Indianapolis, USA, 2004.*
44. W. Noll, *Chemistry and technology of silicone*, Academic Press, 1968, str. 287-317.
45. C. Chi, R. L. Day, Selectivity of alkaline activators for the activation of slags, *Cem. Concr. Aggr.* **18** (1996) 8-14.
46. H. Zhou, X. Wu, Z. Xu, M. Tang, Kinetic study on hydration of alkali-activated slag, *Cem. Concr. Res.* **23** (1993) 1253-1258.
47. J. Escalante-Garcia, A. F. Fuentes, A. Gorokhovskiy, P. E. Fraire-Luna, G. Mendoza-Suarez, Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) 2148-2153.
48. A. Fernandez-Jimenez, F. Puertas, I. Sobrados, J. Sanz, Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) 1389-1394.
49. A. R. Brough, A. Atkinson, Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure, *Cem. Concr. Res.* **32** (2002) 865-879.
50. I. G. Richardson, G. W. Groves, Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground gran blast-furnace slags, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 6204-6212.
51. R. J. Myers, S. A. Bernal, R. San Nicolas, J. L. Provis, Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: The crosslinked substituted tobermorite model, *Langmuir* **29** (2013) 5294-5306.
52. B. Lothenbach, A. Gruskovnjak, Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling, *Adv. Cem. Res.* **19** (2007) 81-92.
53. W. Chen, H. Brouwers, The hydration of slag, Part I, Reaction models for alkali-activated slag, *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 428-443.
54. S. A. Bernal, R. Mejia de Gutierrez, V. Rose, J. L. Provis, Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags, *J. Mater. Res.* **40** (2010) 898-907.
55. Y. J. Zhang, Y. L. Zhao, H. H. Li, D. L. Xu, Structure characterization of hydration products generated by alkaline activation of granulated blast furnace slag, *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 7141-7147.

56. M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach, Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnance slag, *Cem. Conc. Res.* **41** (2011) 301-310.
57. J. L. Provis, J. S. J. van Deventer, Alkali-activated materials: state of the art report, Rilem TC 224-AAM, Rilem state of the art reports 13.
58. J. He, Y. Jie, J. Zang, Y. Yu, G. Zhang, Syntesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites, *Cem. Concr. Compos.* **37** (2013) 108-118.
59. V. Sata, A. Sathonsaowaphak, P. Chindaprasirt, Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack, *Cem. Concr. Compos.* **34** (2012) 700-708.
60. T. Phoo-ngernkham, P. Chindaprasirt, V. Sata, S. Hanjitsuwan, S. Hatanaka, The effect of adding nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Mater. Des.* **55** (2014) 58-65.
61. R. M. Barrer, D. E. Mainwaring, Chemistry of soil minerals, Part XII. Transformation of kaolinite with solutions containing barium hydroxide, *J. Chem. Soc.* **12** (1972) 1259-1265.
62. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-Jimenez, I. Sobrados, J. Sanz, Alkali activated of fly ashes. A NMR study of the reaction products, *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 1141-1145.
63. J. L. Provis, G. C. Lukey, J. S. J. van Deventer, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results, *Chem. Mater.* **17** (2005) 3075-3085.
64. M. Komljenović, Z. Bascarević, V. Bradić, Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers, *J. Hazard. Mater.* **181** (2010) 35-42.
65. M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash, Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study, *Micropor. Mesopor. Mater.* **106** (2007) 180-191.
66. M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of flay ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR survey, *Micropor. Mesopor. Mater.* **109** (2008) 525-534.
67. A. V. McCormick, A. T. Bell. C. J. Radke, Influence of alkali-metal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 1733-1741.
68. I. L. Svensson, S. Sjoberg, L. O. Ohman, Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82** (1986) 3635-3646.

69. P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, J. S. J. van Deventer, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Coloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **292** (2001) 8-20.
70. A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, M. Criado, Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators, *Mater. Construcc.* **56** (2006) 51-56.
71. R. M. Barrer, E. A. D. White, The hydrothermal chemistry of silicates. Part II. Synthetic crystalline sodium aluminosilicates, *J. Chem. Soc.* (1952) 1561-1571.
72. R. M. Barrer, N. McCallum, Hydrothermal chemistry of silicates. Part IV. Rubidium and caesium aluminosilicates, *J. Chem. Soc.* (1953) 4029-4035.
73. R. M. Barrer, E. A. D. White, The hydrothermal chemistry of silicates. Part I. Synthetic lithium aluminosilicates, *J. Chem. Soc.* (1951) 1267-1278.
74. T. W. Cheng, M. L. Lee, M. S. Ko, T. H. Veng, S. F. Yang, The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer, *Appl. Clay Sci.* **56** (2012) 90-96.
75. T. Luukkonen, H. Runtti, M. Niskanen, E.-T. Tolonen, M. Sarkkinen, K. Kemppainen, J. Ramo, U. Lassi, Simultaneous removal of Ni (II), As (II), and Sb (III) from spiked mine effluent with metakaolin and blast-furnace-slag geopolymers, *J. Environ. Manage.* **166** (2016) 579-588.
76. C. Aharoni, D. L. Sparks, Kinetics of soil chemical reactions - A theoretical treatment, in Book: D. L. Sparks and D. L. Suarez (Eds.), *Rates of soil chemical processes*, Soil science society of America, Madison, 1991, 1-18.
77. M. Ungarish, C. Aharoni, Kinetics of chemisorption: Deducing kinetic laws from experimental data, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77** (1981) 975-985.
78. Y. S. Ho, G. McKay, The kinetics of adsorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat, *Water. Res.* **34** (2000) 735-742.
79. Y. S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied pollutant removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Protect.* **76** (1998) 332-340.
80. S. H. Chien, W. R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44** (1980) 256-268.
81. S. Rangabhashiyam, N. Anu, M. S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, *J. Environ. Chem. Eng.* **2** (2014) 398-414.
82. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 2221-2295.

83. M. Ukrainczyk, Planiranje pokusa u industriji, *Hrv. časopis za prehrambenu tehnologiju, bioteh. i nutricionizam* **5** (3-4) (2010) 96-105.
84. T. Kosor, B. Nakić-Alfirević, A. Gajović, Geopolymerization index of fly ash geopolymers, *Vib. Spectrosc.* **85** (2016) 104-111.
85. P. McMillan, Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy, *Am. Mineral.* **69** (1984) 622-644.
86. F. Škvára, N. A. Duong, Z. Zlámalová-Cílová, Geopolymer materials on the flyash basis - long-term properties, *Ceramics-Silikáty*, **58** (1) (2014) 12-20
87. M. N. Mužek, S. Svilović, J. Zelić, Kinetic studies of cobalt ion removal from aqueous solutions using fly ash-based geopolymer and zeolite NaX as sorbents, *Sep. Sci. Technol.* **51** (2016) 2868-2875
88. P. K. Dutta, K. M. Rao, J. Y. Park, Correlation of Raman spectra of zeolites with framework architecture, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 6654-6656.
89. P. K. Dutta, B. del Barco, Structure-sensitive raman bands in hydrated zeolite A, *J. Chem. Soc. Commun*, **19** (1985) 1297-1299.
90. C. Le Losq, D. R. Neuville, P. Floran, G. S. Henderson, D. Massioti, The role of Al³⁺ on archaeeology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* **126** (2014) 495-517.
91. W. J. Malfait, V. P. Zakazaznovava-Herzog, W. E. Halter, Quantitative Raman spectroscopy: Speciation of Na-silicate glasses and melts, *Am. Mineral.* **93** (2008) 1505-1518.
92. C. Nelson, D. R. Tallant, J. A. Shelnutt, Raman spectroscopic study of scandium in sodium silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **68** (1984) 87-97.
93. Q. Zhao, M. Guerette, G. Scannell, L. Huang, In-situ high temperature Raman and Brillouin light scattering studies of sodium silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **358** (2012) 3418-3426.
94. URL: <http://rruf.info/glass/display=default/R060357> (23.3.2016.)
95. S. K. Sharma, D. W. Matson, J. A. Philpotts, Raman spectra of some tectosilicates and of glasses along the orthoclase-anorthite and nepheline-anorthite joins, *Am. Mineral.* **71** (1986) 694-704.
96. URL: <http://rruf.info/quartz/display=default/R040031> (7.1.2016.)
97. K. J. Kingma, R. J. Hemley, Raman spectroscopic study of microcrystalline silica, *Am. Mineral.* **79** (1994) 269-273.

98. P. Ricciardi, P. Colomban, A. Tournie, V. Milande, Nondestructive on-site identification of ancient glasses: genuine artefacts, embellished pieces or forgeries, *J. Raman Spectrosc.* **40** (2009) 604-617.
99. A. Tournie, L. C. Prinsloo, P. Colomban, Raman spectra database of the glass beads excavated on Mapungubwe Hill and k2, two archaeological sites in South Africa, hal.-00543867, 2010.
100. S. Rossano, B. Mysen, Raman spectroscopy of silicate glasses and melts in geological systems, *Miner. Soc.* **12** (2012) 319-364.
101. I. Halasz, R. Li, M. Agarwal, N. Miller, Dissociation, vibrational spectra of aqueous sodium silicate solutions, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **170** (2007) 800-805.
102. T. Kosor, B. Nakić-Alfirević, S. Svilović, Geopolymer depolymerization index, *Vib. Spectrosc.* **86** (2016) 143-148.
103. M. N. Mužek, S. Svilović, M. Ugrina, J. Zelić, Removal of copper and cobalt ions by fly ash-based geopolymer from solutions - equilibrium study, *Desalination and Water Treatment*, **57** (2016) 10689-10699
104. J. V. Selinger, S. Y. Rabbany, Theory of heterogeneity in displacement reactions, *Anal. Chem.*, **69** (1997) 170-174
105. T. H. Shek, A. Ma, V. K. C. Lee, G. McKay, Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin, *Chem. Eng. J.* **146** (2009) 63-70

7. SIMBOLI

Objašnjenje kratica i nekih pojmova

U ovom radu pod pojmom faza se podrazumijeva homogeno područje koje je u heterogenom sustavu fizikalno odijeljeno od drugih područja faznom granicom. Pojedine čvrste faze ne moraju činiti jednu cjelinu, nego mogu biti raspodijeljene u promatranom prostoru. U radu su korištene kratice i oznake čije je značenje sljedeće:

Kratice

BSE	odbijeni (engl. <i>backscatter</i>) elektroni
FTIR	Fourier-transformirana infracrvena spektroskopija
NMR	Magnetska rezonancija jezgre (engl. nuclear magnetic resonance)
RS	Ramanova spektroskopija
SE	odbijeni (engl. <i>backscatter</i>) elektroni
SEM	Pretražna elektronska mikroskopija (engl. scanning electron microscopy) Za analizu kemijskog sastava površine često se koristi u kombinaciji s EDX analizom (engl. energy dispersive analysis of x-rays) pa se tada označava kraticom SEM-EDX
TEM	Transmisijska elektronska mikroskopija
TMS	Tetrametil silan, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, standard u NMR spektroskopiji, čiji signal predstavlja „nulu“ na skali spektra (u ppm).
XRD	Rendgenska difrakcija (engl. X-ray diffraction)
^{27}Al MAS	Rezonancija spina elektrona ^{27}Al spektra (engl. <i>Magic angle spinning</i>) daje uvid u različitu koodinaciju kisikovih atoma oko atoma aluminija, omogućava strukturna istraživanja silikatnih i alumosilikatnih materijala
^{29}Si MAS	Rezonancija spina elektrona ^{29}Si spektra (engl. <i>magic angle spinning</i>), omogućava kvantificiranje silikatnih aniona kao i jačinu veze Si-O u polisilikatima

Oznake

A površina, mm^2

- a početna brzina sorpcije, $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ili $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$
- $AARD$ srednja relativna pogreška (eng. *average absolute relative deviation*, jed. 40)
- b desorpcijska konstanta, g mg^{-1} ili g mol^{-1}
- C_e ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini, mmol L^{-1}
- c_t koncentracija bakra u otopini nakon 24 sata
- c_0 početna koncentracija bakra u otopini ($t=0$)
- F sila, N
- GDI Indeks depolimerizacije geopolimera (engl. *Geopolymer depolymerization index*)
- GI Indeks geopolimerizacije (engl. *Geopolymerization index*)
- K_D Hillova konstanta
- K_f konstanta Freundlichove izoterme, $\text{mmol}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$
- K_L konstanta Langmuirove izoterme
- K_s Sipsova konstanta ravnoteže, L mmol^{-1}
- k_1 konstanta brzine sorpcije pseudo-prvog reda, min^{-1}
- k_2 konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda, $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ili $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$
- $1/n$ faktor heterogenosti koji je mjera afiniteta adsorbiranih molekula prema adsorbensu i ma vrijednost od 0 do 1
- mS Sipsov eksponent koji ima vrijednost od 0 do 1
- MS_F srednji kvadrat odstupanja za odabrani kontrolni parametar
- n broj ponavljanja
- n_H Hillov koeficijent interakcije vezanja
- pC_F postotak kontroliranog parametra, %
- q_e sorpcijski kapacitet u ravnoteži, mg g^{-1} ili mmol g^{-1}
- q_M kapacitet pokrivenosti monoslojem, mmol g^{-1}
- q_M maksimalni kapacitet adsorpcije, mmol L^{-1}
- q_t sorpcijski kapacitet u vremenu t , mg g^{-1} ili mmol g^{-1}
- R količina bakra uklonjenog iz otopine, %
- $RMSE$ korijen iz srednjeg kvadrata pogreške (eng. *root mean square error*, jed. (43))
- S/N_{FL} prosječni odnos signal/šum

S/N_{LB} odnos signal/šum „što veće to bolje“

t vrijeme

Grčka slova

σ tlačna čvrstoća, MPa

y_e eksperimentalni podatak

y_i rezultat i-tog mjerenja

y_t vrijednost dobivena modelom

χ^2 hi - kvadrat test

Vrijednosti tlačnih čvrstoća*Tablica: Vrijednosti tlačnih čvrstoća za uzorke serija T1 i T2*

Test	Tlačne čvrstoća uzoraka serije T1 (MPa)	Tlačne čvrstoća uzoraka serije T2 (MPa)
1	37.84	20,57
2	35.12	16,91
3	32.00	18,00
4	22.18	25,92
5	39.13	15,65
6	30.44	13,25
7	41.90	29,03
8	38.21	30,29
9	38.97	28,52
10	32.73	30,89
11	27.30	41,34
12	19.12	4,22
13	29.46	16,75
14	41.99	22,71
15	42.73	19,38
16	33.46	14,43
17	24.45	38,72
18	41.27	35,82
19	35.60	14,53
20	26.88	19,99
21	34.37	21,19
22	41.75	35,69
23	30.57	8,94
24	11.09	9,39
25	39.93	11,95
26	37.34	21,78
27	35.79	34,93
28	27.75	38,32
29	29.72	17,39
30	31.60	8,82
31	28.85	33,27
32	19.80	25,32

Ispitivanje koncentracije aktivnosti*Tablica: Vrijednosti koncentracija aktivnosti (C_a) u letećem pepelu*

Radioaktivna tvar	C_a (Bq kg ⁻¹)	Najniža razina detekcije (Bq kg ⁻¹)
²²⁶ Ra	81,5 ± 9	1,61
²³² Th	56,3 ± 7,8	1,68
⁴⁰ K	535,4 ± 60,4	14,0
²³⁸ U	60,0 ± 11,9	8,05

Materijal se može upotrebljavati za gradnju ako je:

$$C_a(^{226}\text{Ra})/300 + C_a(^{232}\text{Th})/200 + C_a(^{40}\text{K})/3000 \leq 1$$

Pepeo iz Plomina daje rezultat:

$$81,5/300 + 56,3/200 + 535,4/3000 = 0,73$$

ŽIVOTOPIS

Tihomir Kosor rođen je 1. lipnja 1973. u Drnišu, gdje je završio osnovno i srednješkolno obrazovanje. Za vrijeme Domovinskog rata pripadnik je 111. motorizirane brigade hrvatske vojske i 142. domobranske pukovnije hrvatske vojske. Završetkom rata upisuje stručni studij kemijske tehnologije na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu i 2001. stječe diplomu inženjera kemijske tehnologije. Nakon diplomiranja zapošljava se u tvornici vapna GIRK Kalun d.d. u Drnišu kao pripravnik, zatim na poslovima glavnog tehnologa, a od 2009. je voditelj Odjela istraživanja i razvoja. Godine 2011., kao sveukupni pobjednik 24. natječaja zua nabolju inovaciju Dalmacije, dobiva zlatnu plaketu za dvije inovacije i to: za „Sustav pripreme biomase kao goriva u industrijskim postrojenjima za proizvodnju cementa i vapna“ te za „Sustav recikiranja acetilenskog mulja“. Godine 2008. upisuje razlikovnu godinu na preddiplomskom studiju Kemijske tehnologije Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu, koji s uspjehom završava te nastavlja studiranje na diplomskom sveučilišnom studiju Kemijsko inženjerstvo, smjer Materijali. 28.6.2011. godine diplomira i stječe akademski naziv magistar inženjer kemijskog inženjerstva. Akademске godine 2012./2013. upisuje poslijediplomski doktorski studij Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala i zaštiti okoliša, smjer Razvoj materijala, na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu. Koautor je tri (3) znanstvena rada u časopisima referiranim u Current Contents od čega su dva (2) znanstvena rada iz teme doktorskog rada i dva (2) znanstvena rada u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom.