

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

Primjena metakaolina kao sirovine za sintezu geopolimera
ZAVRŠNI RAD

Ivana Brkić
Matični broj: 117
Split, rujan 2013.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Primjena metakaolina kao sirovine za sintezu geopolimera
ZAVRŠNI RAD

Ivana Brkić
Matični broj: 117
Split, rujan 2013.

*Rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju pod mentorstvom izv. prof. dr. sc.
Dražana Jožića, u vremenskom razdoblju od travnja do srpnja 2013.*

Ovom se prigodom želim zahvaliti svom mentoru izv. prof. dr. sc. Dražanu Joziću, na pomoći prilikom osmišljavanja, izvedbe i pisanja ovog rada.

Od srca se zahvaljujem svojoj obitelji bez čije neizmjerne ljubavi i bezuvjetne svakodnevne podrške ovaj rad nikada ne bi bio završen. Hvala vam.

Zadatak završnog rada

Pripraviti geopolimere koristeći metakaolin dobiven procesima kalcinacije kaolina pri temperaturi od 750 °C (u trajanju od 8 sati), oznake MK750, uz korištenje vodenog stakla i zasićenih otopina NaOH i KOH koncentracije 16 mol/dm³. Pripravljene uzorke (*smjesa I* i *smjesa II*) prije procesa termičke aktivacije ostaviti 12 sati na sobnoj temperaturi, a sam proces termičke aktivacije provesti pri 70°C u trajanju od 12 sati.

Smjesa I: Pripraviti sirovinske smjese korištenjem zasićene vodene otopine NaOH na način da su zadovoljeni omjeri: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,41$ i $3,38$ (oznake uzoraka A1, A2), $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,69$ i $0,8$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,20$ i $0,24$ uz zadržavanje minimalno potrebnog udjela vode da bi uzorak bio tečljiv u rasponu od $v/k = 0,30$ - $0,34$.

Smjesa II: Pripraviti sirovinske smjese korištenjem zasićene vodene otopine KOH na način da su zadovoljeni omjeri: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,60$ i $3,82$ (oznake uzoraka C7, C14), $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,83$ i $1,08$ te $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 0,23$ i $0,28$ uz zadržavanje minimalno potrebnog udjela vode da bi uzorak bio tečljiv u rasponu od $v/k = 0,27$ - $0,30$.

Nakon pripreve i njegovanja uzoraka geopolimera nakon 1 i 28 dana provesti karakterizaciju mehaničkih svojstava (tlačne čvrstoće) te strukturnu karakterizaciju primjenom difrakcije rendgenskih zraka na polikristalnim uzorcima (XRD) i infracrvene spektroskopije (FTIR). Iz rezultata izvesti zaključke o kvaliteti sirovine (metakaolin, alkalijski aktivator) na konačna svojstva uzoraka.

Sažetak

Geopolimeri predstavljaju materijale koji se mogu sintetizirati (u ovisnosti o kvaliteti same sirovine, ali i korištenom alkalijskom aktivatoru) pri sobnim temperaturama ili pri povišenim temperaturama do 80°C. Povećane temperature aktivacije iznad 80°C (do 150°C) mogu reakcije geopolimerizacije pomjeriti u smjeru kristalizacije i izdvajanja zeolitne faze, uobičajene forme Na-X zeolita tj. Sodalitne forme. Praktična primjena geopolimera u različitim uvjetima uvelike se istražuje u različitim istraživačkim skupinama i prema objavljenim rezultatima tih istraživanja geopolimeri predstavljaju materijale potencijalno vrlo široke primjene uz odlike visokih ranih čvrstoća, velike toplinske otpornosti kao i visoke kemijske postojanosti.

U ovome radu je prema postavljenom zadatku izvršena priprava različitih geopolimera koristeći metakaolin dobiven kalcinacijom pri 750°C i vodenog stakla kao zajedničke sirovine uz dodatak zasićene otopine NaOH (uzorci A1 i A2) odnosno KOH (uzorci C7 i C14). Pripravljene smjese geopolimera ostavljene su preko noći (12 sati) na sobnoj temperaturi, nakon čega je proveden proces termičke aktivacije pri 70°C u laboratorijskoj pećici. Uzorci su pripremljeni u PE kalupima dimenzija 4x4x4 cm i za vrijeme provedbe procesa termičke aktivacije uzorci su bili hermetički zatvoreni sa termootpornom folijom, u svrhu prevencije gubitka vodenog medija. Nakon termičke obrade uzorci su izvađeni iz kalupa i ostavljeni na zraku u laboratorijskim uvjetima na sušenju. Nakon 1 i 28 dana njegovanja na zraku provedeno je mjerenje razvijene tlačne čvrstoće geopolimera. Određivanje strukturnih promjena provedeno je snimanjem difrakcije na polikristalnom materijalu geopolimera i infracrvenom spektroskopijom.

Istraživanje pokazuje da se u samoj pripravi uzoraka uočava vrlo mala razlika u potrebi za vodom u svrhu postizanja normalne konzistencije. Mjerenja razvijene tlačne čvrstoće nakon 1 i 28 dana od završenog procesa termičke aktivacije pokazuju da uzorci oznake A1 i A2 pokazuju znatno manje vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća u odnosu na uzorke serija C7 i C14. Mjerenja provedena uporabom difrakcije X zraka na polikristalnim uzorcima kao i infracrveni spektri ukazuju na strukturne promjene korištenog metakaolina i razvoj nove amorfne alumosilikatne faze koja je karakteristična za geopolimere.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Geopolimeri: povijesni razvoj i terminologija	2
2.2. Priprava geopolimera	3
2.3. Model mehanizma geopolimerizacije	6
2.3.1. Mehanizam otapanja, hidrolize i kondenzacije u alumosilikatnim sustavima	6
2.3.2. Model geopolimerizacije	7
2.3.3. Utjecaj različitih kationa na tijek geopolimerizacije	9
2.3.4. Mikrostruktura konačnih produkata	9
2.3.5. Svojstva i primjena geopolimera	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. Karakterizacija sirovine	12
3.1.1. Određivanje veličine i raspodjele veličine čestica metakaolina metodom sijanja	12
3.1.2. Određivanje gustoće metakaolina, MK	12
3.1.3. Uvjeti priprave uzoraka geopolimera	13
3.1.3.1. Priprema otopina alkalnog aktivatora	13
3.2. Priprava uzoraka geopolimera	13
3.3. Instrumentalne metode i tehnike karakterizacije uzoraka geopolimera	18
3.3.1. Određivanje mehaničkih svojstava pripremljenih geopolimera	18
3.3.2. Infracrvena spektrofotometrija (FTIR)	19
3.3.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima (X - ray diffraction, XRD) i analiza difrakcijskih slika	19
4. RASPRAVA I REZULTATI	20
4.1. Karakterizacija metakaolina	20
4.2. Karakterizacija geopolimera	21
5. ZAKLJUČAK	26
6. LITERATURA	27

1. UVOD

Leteći pepeo i granulirana troska visoke peći predstavljaju otpadne materijale vrlo korisne u pripravi cementnih kompozita, u posljednje vrijeme i cementnih-geopolimernih kompozita ili pak čistih geopolimera. Po svom kemijskom sastavu leteći pepeo je alumosilikat koji se izdvaja iz struje dimnih plinova pomoću raznih vrsta separatora (suvremeniji su elektrostatskog tipa) prije nego se plinovi ispuste u atmosferu. Tako izdvojen, leteći pepeo predstavlja otpadni materijal sa kojim se, ukoliko ne pokazuje povišenu radioaktivnost, postupa kao i sa građevinskim otpadom. Količina nastalog letećeg pepela i granulirane troske visoke peći je ogromna što predstavlja veliki problem pri njihovom zbrinjavanju, pa se stoga traže novi načini za zbrinjavanje.

Zbrinjavanje ovih materijala obično se provodi u cementnoj industriji gdje se dodaju kao zamjenski dodatak portland cementu radi poboljšanja svojstva konačnog produkta, betona. Uloga letećeg pepela i granulirane troske visoke peći u cementnim kompozitnim materijalima je dvojaka i to: a) kemijska (sudjeluje aktivno u odvijanju pucolanskih reakcija) i b) fizikalna (djeluje kao nukleacijsko mjesto ali i kao punilo). Opravdanost primjene letećeg pepela u cementnoj industriji ukazuje i njeno uključivanje u Europske norme i definiranje granica u kojima se isti dodatak može koristiti u cementnoj industriji.

Otkriće reakcija geopolimerizacije u alumosilikatnim sustavima (kao što su različite kalcinirane gline među kojima se naročito ističe metakaolin) usmjerila su istraživanja primjene letećeg pepela ka sintezi geopolimera i određivanju mehanizama geopolimerizacijskih procesa. Naime leteći pepeli također spadaju u alumosilikatne sustave, te su često predmet istraživanja u području priprave geopolimera. Međutim, zbog neujednačenosti kemijsko – fizikalnih svojstava letećeg pepela kao i različitih postupaka koji se vrše u svrhu aktivacije geopolimernih veziva, rezultati istraživanja variraju te se međusobno uvelike i razlikuju. Stoga se leteći pepeo i granulirane troske visoke peći, korištenjem čistijih alumosilikata kao što je metakaolin koriste za modeliranje procesa geopolimerizacije. Upravo to je razlog zbog čega je u ovom radu ispitan utjecaj različitog dodatka alkalija (NaOH i KOH) u otopini alkalijskog aktivatora. Ispitivanja su sprovedena u svrhu utvrđivanja njegova utjecaja na mehanička svojstva i strukturu geopolimera pri određenim eksperimentalnim uvjetima.

2. OPĆI DIO

2.1. Geopolimeri: povijesni razvoj i terminologija

Geopolimeri označavaju grupu anorganskih materijala koji mogu biti sintetizirani iz različitih sirovina kao što je kalcinirani kaolin, leteći pepeo, granulirana troska itd., i to reakcijom između alkalne otopine i alumosilikatne sirovine. Geopolimerizacija predstavlja reakciju čvrstih alumosilikatnih materijala (prirodnih ili otpadnih) sa alkalnom otopinom, pri čemu nastaju ekološki prihvatljivi anorganski polimeri – geopolimeri, koji se odlikuju dobrim mehaničkim osobinama [1]. Geopolimeri su izgrađeni od dugačkih lanaca molekula nastalih polimerizacijom tetraedra silicija i oktaedra aluminijskih, povezanih kisikom koji su sa svojom strukturom slični prirodnim materijalima, zeolitima. Ovaj koncept geopolimerizacije 1978. godine prvi je opisao Joseph Davidovits u svojim radovima i patentima, i dao novi uvid u ovu vrstu anorganskog polimera [2]. Prema Davidovitsu, geopolimeri su amorfni anorganski polimerni materijali koji nastaju alkalijskom aktivacijom metakaolina ili letećeg pepela. Osnovna karakteristika ovih materijala je njihovo vezivanje i očvršćivanje pri blagoj povišenoj temperaturi, pri čemu razvijaju visoke mehaničke čvrstoće, veliku kemijsku toplinsku otpornost, stabilnost i trajnost.

Za razvoj geopolimera o njihovom sastavu i svojstvima koju imamo danas zaslužni su mnogi istraživači koji su tijekom 20. stoljeća proučavali alkalno aktivirana veziva (AA). Victor Glukhovsky i Pavel Krivenko [3] su 1950. godine razvili pojam alkalno aktivirani sustav koji sadrži kalcijev silikat hidrat (CSH) i alumosilikatne faze. Ovaj sustav strukturno odgovara komponentama koje se nalaze u hidratiziranom portland cementu i u kristalnim fazama prirodnog zeolita što objašnjava trajnost građevina.

Glukhovsky [4] je prvi proučavao drevne Egipatske i Rimske građevine i osim faza sličnih cementu primijetio je i prisustvo kristalnih faza sličnih kamenu. Potaknut dobivenim rezultatima, V.D. Glukhovsky je započeo razvoj novog kompozita i nazvao ga „soil cement“ (soil – jer slični kamenu, cement – zbog cementirajućih svojstava) koje nikada nije bilo prihvaćeno od strane znanstvene zajednice, pa Davidovits 1978. godine predlaže naziv „geopolimer“. Naziv „geopolimer“ treba upotrebljavati samo za materijale strukturno slične zeolitima sa amorfnom do polukristalnom strukturom, a prihvaćeno pravilo u svezi terminologije ovih novih materijala jest da se koristi naziv „alkalno aktivirana veziva“.

S ekološkog aspekta, proizvodnja geopolimera je ekološki prihvatljiva i ne opterećuje okoliš dodatnim količinama ugljikovog dioksida, dok cementna industrija ima velik doprinos u emisiji ugljikovog dioksida. Nadalje, za proizvodnju geopolimera nije potrebna velika količina energije budući da se koriste otpadni materijali ili prirodne sirovine koje ne zahtijevaju termičku obradu. Proces geopolimerizacije se odvija pri temperaturama od 60 – 90 °C, dok u proizvodnji cementa koriste se velike količine energije jer proces proizvodnje se vodi pri temperaturama od oko 1450 °C.

Geopolimeri imaju bolju kemijsku postojanost, ne reagiraju s agresivnim ionima iz okoline (otporni su na sulfatnu koroziju) što osigurava trajnost i čvrstoću kroz duži vremenski period za razliku od cementnih kompozitnih materijala. Geopolimeri se mogu upotrebljavati u različite svrhe zahvaljujući svojim svojstvima.

2.2. Priprava geopolimera

Kod priprave geopolimera postoje dvije važne sirovinske komponente. Prva važna sirovinska komponenta je alumosilikatna sirovina, a druga je alkalijski aktivator procesa geopolimerizacije. Sirovina može biti bilo koji materijal sa visokim sadržajem silicija i aluminijske, bilo da se radi o prirodnim glinama ili otpadnim materijalima, a koji se može aktivirati alkalijama. Pokazano je da su sirovine kritične kod uvjeta rada, i kod kemijskih i fizikalnih svojstava geopolimernih proizvoda. Alumosilikatne sirovine mogu biti prirodne, najčešće se koriste razne gline iz Zemljine kore, te nusproizvodi različitih industrijskih postrojenja. Tijekom toplinske obrade dolazi do narušavanja kristalne građe materijala i nastajanja amorfne faze zbog čega toplinski obrađene sirovine imaju veću aktivnost nego sirovine koje se nalaze u prirodi.

Dosadašnja saznanja o strukturi i svojstvima temelje se na istraživanjima geopolimera pripremljenih korištenjem sirovina kao što su metakaolin, leteći pepelo ili granulirana troska.

Ostale sirovine koje se mogu koristiti u pripravi su:

- kalcinirane gline,
- troska visoke peći,
- smjesa letećeg pepela i troske,
- smjesa letećeg pepela i metakaolina,
- smjesa troske i metakaolina,
- smjesa troske i crvenog mulja,
- smjesa letećeg pepela i ne-kalciniranih materijala poput kaolina.

Materijali koji su toplinski obrađeni, a koji se koriste u procesu geopolimerizacije rezultiraju produktima većih mehaničkih čvrstoća od produkata dobivenih alkalnom aktivacijom prirodnih sirovina. Razlog ovakvog ponašanja leži u činjenici da se toplinskom obradom mijenja njihova unutarnja struktura i povećava se udio njihove amorfne faze, pa je time reaktivnost takve termički obrađene sirovine veća od sirovine koja nije prošla termičku obradu.

Parametri o kojima ovisi reaktivnost sirovine su [5]:

- udio reaktivnog SiO_2 ,
- udio amorfne faze,
- veličini čestica,
- sadržaj kalcija.

Reaktivni SiO_2 predstavlja najvažniju komponentu u sirovini. On je glavni sastojak skeleta (kostura ili rešetke) koji nastaje kao produkt alkalijske aktivacije. Također, važnu ulogu ima i omjer Si/Al koji je prisutan u amorfnom SiO_2 , jer on utječe na konačnu strukturu i na svojstvo konačnog produkta. Niski omjeri Si/Al rezultiraju stvaranjem stroge trodimenzionalne mreže (3D), dok uz veće omjere Si/Al nastaju karakteristična geopolimerna vlakna.

Još jedno važno svojstvo sirovine je finoća čestica, jer ona ima važnu ulogu pri razvoju mehaničkih svojstava produkata. Finije čestice imaju veću površinu pa time raste kontaktna površina među reaktantima i povećava se brzina odvijanja reakcije. Prema sadašnjim saznanjima, mehanička čvrstoća raste finoćom čestica sirovine, ali samo do određenih granica, nakon čega ovaj utjecaj naglo opada.

Znanstvenik Fletcher [6] kao i mnogi drugi znanstvenici su istraživali povoljne omjere određenih komponenti u smjesi koji se trebaju postići, ukoliko se želi dobiti produkt visokih mehaničkih čvrstoća. Proučavali su alkalnu aktivaciju metakaolina s čistim natrijevim hidroksidom (NaOH). Najčvršći produkti se dobiju s omjerom $\text{Si}/\text{Al} = 16$, dok se smjese s tim omjerom većim od 24 ponašaju kao plastični materijali i zbog toga im je nemoguće odrediti čvrstoću.

Druga važna sirovinska komponenta je aktivator procesa geopolimerizacije. Budući da se reakcija odvija samo u jako lužnatom mediju uvriježen je naziv „alkalni aktivator“.

V.D. Glukhovsky je podijelio aktivatore u šest grupa:

- 1) hidroksidi, MOH,
- 2) soli slabih kiselina, M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 ,
- 3) silikati, $M_2O \cdot n SiO_2$,
- 4) aluminati, $M_2O \cdot n SiO_2$
- 5) alumosilikati, $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6) SiO_2$
- 6) soli jakih kiselina, M_2SO_3 .

- gdje **M** predstavlja alkalijski kation.

Jake lužine poput NaOH ili KOH u kombinaciji s Na – vodenim staklom (Na_2SiO_3) ili K – vodenim staklom (K_2SiO_3) najčešće se koriste kao alkalni aktivator za pripremu geopolimera.

Korišteni alkalijski aktivator ima podjednak utjecaj na mehanizam odvijanja reakcije i na svojstvo dobivenih produkata kao i sama sirovina. Važnu ulogu za reakciju geopolimerizacije ima koncentracija hidroksida u otopini aktivatora. Ukoliko se radi o niskim koncentracijama hidroksida ($< 5 \text{ mol/dm}^3$), u sustavu je pH dovoljno nizak da omogući otapanje kalcijevog hidroksida i dovest će do stvaranja CSH gela jer se stvorilo dovoljno kalcija za formiranje. Do otapanja silicija iz sirovine neće doći, što znači da će biti dovoljno silicija da reagira s kalcijem i stvori CSH gel, kao glavni produkt reakcije.

Kod visokih koncentracija hidroksida ($> 10 \text{ mol/dm}^3$), pH sustava bit će dovoljno visok da dođe do otapanja silicija iz sirovine, te da se onemogući otapanje kalcijevog hidroksida. U sustavu neće postojati dovoljno kalcija za formiranje kalcij silikat hidratnih (CSH) faza, te kao glavni produkt će nastajati alumosilikati temeljni na natriju.

Vidljivo je dakle, da se različite koncentracije alkalnog aktivatora upotrebljavaju za različite sirovinske materijale, i da se za sirovine bez kalcija koristi koncentriranija otopina.

Jako važan parametar u procesu geopolimerizacije je temperatura i vrijeme njegovanja. Proces geopolimerizacije uobičajno se odvija pri povišenim temperaturama uz zadržavanje od 12 do 24 sata u temperaturnom intervalu od $60 - 80^\circ\text{C}$.

Alkalno aktivirana troska pokazuje bolja mehanička svojstva ako se proces geopolimerizacije provodi uz kraće vrijeme izlaganja toplinskom njegovanju, dok kod produženog njegovanja pri visokim temperaturama dolazi do pada čvrstoća. Pad čvrstoća je posljedica stvaranja hidratacijskih produkata oko neizreagiranih zrna troske i

na taj način spriječavaju daljnju reakciju, odnosno nepotpunost procesa geopolimerizacije.

Prilikom provedbe alkalijske aktivacije, uz povišenu temperaturu, proces je egzoterman pri čemu se oslobađa toplina koja uzrokuje isparavanje vode iz sustava. Gubitak vode rezultira lošim mehaničkim svojstvima, pa se zbog toga uzorci moraju čuvati u hermetički zatvorenim posudama.

Priprave geopolimera nisu jednostavne zato što se različite smjese različito ponašaju i u tu svrhu bit će potrebno obaviti još mnogo istraživanja.

2.3. Model mehanizma geopolimerizacije

Za razumijevanje osnovnih mehanizama geopolimerizacije uobičajno se koristi metakaolin. Dobiva se kalcinacijom kaolinskih glina na temperaturama 500 – 750 °C pri čemu se gubi kemijski vezana voda. Metakaolin je dobar izvor silicija i aluminija i vrlo je reaktivan u reakciji s alkalnim aktivatorom.

Mehanizam geopolimerizacije nije sasvim razjašnjen, ali se smatra da se sastoji iz četiri osnovna stadija:

1. Otapanje Al i Si iz polaznih alumosilikatnih sirovina u alkalnim odnosno alkalno silikatnim otopinama
2. Formiranje oligomernih vrsta (geopolimernih prekursora)
3. Kondenzacija oligomera i formiranje alumosilikatne mreže (geopolimerne mreže)
4. Vezivanje neotopljenih čvrstih čestica u geopolimernu mrežu i očvršćivanje u konačnu polimernu strukturu – geopolimer.

2.3.1. Mehanizam otapanja, hidrolize i kondenzacije u alumosilikatnim sustavima

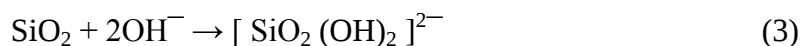
Otapanje i hidroliza kod mehanizma geopolimerizacije uključuje:

- otapanje aluminija i silicija u alkalnoj otopini
- stvaranje trodimenzionalne alumosilikatne mreže
- orijentaciju i transport otopljenih vrsta praćenu polikondenzacijom.

Otapanje i hidroliza alumosilikatnih materijala u sustavima s visokim pH vrijednostima mogu se prikazati sljedećim reakcijama:



Otapanje silicijevog dioksida u jako alkalnom mediju odvijat će se prema reakciji 3:



U jako lužnatom mediju su $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ ioni stabilniji nego $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$.

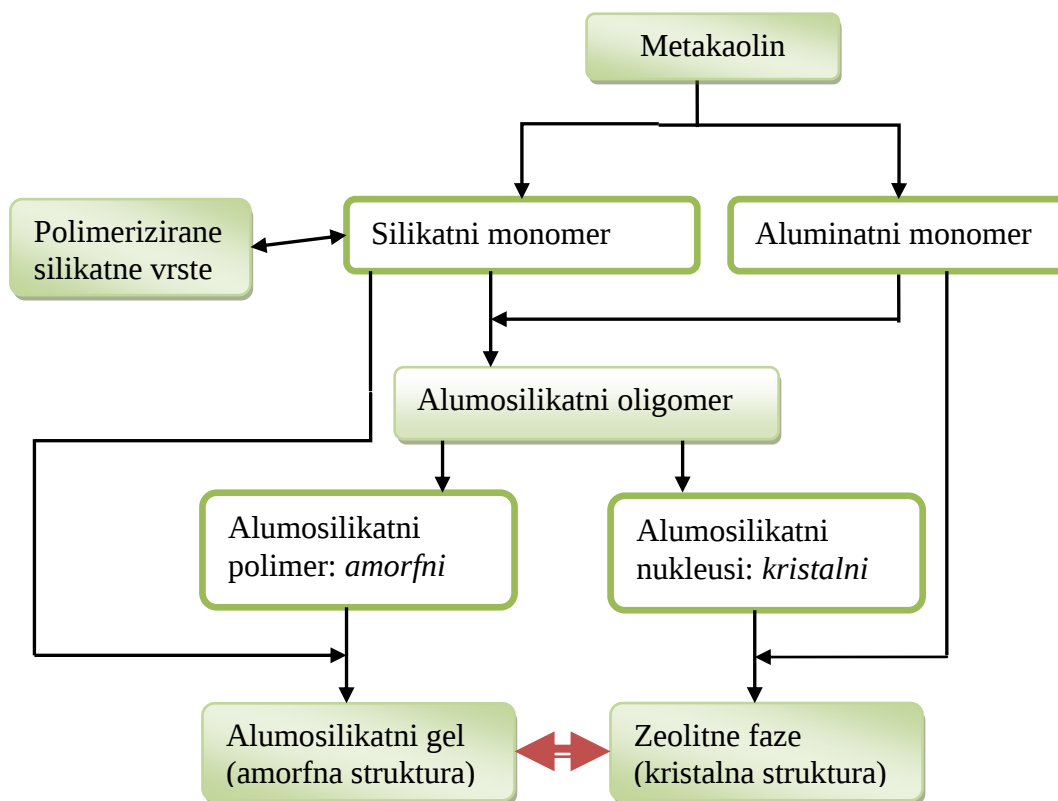
Iz navedenih reakcija vidljivo je da koncentracija hidroksidnih iona u sustavu značajno utječe na brzinu i stupanj otapanja alumosilikata. Brzina otapanja sirovinskog materijala ovisi o kemijskoj reaktivnosti sirovine, poroznosti, specifičnoj površini ali i o temperaturi otapanja.

Do reakcija polikondenzacije dolazi nakon otapanja i hidrolize. Kondenzacija se odvija između silikatne i aluminatne vrste, ali može se odvijati i između silikatnih vrsta međusobno. To ovisi o lužnatosti sustava i koncentraciji silikatnih vrsta. Smatra se da se kondenzacija silikatnih vrsta odvija sporije nego kondenzacija između aluminatnih i silikatnih vrsta. Kondenzacija silikatne i aluminatne vrste iz sirovine nije jednaka kondenzaciji silikatne i aluminatne vrste iz natrijevog silikata. Razlika je u tome što su silikatne grupe sadržane u natrijevom silikatu pretežno oligomernog karaktera, a silikatne grupe nastale otapanjem silicija iz metakaolina su monomernog karaktera. Kondenzacijom monomerne silikatne vrste u lužnatom mediju će stvarati oligomerne vrste koje će dalje stvarati cikličku strukturu. Ukoliko se u alkalnosilikatni sustav dodaju količine $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ oni će djelovati kao promotori reakcije kondenzacije, zbog toga što su reaktivniji u odnosu na odgovarajuće silikatne vrste. Produkti reakcije su brojne oligomerne alumosilikatne vrste čijom daljnjom kondenzacijom nastaje karakteristična umrežena geopolimerna struktura. Ove kondenzacijske reakcije vrlo su važne za sintezu tzv. poli(silokso) i poli(sialat-disilokso) geopolimera zbog toga što su silikatne vrste sadržane u sirovini pretežno slabo topljive u početku pa će struktura natrijevog silikata značajno utjecati na kondenzaciju i stvaranje geopolimerne strukture.

2.3.2. Model geopolimerizacije

Dosadašnji stupanj razumijevanja geopolimerizacije ne omogućava potpuni opis kinetike geopolimerizacije. Metakaolin i leteći pepeo sadrže uglavnom alumosilikate dok su kod troske prisutne velike količine drugih primjesa (poput kalcija), koje mogu značajno promijeniti tijek geopolimerizacije. Provis i Deventer [7] su izradili model odvijanja geopolimerizacije koji je dosad pokazao dobro podudaranje s eksperimentalnim podacima (slika 1). Njihov model se ne može primijeniti na sustave koji koriste trosku kao sirovinski materijal, a razlog tome je razlika u kemijskom

sastavu. Zbog toga je potreban dodatni rad kako bi se pronašao model koji će omogućiti primjenu modela i na ostale sirovine koje se koriste u pripravi geopolimera.



Slika 1. Shematski prikaz redoslijeda odvijanja reakcija u geopolimernom sustavu

Iz modela je vidljiva ravnoteža među pojedinim vrstama u sustavu kao i redoslijed odvijanja pojedinih reakcija. Također su vidljiva dva smjera kojima reakcija može teći: jedan od njih vodi formiranju strukturno neuređenog (amornog) geopolimernog produkta dok drugi vodi formiranju strukturno uređenog produkta (kristalne strukture). Da reakcije teku u dva smjera potvrdilo se XRD analizom kojom su uočene kristalne zeolitne faze u produktu te da će produkt uvijek sadržavati određenu količinu zeolitnih faza kao posljedicu ravnoteže koja se uspostavlja u sustavu. Strelicom je prikazan prijelaz amorfne u kristalnu strukturu i obratno. Taj prijelaz je dokazan ali se pretpostavlja da se on ne odvija u ranim periodima reakcije već do njega dolazi naknadno, tijekom primjene produkta.

Da bi model bio potpuno primjenjiv potrebno je uključiti različitu strukturnu uređenost, utjecaj različitih primjesa u sustavu, razliku u veličini čestica i druge efekte koji se javljaju prilikom uporabe različitih sirovina.

2.3.3. Utjecaj različitih kationa na tijek geopolimerizacije

U velikom broju radova proučavan je utjecaj kalcijevih iona na geopolimerizaciju, kao i utjecaj željezovih iona. Kod utjecaja kalcijevih iona u otopini aktivatora stupanj otopljenog silicija ima jako važnu ulogu u određivanju utjecaja kalcija na konačni produkt. Razlog je tome što kalcijevi ioni utječu na relativnu stabilnost različitih precipitiranih kalcijevih soli koje kontrolira pH aktivirajuće otopine. Otapanje kalcija uzrokovano je dodatkom jako lužnate otopine u nekoj sirovini koja sadrži kalcij i na taj način dolazi do izlučivanja kalcijevog hidroksida. Koncentracija hidroksidnih iona u sustavu će se smanjiti zbog taloženja hidroksida i utjecat će na brzinu reakcija taloženja. Kalcij može utjecati i na kristalizaciju tijekom alkalijske aktivacije ako je sadržaj kalcijeva oksida u sustavu veći od 3 mas. %. Nastajanjem kalcijevog taloga u početnoj fazi reakcije u sustavu nastaje veći broj centara kristalizacije. Nukleacijom, na bilo kojem od ovih dodanih centara, povećava se ukupni broj prisutnih nukleusa nego u slučaju odsutnosti kalcijevih spojeva. Povećani broj nukleusa i rast novonastalih kristala utjecat će na tijek ukupne reakcije te će davati proizvode središnje strukture sličnije zeolitima.

Sirovine, dobivene iz raznih postrojenja got

ovo uvijek sadrže i udio željezovih komponenti u različitim formama:

- kao mrežotvorac ili modifikator mreže u staklastoj fazi sirovine
- kao oksidne faze poput magnetita.

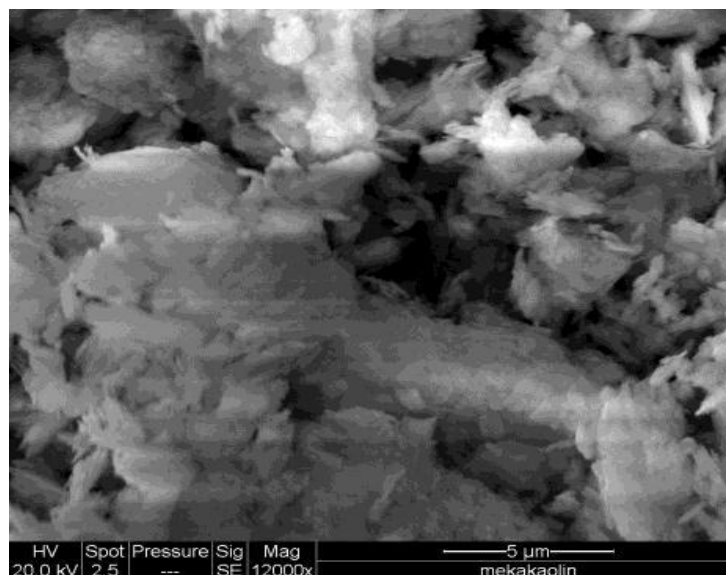
Željezo prisutno u staklastoj formi u sirovini brzo se otopi prilikom alkalijske aktivacije nakon čega se opet brzo taloži u obliku hidroksida ili oksihidroksida. Pretpostavlja se da dolazi do sličnih utjecaja kao i kod taloženja $\text{Ca}(\text{OH})_2$; uklanjanje hidroksidnih iona iz otopine utječe na otapanje čestica sirovine i stvaranje kristalizacijskih centara koji potpomažu nastajanje produkata sličnijih zeolitu. Željezo također utječe na svojstva zadržavanja teških metala u geopolimerima, naročito arsena, što se u zadnje vrijeme dosta istražuje.

Da bi se dobio uvid u sve efekte prouzročene kalcijevim i željezovim kationima potrebno je obaviti još mnoga istraživanja.

2.3.4. Mikrostruktura konačnih produkata

Mikrostruktura metakaolina [8] prikazana na slici 2 uglavnom je heterogena s prisutnim različitim morfološkim oblicima kao i s vrlo malo sitnih igličastih kristala. Kada se doda otopina aktivatora sirovinskom materijalu dovodi do otapanja primarnih

čestica u sirovini. Unutar geopolimerne strukture sačinjene od polisialatnih lanaca postoji višak negativnog naboja uslijed nepravilno koordiniranog aluminijskog aluminija koji je uobičajeno uravnotežen kationima alkalijskih metala. Otopljene čestice polimeriziraju, oligomeriziraju i stvaraju reakcijske produkte. Hidroksidni ioni iz otopine prodiru u čestice sirovine omogućavajući reakciju unutar zrna i na sirovinskom zrnju. Produkti reakcije stvaraju se na zrnju i unutar zrna koje još nije do kraja reagiralo. Osim načina pripreme, značajnu ulogu u razvoju konačne strukture imaju kalcijevi atomi. Kalcijevi kationi zbog višestrukog naboja mogu povezati međusobno susjedne polisialatne lance što rezultira čvršćom i stabilnijom konačnom strukturom. Konačni produkt sadržavat će amorfnu geopolimernu zrna s mjestimičnim uklopcima sitnih igličastih kristala te neproreagirana zrna izvornog materijala.



Slika 2. Mikrostruktura metakaolina [8]

Konačni geopolimer ustvari je alkalijski ili zemnoalkalijski aluminosilikatni materijal, strukturno sličan zeolitu s većim stupnjem amorfности.

2.3.5. Svojstva i primjena geopolimera

Geopolimerni materijali pokazuju svojstva poput visoke čvrstoće, nezapaljivosti, te otpornost prema kemikalijama. Čvrstoća ovisi o koncentraciji pojedinih vrsta u smjesi te o njegovanju.

Na geopolimernim uzorcima ispitivanjem čvrstoća rezultirala su sljedećim saznanjima:

- porastom omjera H_2O/Na_2O tlačne čvrstoće geopolimera opadaju

- što je omjer vodeno staklo/NaOH veći, veće su i tlačne čvrstoće
- što je koncentracija NaOH veća, tlačne čvrstoće su veće.

Geopolimeri imaju svojstvo da u svojoj strukturi zadržavaju Cu, Pb, Zn i Bi, dok slabo kemijsko zadržavanje pokazuju kod oksianionskih metaloida poput Mo, As, Cr, B, Se, V, W i Sb. As i V mogu se uklopiti u samu geopolimernu strukturu [9].

Uvjeti njegovanja pripravljenog geopolimera značajno utječu na mogućnost njegove primjene. Geopolimer je amorfan, porozan materijal sličan zeolitu te se može koristiti za zbrinjavanje otpada kao i za pročišćavanje otpadnih voda. Geopolimerni materijali su do danas najviše istraživani u svrhu primjene u graditeljstvu, automobilske i zrakoplovne industriji te u svrhu očuvanja okoliša.

EKSPERIMENTALNI DIO

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Karakterizacija sirovine

Kao sirovina korišten je metakaolin dobiven procesima kalcinacije kaolina pri temperaturi 750 °C.

3.1.1. Određivanje veličine i raspodjele veličine čestica metakaolina metodom sijanja

U svrhu određivanja veličine čestica korištena je serija sita sa veličinom očica kako slijedi: 500, 250, 125, 63 i 45 µm.

Odvaga od 82,1055 g čistog, prethodno osušenog pri 105 °C u trajanju od 3 sata, postavljena je na sita radi određivanja udjela pojedinih frakcija u uzorku. Prosijavanje je provedeno na vibracionoj podlozi za sita u trajanju od 5 minuta. Nakon provedenog prosijavanja ostatci sa svakog pojedinog sita su prebačeni u posudu za vaganje, te je određen udio pojedine frakcije.

3.1.2. Određivanje gustoće metakaolina, MK

Gustoća metakaolina određuje se laboratorijski pomoću tzv. piknometra. U čist i suh piknometar građuiranom biretom dodaje se petrolej. Kad se cijeli piknometar ispuni petrolejom zabilježi se utrošak koji predstavlja početni volumen, V_0 .

Izvagana su četiri uzorka metakaolina približne mase 5 grama, i pomoću lijevka su prebačeni u piknometar. U piknometar s metakaolinom dodan je petrolej građuiranom biretom uz intenzivno miješanje kako bi se ostvario što bolji kontakt čestica petroleja s česticama metakaolina te dobila što homogenija smjesa. Piknometar se ispuni do vrha i zabilježi volumen dodanog petroleja. Taj volumen obilježi se kao V_1 .

Gustoća se računa prema izrazu:

$$\rho = m / (V_0 - V_1) \quad (4)$$

gdje je:

ρ = gustoća MK, g/cm³

m = masa MK, g

V_0 = volumen petroleja, cm³

V_1 = volumen petroleja dodan u piknometar ispunjen MK, cm³.

3.1.3. Uvjeti pripreve uzoraka geopolimera

3.1.3.1. Priprema otopina alkalnog aktivatora

Kao alkalni aktivator za proces geopolimerizacije korištena je kombinacija vodenog stakla i natrijevog hidroksida za uzorke A1 i A2, te kombinacija vodenog stakla i kalijevog hidroksida za uzorke C7 i C14. Otopina aktivatora pripravljena je miješanjem zadanih komponenti prije pripreve geopolimera. Korišteni omjeri dani su u tablici 2.

Otopina vodenog stakla komercijalno je Na – vodeno staklo proizvođača tvrtke „Matrix“. Karakteristike vodenog stakla prema specifikaciji proizvođača prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Sastav vodenog stakla za pripravu geopolimera

Komponenta	mas. %
SiO ₂	25,0 – 27,5
Na ₂ O	11,5 – 12,5
H ₂ O	60,0 – 63,5
Gustoća, kg/m ³	1,40 – 1,42

3.2. Priprava uzoraka geopolimera

Kako bi se ispitaio utjecaj omjera alkalni aktivator/metakaolin (AA/MK) na tlačnu čvrstoću geopolimera pripravljeni su geopolimerni uzorci označeni sa A1, A2, C7 i C14. Eksperimenti su ponovljeni tri puta za svaki uzorak. Smjesa uzoraka je pripravljena na način da je u posudu dodan metakaolin, voda, vodeno staklo (v.s.) i otopina NaOH (za uzorke A1 i A2) ili otopina KOH (za uzorke C7 i C14). Iz tablice 2 je vidljivo da je uzorak A1 pripravljen tako da su zadovoljeni omjeri $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,41$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,69$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,20$ i $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 9,55$; $v/k = 0,34$. Uzorak A2 pripravljen tako da su zadovoljeni omjeri $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,38$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,81$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,24$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 7,49$ i $v/k = 0,3$. Uzorak C7 je pripravljen tako da su zadovoljeni omjeri $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,6$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,83$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 0,23$; $\text{H}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 7,94$ i $v/k = 0,3$, dok je uzorak C14 pripravljen tako da su zadovoljeni omjeri $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,82$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,08$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 0,28$; $\text{H}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 6,05$ i $v/k = 0,27$. Tijekom miješanja kod svih uzoraka je

došlo do oslobađanja topline što se moglo uočiti pri samom dodiru stjenke posude u kojoj su uzorci pripravljeni, što ukazuje na egzotermnost reakcija geopolimerizacije.

Svi uzorci su nakon priprave stavljeni u posebne kalupe dimenzije $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$. Uzorci su ostavljeni preko noći na sobnoj temperaturi (cca 12 sata), obloženi termostabilnom folijom. Nakon 12 sati na sobnoj temperaturi uzorci više nisu tečljivi, i isti su stavljeni u peć i grijani pri temperaturi od 70°C u trajanju od 12 sata. Nakon termičke obrade uzorci su čvrsti i dosta homogeni. Izvađeni su iz kalupa istog dana kada su izvađeni iz peći, te ostavljeni na zraku na njegovanju 1 i 28 dana.



Slika 3. Pripravljeni uzorci geopolimernih smjesa nakon provedenog procesa termičke aktivacije

Primjer proračuna potrebnog volumena alkalnog aktivatora za pripravu geopolimera kod uzorka C7:

$$m(\text{metakaolina}) = 130\text{g}$$

$$AA/MK = 0,5325$$

$$c(\text{NaOH})_{\text{konačni}} = c(\text{NaOH})_{AA} = 8,677\text{mol/dm}^3$$

$$\rho(AA) \approx \rho(v.s.) \approx 1,4\text{g/cm}^3$$

$$\begin{aligned} m(AA) &= m(MK) * \frac{AA}{MK} = 130\text{g} * 0,5325 \\ &= 69,225\text{g} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} V(AA)_{\text{konč.}} &= \frac{m(AA)}{\rho(AA)} = \frac{69,225\text{g}}{1,4\text{gcm}^{-3}} \\ &= 49,446\text{cm}^3 \end{aligned} \quad (6)$$

Budući da mehanička svojstva gotovih geopolimera značajno ovise o odnosima između pojedinih komponenti za svaku smjesu izračunati su pojedini omjeri. Svi rezultati proračuna za sve pripravljene uzorke prikazani su u tablici 2.

Primjer proračuna vrijednosti karakterističnih omjera u geopolimernim smjesama za uzorak C7:

Ulazni podatci za proračun:

$$m(\text{metakaolina}) = 130g$$

Kemijski sastav metakaolina:

$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 44,41\%$	$M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,961 \text{ g/mol}$
$w(\text{SiO}_2) = 55,49 \%$	$M(\text{SiO}_2) = 60,084 \text{ g/mol}$
$w(\text{K}_2\text{O}) = 1,77 \%$	$M(\text{SiO}_2) = 60,084 \text{ mol}$
$w(\text{TiO}_2) = 0,6 \%$	$M(\text{TiO}_2) = 79,865 \text{ g/mol}$
$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,71 \%$	$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,687 \text{ g/mol}$
	$M(\text{Na}_2\text{O}) = 62,00 \text{ g/mol}$

Kemijski sastav vodenog stakla:

$$c(\text{NaOH}) = 3,3 \text{ mol/dm}^3$$

$$V_{(v.s.)} = 62,4 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{(v.s.)} = 1,42 \text{ g/cm}^3$$

$$w(\text{H}_2\text{O})_{v.s.} = 61,25\%$$

$$m(\text{komponente}) = w(\text{komponente}) * m(\text{metakaolina}) \quad (7)$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,4441 * 130g = 57,73g$$

$$m(\text{SiO}_2) = 0,5549 * 130g = 72,14g$$

$$m(\text{K}_2\text{O}) = 0,0177 * 130 = 2,301g$$

$$m(\text{TiO}_2) = 0,006 * 130g = 0,78g$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,0071 * 130g = 0,923g$$

$$n(\text{komponente}) = \frac{m(\text{komponente})}{M} \quad (8)$$

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{57,73g}{101,961g/mol} = 0,5662mol$$

$$n(\text{SiO}_2) = \frac{72,14g}{60,084g/mol} = 1,2006mol$$

$$n(\text{K}_2\text{O}) = \frac{2,301g}{94,195g/mol} = 0,0244mol$$

$$n(\text{TiO}_2) = \frac{0,78g}{79,865g/mol} = 0,0098mol$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0,923g}{159,687g/mol} = 0,0098mol$$

$$\begin{aligned} m(v.s.) &= V(v.s.) * \rho(v.s.) \\ &= 62,4cm^3 * 1,42g/cm^3 = 88,608g \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O})_{v.s.} &= V(v.s.) * w(\text{H}_2\text{O})_{v.s.} * \rho(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 62,4cm^3 * 0,6125 * 1g/cm^3 = 38,2g \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{O})_{v.s.} &= n(\text{Na}_2\text{O})_{v.s.} * M(\text{Na}_2\text{O}) \\ &= 0,1029mol * 62g/mol = 0,0064g \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} m(\text{SiO}_2)_{v.s.} &= m(v.s.) - [m(\text{H}_2\text{O})_{v.s.} + m(\text{Na}_2\text{O})_{v.s.}] = \\ &= [V_{v.s.} * \rho_{v.s.}] - [V_{v.s.} * w(\text{H}_2\text{O})_{v.s.} * \rho(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{Na}_2\text{O}) * M(\text{Na}_2\text{O})] \quad (12) \\ &= 50,38g \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\text{Na}_2\text{O})_{v.s.} &= \frac{[c(\text{NaOH})_{v.s.} * V(v.s.)]}{2} \\ &= \frac{(3,3mol/dm^3 * 0,0624dm^3)}{2} = 0,1029mol \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O})_{v.s.} &= \frac{m(\text{H}_2\text{O})_{v.s.}}{M(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{38,2g}{18g/mol} = 2,1233mol \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} n(\text{SiO}_2)_{v.s.} &= \frac{m(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)} \\ &= \frac{50,38g}{60,08g/mol} = 0,8385mol \end{aligned} \quad (15)$$

Dodatak otopine KOH:

$$c(KOH)_{konačni} = 16 \text{ mol/dm}^3$$

$$V(16 \text{ mol/dm}^3 KOH)_{konačni} = 45,6 \text{ ml}$$

$$m(H_2O) = 4,6654 \text{ g}$$

$$n(K_2O)_{KOH} = c * \frac{V}{2} \quad (16)$$

$$n(K_2O)_{KOH} = \frac{16 \text{ mol/dm}^3 * 0,0456 \text{ dm}^3}{2} = 0,3648 \text{ mol}$$

$$m(K_2O)_{KOH} = n * M \quad (17)$$

$$m(K_2O) = 0,36 \text{ mol} * 94,16 \text{ g mol}^{-1} = 34,96 \text{ g}$$

$$n(H_2O)_{KOH} = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} \quad (18)$$

$$n(H_2O)_{KOH} = \frac{4,67 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 0,26 \text{ mol}$$

Ukupno:

$$n(Al_2O_3)_{uk} = n(Al_2O_3)_{MK} = 0,5662 \text{ mol} \quad (19)$$

$$n(SiO_2)_{uk} = n(SiO_2)_{MK} + n(SiO_2)_{v.s.} \quad (20)$$

$$n(SiO_2)_{uk} = 1,2006 + 0,8385 = 2,0391 \text{ mol}$$

$$n(K_2O)_{uk} = n(K_2O)_{KOH} = 0,3648 \text{ mol} \quad (21)$$

$$n(H_2O)_{uk} = n(H_2O)_{v.s.} + n(H_2O)_{ekstra} \quad (22)$$

$$n(H_2O)_{uk} = 2,1233 + 0,2592 + 1,3333 = 3,7158 \text{ mol}$$

Konačni omjeri:

$$\frac{n(SiO_2)_{uk}}{n(Al_2O_3)_{uk}} = \frac{2,0391}{0,5662} = 3,60 \quad (23)$$

$$\frac{n(Na_2O + K_2O)_{uk}}{n(Al_2O_3)_{uk}} = \frac{(0,1029 + 0,3648)}{0,5662} = \frac{0,4678}{0,5662} = 0,83 \quad (24)$$

$$\frac{n(Na_2O + K_2O)_{uk}}{n(SiO_2)_{uk}} = \frac{0,4677}{2,0391} = 0,23 \quad (25)$$

$$\frac{n(H_2O)_{uk}}{n(K_2O + Na_2O)_{uk}} = \frac{3,7158}{0,4678} = 7,94 \quad (26)$$

Tablica 2. Rezultati proračuna za sve pripravljene uzorke.

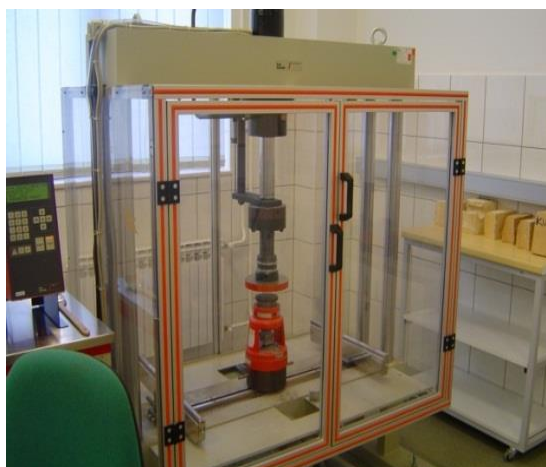
	Oznake uzoraka			Oznake uzoraka	
	A1	A2		C7	C14
m(MK750),g	135	135	m(MK750),g	130	130
V(NaOH),cm³	39,00	48,00	V(KOH), cm³	45,60	2,40
m(H₂O),g	21,00	13,00	m(H₂O),g	24,00	15,40
V(V.S.), cm³	56,46	55,00	V(V.S.), cm³	62,40	66,00
Ms	2,08	1,92	Ms	1,79	1,57
v/k	0,34	0,30	v/k	0,30	0,27
c (NaOH),mol/dm³	8,57	10,03	c(KOH),mol/dm³	8,68	10,02
pH	13,07	13,00	pH	13,06	13,00
SiO₂/Al₂O₃	3,41	3,38	SiO₂/Al₂O₃	3,60	3,82
Na₂O/Al₂O₃	0,69	0,81	(Na₂O+K₂O)/Al₂O₃	0,83	1,08
Na₂O/SiO₂	0,20	0,24	(Na₂O+K₂O)/SiO₂	0,23	0,28
H₂O/Na₂O	9,55	7,49	H₂O/(K₂O+Na₂O)	7,94	6,05
V (smjese), cm³	194,95	194,49	V(smjese), cm³	200,42	201,76

v.s. –vodeno staklo, v/k-omjer voda/kruto, $Ms = n(\text{SiO}_2) / (n(\text{KOH}) + n(\text{NaOH}))$

3.3. Instrumentalne metode i tehnike karakterizacije uzoraka geopolimera

3.3.1. Određivanje mehaničkih svojstava pripremljenih geopolimera

Uzorcima geopolimera određivana je razvijena tlačna čvrstoća sukladno propisanim uvjetima hrvatske norme HRN EN 196-1. Ispitivanja su provedena na *Toni Technik* modularnom sustavu hidrauličkih preša (slika 4). Brzina povećanja tlačnog opterećenja $1,50 \text{ Nmm}^{-2}\text{s}^{-1}$.



Slika 4. Hidraulička preša za ispitivanje tlačne čvrstoće

3.3.2. Infracrvena spektrofotometrija (FTIR)

Za infracrvenu spektrofotometriju korišten je FTIR uređaj *IRAffinity-1*, Shimadzu, u Zavodu za organsku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta. Spektri su načinjeni u valnom području od $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Uzorci su pripremljeni u obliku KBr pastila. Za pripravu pastile korišteno je cca 180 mg spektroskopski čistog KBr pomiješanog s cca. 15 mg uzorka geopolimernog materijala. Nakon usitnjavanja i homogeniziranja smjese, pastila je u kalupu tlačena na hidrauličnoj presi do 5 kN/cm^2 . Kontrola rada instrumenta kao i obrada dobivenih spektara načinjena je u programskom paketu *IRAsolution*, Shimadzu.

3.3.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnim uzorcima (X - ray diffraction, XRD) i analiza difrakcijskih slika

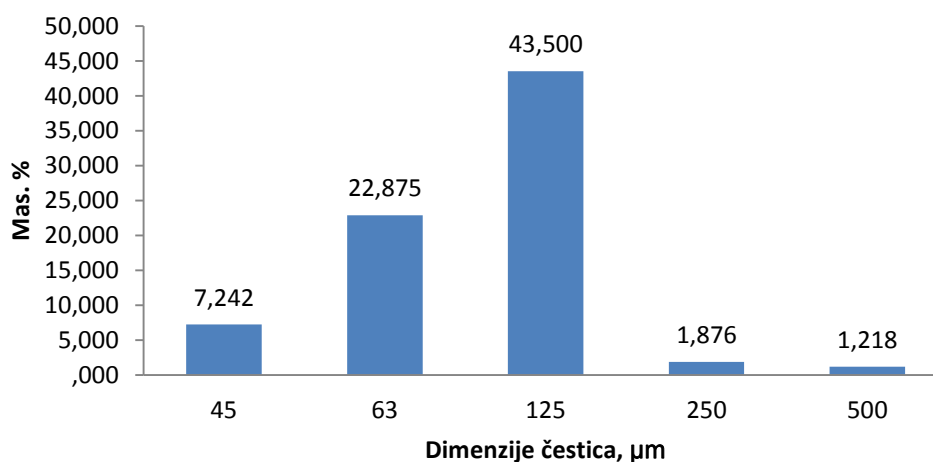
Kvalitativnom analizom difrakcijskih slika polikristalnih uzoraka praha geopolimera identificirane su kristalne faze prisutne u ispitivanim uzorcima. Za snimanje difrakcijskih slika polikristalnih uzoraka praha korišten je uređaj *PANalytica X'Pert Pro* s izvorom Cu-K α -zračenja (radni napon od 45 kV i struja jakosti 40 mA) i vertikalnim goniometrom *X'Celerator*. Snimci su načinjeni u Zavodu za mineralogiju i petrografiju, Prirodoslovno matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu. Rendgenogrami praha (difrakcijske slike polikristalnih uzoraka) snimljeni su u širokom kutnom području od $4 \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Kvalitativna identifikacija izvedena je korištenjem baze podataka ICDD (eng. *International Centar for Diffraction Data*). Programska podrška za kvalitativnu faznu analizu difrakcijskih slika polikristalnih uzorka praha je programski paket X'Pert HighScore i baza podataka PDF 2 (eng. *Powder diffraction files*, ICDD baze) za anorganske spojeve.

REZULTATI I RASPRAVA

4. RASPRAVA I REZULTATI

4.1. Karakterizacija metakaolina

Veličina i raspodjela veličine čestica prisutnih u metakaolinu kao izvornoj sirovini u pripravi geopolimera određena je metodom prosijavanja kroz seriju sita sa dimenzijama očica u iznosima od 500, 250, 125, 63 i 45 μm . Raspodjela veličine čestica je prikazana na slici 5. Iz rezultata je vidljivo da je sadržaj krupnih čestica većih od 500 μm iznosi 1,21 mas. %, dok je sadržaj čestica većih od 250 μm (a manjih od 500 μm) iznosio 1,87 mas. %. Udio dominantne veličine čestica koja zaostaje na situ 125 μm (frakcija dimenzija čestica manjih od 250 μm , a većih od 125 μm) u iznosu od 43,50 mas. %. Sadržaj sitnijih čestica većih od 63 μm iznosi 22,87 mas. %; odnosno sadržaj čestica većih od 45 μm (manjih od 63 μm) iznosi 7,24 mas. %. Udio najsitnije frakcije gdje su veličine čestica manje od 45 μm je 2,82 %.

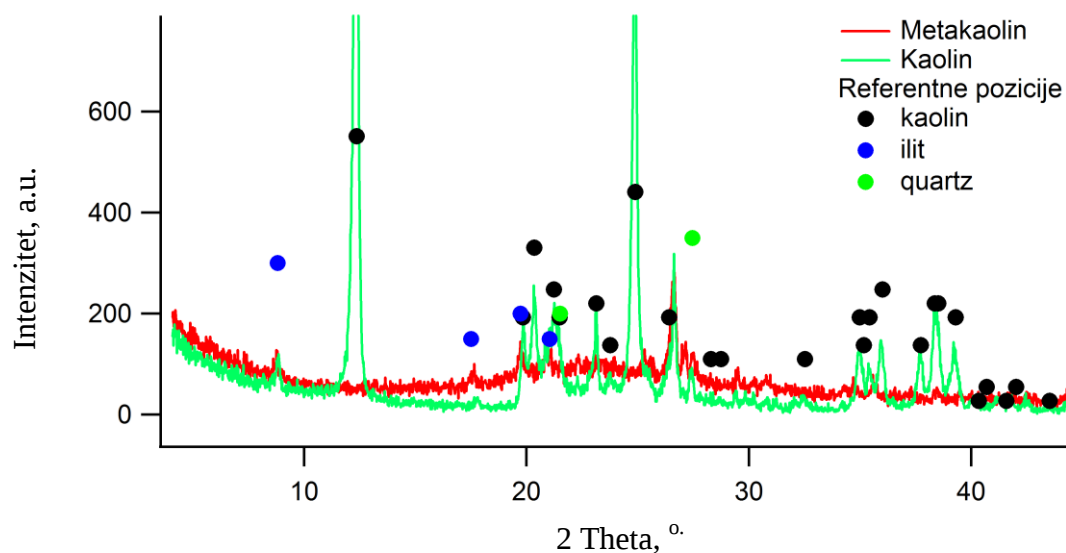


Slika 5. Dijagram raspodjele veličine čestica MK

Mjerenja gustoće metakaolina kao materijala korištenog u pripravi geopolimera iznosi 2,51 g/cm^3 .

U pripravi geopolimera kako je prikazano u eksperimentalnom dijelu ovoga rada korišten je metakaolin dobiven kalcinacijom kaolina pri temperaturi od 750°C. Procesima kalcinacije kaolina, dolazi do dehidroksilacije minerala kaolinita iz sirovine kaolina, pri čemu se narušava njeno strukturno uređenje (alumosilikatna forma) i u samom materijalu se povećava udio amorfne faze pogodne za provedbu procesa geopolimerizacije. Iz slike 6. na kojoj je prikazana difrakcijska slika X-zračenja na polikristalnim uzorcima kaolina i metakaolina je vidljiv gubitak minerala kaolinita i

njegova transformacija u amorfnu fazu uz zadržavanje strukturne uređenosti termički stabilnih faza ilita i kvarca. Kao potvrda povećanja udjela amorfne faze uočava se povećanje difuznog difrakcijskog maksimuma centriranog pri $2\theta = 24^\circ$.



Slika 6. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka metakaolina

4.2. Karakterizacija geopolimera

Pripravljene uzorke geopolimera su nakon njegovanja na zraku u trajanju od 1 i 28 dana, pri laboratorijskim uvjetima (sobna temperatura i vlažnost) podvrgnuti ispitivanjima razvijene tlačne čvrstoće. Izgled uzorka prije i nakon provedenog testa je prikazan na slici 7, dok su rezultati ispitivanja prikazani u tablici 3 i 4.



Slika 7. Uzorak C14 prije i nakon ispitivanja tlačnih čvrstoća

Tablica 3. Razvijene tlačne čvrstoće u sustavima geopolimera nakon 1 dana termičke aktivacije procesa geopolimerizacije.

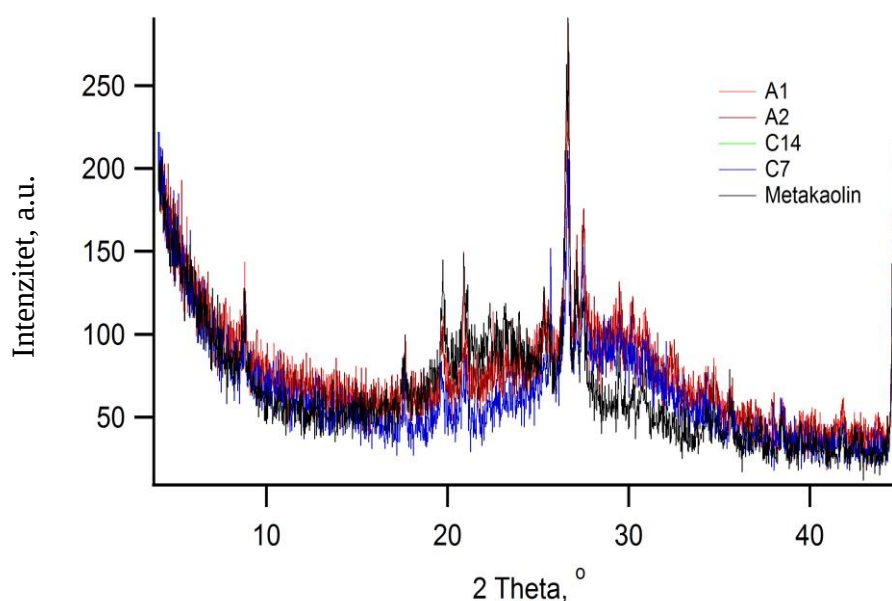
Uzorci	Sila, N	Tlačna čvrstoća, Mpa
A1	11 592	7,25
A2	17 893	11,18
C7	31 338	19,59
C14	22 316	13,95

Tablica 4. Razvijene tlačne čvrstoće u sustavima geopolimera nakon 28 dana termičke aktivacije procesa geopolimerizacije.

Uzorci	Sila, N	Tlačna čvrstoća, MPa
A1	19 257	12,04
A2	24 159	15,10
C7	39 998	25,00
C14	44 042	27,53

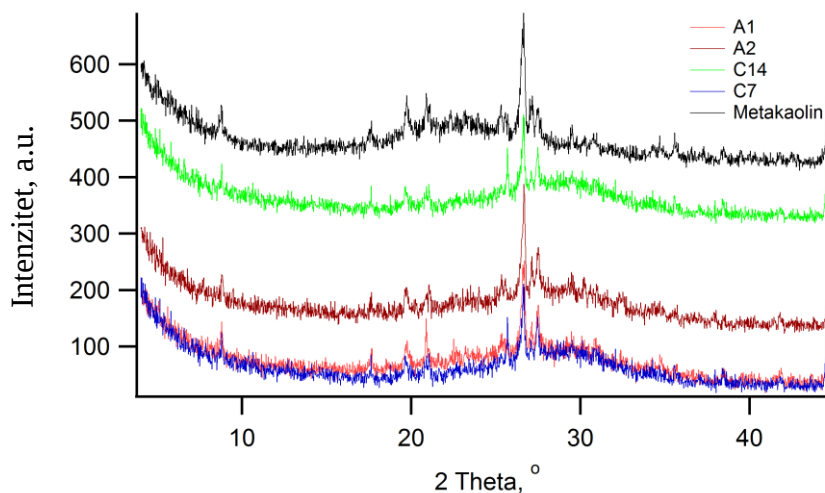
Iz dobivenih rezultata određivanja tlačne čvrstoće iz tablice 3 i 4 je vidljivo da uvjeti njegovanja uzoraka, prije toplinske obrade pri 70 °C, imaju važan utjecaj na razvoj mehaničkih čvrstoća. Ispitivani uzorci geopolimernih smjesa aktivirani otopinom aktivatora već nakon jednog dana od završenog procesa termičke aktivacije, ukazuju da uzorci oznake A1 i A2 (7,28 i 11,8 MPa) pokazuju znatno manje vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća u odnosu na uzorke oznake C7 i C14 (19,59 i 13,95 MPa). Nakon 28 dana od procesa aktivacije geopolimerizacije uzorci A1 i A2 pokazuju vrijednosti tlačnih čvrstoća u iznosima od 12,04 i 15,10 MPa dok uzorci C7 i C14 pokazuju vrijednosti tlačnih čvrstoća u iznosima od 25,00 i 27,53 MPa. Ovo istraživanje je pokazalo da uzorci C7 i C14 pripremljeni sa KOH imaju veće tlačne čvrstoće od uzoraka A1 i A2 koji su pripremljeni s NaOH nakon 1 i 28 dana starosti koji su toplinski obrađeni pri temperaturi od 70 °C u trajanju od 12 h, što ukazuje da je odabir alkalijuskog sredstva od iznimne važnosti za postizanje visokih tlačnih čvrstoća.

Nakon ispitivanja mehaničkih svojstava (tlačnih čvrstoća) uzorka A1, A2, C7 i C14 su analizirani primjenom XRD i FTIR. Na slici 8 prikazan je XRD snimak geopolimera u usporedbi sa korištenim metakaolinom (MK750). Iz difrakcijske slike geopolimera vidljiva je prisutnost dominantne amorfne faze koju karakterizira difuzni difrakcijski maksimum centriran na $2\theta = 29^\circ$ uz prisutni difuzni difrakcijski maksimum centriran pri 24° koji je karakterističan za amorfnu fazu metakaolina. Pored pojave nove amorfne faze uočava se također i prisutnost kristalne faze ilita i kvarca koje ostaju nepromjenjene za vrijeme odvijanja procesa geopolimerizacije.



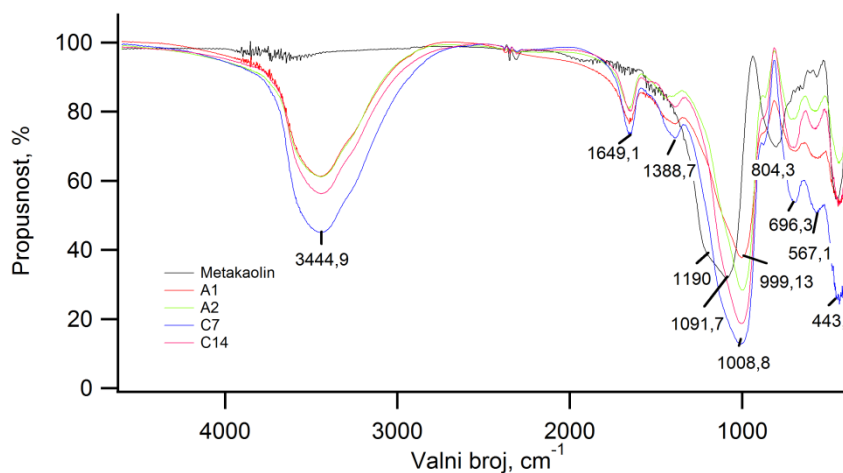
Slika 8. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka metakaolina korištenog u pripravi geopolimera i uzoraka A1, A2, C7 i C14

Na slici 9 iz usporednih difrakcijskih slika geopolimera i metakaolina vidljivo je da se difuzni difrakcijski maksimum koji pripada amorfnoj fazi metakaolina (reaktivni dio u procesima geopolimerizacije) pomiče ka višim vrijednostima difrakcijskog kuta. Ova pojava nove amorfne (strukturno neuređene) faze potvrđuje da u postupcima geopolimerizacije dolazi do formiranja amorfne strukture geopolimera.



Slika 9. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka metakaolina korištenog u pripravi geopolimera i uzoraka A1, A2, C7 i C14 s pomakom od 100 count-a u smjeru y-os

Na slici 10 prikazan je FTIR spektar od pripravljenih geopolimera uz usporedbu sa korištenjem metakaolina.



Slika 10. Infracrveni spektri (FTIR) uzorka metakaolina i pripravljenih geopolimernih uzoraka oznake A1, A2, C7 i C14

Iz dobivenih spektara (slika 10) vidljiva je jaka proširena vrpca centrirana pri valnom broju 3450-3454 cm⁻¹ što odgovara istezanju H-O-H veze; apsorpcijska vrpca pri valnom broju 1649 cm⁻¹ potječe od slobodne i vezane vode. U području niskog valnog broja za spektar MK750 (slika 10) apsorpcijske vrpce pri 443 i 804,3 cm⁻¹ ukazuju na savijanje Al-O veze u AlO₄ tetraedru; apsorpcijska vrpca pri 696,3 cm⁻¹ ukazuje na formiranje Al^{IV}.

Na asimetrično istezanje kisika povezanog između tetraedarskih veza u geopolimernoj strukturi ukazuje jaka apsorpcijaka vrpca pri valnom broju od 979 do 999 cm^{-1} kao i jaka apsorpcijska vrpca prisutna pri valnom broju od 1091 cm^{-1} . Slaba apsorpcijska vrpca pri 840 cm^{-1} odgovara savijanju veze Si-OH, te je zabilježena u svim geopolimernim smjesama (spomenuta vrpca nije pronađena u FTIR spektru metakaolina). U području od 600-1400 cm^{-1} nakon geopolimerizacije metakaolina dolazi do stvaranja dviju novih vrpca pri 1008 cm^{-1} i 979-999 cm^{-1} koje ukazuju na značajne promjene unutar spektra, odnosno pomak Si-O istezanja iz tetraedra prema nižim valnim brojevima.

Apsorpcijske vrpce u području valnih brojeva 1008; 979-999 cm^{-1} potječu od asimetričnog istezanja Si-O-Al veze, koji nastaju procesom geopolimerizacije pomiču prema nižim frekvencijama. Prisutnost apsorpcijske vrpce centrirane pri valnom broju 1091 cm^{-1} ukazuje na prisutnost jednog dijela neizreagiranog metakaolina u geopolimeru. Pomak u Si-O-Al piku prema nižim valnim duljinama ukazuje na prisutnost većeg stupnja Al konverzije iz ne-tetraedarskog okruženja unutar metakaolina prema tetraedarskom okruženju u Si vrpce.

ZAKLJUČAK

5. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata provedenog istraživanja može se zaključiti sljedeće:

- Provedba procesa kalcinacije kaolina pri 750°C dovodi do povećanja amorfne faze u konačnom metakaolinu, čime metakaolin postaje pogodan za pripravu geopolimera.
- Prema provedenom eksperimentalnom radu pripreme različitih geopolimera koristeći metakaolin dobiven kalcinacijom pri 750°C i vodenog stakla kao zajedničke sirovine uz pripravu provedenu uz dodatak zasićene otopine NaOH (uzorci A1 i A2) odnosno KOH (uzorci C7 i C14) u samoj pripravi uočava se vrlo mala razlika u potrebi za vodom u svrhu postizanja normalne konzistencije.
- Mjerenja razvijene tlačne čvrstoće, nakon jednog dana od završenog procesa termičke aktivacije, ukazuje da uzorci oznake A1 i A2 (7,28 i 11,8 MPa) pokazuju znatno manje vrijednosti razvijenih tlačnih čvrstoća u odnosu na uzorke serija C7 i C14 (19,59 i 13,95 MPa).
- Nakon 28 dana od procesa aktivacije geopolimerizacije uzorci A1 i A2 pokazuju vrijednosti tlačnih čvrstoća u iznosima od 12,04 i 15,10 dok uzorci C7 i C14 pokazuju vrijednosti tlačnih čvrstoća u iznosima od 25,00 i 27,53 MPa. Iz ovih rezultata može se zaključiti da provedba procesa geopolimerizacije uz koncentrirani KOH utječe na razvoj viših tlačnih čvrstoća.
- Provedena mjerenja strukturnih promjena primjenom XRD i FTIR analize uzoraka geopolimera potvrđuju razvoj nove geopolimerne faze, u konačnom produktu procesa geopolimerizacije, i to kao amorfne alumosilikatne faze čiji je difrakcijski maksimum u XRD snimcima centriran na $2\theta=29^\circ$ dok pomak apsorpcijske vrpce u FTIR spektrima sa vrijednosti valnog broja 1091cm^{-1} na vrijednosti $1008\text{--}999\text{ cm}^{-1}$ dodatno potvrđuje promjenu koordinacijske sfere čistog SiO_4 tetraedara koji su nakon procesa geopolimerizacije pomjeren na nižu vrijednost što je posljedica nastajanja Si-O-T, tj. amornog alumosilikata.
- Centriranje difuznog difrakcijskog maksimuma pri $2\theta=29^\circ$ ukazuje da je njegova struktura osim što je amorfna u određenom kratkom dosegu strukturnog uređenja slična zeolitima koji u ovom području pokazuju najjači difrakcijski refleks.

LITERATURA

6. LITERATURA

- [1] *D. Khale, R. Chaudhary*, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 729-746.
- [2] URL: <http://www.geopolymers.com.au/science/geopolymerization>, (22. svibanj 2013).
- [3] *K. Komnitsas, D. Zaharaki*, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Miner. Eng.* 20 (2007) 1261-1277.
- [4] *F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali*, Alkali activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1304-1305.
- [5] *F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali*, Alkali activated binders: A review Part 2. About materials and binders manufacture, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1315-1322.
- [6] *R.A. Fletcher, K.J.D. Mackenzie, C. L. Nicholson, S. Shimada*, The composition range of aluminosilicate geopolymers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1471-1477.
- [7] *J.L. Provis, J.S.J. van Deventer*, Geopolimerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2318-2329.
- [8] *J. He*, PhD Thesis: Synthesis and characterization of geopolymers for infrastructural applications, Nottingham University, UK, August (2012).
- [9] *M. Izquierdo, X. Querol, C. Phillipart, D. Antenucci*, World of coal ash (WOAC) Conference, Lexington, KY, USA, (2009).