

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Виолета М. Николић

**ИМОБИЛИЗАЦИЈА ОЛОВА И ХРОМА
ГЕОПОЛИМЕРИМА НА БАЗИ
ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА
ТЕРМОЕЛЕКТРАНА**

докторска дисертација

Београд, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Violeta M. Nikolić

**IMMOBILIZATION OF LEAD AND
CHROMIUM BY FLY ASH BASED
GEOPOLYMERS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Ментори:

1. Проф. др Рада Петровић, редовни професор, Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет
2. Др Мирослав Комљеновић, научни саветник, Универзитет у Београду,
Институт за мултидисциплинарна истраживања

Чланови комисије за оцену и одбрану докторске дисертације:

1. Проф. др Рада Петровић, редовни професор, Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет
2. Др Мирослав Комљеновић, научни саветник, Универзитет у Београду,
Институт за мултидисциплинарна истраживања
3. Проф. др Снежана Грујић, ванредни професор, Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет
4. Др Зоран Миладиновић, виши научни сарадник,
Институт за општу и физичку хемију, Београд

Датум одбране:

Током израде ове докторске дисертације била ми је потребна помоћ многих људи којима овом приликом желим да се захвалим.

Кључно место међу онима који су допринели реализацији ове докторске дисертације свакако заузима ментор и руководилац пројекта, др Мирослав Комљеновић, који ми је пре десет година понудио место сарадника и омогућио да започнем рад у тако интересантној области као што су геополимери, и коме дугујем захвалост за све фазе израде ове дисертације, за сва усмеравања, савете и корисне сугестије.

Захваљујем се проф. Ради Петровић на разумевању, подрици, стручности и свим корисним саветима и смерницама, које ми је, као ментор, пружила у току израде дисертације.

Значај део дисертације чине резултати испитивања добијени нуклеарном магнетном резонанцом чврстог стања, на чему сам веома захвална др Зорану Миладиновићу, чија је помоћ током писања дисертације била од великог значаја.

Захваљујем се проф. Снежани Грујић на времену које ми је посветила и сугестијама које су допринеле квалитету ове дисертације.

Посебно се захваљујем проф. Мирославу Николићу из Института за мултидисциплинарна истраживања на изузетној предусретљивости и драгоценој помоћи у вези анализе раствора и резултата добијених методом оптичке емисионе спектрометрије, без чије помоћи би било неупоредиво теже довршити експериментални део дисертације. Захвалност дугујем и колеги Ненаду Стевићу на помоћи приликом испитивања узорака.

Експериментални рад је у великој мери спроведен у Лабораторији за бетон и везива Института за путеве у Београду, где је извршено испитивање физичко-механичких карактеристика малтера. Велику захвалност изражавам мр Михаилу Ршумовићу и његовом тиму на свесрдној помоћи и изузетно пријатној атмосфери током свих претходних година.

Захваљујем се колегиницама др Славици Лазаревић и мр Ивони Јанковић-Частван са Технолошко-металуришког факултета за анализе узорака методом адсорпције азота.

Велику захвалност дугујем и др Бојану Јокићу са Факултета примењених уметности на минералошким испитивањима узорака методом рендгенске структурне анализе.

Такође, захваљујем се Љиљани Миличић из Института ИМС за одређивање садржаја стакласте фазе ЕФП.

Посебно се захваљујем колегиници др Наташи Џунузовић која је у оквиру своје докторске дисертације извршила оптимизацију процеса механичке активације ЕФП, што је послужило као основа за даљи рад у оквиру ове дисертације. Такође, посебно се захваљујем колегиници др Звездани Башчаревић на несебичној помоћи током претходних година, нарочито у делу који се тиче ЕДС анализе узорака, као и основних принципа деконволуције спектра добијених НМР анализом, а које је развила у оквиру своје докторске дисертације.

Захваљујем се и др Љиљани Петрашиновић-Стојкановић, као и свим колегиницама и колегама из Института за мултидисциплинарна истраживања на подршци и разумевању.

На крају, захваљујем се својој Теодори, супругу и родитељима за стрпљење и разумевање током претходних година.

ИМОБИЛИЗАЦИЈА ОЛОВА И ХРОМА ГЕОПОЛИМЕРИМА НА БАЗИ ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА ТЕРМОЕЛЕКТРАНА

Резиме

Геополимери су синтетисани алкалном активацијом електрофилтерског пепела (ЕФП), коришћењем раствора натријум-силиката модула 1,5, при чему је извршена оптимизација услова синтезе. Оптимизација услова синтезе геополимера је подразумевала испитивање утицаја температуре (55, 80, 95 °C) и времена реакције (4, 8, 16 и 24 h) на чврстоће геополимера. Утврђено је да постоји јасна корелација између карактеристика ЕФП, услова синтезе и чврстоћа геополимера. На основу вредности максималних и минималних чврстоћа при притиску геополимера извршен је избор ЕФП и одговарајућих геополимера за даље испитивање процеса имобилизације олова и хрома. Геополимер максималних чврстоћа при притиску, синтетисан је на бази ЕФП, који се показао као најреактивнији током алкалне активације, односно поседује највећи садржај честица мањих од 43 μm , стакласте фазе, као и растворљивог силицијума и алуминијума у јако алкалној средини. С друге стране, геополимер минималних чврстоћа при притиску, синтетисан је на бази ЕФП који је мање реактиван, тј. поседује мањи садржај честица мањих од 43 μm , стакласте фазе и растворљивог силицијума и алуминијума. Геополимери на бази изабраних полазних ЕФП представљали су референтни систем у даљим истраживањима и синтетисани су на собној температури (20 °C), а време реакције је износило 28 дана.

Истраживање процеса имобилизације хрома и олова геополимерима је вршено у два правца. У оквиру првог правца истраживања испитиван је утицај услова синтезе (24 h на 55 °C; 4 и 24 h на 95 °C) на процес имобилизације хрома и олова геополимерима на бази најреактивнијег ЕФП. У оквиру другог правца истраживања испитиван је утицај физичко-хемијских карактеристика ЕФП на процес имобилизације хрома и олова геополимерима, при чему је мање реактиван ЕФП модификован механичком активацијом. У том случају, време реакције је износило 24 h и 28 дана на 20 °C.

Процес имобилизације Cr геополимерима се показао као недовољно успешан, са ефикасношћу имобилизације од 62-91%. Услови синтезе геополимера не утичу у великој мери на ефикасност процеса имобилизације Cr. Реактивност ЕФП је кључни фактор који одређује физичко-механичка и имобилизациона својства геополимера. Ефикасност процеса имобилизације Cr геополимерима на бази механички активираниог ЕФП је значајно већа. Редукциони услови, односно присуство згуре високе пећи, утичу на повећање ефикасности процеса имобилизације Cr геополимерима. Мање концентрације додатог Cr нису битно утицале на чврстоћу геополимера, док је додаток 2% Cr довео до смањења чврстоћа геополимера до 10%. Постоји оптималан однос $Q^4(mAl)$ структурних јединица при коме је чврстоћа при притиску геополимера максимална, а концентрација Cr излуженог из геополимера са 2% додатог Cr минимална. Утврђено је да је механизам имобилизације Cr физичке природе.

Процес имобилизације Pb геополимерима на бази ЕФП се показао изузетно успешним, са ефикасношћу имобилизације од преко 99,6%. Највећа ефикасност процеса имобилизације Pb постигнута је геополимерима синтетисаним на 20 °C у трајању од 28 дана. Геополимер повољнијих механичких карактеристика, тј. геополимер на бази реактивнијег ЕФП показује већу ефикасност у процесу имобилизације Pb. Ефикасност процеса имобилизације олова геополимерима на бази механички активираниог ЕФП је већа у поређењу са геополимерима на бази полазног ЕФП. Мање концентрације додатог Pb не утичу значајно на промену чврстоће геополимера. Међутим, додаток 4% Pb доводи до смањења чврстоћа геополимера и до 30%. Смањење чврстоће геополимера последица је структурних промена и смањења удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица богатијих алуминијумом, али и пораста удела Q^1 и Q^2 структурних јединица. Утврђено је да је механизам имобилизације Pb геополимерима и физичке и хемијске природе.

Кључне речи: електрофилтерски пепео, геополимери, алкална активација, механичка активација, имобилизација, хром, олово

Научна област: Хемија и хемијска технологија

УДК број: 616-089.22:546.815:546.76:691.5:666.952

IMMOBILIZATION OF LEAD AND CHROMIUM BY FLY ASH BASED GEOPOLYMERS

Abstract

Geopolymers were synthesized by alkali activation of fly ash (FA), using sodium silicate solution with modulus 1.5, whereby optimization of the synthesis conditions was performed. Optimization of geopolymers synthesis conditions implied the investigation of the effect of temperature (55, 80 and 95 °C) and reaction time (4, 8, 16 and 24 h) on the geopolymers strength. It was found that there was a correlation between FA characteristics, synthesis conditions, and strength of geopolymers. The selection of FA samples and corresponding geopolymers for further investigation of chromium and lead immobilization was performed based on the maximum and minimum values of the geopolymers compressive strength. Geopolymer with the maximum compressive strength was synthesized of the most reactive FA in the reaction of alkali activation i.e. which had the highest content of particles smaller than 43 µm, glassy phase, and soluble silicon and aluminum in a strongly alkaline medium. On the other hand, geopolymer with minimum compressive strength was synthesized of less reactive FA, which had lower content of particles smaller than 43 µm, glassy phase, and soluble silicon and aluminum. Geopolymers based on selected FA samples represented the reference system in further research and were synthesized at room temperature (20 °C) with the reaction time of 28 days.

Investigation of chromium (Cr) and lead (Pb) immobilization by geopolymers based on fly ash was conducted in two directions. Within the first one, the influence of synthesis conditions (24 h at 55 °C; 4 and 24 h at 95 °C) on the immobilization of chromium and lead was investigated on the geopolymers based on the most reactive FA. Within the second research direction, the influence of physical and chemical characteristics of FA on the immobilization of chromium and lead was investigated, whereby less reactive FA was modified by mechanical activation. In that case the reaction was conducted for 24 h and 28 days at 20 °C.

The Cr immobilization by geopolymers proved to be insufficiently successful, with immobilization efficiency of 62-91%. The synthesis conditions of geopolymers had no significant influence on the efficiency of Cr immobilization. Fly ash reactivity was a key factor determining geopolymer physical-mechanical and immobilization properties. The efficiency of Cr immobilization by geopolymers based on mechanically activated FA was significantly higher. The reduction conditions, i.e. the presence of blast furnace slag, increased the efficiency of Cr immobilization by geopolymers. The addition of smaller Cr concentrations did not significantly affect the strength of geopolymers, while the addition of 2% Cr led to a decrease in strength up to 10%. There was an optimal ratio of $Q^4(mAl)$ structural units at which geopolymer compressive strength was maximal and concentration of Cr leached from geopolymers with 2% of Cr added was minimal. It was found that the mechanism of Cr immobilization is of physical nature.

The Pb immobilization by geopolymers based on FA was extremely successful, with immobilization efficiency of over 99.6%. The highest efficiency of Pb immobilization was achieved by geopolymers synthesized at 20 °C for 28 days. Geopolymer with more favorable mechanical and structural characteristics, i.e. geopolymer based on more reactive FA showed higher efficiency in the Pb immobilization. The efficiency of Pb immobilization by geopolymers based on mechanically activated FA was significantly higher compared to geopolymers based on the initial FA. The addition of smaller concentrations of Pb did not significantly affect the strength of geopolymers. However, the addition of 4% Pb led to the reduction of the strength of geopolymers for up to 30%. Reduction in the strength of geopolymers was the result of the structural changes and reduction in fraction of $Q^4(mAl)$ aluminum rich structural units, as well as the increase in fraction of Q^1 and Q^2 structural units. It was found that the mechanism of Pb immobilization by geopolymers is of both physical and chemical nature.

Key words: fly ash, geopolymer, alkali activation, mechanical activation, immobilization, lead, chromium

Scientific field: Chemistry and chemical technology

UDC: 616-089.22:546.815:546.76:691.5:666.952

Листа термина и скраћеница коришћених у тексту

Геополимер, алкално активирани електрофилтерски пепео
Реакција алкалне активације, алкална активација, геополимеризација
Натријум-силикат, алкални активатор, активатор
Процес имобилизације, имобилизација, стабилизација/солидификација
Загађујуће материје, токсични елементи, контаминанти, тешки метали
Процедна течност, раствор добијен након излуживања и филтрације
Полазни ЕФП – узорак ЕФП који није ни механички ни алкално активира
ЕФП – електрофилтерски пепео
ТЕ – термоелектрана
МЕФП – механички активира ЕФП
АА ЕФП – алкално активирани ЕФП
АА МЕФП – механички и алкално активира ЕФП
Г – геополимер
Г-М – геополимер на бази механички активирани ЕФП
ЗВП – згура високе пећи
N-A-S-H гел – натријум-алумосиликатни гел, геополимерни гел, гел
C-S-H гел – калцијум-силикохидратни гел
РСА – рендгенска структурна анализа
СЕМ – скенирајућа електронска микроскопија
ЕДС – енергетски дисперзивна спектроскопска анализа
ОЕС/ИСП – оптичка емисиона спектрометрија са индуковано спрегнутом
плазмом
НМР – нуклеарна магнетна резонанца
MAS НМР – нуклеарна магнетна резонанца при ротацији узорка под ”магичним
углом“ (енгл. *magic angle spinning*)
БЕТ – Брунауер-Емет-Телер-ова (енгл. Brunauer-Emmett-Teller-BET) метода
ВЈН – Барет-Џојнер-Халенда-ова (енгл. Barrett-Joyner-Halenda) метода

Листа слика

- Слика 2.1.** Јединичне структуре у тродимензионалној структури геополимера.....
..... *стр.* 4
- Слика 2.2.** Општи модел алкалне активације ЕФП..... *стр.* 7
- Слика 2.3.** Схематски приказ синтезе геополимера..... *стр.* 9
- Слика 2.4.** Тродимензионална структура N-A-S-H гела..... *стр.* 12
- Слика 2.5.** Рендгенска структурна анализа полазног ЕФП и геополимера на бази ЕФП активираниог раствором натријум-силиката различитих модула..... *стр.* 13
- Слика 2.6.** Микроструктура геополимера на бази ЕФП..... *стр.* 14
- Слика 2.7.** ЕДС анализа (атомски однос Na/Al у зависности од Na/Si) гела геополимера на бази ЕФП са ниским и високим садржајем натријума у зависности од концентрације активатора..... *стр.* 16
- Слика 2.8.** Структурне јединице силицијума..... *стр.* 17
- Слика 2.9.** ^{29}Si MAS NMR спектар ЕФП и геополимера..... *стр.* 18
- Слика 2.10.** Чврстоћа при притиску геополимера након 7 дана на повишеној температури у зависности од модула раствора натријум-силиката..... *стр.* 20
- Слика 2.11.** Расподела пора геополимера одређена адсорпцијом азота при константном модулу (n) и односу вода/чврсто (v/c)..... *стр.* 22
- Слика 2.12.** Расподела величина честица полазног и механички активираниог ЕФП..... *стр.* 25

Слика 2.13. Микроструктура (СЕМ) полазног и механички активираниог ЕФП: а) ЕФП и б) МЕФП..... *стр.* 26

Слика 2.14. Микроструктурна (СЕМ/ЕДС) анализа геополимера на бази: а) ЕФП и б) МЕФП..... *стр.* 28

Слика 3.1. Употреба ЕФП у различитим областима..... *стр.* 31

Слика 3.2. Микроструктура геополимера (са 0,5% Сг у облику Na_2CrO_4).... *стр.* 35

Слика 3.3. ^{29}Si MAS NMR спектар метакаолина и геополимера..... *стр.* 37

Слика 3.4. Микроструктура геополимера са 0,5% Рб: а) паста и б) малтер..... *стр.* 39

Слика 3.5. ^{29}Si MAS NMR спектар олово-силикатног стакла са 34 mol% РбО..... *стр.* 42

Слика 5.1. План истраживања..... *стр.* 55

Слика 6.1. Зависност садржаја стакласте фазе од удела честица мањих од 43 μm у полазним ЕФП..... *стр.* 66

Слика 6.2. Рендгенска структурна анализа (РСА) полазних ЕФП..... *стр.* 68

Слика 6.3. Карактеристична микроструктура полазних ЕФП..... *стр.* 69

Слика 6.4. Чврстоће при притиску геополимера у зависности од услова синтезе (температуре и времена реакције)..... *стр.* 70

Слика 6.5. Микроструктура геополимера: а) Г-Морава – 4 h на 55 °С, б) Г-Морава – 24 h на 55 °С, в) Г-Морава - 4h на 95 °С, г) Г-Морава – 24 h на 95 °С, д) Г-Колубара – 4 h на 95 °С и њ) Г-Костолац Б1 – 4 h на 95 °С..... *стр.* 72

Слика 6.6. Атомски односи главних елемената у алумосиликатном гелу Г-Морава у зависности од услова синтезе (температура и време реакције): а) 4 h и б) 24 h..... *стр.* 74

Слика 6.7. ЕДС анализа Г- Костолац Б1 након 24 h на 95°С..... *стр.* 75

Слика 6.8. Зависност чврстоћа при притиску геополимера од растворљивости ЕФП у 7М NaOH на 95 °С: а) Si и б) Al..... *стр.* 77

Слика 6.9. Изотерме адсорпције/десорпције азота полазних ЕФП и МЕФП..... *стр.* 80

Слика 6.10. РСА полазног ЕФП и механички активираниг МЕФП Колубара..... *стр.* 82

Слика 6.11. ²⁹Si MAS NMR спектри полазних ЕФП..... *стр.* 83

Слика 6.12. Чврстоће геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома..... *стр.* 86

Слика 6.13. Филтрација геополимера и добијање процедурне течности..... *стр.* 87

Слика 6.14. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома..... *стр.* 88

Слика 6.15. Расподела величина мезопора геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома: а) запремина мезопора у зависности

од пречника мезопора и б) криве промене запремине мезопора са пречником мезопора..... *стр.* 91

Слика 6.16. РСА геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома: а) Г-Морава и б) Г-Колубара..... *стр.* 94

Слика 6.17. Микроструктура геополимера на бази полазних ЕФП: а) Г-Морава и б) Г-Колубара..... *стр.* 95

Слика 6.18. Микроструктура геополимера на бази полазних ЕФП са 2% додатог хрома: а) Г-Морава и б) Г-Колубара..... *стр.* 96

Слика 6.19. Геополимер на бази ЕФП Морава са 2% додатог Сг након 28 дана на 20 °С: а) СЕМ геополимера б) ЕДС анализа (мапирање) хрома..... *стр.* 98

Слика 6.20. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП: а) Г- Морава и б) Г- Колубара..... *стр.* 99

Слика 6.21. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП са 2% додатог хрома: а) Г- Морава и б) Г- Колубара..... *стр.* 101

Слика 6.22. Чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од односа удела $\text{Q}^4(\text{mAl})$ структурних јединица ^{29}Si MAS NMR спектра и концентрације додатог хрома..... *стр.* 104

Слика 6.23. Чврстоће при притиску геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог хрома..... *стр.* 105

Слика 6.24. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог хрома..... *стр.* 108

Слика 6.25. Концентрација излуженог хрома из геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома синтетисаних при различитим условима у зависности од чврстоћа при притиску геополимера..... *стр.* 109

Слика 6.26. Микроструктура геополимера на бази ЕФП Морава са 2 % додатог хрома у зависности од услова синтезе..... *стр.* 110

Слика 6.27. ЕДС анализа (мапирање) геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома након 24 h на 95 °C..... *стр.* 111

Слика 6.28. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе: а) 24 h на 55 °C, б) 4 h на 95 °C и в) 24 h на 95 °C..... *стр.* 113

Слика 6.29. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома у зависности од услова синтезе: а) 24 h на 55 °C; б) 4 h на 95 °C и в) 24 h на 95 °C..... *стр.* 115

Слика 6.30. Чврстоћа при притиску геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од односа удела $\text{Q}^4(\text{mAl})$ структурних јединица ^{29}Si MAS NMR спектра, услова синтезе и концентрације додатог хрома..... *стр.* 117

Слика 6.31. Изглед геополимера (малтера) на бази ЕФП и МЕФП Колубара у влажном простору..... *стр.* 118

Слика 6.32. Чврстоће при притиску геополимера на бази ЕФП и МЕФП након 24 h и 28 дана на 20 °C у зависности од концентрације додатог хрома..... *стр.* 119

Слика 6.33. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h на 20 °C у зависности од концентрације додатог хрома..... *стр.* 121

Слика 6.34. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 28 дана на 20 °С у зависности од концентрације додатог хрома..... *стр.* 122

Слика 6.35. Расподела величина мезопора геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара у зависности од концентрације додатог хрома: а) запремина мезопора у зависности од пречника и б) криве промене запремине мезопора са пречником пора..... *стр.* 125

Слика 6.36. РСА геополимера на бази МЕФП Колубара у зависности од концентрације додатог хрома..... *стр.* 127

Слика 6.37. Микроструктура геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара: а) Г и б) Г-М..... *стр.* 128

Слика 6.38. Микроструктура геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара са 2% додатог хрома: а) Г и б) Г-М..... *стр.* 129

Слика 6.39. ЕДС анализа (мапирање хрома) геополимера са 2% додатог Сг након 28 дана на 20 °С: а) Г и б) Г-М..... *стр.* 131

Слика 6.40. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП Морава и алкално активираних смеше на бази ЕФП Морава и ЗВП..... *стр.* 132

Слика 6.41. Концентрација излуженог хрома и ефикасност имобилизације 2% додатог хрома у зависности од услова синтезе и концентрације додатог хрома..... *стр.* 133

Слика 6.42. Концентрација излуженог хрома у зависности од карактеристика полазних ЕФП и МЕФП и концентрације додатог хрома..... *стр.* 134

Слика 6.43. Концентрација излуженог хрома и чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП и МЕФП са 2% додатог хрома у зависности од средњег пречника мезопора..... *стр.* 135

Слика 6.44. Концентрација излуженог хрома и чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП и МЕФП са 2% додатог хрома у зависности од запремине мезопора..... *стр.* 136

Слика 6.45. Зависност концентрације излуженог хрома (а) и чврстоћа при притиску геополимера са 2% додатог хрома (б) од односа удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица, услова синтезе и карактеристика ЕФП..... *стр.* 139

Слика 6.46. Изглед геополимера (пасте) на бази полазних ЕФП..... *стр.* 141

Слика 6.47. Чврстоће при притиску геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова..... *стр.* 142

Слика 6.48. Концентрације олова излуженог из геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова..... *стр.* 145

Слика 6.49. Расподела величина мезопора геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова: а) запремина мезопора у зависности од пречника мезопора и б) криве промене запремине мезопора са пречником мезопора..... *стр.* 147

Слика 6.50. РСА геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова: а) Г-Морава и б) Г-Колубара *стр.* 149

Слика 6.51. Микроструктура геополимера на бази полазних ЕФП са 4% додатог олова: а) Г-Морава и б) Г-Колубара..... *стр.* 150

Слика 6.52. Геополимер на бази ЕФП Колубара са 4% додатог олова након 28 дана на 20 °С: а) СЕМ геополимера б) ЕДС анализа (мапирање) олова..... *стр.* 152

Слика 6.53. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП са 4% додатог олова након 28 дана на 20 °С: а) Г- Морава и б) Г- Колубара..... *стр.* 153

Слика 6.54. Чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од односа удела $\text{Q}^4(\text{mAl})$ структурних јединица ^{29}Si MAS NMR спектра и концентрације додатог олова..... *стр.* 155

Слика 6.55. Чврстоће геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог олова..... *стр.* 157

Слика 6.56. Концентрације олова излуженог из геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог олова..... *стр.* 159

Слика 6.57. Концентрације олова излуженог из геополимера на бази ЕФП Морава синтетисаних при различитим условима у зависности од чврстоће при притиску геополимера..... *стр.* 160

Слика 6.58. Микроструктура геополимера на бази ЕФП Морава са 4% додатог олова у зависности од услова синтезе..... *стр.* 161

Слика 6.59. ЕДС геополимера на бази ЕФП Морава са 4% додатог олова након 24 h на 55 °С (мапирање елемената: Na, N и O): а) заједно и б) појединачно... *стр.* 162

Слика 6.60. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава са 4% додатог олова у зависности од услова синтезе: а) 24 h на 55 °С; б) 4 h на 95 °С и в) 24 h на 95 °С..... *стр.* 165

Слика 6.61. Чврстоћа при притиску геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од односа удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица ^{29}Si MAS NMR спектра, услова синтезе и концентрације додатог олова..... *стр.* 167

Слика 6.62. Чврстоће при притиску геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h и 28 дана на 20 °C у зависности од концентрације додатог олова..... *стр.* 168

Слика 6.63. Концентрације олова излуженог из геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h на 20 °C у зависности од концентрације додатог олова..... *стр.* 171

Слика 6.64. Концентрације олова излуженог из геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 28 дана на 20 °C у зависности од концентрације додатог олова..... *стр.* 171

Слика 6.65. Расподела величина мезопора геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара у зависности од концентрације додатог олова: а) запремина мезопора у зависности од пречника пора и б) криве промене запремине мезопора са пречником мезопора..... *стр.* 174

Слика 6.66. РСА геополимера у зависности од концентрације додатог олова: а) Г и б) Г-М..... *стр.* 176

Слика 6.67. Микроструктура геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара са 4% додатог олова: а) Г и б) Г-М..... *стр.* 178

Слика 6.68. Геополимер на бази МЕФП Колубара са 4% додатог олова након 28 дана на 20 °C: а) СЕМ геополимера б) ЕДС анализа (мапирање) олова..... *стр.* 180

Слика 6.69. Концентрација излуженог олова и ефикасност имобилизације 4% додатог олова у зависности од услова синтезе геополимера и концентрације додатог олова..... *стр.* 181

Слика 6.70. Концентрација излуженог олова у зависности од карактеристика ЕФП и концентрације додатог олова..... *стр.* 182

Слика 6.71. Концентрација излуженог олова и чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП и МЕФП са додатком олова у зависности од средњег пречника пора..... *стр.* 183

Слика 6.72. Концентрација излуженог олова и чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП и МЕФП са додатком олова у зависности од запремине пора..... *стр.* 184

Слика 6.73. Чврстоћа при притиску геополимера у зависности од односа удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица ^{29}Si MAS НМР спектра, услова синтезе, карактеристика ЕФП и концентрације додатог олова..... *стр.* 185

Листа табела

Табела 2.1. Карактеристичне вредности пречника честица ЕФП и МЕФП..... *стр.* 26

Табела 6.1. Хемијски састав (мас%), гранулометријски састав (мас%) и садржај стакласте фазе (мас%) полазних ЕФП..... *стр.* 65

Табела 6.2. Растворљивост полазних ЕФП у раствору NaOH..... *стр.* 67

Табела 6.3. Релативне чврстоће геополимера у зависности од услова синтезе (температуре и времена реакције)..... *стр.* 71

Табела 6.4. Текстуралне карактеристике полазних ЕФП и МЕФП Колубара..... *стр.* 81

Табела 6.5. Концентрације хрома излуженог из полазних ЕФП и МЕФП Колубара..... *стр.* 84

Табела 6.6. рН вредност процедурне течности геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома..... *стр.* 87

Табела 6.7. Ефикасност процеса имобилизације хрома геополимерима на бази полазних ЕФП..... *стр.* 89

Табела 6.8. Текстуралне карактеристике геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома..... *стр.* 92

Табела 6.9. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази полазних ЕФП..... *стр.* 97

Табела 6.10. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази полазних ЕФП са 2% додатог хрома..... *стр.* 97

Табела 6.11. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП након 28 дана на 20 °C (слика 6.20)..... *стр.* 100

Табела 6.12. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП са 2% додатог хрома након 28 дана на 20 °C (слика 6.21)..... *стр.* 102

Табела 6.13. рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог хрома..... *стр.* 107

Табела 6.14. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог хрома.... *стр.* 109

Табела 6.15. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у геополимерима на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе..... *стр.* 111

Табела 6.16. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у геополимерима на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома у зависности од услова синтезе..... *стр.* 112

Табела 6.17. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе (слика 6.28)..... *стр.* 114

Табела 6.18. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома у зависности од услова синтезе (слика 6.29)..... *стр.* 116

Табела 6.19. рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h и 28 дана на 20 °С у зависности од концентрације додатог хрома..... *стр.* 120

Табела 6.20. Ефикасност процеса имобилизације хрома геополимерима на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h на 20 °С..... *стр.* 123

Табела 6.21. Ефикасност процеса имобилизације хрома геополимерима на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 28 дана на 20 °С..... *стр.* 123

Табела 6.22. Текстуралне карактеристике геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара у зависности од концентрације додатог хрома..... *стр.* 126

Табела 6.23. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара..... *стр.* 130

Табела 6.24. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара са 2% додатог хрома... *стр.* 130

Табела 6.25. Концентрације олова излуженог из полазних ЕФП и МЕФП..... *стр.* 140

Табела 6.26. рН вредност процедурне течности геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова..... *стр.* 144

Табела 6.27. Ефикасност процеса имобилизације олова геополимерима на бази полазних ЕФП..... *стр.* 145

Табела 6.28. Текстуралне карактеристике геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова..... *стр.* 148

Табела 6.29. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у геополимерима на бази полазних ЕФП са 4% додатог олова..... *стр.* 151

Табела 6.30. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП са 4% додатог олова (слика 6.53)..... *стр.* 154

Табела 6.31. рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог олова..... *стр.* 158

Табела 6.32. Ефикасност процеса имобилизације олова геополимерима на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе..... *стр.* 160

Табела 6.33. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП Морава са 4% додатог олова у зависности од услова синтезе..... *стр.* 163

Табела 6.34. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава са 4% додатог олова у зависности од услова синтезе (слика 6.60)..... *стр.* 166

Табела 6.35. рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h и 28 дана на 20 °C у зависности од концентрације додатог олова..... *стр.* 169

Табела 6.36. Ефикасност процеса имобилизације олова геополимерима на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h на 20 °C..... *стр.* 172

Табела 6.37. Ефикасност процеса имобилизације олова геополимерима на бази ЕФП и МЕФП након 28 дана на 20 °C..... *стр.* 172

Табела 6.38. Текстуралне карактеристике геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара у зависности од концентрације додатог олова..... *стр. 175*

Табела 6.39. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара са 4% додатог олова... *стр. 179*

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
2. Геополимери	3
2.1. Синтеза, структура и својства геополимера на бази алкално активираниог ЕФП	5
2.1.1. ЕФП	5
2.1.2. Механизам синтезе геополимера на бази алкално активираниог ЕФП	6
2.1.3. Фактори који утичу на синтезу геополимера	10
2.1.4. Структура геополимера на бази алкално активираниог ЕФП ...	12
2.1.5. Својства геополимера на бази алкално активираниог ЕФП	19
2.2. Синтеза, структура и својства геополимера на бази механички и алкално активираниог ЕФП	23
2.2.1. Механичка активација ЕФП	23
2.2.2. Структура и својства геополимера на бази механички и алкално активираниог ЕФП	27
2.3. Примена геополимера	29
3. Имобилизација	30
3.1. Механизам имобилизације	33
3.1.1. Механизам имобилизације хрома	34
3.1.2. Механизам имобилизације олова	37
3.2. Фактори који утичу на процес имобилизације	43
3.2.1. Утицај карактеристика полазног материјала и алкалног активатора	43
3.2.2. Утицај врсте и природе елемента који се имобилише	45
3.2.3. Утицај рН вредности	46
3.2.4. Утицај механичке активације	48
3.2.5. Утицај услова синтезе и неговања	48
3.3. Оцена ефикасности процеса имобилизације	50
3.3.1. Испитивање излуживања	50
3.3.2. Испитивање чврстоћа	52
4. Предмет и циљ истраживања докторске дисертације	53

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРОЦЕДУРА	54
5.1. План истраживања	54
5.2. Материјали	56
5.3. Синтеза геополимера	57
5.3.1. Оптимизација услова синтезе геополимера	57
5.3.2. Процес имобилизације хрома и олова	58
5.3.2.1. Референтни системи – Полазни ЕФП	59
5.3.2.2. Утицај услова синтезе	59
5.3.2.3. Механички активирани ЕФП	59
5.3.2.3.1. Механичка активација ЕФП	59
5.3.2.3.2. Припрема геополимера	60
5.3.2.4. Утицај редукционих услова на ефикасност процеса имобилизације хрома	60
5.4. Методе карактеризације	61
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	65
6.1. Оптимизација услова синтезе геополимера и избор ЕФП	65
6.1.1. Својства полазних ЕФП	65
6.1.1.1. Хемијска и физичка карактеризација ЕФП	65
6.1.1.2. Растворљивост ЕФП у алкалној средини	67
6.1.1.3. Рендгенска структурна анализа ЕФП	68
6.1.1.4. Микроструктура ЕФП	68
6.1.2. Оптимизација услова синтезе	69
6.1.2.1. Чврстоће геополимера	70
6.1.2.2. СЕМ анализа геополимера	71
6.1.2.3. ЕДС анализа геополимера	73
6.1.2.4. Корелација чврстоћа геополимера са карактеристикама полазних ЕФП	76
6.1.3. Избор ЕФП за процес имобилизације хрома и олова геополимерима и карактеристике изабраних ЕФП	78
6.1.3.1. Избор ЕФП	78
6.1.3.2. Карактеристике изабраних полазних ЕФП и МЕФП	80
6.1.3.2.1. Текстуралне карактеристике	80
6.1.3.2.2. Рендгенска структурна анализа (РСА)	81

6.1.3.2.3. НМР анализа	82
6.2. Процес имобилизације хрома	84
6.2.1. Излуживање хрома из полазних ЕФП и МЕФП	84
6.2.2. Процес имобилизације хрома геополимерима	85
6.2.2.1. Референтни систем – Полазни ЕФП	85
6.2.2.1.1. Чврстоће геополимера	85
6.2.2.1.2. рН вредност процедурне течности	86
6.2.2.1.3. Излуживање хрома из геополимера	88
6.2.2.1.4. Текстуралне карактеристике геополимера	90
6.2.2.1.5. Рендгенска структурна анализа геополимера	93
6.2.2.1.6. СЕМ/ЕДС анализа геополимера	95
6.2.2.1.7. НМР анализа геополимера	98
6.2.2.2. Утицај услова синтезе	105
6.2.2.2.1. Чврстоће геополимера	105
6.2.2.2.2. рН вредност процедурне течности	106
6.2.2.2.3. Излуживање хрома из геополимера	107
6.2.2.2.4. СЕМ/ЕДС анализа геополимера	110
6.2.2.2.5. НМР анализа геополимера	112
6.2.2.3. Утицај карактеристика ЕФП - Механички активирани ЕФП	118
6.2.2.3.1. Чврстоће геополимера	119
6.2.2.3.2. рН вредност процедурне течности	120
6.2.2.3.3. Излуживање хрома из геополимера	121
6.2.2.3.4. Текстуралне карактеристике геополимера	124
6.2.2.3.5. Рендгенска структурна анализа геополимера	127
6.2.2.3.6. СЕМ/ЕДС анализа геополимера	128
6.2.2.4. Утицај редукционих услова на ефикасност процеса имобилизације хрома	132
6.2.2.5. Анализа ефикасности процеса имобилизације хрома ..	133
6.2.2.6. Механизам процеса имобилизације хрома	138
6.3. Процес имобилизације олова	140
6.3.1. Излуживање олова из полазних ЕФП и МЕФП	140
6.3.2. Процес имобилизације олова геополимерима	141

6.3.2.1. Референтни систем – Полазни ЕФП	141
6.3.2.1.1. Чврстоће геополимера	142
6.3.2.1.2. рН вредност процедурне течности	143
6.3.2.1.3. Излуживање олова из геополимера	144
6.3.2.1.4. Текстуралне карактеристике геополимера	146
6.3.2.1.5. Рендгенска структурна анализа геополимера	148
6.3.2.1.6. СЕМ/ЕДС анализа геополимера	150
6.3.2.1.7. НМР анализа геополимера	152
6.3.2.2. Утицај услова синтезе	156
6.3.2.2.1. Чврстоће геополимера	156
6.3.2.2.2. рН вредност процедурне течности	157
6.3.2.2.3. Излуживање олова из геополимера	158
6.3.2.2.4. СЕМ/ЕДС анализа геополимера	161
6.3.2.2.5. НМР анализа геополимера	164
6.3.2.3. Утицај карактеристика ЕФП-Механички активирани ЕФП	167
6.3.2.3.1. Чврстоће геополимера	168
6.3.2.3.2. рН вредност процедурне течности	169
6.3.2.3.3. Излуживање олова из геополимера	170
6.3.2.3.4. Текстуралне карактеристике геополимера	173
6.3.2.3.5. Рендгенска структурна анализа геополимера	175
6.3.2.3.6. СЕМ/ЕДС анализа геополимера	178
6.3.2.4. Анализа ефикасности процеса имобилизације олова ...	180
6.3.2.5. Механизам процеса имобилизације олова	184
6.4. Упоредна анализа процеса имобилизације хрома и олова	186
7. ЗАКЉУЧЦИ	188
8. ЛИТЕРАТУРА	191

1. УВОД

Електрофилтерски пепео (ЕФП) представља отпадни материјал који настаје у процесу сагоревања угља у термоелектранама. У свету, ЕФП се рециклира углавном у цементној индустрији. Међутим, у Републици Србији ЕФП представља најзаступљенији неискоришћени отпадни материјал, с обзиром да се годишње произведе пет до шест милиона тона, од чега се свега неколико процената користи у цементној индустрији. Највећи део ЕФП се одлаже на депоније, које се налазе у непосредној близини термоелектрана. Депоније ЕФП негативно утичу на ваздух, подземне воде, на биљни и животињски свет као и на здравље људи који се налазе у непосредном окружењу. Из наведених разлога, развој геополимера – везива на бази алкално активираниог ЕФП представља значајну област истраживања.

С друге стране, заштита животне средине од штетног утицаја токсичних отпадних материјала, представља главни проблем данашњег индустријализованог света. Загађивање вода и земљишта услед настајања и одлагања индустријских отпадних материјала који садрже хром и олово представља велики еколошки проблем и оставља озбиљне последице по здравље људи. Олово и хром нису биоразградљиви и акумулирају се у живим системима проузрокујући различите болести. Међу технологијама које се баве третманом отпадних материјала који садрже токсичне елементе, стабилизација/солидификација (позната и као имобилизација) заузима значајно место. Ова технологија се користи за контролисано одлагање токсичног отпада, а заснива се на мешању отпадног материјала са везивом у циљу имобилизације токсичних елемената. Токсични елементи се у везивном материјалу физички и/или хемијски имобилишу чиме се смањује њихов утицај на животну средину. Као везивни агенс у процесу имобилизације углавном је коришћен портланд-цемент. Међутим, чињеница да се током производње портланд-цемента емитују значајне количине CO_2 , довољан је разлог да се у ту сврху користе друге врсте везива. С тим у вези, геополимери представљају ефикасно решење за имобилизацију токсичних елемената.

Геополимери који настају као продукт алкалне активације алумосиликатног материјала (ЕФП), у великој мери захваљујући својој

тродимензионалној структури која је слична зеолитској, такође поседују и слична адсорпциона и јоноизмењивачка својства према токсичним елементима.

Својства геополимера су у великој мери одређена карактеристикама самог електрофилтерског пепела – хемијским саставом, расподелом величина честица, садржајем и саставом аморфне фазе, као и присуством инертних честица. Познато је да крупније честице ЕФП представљају мање активан материјал у процесу синтезе геополимера. На величину честица ЕФП може се утицати млевењем у високо енергетским млиновима, односно механичком активацијом. Механичка активација ЕФП доводи до повећања реактивности електрофилтерског пепела, а тиме и до побољшања својстава геополимера. Такође, на карактеристике геополимера на бази ЕФП доминантан утицај имају услови синтезе (температура и време реакције).

Чињеница да се геополимери могу користити за имобилизацију токсичних елемената, тј. да се једна врста отпадног материјала може користити у третману друге врсте отпада указује на посебну актуелност теме ове докторске дисертације.

Предмет истраживања ове докторске дисертације је проучавање процеса имобилизације олова и хрома геополимерима на бази електрофилтерског пепела термоелектрана. Циљ ове докторске дисертације је да се утврди ефикасност процеса имобилизације хрома и олова геополимерима у зависности од карактеристика електрофилтерског пепела и услова синтезе геополимера, као и да се дефинише одговарајући механизам имобилизације хрома и олова.

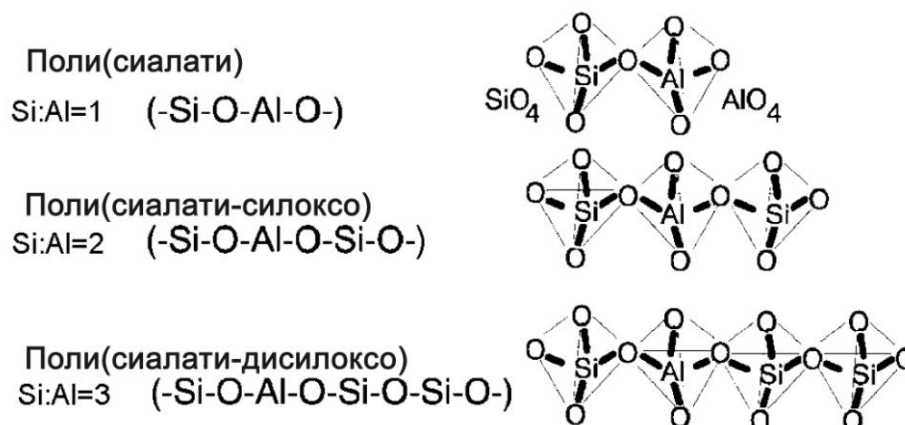
Главни научни циљеви ове докторске дисертације су:

- дефинисање утицаја услова синтезе геополимера на ефикасност процеса имобилизације хрома и олова геополимерима
- дефинисање утицаја физичко-хемијских карактеристика полазног и механички активiranог електрофилтерског пепела на ефикасност процеса имобилизације хрома и олова геополимерима
- дефинисање механизма имобилизације хрома
- дефинисање механизма имобилизације олова

2. Геополимери

Геополимери припадају великој групи алкално активираних везивних материјала, који се добијају реакцијом прашкастог силикатног материјала и концентрованог раствора алкалног активатора [1]. Употреба алкалија као компоненте везивних система започела је 1930. године истраживањима која је спровео Кухл (*Kuhl*) коришћењем згуре и раствора КОН [2]. Након тога, многе студије су се бавиле сличним везивним системима, а једна од већих прекретница у тој области десила се 1940. године, када је Пурдон (*Purdon*) спровео велико лабораторијско истраживање о бесклинкерним везивима на бази згуре и NaOH, као активатора. Значајан напредак у развоју и класификацији ових везива направио је научник Глуковски (*Glukhovsky*) педесетих година прошлог века издавањем књиге Грунтосиликати (*Gruntosilikaty*) [3,4]. У зависности од састава полазног материјала алкално активирана везива се могу класификовати у две групе: алкално активирана везива са ниским садржајем калцијума $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и алкално активирана везива са високим садржајем калцијума $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [5]. У почетку је, пажња била углавном усмерена на алкално активирана везива са високим садржајем калцијума. Међутим, последње две деценије уочава се интензиван раст истраживања у области материјала са ниским садржајем калцијума, а који се углавном означавају као геополимери.

Термин ”геополимер“ је увео научник Давидович (*Davidovits*) [6] седамдесетих година прошлог века, наглашавајући да је геополимер - материјал настао неорганском поликондензацијом, тзв. геополимеризацијом [4]. Осим термина ”геополимер“, Давидович [7] је предложио и увођење терминологије полисиалата, према којој треба разликовати поли(сиалате), поли(сиалате-силокси) и поли(сиалате-дисилокси), у зависности од односа Si/Al, који може бити 1, 2, или 3 (слика 2.1).



Слика 2.1. Јединичне структуре у тродимензионалној структури геополимера [7]

Неки аутори сматрају да би адекватнији термин могао бити ”неоргански геополимер“, мада се у литератури често могу наћи и други називи, као што су ниско-температурна алумосиликатна стакла, алкално активирани цементи, неоргански полимерни бетон, минерални полимери, неорганска полимерна стакла, зеоцементи, зеокерамика и хидрокерамика [8,9]. Кривенко (*Krivenko*) је ову врсту везива назвао ”геоцементима“, како би указао на присуство природних минерала у производима хидратације и на сличност у механизмима настанка ових везива и природних геолошких материјала [2,10].

Као полазни материјали за синтезу алкално активираних везива могу се користити природни или синтетички силикатни материјали, као и отпадни материјали из различитих грана индустрије [2,5]. Најчешће се користе метакаолин, електрофилтерски пепео термоелектрана и згура високе пећи, као и комбинација два или више материјала [9]. С обзиром да ЕФП представља индустријски отпадни материјал, који настаје у великим количинама широм света, синтеза геополимера на бази ЕФП је посебно значајна, јер омогућава уштеду природних минералних сировина, доприноси смањењу загађења животне средине и валоризацији отпадног материјала.

2.1. Синтеза, структура и својства геополимера на бази алкално активираниог ЕФП

2.1.1. ЕФП

Електрофилтерски пепео (ЕФП) настаје као споредни производ у процесу сагоревања угља у термоелектранама. Приликом производње електричне струје, на дну пећи у мањим количинама заостаје шљака, док се на електростатичким филтерима прикупља пепео услед чега се и назива електрофилтерски пепео.

ЕФП је прашкаст хетероген материјал који се углавном састоји од силицијума, алуминијума, гвожђа, калцијума и кисеоника у различитим једињењима [11]. У зависности од хемијског састава, односно збирног удела оксида SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , ЕФП се дели на две класе: класу Ц и класу Ф [12].

Честице ЕФП су различитих димензија и облика. Највећи део честица ЕФП је сферног облика и углавном се састоји од аморфне алумосиликатне фазе. Сферне честице могу бити шупље са танком љуском, када се називају ценосфере, као и испуњене мањим алумосиликатним честицама, када се називају плеросфере [13]. Осим аморфне фазе, у састав ЕФП улазе и кристалне фазе, углавном кварц и мулит, фелдспат, анхидрит, хематит, калцит и друге минералне врсте, као и честице несагорелог угља [14].

Несагорели угаљ је важна компонента ЕФП, и у великој мери је непожељна уколико се ЕФП користи у производњи везива. С обзиром да је несагорели угаљ сличан прекурсорима који се користе у производњи активног угља, ЕФП такође представља интересантну алтернативу активном угљу [15]. Притом, адсорпциона својства ЕФП зависе од његовог порекла и хемијског третмана. Генерално говорећи, изворни ЕФП има низак капацитет адсорпције. Међутим, модификацијом ЕФП физичким или хемијским методама може се повећати адсорпциони капацитет ЕФП [16].

Структурна сличност ЕФП и неких вулканских материјала, прекурсора природних зеолита је главни разлог зашто су се неки истраживачи [17-21] бавили синтезом зеолита из ЕФП. Зеолити се могу пронаћи у природним наслагама, а генерално се повезују са алкалном активацијом стакласте вулканске стене, мада се

могу добити синтезом из алумосиликатних материјала. Зеолити су кристални порозни алумосиликати, чију структуру чине $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ тетраедри повезани преко везујућих кисеоника који граде тродимензионалну мрежу са пуно шупљина и отворених канала. Различити катјони или анјони могу да се сместе у овим шупљинама или да се адсорбују на површини у зависности од наелектрисања и величине јонског радијуса [22]. Висок однос Al(III)/Si(IV) у зеолитима доприноси високом потенцијалу измене јона, нарочито тешких метала, због чега зеолити могу имати значајну примену у деконтаминацији отпадних вода [23] и адсорпцији тешких метала и органских молекула [21]. Поред класичних (углавном хидротермалних) поступака синтезе зеолита из ЕФП, зеолити могу настати и као споредни продукти алкалне активације ЕФП, односно синтезе геополимера.

2.1.2. Механизам синтезе геополимера на бази алкално активираниог ЕФП

Алкална активација ЕФП је хемијски процес који омогућава трансформисање стакласте фазе (парцијално или целокупне) полазног ЕФП у компактно везиво [24]. Сматра се да у реакцији алкалне активације учествује само аморфна фаза из ЕФП, док кристалне фазе остају инертне [25].

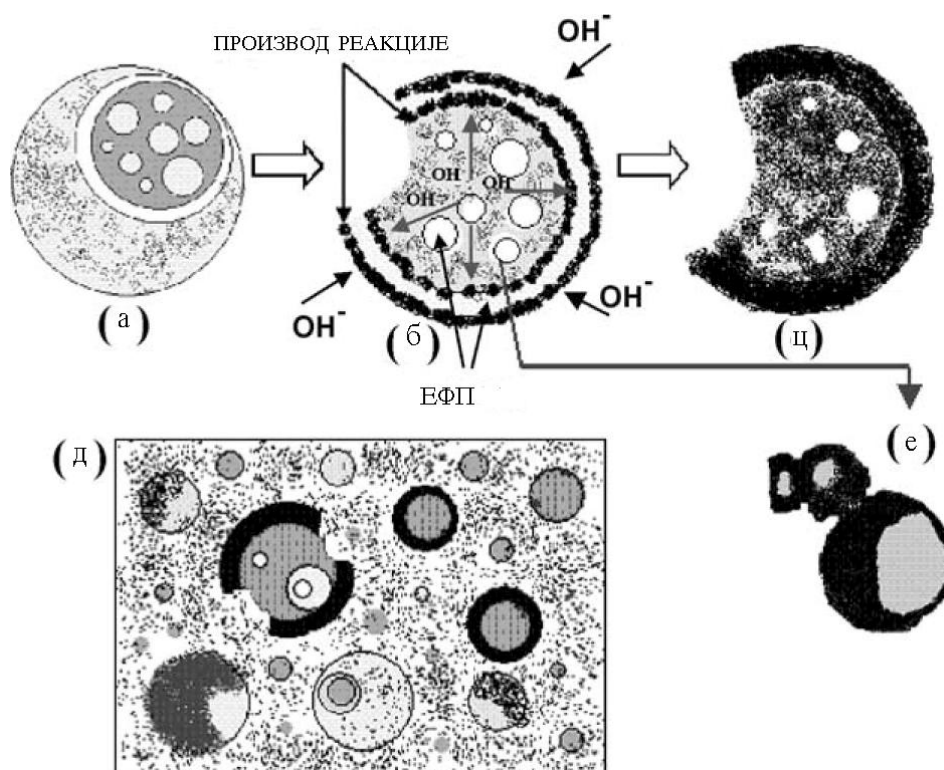
Према научнику Глуковском алкална активација алумосиликатних материјала се одвија кроз следеће ступњеве [2]:

- 1) деструкција-коагулација
- 2) коагулација-кондензација
- 3) кондензација-кристализација

Први ступањ подразумева раскидање M-O (где M представља јон алкалног метала), Si-O-Si , Al-O-Al и Al-O-Si веза у полазном материјалу, услед дејства OH^- јона из алкалног активатора. У другом ступњу, настаје коагулисана структура

и долази до кондензације, док у трећем ступњу долази до таложења продуката реакције.

Група шпанских аутора [24] је 2005. године понудила општи модел алкалне активације ЕФП, приказан на слици 2.2.



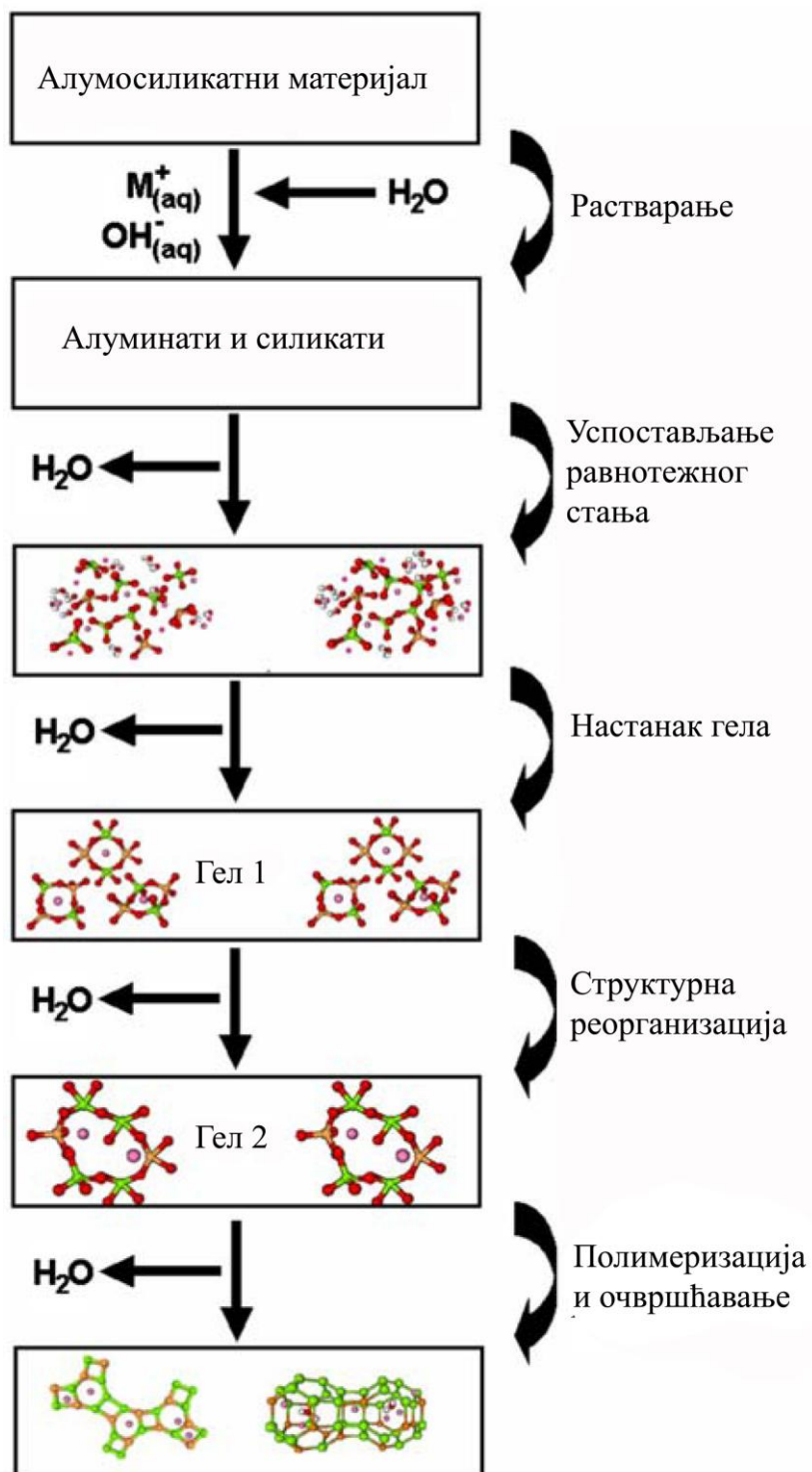
Слика 2.2. Општи модел алкалне активације ЕФП [24]

Према овом моделу, реакција започиње контактом алкалног активатора и површине честице ЕФП (слика 2.2 а). Потом се на површини честице ЕФП ствара већа шупљина, при чему се честица ЕФП, било да је празна или делимично испуњене другим мањим честицама, излаже двоструком дејству алкалија: изнутра и споља (слика 2.2 б). Као последица тога, реакциони продукт се ствара и са унутрашње и са спољашње стране љуске, док се потпуно или бар већина честица ЕФП не истроши (слика 2.2 ц). Настали слој реакционих продуката који покрива одређену количину мањих сфера спречава њихов даљи контакт са алкалним раствором (слика 2.2 е). У исто време, док алкални раствор продире и долази у

контакт са мањим честицама смештеним унутар већих сфера, унутрашњу површину већих честица испуњава реакциони продукт – алкални алумосиликатни гел. Процес алкалне активације није униформан и састав гела варира у зависности од величине честица и локалне хемије, због чега коегзистирају непрореаговале честице ЕФП, делимично прореаговале честице и реакциони продукт-гел (слика 2.2 д).

Исти аутори су касније овај модел модификовали у складу са основним постулатима синтезе зеолита и резултатима других аутора [2]. Предложени модел је у складу са моделом који је предложио Глуковски. У почетку се раствара аморфна фаза полазног алумосиликатног материјала, при чему се силикатне и алуминатне мономерне врсте ослобађају у раствор. Потом долази до комбиновања силикатних и алуминатних мономера и настанка димера, тримера, тетрамера и олигомера. Када раствор постане презасићен, долази до таложења алумосиликатног гела. У почетку настаје интермедијарни реакциони продукт (гел 1), који је богат алуминијумом. Висок садржај алуминијума у овом гелу објашњава се вишим концентрацијама јона алуминијума у алкалној средини у почетном периоду реакције. Разлог лежи у бржем растварању алуминијума у односу на силицијум, јер су Al–O везе слабије и самим тим, лакше се раскидају од Si–O веза [26,27]. Низом реакција деполимеризације и реполимеризације, успоставља се равнотежа овог интермедијарног гела и раствора, што доводи до преуређења структуре, односно структурне реорганизације. Даљим напредовањем реакције, раствара се више Si–O група из полазног чврстог материјала, што доводи до преласка почетног гела богатог алуминијумом у гел који је богат силицијумом (гел 2) [28].

Овај модел је незнатно коригован од стране групе аутора из Аустралије, који су узели у обзир и воду као учесника у реакционом механизму [8]. Вода која се утроши током процеса растварања ослободи се у процесу поликондензације, односно вода служи као реакциони медијум и остаје у порама гела. Поједностављени схематски приказ синтезе геополимера је дат на слици 2.3.



Слика 2.3. Схематски приказ синтезе геополимера [8]

2.1.3. Фактори који утичу на синтезу геополимера

Иако ЕФП представља индустријски отпад који може да се нађе широм света и упркос чињеници да бројна истраживања указују на широке могућности примене геополимера на бази ЕФП, ови материјали су још увек далеко од значајније практичне примене. Један од основних разлога је променљивост састава ЕФП, који варира од извора до извора, па чак и унутар истог извора. С друге стране, велики број резултата истраживања, често и опречних, који анализирају различите услове синтезе геополимера отежава идентификовање кључних фактора који одређују реактивност ЕФП, а затим и структуру и карактеристике геополимера.

Велики број фактора утиче на реактивност ЕФП, а тиме и на карактеристике геополимера на бази ЕФП [29-32]. У најзначајније факторе убрајају се карактеристике полазног материјала (расподела величина честица, садржај стакласте фазе, садржај реактивног силицијума и алуминијума, присуство гвожђа, калцијума и инертних честица), природа и концентрација активатора, као и услови реакције [5,33,34]. Као квантитативни показатељ реактивности ЕФП и карактеристика геополимера најчешће се користи чврстоћа [35,36].

Расподела величина честица ЕФП је кључни физички фактор у процесу синтезе геополимера [14,37]. Реактивност ЕФП расте са порастом удела честица мањег пречника независно од природе и концентрације алкалног активатора [38]. Класификацијом (сепарацијом fine фракције), млевењем или механичком активацијом значајно се повећава реактивност ЕФП и унапређују карактеристике проистеклих геополимера [39,40].

Садржај стакласте фазе такође представља битан параметар у процесу синтезе геополимера, јер само стакласта фаза полазног материјала представља реактивни материјал који се током алкалне активације конвертује у компактно везиво [41,42,43]. Према томе, реактивност, односно растворљивост ЕФП у алкалној средини зависи од састава и количине стакласте фазе [44]. Генерално посматрано, већа количина стакласте фазе садржи већу количину растворљивог алуминијума, односно највећи садржај стакласте фазе је повезан са најнижим односом Si/Al у стакластој фази [45]. Релативна количина растворљивог

силицијума и алуминијума, присутна у полазном ЕФП, одређује и однос Si/Al у алумосиликатном гелу, а тиме и механичка својства геополимера [42]. Међутим, како се појам “реактивности” ЕФП не односи само на стакласту фазу, већ на ЕФП у целини, то практично значи да садржај стакласте фазе у ЕФП има ограничен значај. Стога се реактивност ЕФП најчешће процењује на основу брзине реакције растварања ЕФП у раствору хидроксида алкалног метала, мерене на основу промене масе ЕФП или концентрације растворених компонената ЕФП у функцији времена [46-48].

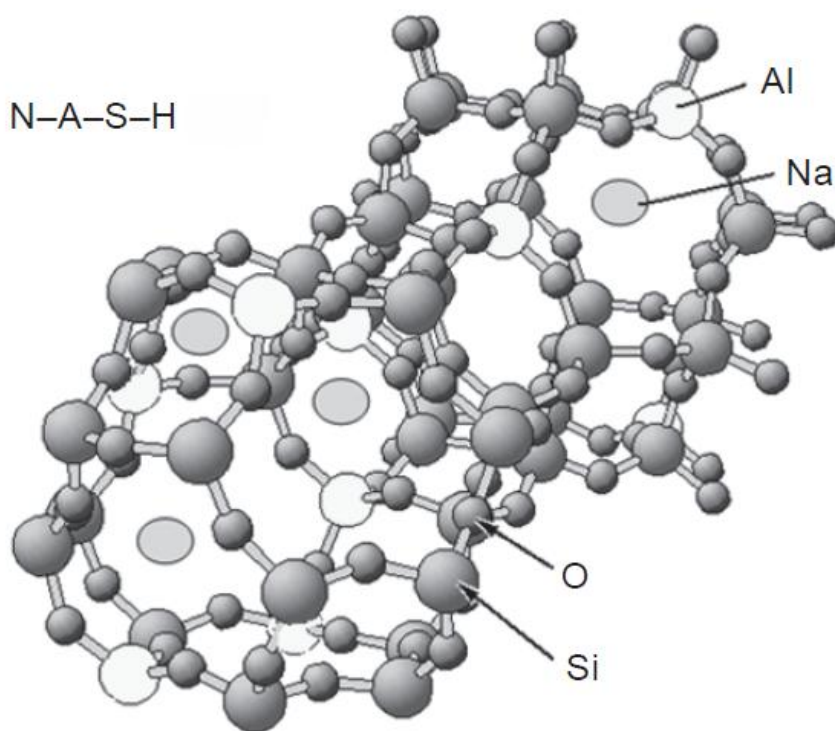
Природа и концентрација активатора доминантно утичу на структуру и својства геополимера [38]. Уколико се активација ЕФП врши раствором хидроксида алкалних метала прво настаје гел богат алуминијумом, а потом се формира гел богатији силицијумом [27,28]. Међутим, у системима где се активација врши растворима који садрже силикатне врсте већег степена умрежености, не долази до формирања гела богатог алуминијумом, већ се одмах формира гел богат силицијумом [49].

Услови реакције (температура, време и релативна влажност), такође утичу на карактеристике геополимера, при чему повишена температура реакције доводи до бржег развоја чврстоћа геополимера [28]. Постоје опречна мишљења у погледу оптималне температуре за синтезу геополимера на бази ЕФП. Неки аутори сматрају да је оптимална температура синтезе од 75 до 80 °C, с обзиром да је примећено да на вишим температурама долази до значајније појаве микропукотина [50] или чак до смањења чврстоћа [51-53]. С друге стране, веома високе чврстоће (преко 100 МПа) геополимера на бази ЕФП су постигнуте реакцијом на 95 °C [54]. Продужено време реакције генерално доприноси већој чврстоћи геополимера [28], међутим пораст чврстоће након 48 h реакције на повишеној температури најчешће није значајан [55]. Неки аутори сматрају да је за постизање оптималних карактеристика геополимера на повишеној температури (95 °C) пожељније краће време реакције (6 h у односу на 24 h) [56]. На крају, али свакако не мање важно, висока релативна влажност (> 90%) представља императив за постизање оптималног састава и структуре реакционих продуката, као и механичких карактеристика геополимера [54,57,58].

С обзиром да постоји велики број фактора који утичу на карактеристике самог ЕФП, као и геополимера на бази ЕФП, јасно је да не постоји једноставна методологија за процену реактивности ЕФП у процесу синтезе геополимера.

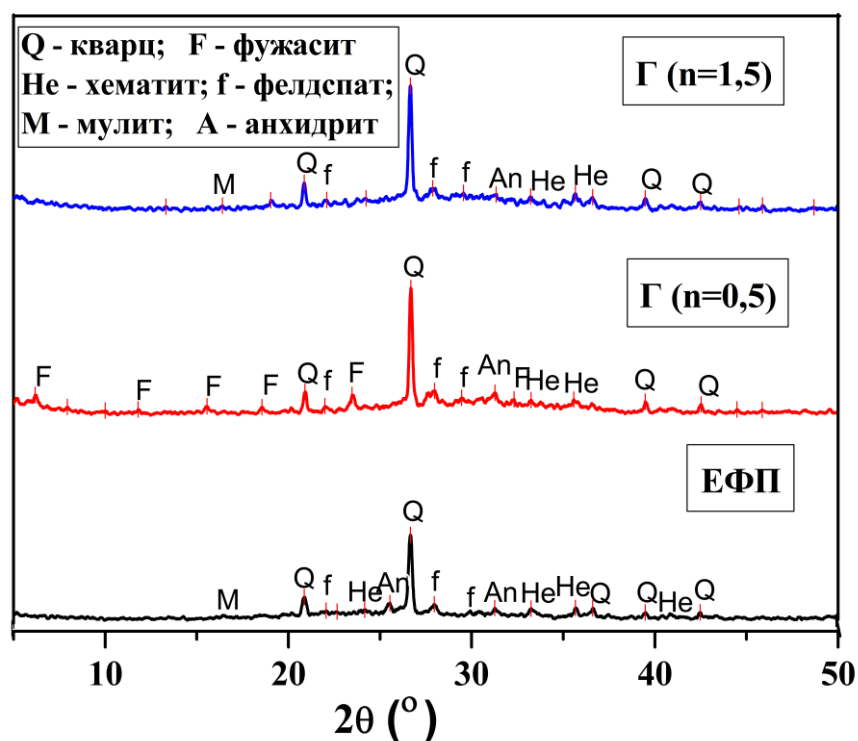
2.1.4. Структура геополимера на бази алкално активираног ЕФП

Већ је речено да као главни продукт реакције алкалне активације ЕФП, настаје алкални алумосиликатни гел (познат и као геополимерни гел), чија је структура приказана на слици 2.4. У научној литератури, натријум-алумосиликатни гел, се често означава као N-A-S-H (где је N-Na₂O; A-Al₂O₃; S-SiO₂; H-H₂O) гел, за разлику од термина геополимер који се више сматра комерцијалним него научним термином [1]. Постоји одређена термилошка и методолошка аналогија између N-A-S-H гела и C-S-H (где је C-CaO; S-SiO₂; H-H₂O), односно калцијум-силикохидратног гела, главног продукта реакције у портланд-цементним системима, с обзиром да су физички релативно слични и односе се на везивне системе.



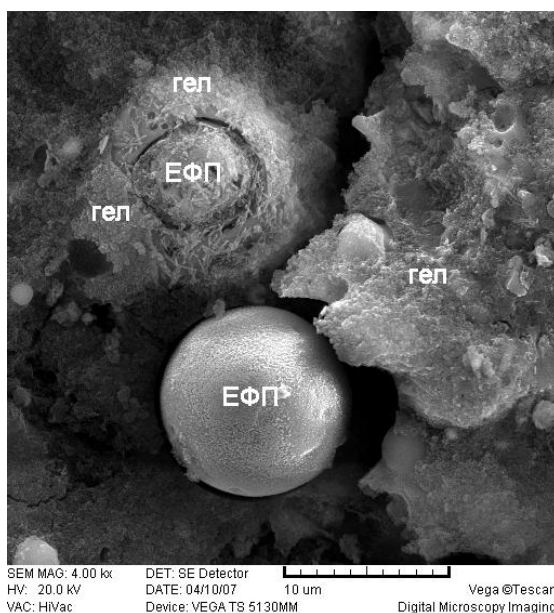
Слика 2.4. Тродимензионална структура N-A-S-H гела [5]

Карактеризација геополимера методом *рендгенске структурне анализе* (РСА) је прилично компликована, због аморфне природе алкалног алумосиликатног гела. На слици 2.5 приказана је рендгенска структурна анализа полазног ЕФП и геополимера, добијеног алкалном активацијом ЕФП раствором натријум-силиката различитих модула (масених односа оксида SiO_2 и Na_2O) [59]. Полазни ЕФП се углавном састоји од аморфне фазе, на коју указује повишен ниво базне линије у делу између 20 и $30^\circ 2\theta$ и у мањој мери кристалних фаза (кварца, фелдспата, анхидрита, мулита и хематита). Повишена базна линија код геополимера је мало померена ка нешто вишим вредностима (од 25 до $35^\circ 2\theta$). Упоредјујући дифрактограме полазног ЕФП и очврслих геополимера, може се констатовати да се кристалне фазе које постоје у полазном ЕФП не мењају током алкалне активације.



Слика 2.5. Рендгенска структурна анализа полазног ЕФП и геополимера на бази ЕФП активаног раствором натријум-силиката различитих модула [59]

Такође, уочава се да употреба раствора натријум-силиката нижег модула (0,5) може довести до појаве зеолита фужаситног типа као секундарних продуката реакције. Количина растворљивих силиката у систему одређује да ли ће и у којој мери доћи до формирања зеолита. Већа количина растворљивих силиката током алкалне активације сузбија кристализацију зеолита [60,61]. Имајући у виду структурну сличност и сличност у формирању геополимера и зеолита неки аутори су алкални-алумосиликатни гел назвали ”зеолитним прекурсором“ (”претечом зеолита“ или ”презеолитом“) [28], док група аутора из Аустралије сматра да гел садржи зеолите на наноструктурном нивоу [62]. Основна разлика у синтези геополимера и зеолита лежи у условима реакције. Наиме, када се прах ЕФП помеша са малом запремином алкалног активатора, настала паста брзо очвршћава, тако да нема довољно времена да се гел трансформише у кристалну структуру каква се сусреће код зеолита [60].



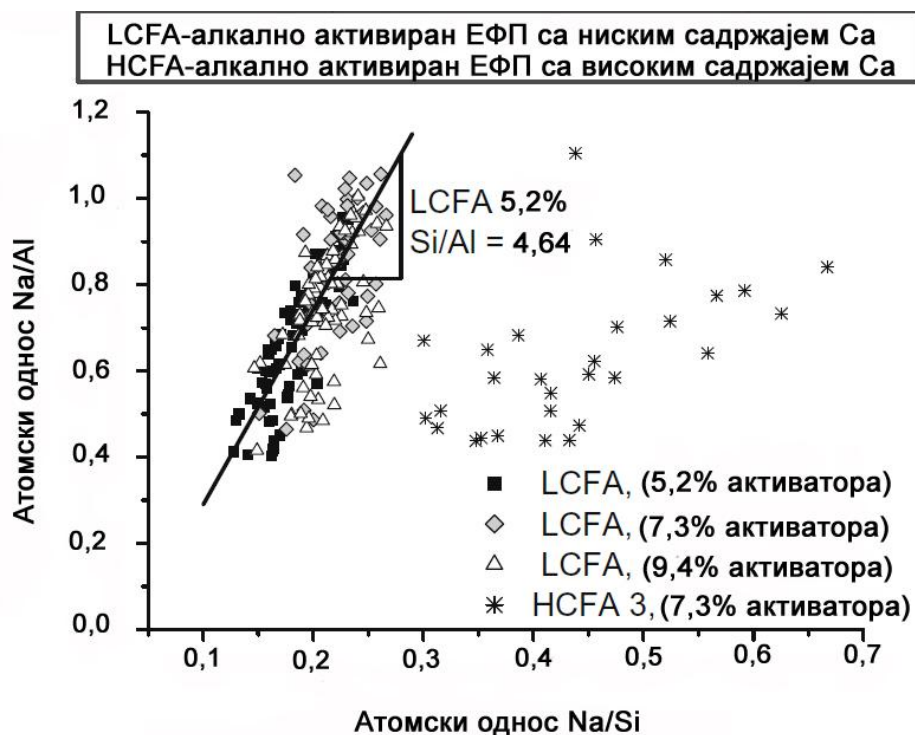
Слика 2.6. Микроструктура геополимера на бази ЕФП [63]

Скенирајућа електронска микроскопска (СЕМ) анализа је врло корисна метода у одређивању морфолошких карактеристика геополимера. Морфолошке карактеристике геополимера у великој мери зависе од услова реакције (врсте и концентрације активатора, температуре и времена реакције), као и од карактеристика полазног ЕФП [38,63]. Због различите величине и различитог

хемијског састава, честице ЕФП показују различиту реактивност током алкалне активације. Последица тога је коегзистенција непрореаговалих или делимично прореаговалих честица ЕФП и гела, као што се може уочити са слике 2.6.

Енергетски дисперзивна спектроскопска (ЕДС) анализа се показала као врло корисна метода у испитивању геополимера, јер пружа увид у састав геополимера. ЕДС анализом могу се добити подаци о садржају појединих елемената у гелу, што је од круцијалног значаја за многа својства геополимера. Генерално говорећи, код геополимера на бази алкално активираниог ЕФП атомски однос Si/Al у гелу се креће у интервалу од 1 до 5, што зависи од многих фактора, као што су врста ЕФП, врста активатора, температура и присуство растворљивих силиката у систему [64]. Виши атомски однос Si/Al у гелу обично се доводи у везу са већим чврстоћама геополимера [27]. С друге стране, код геополимера оптималних чврстоћа атомски однос Na/Al у гелу обично се креће око 1, јер су при том односу јони натријума присутни у количини потребној да компензује наелектрисање које се јавља услед супституције Si^{4+} у тетраедру јонима Al^{3+} . Већи однос Na/Al од 1 указује на присуство јона Na^+ који прекидају алумосиликатну мрежу.

Због интеракције која постоји између електронског снопа и узорка, могуће је да се резултати добијени ЕДС анализом у већој мери расипају. Како би превазишли, или бар умањили, овај проблем, Винефелд (*Winnefeld*) и сарадници [51] су предложили израчунавање ових односа на основу графичког приказа атомских односа појединих елемената гела уз напомену да добијени односи више представљају одређени тренд него апсолутну вредност (слика 2.7). Споменути аутори су испитивали састав гела геополимера на бази алкално активираниог ЕФП са ниским (*LCFA*) и високим садржајем калцијума (*HCFA*) у зависности од концентрације активатора. У случају алкално активираниог ЕФП са ниским садржајем калцијума, може се уочити линеаран тренд који указује да се састав гела, односно атомски односи битних елемената, налазе унутар уског опсега. С друге стране, у случају алкално активираниог ЕФП са високим садржајем калцијума, уочава се расипање података, за које се сматра да је последица нехомогене микроструктуре, због чега се не може добити тачна вредност односа елемената.

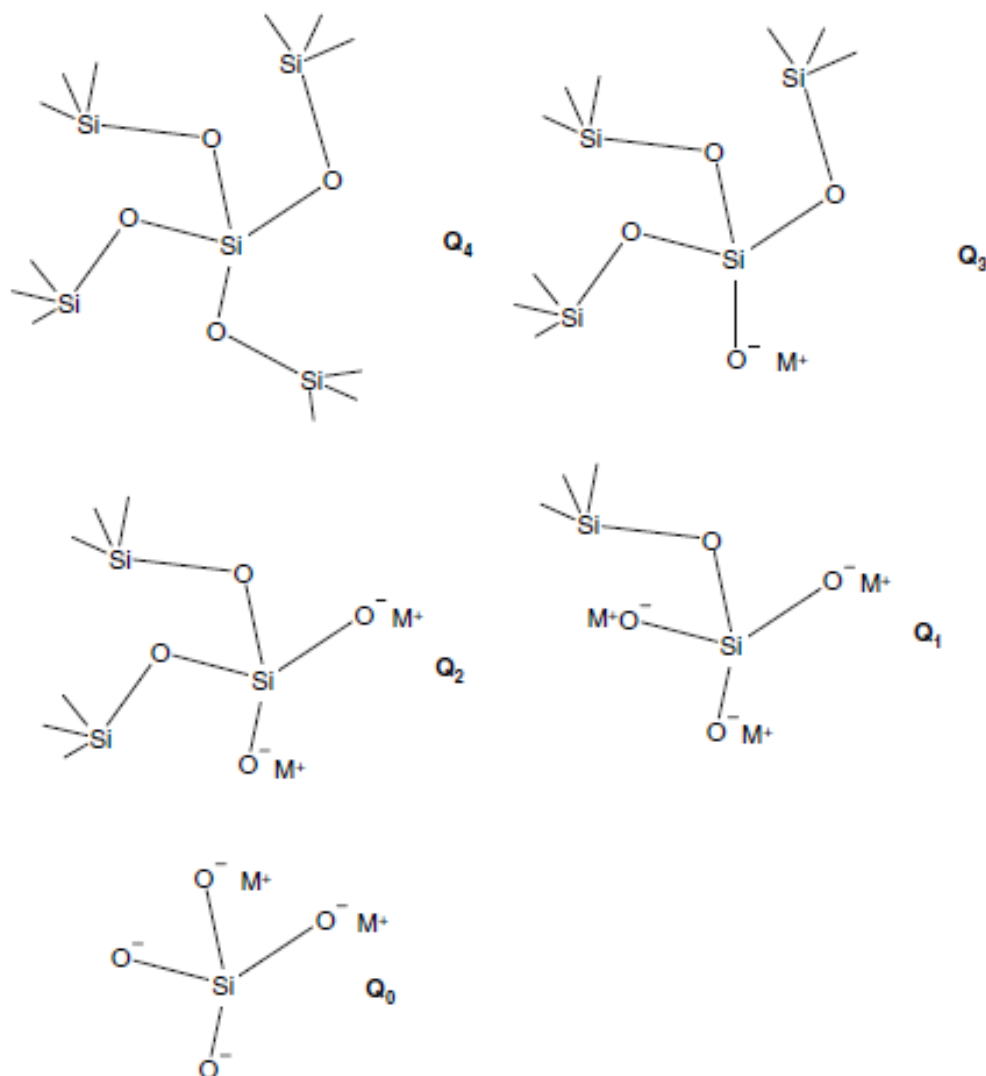


Слика 2.7. ЕДС анализа (атомски однос Na/Al у зависности од Na/Si) гела геополимера на бази ЕФП са ниским и високим садржајем натријума у зависности од концентрације активатора [51]

Метода нуклеарне магнетне резонанце (НМР) је заузела значајно место у испитивању структуре геополимера. ^{29}Si MAS НМР методом може да се одреди хемијско окружење силицијума у алумосиликатним стаклима [65] и алумосиликатима [66], а структурна сличност ових материјала и геополимера омогућила је примену ове методе и у анализи геополимера.

За тумачење ^{29}Si MAS НМР спектра силикатних врста као и њиховог структурног окружења, у широкој употреби је Q^n номенклатура коју је предложио Енгелхардт (*Engelhardt*) [66]. На слици 2.8 дат је схематски приказ структурних јединица силицијума Q^n , где Q јединица представља SiO_4 тетраедар, n представља број атома кисеоника унутар тетраедарске јединице, који су преко атома силицијума повезани са другим Q јединицама, док M^+ представља катјон метала [67]. За описивање структурног окружења силицијума у алумосиликатним материјалима такође се користи $Q^n(mAl)$ номенклатура, где n као и у случају

чисто силикатних јединица указује на степен умрежености дате структуре, док m означава број AlO_4 тетраедара повезаних са централним силицијумом дате Q^n јединице [66].

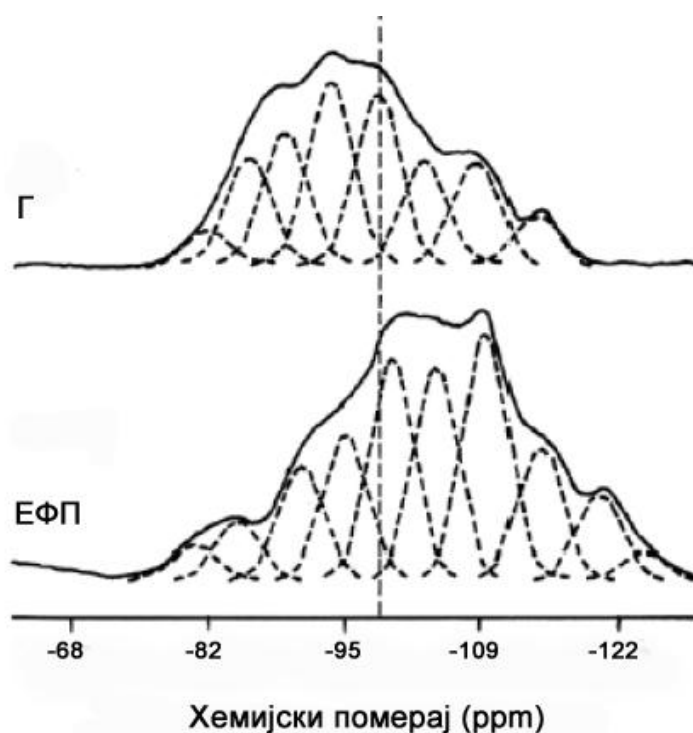


Слика 2.8. Структурне јединице силицијума [67]

Испитивање структуре геополимера применом НМР методе започео је Давидович, претпостављајући да се широка спектрална линија геополимера састоји од свих пет $Q^4(mAl)$ структурних јединица силицијума ($m = 0, 1, 2, 3, 4$) [6]. Параметри који су од значаја при анализи НМР спектра су хемијски померај, интензитет и ширина спектралне линије [68-70]. Деконволуција, тј. разлагање

широке спектралне линије на сигнале који потичу од појединачних $Q^4(mAl)$ структурних јединица силицијума, врши се под претпоставком да сви пикови имају Гаусовски облик линије [70]. У алумосиликатима свака замена атома силицијума атомом алуминијума у другој координационој сфери Q^4 јединице одражава се на вредност хемијског помераја и доводи до померања ка нижим-мање негативним вредностима [66]. Хемијски померај од 4-5 ppm приписује се пиковима који потичу од Q^4 структурних јединица окружених са 4, 3, 2, 1 и 0 атома алуминијума и налазе се приближно на -84, -89, -94, -99 и -108 ppm, редом [70,71].

Значајан помак у разумевању процеса алкалне активације ЕФП, нарочито у првим сатима реакције, на основу резултата НМР анализе направила је група аутора из Шпаније [72]. На слици 2.9 је приказан ^{29}Si MAS НМР спектар ЕФП и геополимера (Г) добијеног алкалном активацијом ЕФП у трајању од 8 h.



Слика 2.9. ^{29}Si MAS НМР спектар ЕФП и геополимера [72]

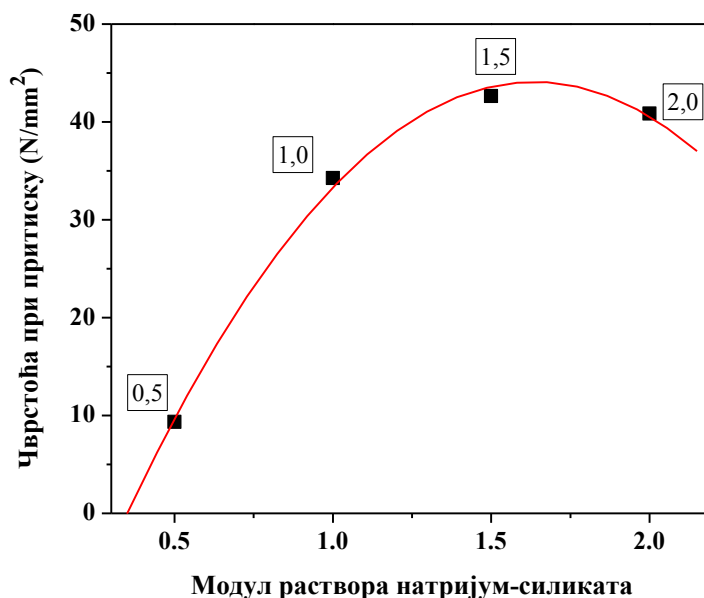
Поређењем спектра ЕФП и геополимера, може се уочити да је спектар геополимера померен ка мање негативним вредностима хемијског помераја, што

је последица инклузије алуминијума у алумосиликатну структуру. Осим пикова који се приписују $Q^4(mAl)$ структурним јединицама у спектру се појављују и пикови на вредностима нижим од -80 ppm, који се приписују резидуалним, слабије кондензованим врстама [68-70]. Такође се уочавају и пикови на вредностима вишим од -108 ppm, који се приписују кварцу и кристобалиту [72], а према неким ауторима и другим Q^4 силикатним јединицама из продукта реакције [70,73].

2.1.5. Својства геополимера на бази алкално активираниог ЕФП

Геополимери поседују широк спектар својстава карактеристичних за везива попут портланд-цемента, због чега се о геополимерима најчешће и говори као о алтернативи портланд-цементу. Замена традиционалних везива везивима нове генерације која троше мање енергије, не угрожавају животну средину, а притом испуњавају потребне захтеве, уклапа се у концепт одрживог развоја [74,75]. У поређењу са портланд-цементом геополимери показују бољу термостабилност, ниску пермеабилност, постојаност у дужем временском периоду, отпорност на пожар и дејство корозионих агенаса [76], а због афинитета према јонима тешких метала могу се користити у имобилизацији токсичног и радиоактивног отпада [1,5].

Од свих својстава геополимера, чврстоћа при притиску се најчешће узима као квантитативни показатељ карактеристика геополимера, делом због своје једноставности, а делом због брзе процене употребљивости везива. Фактори, о којима је било речи у поглављу 2.1.3, а који утичу на реактивност ЕФП и карактеристике геополимера, утичу и на чврстоће геополимера, као макроскопску карактеристику. Претходна истраживања су показала да геополимер показује највеће чврстоће када се као активатор користи раствор натријум-силиката модула 1,5 (слика 2.10) [38,77]. С обзиром да не постоје стандарди за испитивање чврстоће геополимера, у ту сврху се користе стандардни поступци за портланд-цемент.



Слика 2.10. Чврстоћа при притиску геополимера након 7 дана на повишеној температури у зависности од модула раствора натријум-силиката [77]

Познато је да чврстоћа и постојаност цементних материјала у великој мери зависе од запремине пора и расподеле величина пора [78].

Према IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) номенклатури [79], у зависности од величине постоје три класе пора: макропоре (између 200 и 50 nm), мезопоре (између 50 и 2 nm) и микропоре (< 2 nm).

У цементним системима се разликују [80]:

- поре гела (настају унутар гела, а величина пора се креће у опсегу неколико нанометара)
- капиларне поре (одговарају простору који је био испуњен водом, а величина пора се креће од неколико нанометара до неколико стотина микрометара)

У пракси постоји преклапање пора гела и капиларних пора у делу између 5 и 20 nm [81]. За разлику од цементних система, где се формирање капиларних

пора подразумева, у геополимерима, њихово формирање изостаје или је присутно у много мањој мери [82].

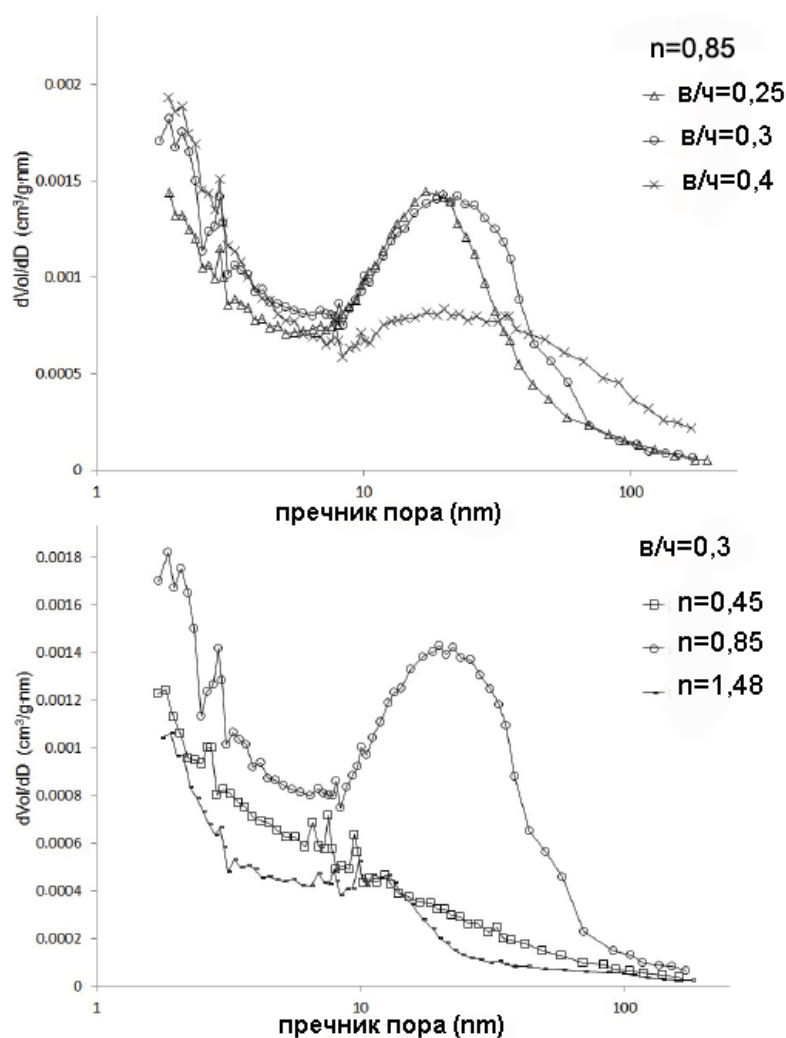
Иако постоје различите технике за испитивање порозности, не постоји универзална метода за анализу комплексних система, као што су везивни системи, која би покривала читав опсег расподеле величина пора [9]. Сматра се да живина порозиметрија представља деструктивну методу, иако се увелико користи у анализи везивних система. Живина порозиметрија не одражава стварну расподелу величина пора цементних материјала, због различитих облика пора и ефекта познатог као "ефекат бочице за мастило", а који се односи на чињеницу да се жива утискује под притиском и да се одређена запремина живе задржава у систему [82]. У геополимерима, вијугавост мреже пора игра значајну улогу у одређивању порозности и расподела величина пора [83].

Адсорпција гасовитог азота на температури течност азота се користи у прорачуну специфичне површине и расподеле величина пора, а заснива се на примени Брунауер-Емет-Телер-ове (БЕТ, енгл. *Brunauer-Emmett-Teller-BET*) и Барет-Џојнер-Халенда-ове (енгл. *Barrett-Joyner-Halenda-BJH*) методе. Упркос ограничењима ове методе и чињеници да је значајна запремина пора присутна изнад максималног пречника кога је могуће измерити овом методом (обично око 100 нанометара), као и испод најмањег пречника пора кога је могуће измерити (2 нанометра), ова метода се најчешће користи у анализи расподеле величина пора у алкално активираним везивима [9].

Зенг (*Zheng*) и сарадници су применом ове методе уочили промене у структури пора геополимера са порастом концентрације активатора [84]. Ови аутори истичу да се макропоре геополимера приписују шупљинама између непрореагованих честица пепела. Како реакција напредује, новоформирани гел доприноси повезивању ових шупљина, што доводи до смањења запремине макропора и настанка мезопора. Мезопоре су поре карактеристичне за геополимер, док микропоре углавном представљају поре унутар гела. Са повећањем односа Na/ЕФП, настаје више гела и структура пора се мења, од макропора ка мезопорама и микропорама. Аутори су резултате испитивања величина пора корелисали са резултатима испитивања чврстоћа. Са порастом Si/Al односа, расподела пора је померена ка порима већег пречника. Вишак

растворљивог силицијума, доводи до смањења количине гела, чиме слабе везе у геополимеру, што се одражава на чврстоћу.

Крамар (*Kramar*) и Дуцман (*Ducman*) [85] су такође испитивали механичка и микроструктурна својства геополимера на бази ЕФП, применом живине порозиметрије и адсорпције гасовитог азота. Резултати су показали да порозност геополимера зависи од односа вода/чврсто (в/ч), као и од вредности модула активатора (слика 2.11).



Слика 2.11. Расподела пора геополимера одређена адсорпцијом азота при константном модулу (n) и односу вода/чврсто (в/ч) [85]

Као што је већ речено, чврстоћа геополимера у великој мери зависи од величине честица ЕФП. Комљеновић и сарадници [38] су проучавали утицај

услова синтезе на механичка и микроструктурна својства геополимера, користећи ЕФП са шест различитих локација и различите врсте и концентрације алкалних активатора. Резултати су показали да, независно од врсте и концентрације алкалног активатора, највећу чврстоћу показује геополимер на бази ЕФП са највећим уделом честица мањих од 43 μm .

На величину честица ЕФП, може се утицати сепарацијом [86,87] и млевењем [88]. Литературни подаци су више пута указали да млевени ЕФП позитивно утиче на својства портланд-цементног малтера [89-91]. Такође, карактеристике геополимера на бази ЕФП се могу побољшати просејавањем ЕФП [39,70] и млевењем ЕФП [40,92].

2.2. Синтеза, структура и својства геополимера на бази механички и алкално активирани ЕФП

2.2.1. Механичка активација ЕФП

Млевање је поступак који се примењује у технологији прераде прахова са циљем промене облика и величине честица, као и хомогенизације сложених смеша [93]. Међутим, уколико се млевање врши у високоенергетским млиновима може доћи до различитих физичко-хемијских промена у материјалу, а промена реактивности прашкастог материјала се означава као механичка активација. Током механичке активације долази до структурних промена, аморфизације материјала и појаве дефеката у структури [94].

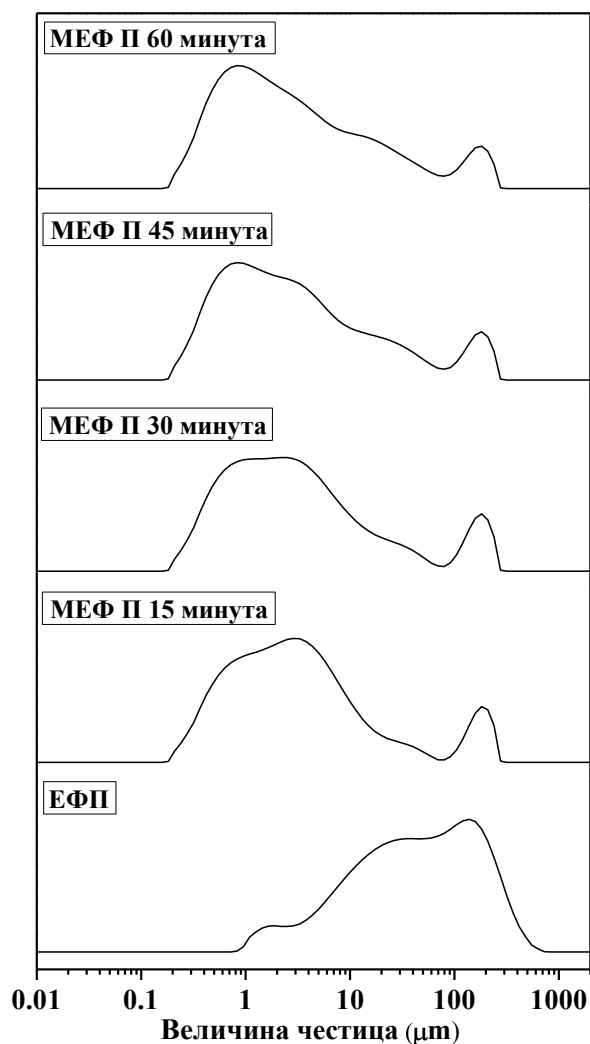
Механичком активацијом ЕФП могу се побољшати адсорпционе и пуцоланске карактеристике ЕФП [95,96]. Механички активирани ЕФП је коришћен и у везивима на бази портланд-цемента. Онори и сарадници [97] су механички и хемијски активирали ложишни пепео у циљу побољшања реактивности пепела у портланд-цементној мешавини. Такође, механичка и хемијска активација фосфорне згуре побољшала је својства цемената са високим садржајем фосфорне згуре [98]. Механичка активација доприноси и имобилизацији тешких метала у

пепелу насталом сагоревањем комуналног отпада [99-101], као и у контаминираним земљиштима [102].

Када је реч о утицају механичке активације ЕФП на својства геополимера, велики допринос у истраживању дала је група аутора из Индије. Ови аутори су показали да механичка активација ЕФП може значајно да побољша механичка својства геополимера на бази ЕФП [103-105]. Значајно побољшање карактеристика геополимера применом механички активаног ЕФП остварили су и Марјановић и сарадници [40].

Механичка активација ЕФП омогућава и синтезу геополимера на собној температури [106]. На тај начин механичка активација може да замени термичку активацију [94]. Честа замерка геополимерима и ограничавајући фактор у широј примени геополимера односи се управо на синтезу геополимера на повишеној температури.

Механичка активација ЕФП утиче на својства полазног ЕФП и доводи до промена величине и морфологије честица. Марјановић и сарадници [40] су показали да током механичке активације долази до смањења величине честица полазног ЕФП, при чему се расподела величина честица ЕФП мења у зависности од времена механичке активације. На слици 2.12 је приказана расподела величина честица полазног и механички активаног ЕФП [107]. Може се уочити широка расподела величина честица полазног ЕФП између 1 до приближно 1000 μm , при чему су најзаступљеније честице величине 100 - 200 μm . Највеће промене у смислу смањења величине честица ЕФП дешавају се после механичке активације у трајању од 15 min, док са продужењем времена механичке активације (30, 45 и 60 min) не долази до значајнијег смањења величине честица [107].



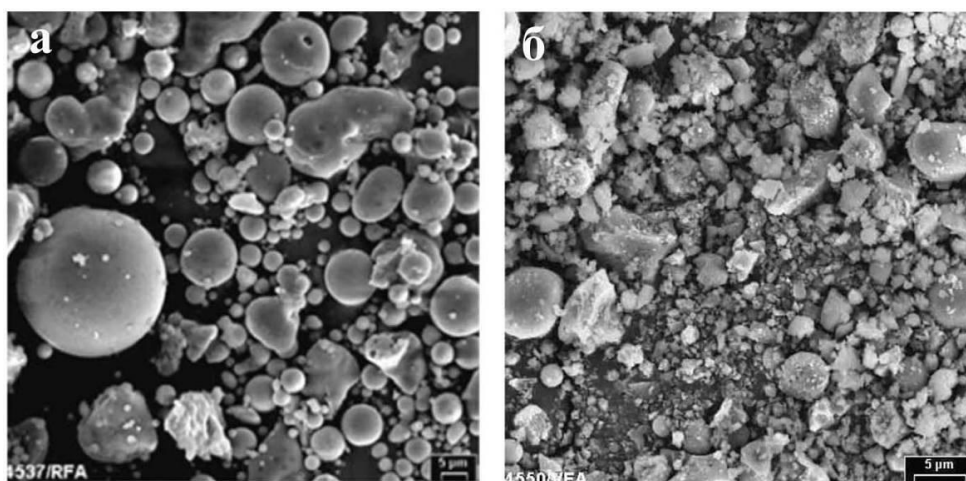
Слика 2.12. Расподела величина честица полазног и механички активираниог ЕФП [107]

У табели 2.1 приказани су карактеристични пречници честица полазног и механички активираниог ЕФП (МФП) у зависности од времена механичке активације, где се такође може уочити да након 45 и 60 min долази до пораста d_{90} вредности, односно до агрегације честица ЕФП [107]. Према томе, аутор наводи да је за синтезу геополимера, са аспеката карактеристика МЕФП и утрошка енергије, оптимално време механичке активације - 15 min.

Табела 2.1. Карактеристичне вредности пречника честица ЕФП и МЕФП [107]

Карактеристични пречник честица (μm)	Време механичке активације (min)				
	0	15	30	45	60
d_{10}	5,97	0,57	0,55	0,51	0,51
d_{50}	47,50	2,88	2,74	2,54	2,38
d_{90}	230,20	40,81	53,78	51,75	46,39

Претходна истраживања су показала да механичка активација углавном не доводи до промена минералног састава ЕФП, али да може доћи до снижавања степена кристалинитета појединих минералних фаза, односно до аморфизације материјала [40,92].



Слика 2.13. Микроструктура (СЕМ) полазног и механички активаног ЕФП:
а) ЕФП и б) МЕФП [92,107]

Као што је већ речено, полазни ЕФП углавном се састоји од честица сферног облика различитих димензија, али и од честица неправилног облика. На слици 2.13 приказана је морфологија честица ЕФП пре (слика 2.13 а) и након механичке активације у вибро-млину (слика 2.13 б), где се јасно могу уочити морфолошке разлике [92,107]. Дакле, услед механичке активације долази до значајних промена у величини и облику честица ЕФП. Значај механичке

активације ЕФП лежи у повећању реактивности ЕФП и могућности искоришћења целокупне количине ЕФП.

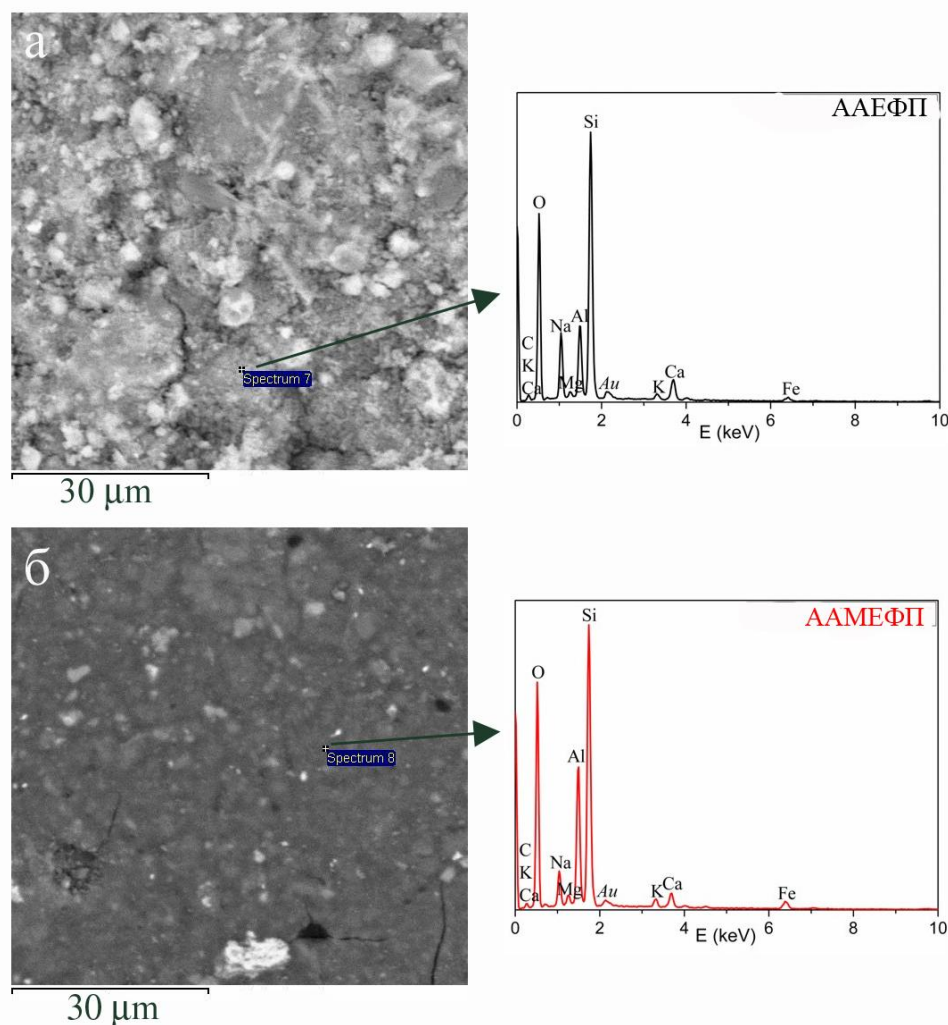
2.2.2. Структура и својства геополимера на бази механички и алкално активираниог ЕФП

Генерално, у литератури нема много података који се односе на карактеризацију геополимера на бази механички активираниог ЕФП. Претходна истраживања су показала да је за синтезу геополимера на бази механички активираниог ЕФП потребна значајно мања количина воде, што је вероватно последица деструкције порозних честица несагорелог угља (чађи) под дејством механичке активације [40]. Геополимери на бази механички активираниог ЕФП брзо очвршћавају. Применом механичке активације драстично се повећава реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације, што се одражава на раст чврстоће геополимера.

Рендгенском структурном анализом је потврђено да механичка активација ЕФП не доводи до промена минералног састава геополимера на бази ЕФП [40,107]. Темудин (*Temudin*) и сарадници [106] су проучавали утицај механичке активације ЕФП на структуру и својства геополимера и том приликом уочили да је микроструктура геополимера на бази полазног ЕФП веома хетерогена и порозна са великим бројем непрореагованих честица ЕФП, док геополимер на бази механички и алкално активираниог ЕФП показује хомогенију и компактнију микроструктуру.

Главни продукт синтезе геополимера на бази механички активираниог ЕФП је такође натријум-алумосиликатни гел. Међутим, у случају геополимера на бази МЕФП, Марјановић [107] уочава нешто већи садржај Al (а тиме и нижи однос Na/Al и виши однос Al/Si) у односу на геополимере на бази полазних ЕФП (слика 2.14). Виши однос Al/Si код везива на бази МЕФП указује на већи степен инкорпорације Al у гелу, што је повезано са већом доступношћу реактивне компоненте у току реакције алкалне активације [40,107]. У ЕФП реактивни Al се

налази у алумосиликатним сферним честицама од којих се састоји аморфна компонента из ЕФП.



Слика 2.14. Микроструктурна (СЕМ/ЕДС) анализа геополимера на бази: а) ЕФП и б) МЕФП [107]

Сферне честице ЕФП су углавном шупље и могу да садрже мање сферне честице. Услед механичке активације, мање алумосиликатне честице се ослобађају из већих честица из ЕФП, чиме се повећава површина која ступа у реакцију и раствара се већа количина Al из ЕФП [107,108].

2.3. Примена геополимера

Упркос чињеници да је принцип алкалне активације познат више од пола века и да бројна истраживања указују на широке могућности примене геополимера, геополимери се налазе још увек далеко од примене у индустријским размерама. Главни разлог томе представља недостатак одговарајућих стандардних процедура.

С обзиром да се о геополимерима најчешће говори као о алтернативи портланд-цементним везивима, најзначајнија примена геополимера је у области грађевинарства. Значајна предност геополимера у поређењу са портланд-цементним системима, са еколошког аспекта, лежи не само у употреби индустријског отпада, већ и у смањеној емисији угљен-диоксида у атмосферу. Такође, употреба геополимера синтетисаних на релативно ниским температурама у поређењу са производњом портланд-цемента која се одиграва на температурама око 1450 °С, доприноси значајним енергетским уштедама [2]. Осим тога, у неким сегментима, геополимери показују чак и боља својства у поређењу са портланд-цементом, као што су високе чврстоће, брзо везивање, слабије скупљање и ниска пермеабилност [1]. Геополимери такође показују одличну отпорност на дејство хемијских агенаса [109,110]. Имајући у виду наведена својства, геополимери се могу користити као префабриковани бетонски елементи, ивичњаци, елементи за поплочавање и као железнички прагови. Због отпорности на дејство високих температура, геополимери би се могли користити и као термоотпорни материјали [111,112].

Управо захваљујући добрим механичким својствима [2], отпорности на дејство хемијских агенаса [110] и трајности [113], геополимери представљају перспективну опцију за имобилизацију катјона тешких метала и катјонског радиоактивног отпада [114]. У том смислу, геополимери би се могли користити као [1,115]:

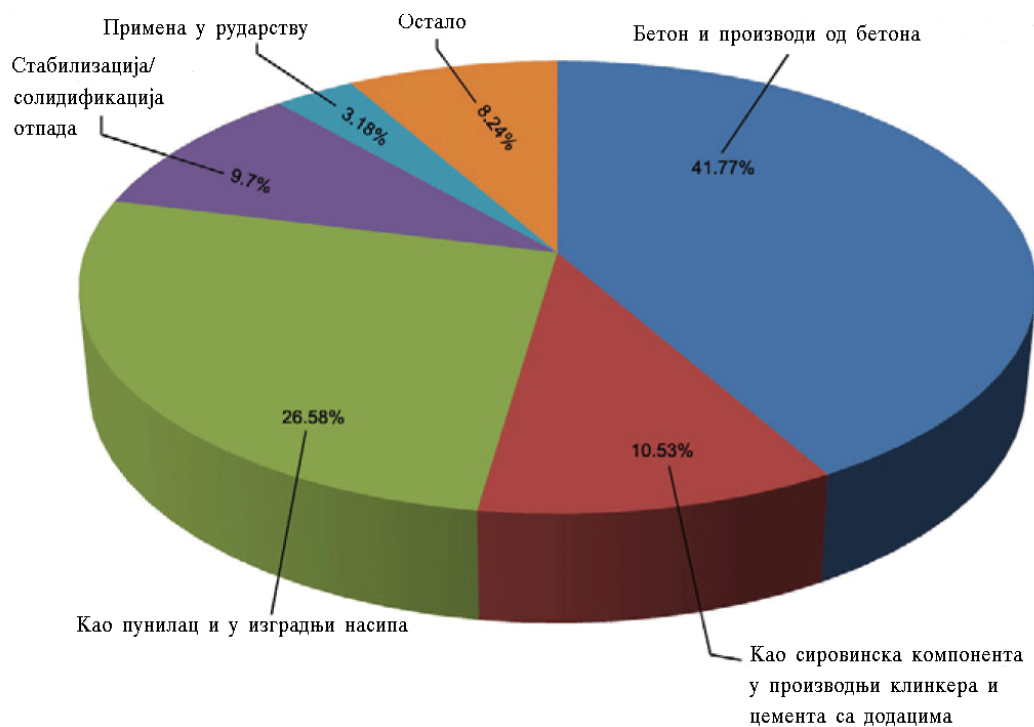
- површина за прекривање депонија отпада, како би се спречио контакт са кишницом и обезбедио чврст прекривач који такође може да се користи као простор за изградњу,

- За снижавање пермеабилности депонија где је и најмање излуживање загађујућих материја у подземне воде непожељно,
- За изградњу насипа,
- За хоризонталне преграде у маси отпада, које се користе за стабилно чување масе отпада и спречавање контакта између различитих слојева,
- За јефтину и трајну енкапсулацију опасног отпада, као што је радиоактивни отпад.

3. Имобилизација

Међу технологијама које се баве третманом отпадних материјала, Стабилизација/солидификација (C/C) заузима значајно место. Стабилизација/солидификација је процес који подразумева мешање отпадног материјала са везивом у циљу смањења излуживања загађујућих материја и конвертовање опасног материјала у еколошки прихватљивији облик отпадног материјала који се може одлагати на депоније или који се може користити даље у конструктивне сврхе [114].

Према Агенцији за заштиту животне средине (енгл. *Environmental Protection Agency - EPA*), стабилизација/солидификација се показала као најбоља расположива технологија за 57 опасних отпадних материјала [116,117]. Према извештајима ове агенције око 30% санације локација извршено је управо применом C/C технологије [114]. Подаци из 2008. године [118] указују да од укупне производње ЕФП, 41,60% проналази поновну примену у различитим областима. Од те количине ЕФП, око 9,7% се користи у процесима C/C загађујућих отпадних материјала (слика 3.1). C/C се користи за одлагање токсичних отпадних материјала и материјала ниске радиоактивности, као и у санацији загађених локација [114].



Слика 3.1. Употреба ЕФП у различитим областима [118]

Стабилизацијом се загађујуће материје конвертују у облик који је мање растворљив, мање покретљив и мање токсичан, док се солидификацијом загађујуће материје уграђују у чврсту монолитну матрицу [116]. Током С/С загађујуће материје које су присутне у отпадном материјалу се физички и/или хемијски имобилишу, чиме се значајно смањује штетни утицај на животну средину [119]. Управо из наведеног разлога, у литератури се често уместо термина стабилизација/солидификација, среће термин имобилизација, што ће бити случај и овде у даљем тексту.

Као агенси за имобилизацију могу се користити портланд-цемент, хидратисани креч и електрофилтерски пепео [117,120,121]. Најчешће су коришћена везива на бази портланд-цемента, јер су лако доступна и релативно ниске цене. Портланд-цемент се може користити самостално као везивни агенс или у комбинацији са материјалима који могу да замене везиво, било да су хидрауличне или пуцоланске природе [122].

Познато је да се ЕФП често користи као додатак у везивним системима. Када је реч о употреби ЕФП у имобилизацији, ЕФП се може користити у

мешавини са портланд-цементом, у мешавини са негашеним кречом или као компонента геополимера на бази ЕФП [115,117]. Употреба геополимера на бази ЕФП је слична технологији на бази силиката, која се заснива на мешању натријум-силиката (обично 20 мас%) и цемента, а у значајној мери се користи у процесима ремедијације. Технологија на бази силиката се заснива на реакцији вишевалентних метала са растворљивим силикатима при чему настаје тродимензионална полимерна матрица, чија је структура слична природном пироксену [123]. Упркос сличности у кристалинитету, основна разлика између геополимера и продуката добијених применом силиката, лежи у рН вредности која у случају геополимера износи око 14, а у случају технологије на бази силиката је ограничена на опсег 11-13. Виша рН вредност геополимерне матрице доводи до веће ефикасности имобилизације кристалних силикатних хелата и већих чврстоћа.

Геополимери су нашли примену у имобилизацији из два разлога [124]. Један разлог се односи на чињеницу да се геополимери добијају на релативно ниским температурама (10-100°C) у поређењу са портланд-цементом. Други разлог се односи на чињеницу да продукти реакције показују нека побољшана својства у односу на портланд-цемент. Геополимери на бази ЕФП имају значајан комерцијални интерес због своје економичности и флексибилности. Са практичне тачке гледишта, примена геополимера у имобилизацији не захтева компликовану контролу система или опреме, пошто процес почива на мешању различитих облика отпадних материјала.

Имобилизација је погоднија у третману неорганског отпада, јер је неоргански отпад компатибилнији са коришћеним везивним системима. Међутим, широк асортиман отпада, укључујући и многе комбиноване неорганске/органске материје третиран је применом имобилизације. У сваком случају циљ је да се отпад угради у везивни систем, и да се произведе монолитни, чврст производ побољшане стуктурне компактности, који показује дугорочну стабилност и минимално излуживање [122,125].

3.1. Механизам имобилизације

Механизам имобилизације загађујућих материја помоћу везива подразумева најмање један од следећа три аспекта [114]:

- а) хемијско везивање – хемијска интеракција између продуката хидратације везива и загађујућих материја
- б) физичка адсорпција загађујућих материја на површини хидратационих продуката везива
- в) физичка инкапсулација загађујућих материја

Прва два аспекта зависе од природе хидратационих продуката и загађујућих материја, а трећи аспект се односи и на природу продуката хидратације и на карактеристичну структуру пора везива.

Прве дискусије у вези са механизмима имобилизације геополимерима односе се на поређења са зеолитним материјалима који се такође користе у третману токсичног отпада [124]. Неки аутори сматрају да се имобилизација тешких метала одвија адсорпцијом, на сличан начин као код зеолита [115,126]. Међутим, с обзиром на анјонске облике метала при високим рН вредностима, други аутори [127] сматрају да је успостављање електростатичких интеракција мало вероватно.

Већ је речено да због присуства алуминијума у тетраедарској координацији, катјони попут Na^+ или K^+ , одржавају структурну неутралност. На сличан начин, може се очекивати и да се понашају и други катјони приликом имобилизације геополимерима, односно могу се очекивати и физичке и хемијске интеракције [128]. У хемијском смислу, катјон метала може бити везан у структуру геополимера или присутан у шупљинама као компензатор наелектрисања. У физичком смислу, катјон може бити имобилисан, због спречености дифузије, било да је у питању потпуна физичка инкапсулација, јер су поре превише мале, или су довољно велике, али нису повезане са спољашњим окружењем.

Како би симулирали услове који постоје у отпадним материјалима који садрже загађујуће материје, многи аутори су у експерименталном раду, као изворе

тешких метала, користили аналитички чисте супстанце, које се лако преводе у растворљиви облик [119,126,127]. Такав случај представља „најгори могући сценарио“, са аспекта излуживања, јер су јони метала у стварном отпаду присутни у мање мобилном облику.

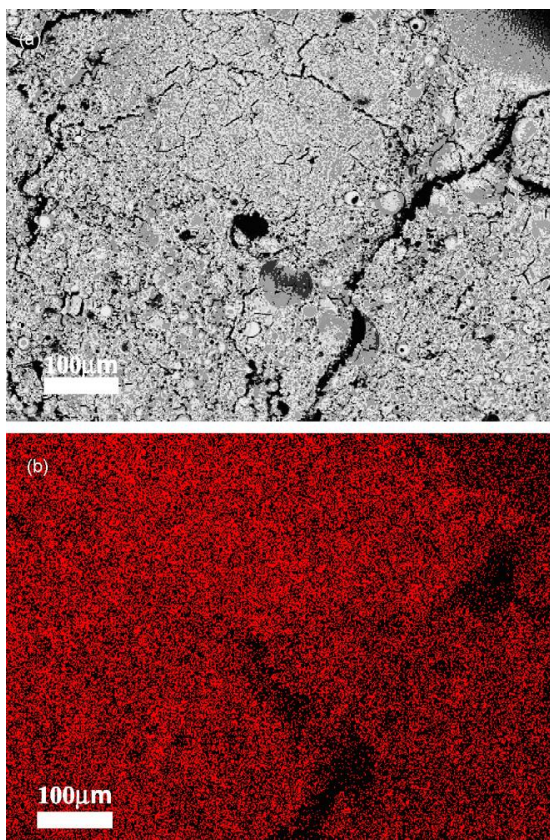
3.1.1. Механизам имобилизације хрома

Хром се углавном јавља у тровалентном и шестовалентном облику. За разлику од тровалентног облика који представља нутритивни елемент и учествује у битним функцијама метаболизма, шестовалентни хром је веома токсичан. Акутна изложеност Cr(VI) изазива мучнину, оштећење бубрега, унутрашња крварења и респираторне проблеме. У бројним индустријским процесима настају отпадне воде богате хромом. Једињења хрома имају широку примену у галванизацији, преради метала, магнетних трака, пигмената, у производњи електричне и електронске опреме, катализи и хемијској индустрији [129]. С обзиром на изразиту токсичност и канцерогеност, имобилизација шестовалентног хрома је од великог значаја.

У систему на бази портланд-цемента, имобилизација шестовалентног хрома је приписана реакцији Cr(VI) са раствореним калцијумом при високој рН вредности, при чему настаје CaCrO₄ [130]. Перкинс (*Perkins*) и Палмер (*Palmer*) су истакли да у портланд-цементним системима са већим садржајем алуминијума, хроматни јони могу супституисати сулфатне јоне у еtringиту, при чему настаје Cr(VI)-етрингит Ca₆[Al(OH)₆]₂(CrO₄)₃·26H₂O, који с обзиром на растворљивост, није довољно ефикасан у имобилизацији [131].

Када је реч о имобилизацији Cr(VI) геополимерима, у литератури не постоје подаци који указују на ефикасну имобилизацију. Група аутора из Шпаније [132] је додавала 2,6% Cr(VI) у облику CrO₃ у геополимере на бази ЕФП. Као референтни узорак коришћен је портланд-цемент у који је такође додаван CrO₃. Јако егзотермна реакција хидратације, довела је до тренутног испаравања воде и настанка суве пасте, која не подлеже везивању, што је онемогућило и развој чврстоће геополимера. Рендгенска структурна анализа је указала да разлог лежи у

формирању $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и чињеници да већи део натријума који је потребан за алкалну активацију ЕФП иде на формирање овог једињења. Због велике растворљивости овог једињења, хром се скоро уопште не везује у геополимеру, што су потврдили резултати испитивања излуживања.



Слика 3.2. Микроструктура геополимера (са 0,5% Cr у облику Na_2CrO_4) [133]

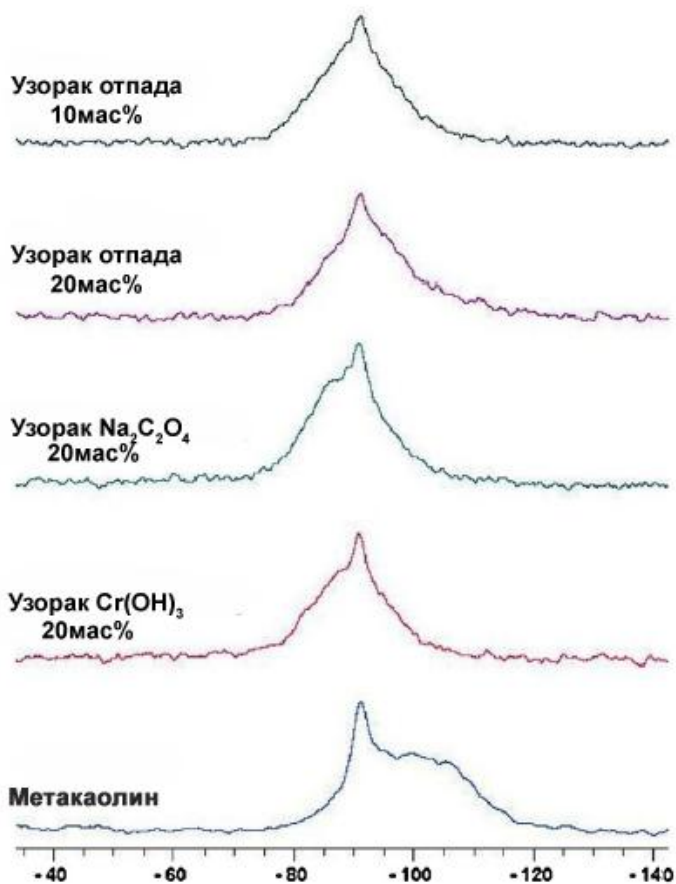
Занг (*Zhang*) и сарадници [133] су истраживали утицај имобилизације Cr(VI) у облику хроматних соли на структуру геополимера. На слици 3.2 је приказана површина геополимера са 0,5% Cr(VI) у облику Na_2CrO_4 , као и одговарајућа елементарна мапа за Cr. Може се уочити да је хром веома добро диспергован у геополимеру. У истом раду, аутори су додавали и Cr у облику PbCrO_4 у геополимер, истичући да ограничено растворљиве хроматне соли остају у великој мери нетакнуте током алкалне активације, што не даје исти степен дисперзије као у претходном случају. Ова група аутора сматра да хром у облику

хромата није хемијски везан у геополимеру, већ је вероватно присутан у раствору у порама, а ову хипотезу су подржали и други аутори [134].

У другом раду, Занг и сарадници су додали малу количину Na_2S како би Cr(VI) редуковали до Cr(III) , чиме би омогућили таложење хрома у нерастворном облику. Присуство сулфида је допринело повећању ефикасности процеса имобилизације хрома, што су потврдили резултати испитивања излуживања у дејонизованој води и у растворима минералних соли (Na_2CO_3 и MgSO_4), док је излуживање у H_2SO_4 нешто веће, вероватно услед поновне оксидације хрома до јако растворног Cr(VI) облика, али свакако ефикасније у поређењу са имобилизацијом геополимерима без присуства сулфида [135]. На значај сулфида у процесу имобилизације шестовалентног хрома указао је и Деја (*Deja*) проучавајући имобилизацију Cr(VI) везивима на бази алкално активираних згуре [136]. Редукциони услови, који због присуства сулфидних јона, постоје у пасти алкално активираних згуре, позитивно утичу на процес имобилизације, јер доводе до делимичне редукције шестовалентног хрома у тровалентни облик, који је мање токсичан и мање мобилан. Осим сулфида, као редукциона средства при имобилизацији шестовалентног хрома, коришћена су и редукциона средства на бази гвожђа, као што су FeCl_2 [137] и FeSO_4 [138,139], док су у имобилизацији остатака из процеса обраде хромитне руде коришћене наночестице елементарног гвожђа (енгл. *nanoscale zero-valent iron*) [140]. Новија истраживања потврђују да се имобилизација остатака из процеса обраде хромитне руде може вршити геополимерима на бази метакаолина [141] и алкално активираним згуром [142].

У литератури нема података који се односе на ^{29}Si MAS NMR анализу геополимера који садрже шестовалентни хром. Међутим, Понциони (*Ponzoni*) и сарадници [143] су геополимерима на бази метакаолина испитивали имобилизацију индустријског течног отпада, који садржи хром у облику металорганских соли. Притом, аутори су користили NMR методу како би појаснили интеракције између геополимера и 10-20 мас% течног отпада. Поред тога, ова група аутора је синтетисала и геополимере на бази метакаолина који садрже два раствора: хром-хидроксид Cr(OH)_3 и натријум-оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, чиме су симулирали додаток 20 мас% течног отпада у геополимер. Резултати NMR анализе су јасно указали на структурне разлике полазног метакаолина и

геополимера на бази метакаолина (слика 3.3). Осим тога, на основу изгледа спектра геополимера који садрже $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ аутори су закључили да је метакаолин у потпуности полимеризовао, што значи да додатак растворљивих соли хрома не омета процес синтезе геополимера.

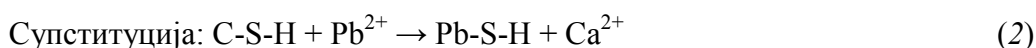


Слика 3.3. ^{29}Si MAS NMR спектар метакаолина и геополимера [143]

3.1.2. Механизам имобилизације олова

Олово делује изузетно токсично на људски организам, превасходно на централни и периферни нервни систем, црвена крвна зрнца, на бубреге, кардиоваскуларни систем и репродуктивне органе [144]. Упркос томе, олово проналази широку примену у индустрији (у производњи пигмената, у козметици, у производњи акумулатора и др.), због чега је и третман отпада који садржи олово од нарочитог значаја.

Негативан утицај олова на хидратацију портланд-цемента, Ортего (*Ortego*) и сарадници су приписали формирању олово-сулфата [132]. Таширо (*Tashiro*) је претпоставио да формирани слој јона метала око трикалцијум-силиката, спречава продирање воде око цементних зрна [132]. Тевенин (*Thevenin*) и Пера (*Pera*) [145] сматрају да се имобилизација олова у портланд-цементним системима одвија бар једним или комбинацијом следећих механизма:



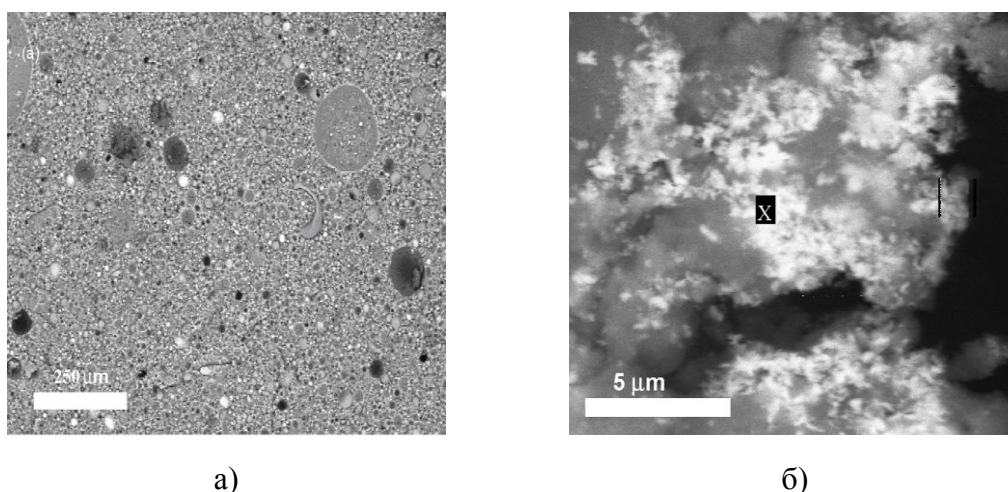
У системима на бази алкално активираних везива, највећа пажња је посвећена управо имобилизацији олова. Упркос томе, многи детаљи који се тичу механизма имобилизације још увек нису сасвим јасни. У случају алкално активираних смешних на бази ЕФП и згуре високе пећи (ЗВП), имобилизација олова се може приписати чињеници да олово може да делује као модификатор мреже, као компензатор наелектрисања или као нерастворљиви талог инкапсулиран у структури [146]. Због високе рН вредности, таложeње хидроксида је очекиван начин имобилизације у геополимерима [134]. Многи аутори сматрају да је олово инкапсулирано у аморфној алумосиликатној структури [147-150]. Олово може да компензује наелектрисање тродимензионалне мреже геополимера, заменом натријума у структури [146,151,152].

Јарсвелд (*Jaarsveld*) и сарадници [126] су констатовали да није неопходно да дође до потпуног растварања полазног материјала и да се процес имобилизације одвија површинским реакцијама везива и честица отпадног материјала, који садржи загађујуће материје.

Фер (*Phair*) и ван Девентер (*van Deventer*) су заступали мишљење да се имобилизација олова одиграва механизмима физичке микроинкапсулације [123]. Међутим, у другом раду [127], Фер и сарадници сматрају да механизам имобилизације олова не подразумева само механизам физичке инкапсулације, већ и формирање нове фазе, па су предложили механизам по коме је олово пре имобилизовано у новој фази него што је адсорбовано на површини везива.

Паломо (*Palomo*) са сарадницима [132] је поредио имобилизацију олова у облику растворне соли - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ портланд-цементом и геополимерима на бази ЕФП и установио да олово тренутно спречава хидратацију портланд-цемента, због чега не долази до развоја чврстоће. У случају геополимера, добијених активацијом ЕФП раствором NaOH , додаток 3,125% Pb у облику $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ доводи до смањења чврстоћа на притисак за око 30%. Резултати испитивања излуживања су указали на мале концентрације излуженог олова, а разлог лежи у чињеници да се олово хемијски имобилише у геополимеру у облику Pb_3SiO_5 , на шта су указали резултати рендгенске структурне анализе.

Занг и сарадници су истакли да уколико се активација ЕФП врши раствором силиката, додаток олова може чак довести и до повећања чврстоће геополимера [133]. Притом, концентрације излуженог олова су мале што указује на велику ефикасност имобилизације олова. Морфологија пасте која садржи 0,5% Pb у облику $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (слика 3.4 а) је веома слична узорцима геополимера који не садрже олово, што је и очекивано с обзиром да је концентрација олова мала. Међутим, у узорку малтера (слика 3.4 б) уочавају се региони сегрегације у којима има и до 30% олова. Аутори сматрају да је вероватно у питању Pb_3SiO_5 , чиме су подржали истраживања Паломо и сарадника [132].



Слика 3.4. Микроструктура геополимера са 0,5% Pb : а) паста и б) малтер [133]

Занг и сарадници су такође испитивали имобилизацију олова у облику металног праха и уочили да метални прах олова не реагује са геополимером, тј.

физички је инкапсулиран [133]. Притом, долази до повећања чврстоће геополимера, што се може упоредити са повећањем чврстоће геополимера коју су уочили Фер и сарадници [153] након додатка мале количине праха ZrO_2 у геополимер, а што су сматрали последицом формирања специфичних цирконијум-полисиалатних врста које смањују мобилност натријума и одржавају електронеутралност и структурну стабилност геополимерне матрице. Занг и сарадници су закључили да се имобилизација олова, у зависности од облика у коме је присутно, одвија механизмима хемијског везивања и физичке инкапсулације.

Слично Палому и сарадницима, који сматрају да имобилизацију олова геополимерима одређује формирање Pb_3SiO_5 , Мун (*Moon*) и Дерматас (*Dermatas*) су истакли да имобилизацију олова, у земљиштима која су третирана кречом и електрофилтерским пепелом, одређује формирање олово-силиката Pb_2SiO_4 [120]. Ови аутори сматрају да постоје три механизма која могу бити заслужна за имобилизацију олова у земљиштима. Осим формирања нерастворљивих олово-силиката, олово може бити имобилизовано физичком инкапсулацијом и хемијском инклузијом, односно уградњом олова у продукте хидратације везива или продукте пуцоланске реакције.

Перера (*Perera*) са сарадницима [147] је испитивао ефикасност имобилизације олова геополимерима на бази метакаолина, где је као активатор коришћен раствор калијум-хидроксида и калијум-силиката. Резултати истраживања су показали да се око 1 мас% олова може успешно имобилизовати геополимерном матрицом, при чему је олово углавном присутно у аморфној фази и у мањој мери у калијум-силикатној фази која је богата калцијумом.

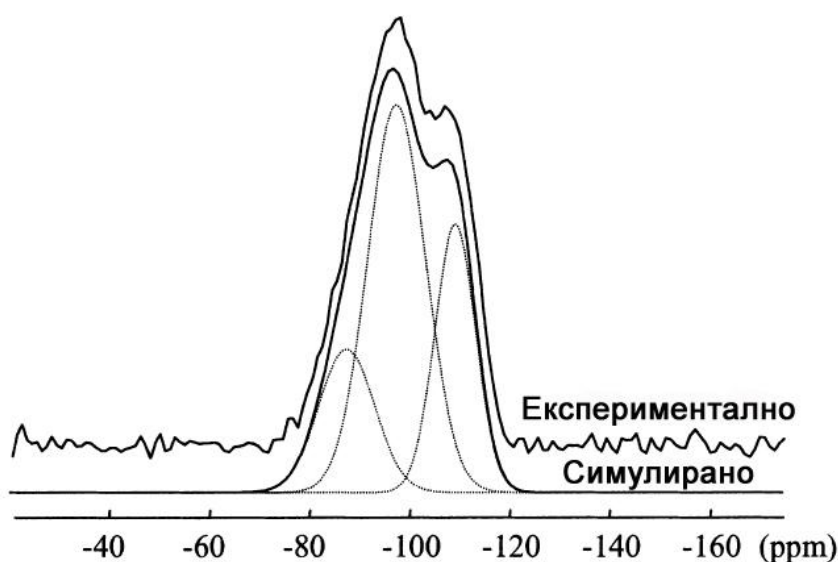
Група аутора из Шпаније [151] која је истраживала излуживање загађујућих материја из геополимера на бази ЕФП и згуре, сматра да је механизам имобилизације физичка инкапсулација, пре него хемијска имобилизација и да ефикасност процеса имобилизације веома зависи од микроструктуре и састава везива.

Многи аутори су указали на високу ефикасност имобилизације олова геополимерима, при чему је група аутора из Кине [154] констатовала да ефикасност процеса имобилизације олова износи преко 98,5%.

Јарсвелд и ван Девентер су међу првима који су испитивали утицај олова на структуру и својства геополимера на бази ЕФП применом НМР методе [155]. С обзиром да присуство олова није битно утицало на промену структуре геополимера, аутори су закључили да олово компензује наелектрисање или је ковалентним везама везано у силикатним ланцима преко оксидних или хидроксидних веза.

Мозгава (*Mozgawa*) и сарадници су испитивали утицај катјона тешких метала, између осталих и олова, на структуру зеолита и при том истакли да уградња олова доводи до смањења интензитета линија у НМР спектрима алуминијума и до померања максимума пика, али који су толико мали да се не може извући јасан закључак [156]. Промене у НМР спектру, након уградње олова у структуру, последица су промена на атому алуминијума, јер управо негативно наелектрисање AlO_4 тетраедара пружа могућност за повезивање са другим атомима, као што су атоми олова.

Фејон (*Fayon*) и сарадници су применом ^{29}Si MAS НМР методе [157] испитивали улогу атома олова у олово-силикатним стаклима и притом истакли да се на основу промена у расподели Q^n јединица може описати степен полимеризације силикатне мреже и структурна улога атома олова. За разлику од стакала са великим садржајем олова, где олово делује као градитељ мреже, у стаклима са нижим садржајем олова, олово делује као модификатор мреже. Под претпоставком Гаусовског облика линије, Q^n силикатне врсте се састоје од Q^4 , Q^3 , Q^2 и Q^1 структурних јединица. На слици 3.5 је дат ^{29}Si MAS НМР спектар олово-силикатног стакла са 34 mol% PbO у коме постоје Q^4 , Q^3 и Q^2 јединице. С порастом садржаја олова смањује се удео Q^4 структурних јединица, а расте удео Q^1 структурних јединица, што је у складу са дистрибуцијом Q^n врста и равнотежном константом реакције диспропорционисања: $2Q^n = Q^{n+1} + Q^{n-1}$ (где је $n=1, 2, 3$).



Слика 3.5. ^{29}Si MAS NMR спектар олово-силикатног стакла са 34 mol% PbO [157]

С друге стране, Бесада (*Bessada*) и сарадници [158] су испитивали кристалне силикате олова и констатовали да се јављају у Q^2 и Q^1 структурним јединицама. Показали су да постоји линеарна корелација између хемијског помераја и броја атома олова у другој координационој сфери, истичући да хемијски померај ^{29}Si MAS NMR спектра више зависи од локалне структуре силицијума него од Si-O-M растојања. Притом хемијски померај ка мање негативним вредностима указује на врсте богатије оловом.

Занг (*Zhang*) и сарадници сматрају да за сваку Q^n структуру у стаклу, такође постоји и структурна расподела која је последица поремећаја у другој координационој сфери, као што су расподела угла Si-O-Si веза, варијације у растојањима невезујући кисеоник-јон алкалног метала и поремећаји у вишим координационим сферама [159].

Група аутора из Јапана је испитивала излуживање олова из олово силикатних стакала и притом закључила да олово делује само као градитељ мреже и да не постоји као модификатор мреже, чак ни у регионима са ниским садржајем олова [160].

Група аутора из Индије је смањење микротврдоће олово-силикатних стакала корелисала са конверзијом ригиднијих структурних јединица Q^4 у мање ригидне Q^1 и Q^2 структурне јединице [161].

3.2. Фактори који утичу на процес имобилизације

С обзиром да се у процесу имобилизације користе материјали различитих карактеристика, као и да се сам процес врши при различитим реакционим условима, постоји велики број фактора који утичу на процес имобилизације. Оптимална количина активатора, синтеза и услови неговања су од великог значаја за својства материјала који садржи имобилисане загађујуће материје и понашање таквог материјала у околини [151]. Неки од фактора који утичу на процес имобилизације су разматрани у наставку.

3.2.1. Утицај карактеристика полазног материјала и алкалног активатора

Фер и сарадници [127] су испитивали ефикасност имобилизације олова геополимерима на бази различитих минералних сировина и том приликом утврдили да је садржај ”укупно излужених катјона“ из полазне минералне сировине фактор од кога највише зависи имобилизација олова. Што је већа количина расположивих катјона на површини, већа је могућност формирања нових силикатних фаза, које су ефикасне у имобилизацији олова. Ови аутори су дефинисали три основна захтева која мора да испуни одређени полазни материјал како би се могао успешно користити у синтези геополимера и у процесу имобилизације. Прво, треба да обезбеди довољну количину алуминијума у одговарајућем облику за синтезу геополимера. Друго, треба позитивно да утиче на инжењерска својства геополимера, као што су скупљање и чврстоћа при притиску. Треће, полазни материјал треба да делује као адсорпциона/реактивна површина према загађујућим материјама.

Осим тога, исти аутори [127] су указали и на значај алкалног активатора у процесу имобилизације, истичући да једино у случају геополимера припремљених употребом NaOH као активатора, концентрације излуженог олова не прелазе граничне вредности концентрација дефинисаних стандардним TCLP поступком. Ефикасност имобилизације олова је мања када се користи натријум-силикат као активатор. То практично значи да је за имобилизацију олова неопходна реакција са раствореним врстама из полазног материјала како би се формирала нова фаза. Нова фаза у којој је олово имобилизовано захтева и Al и Si, евентуално друге минералне компоненте, тако да се не може рачунати на вишак Si који се обезбеђује помоћу натријум-силиката. Дакле, само уколико се тренутно ослободи довољно Al, Si, и Ca, могуће је обезбедити средину за формирање нове фазе која ће адекватно везати олово у нови, нерасторљивији облик.

Међутим, иако се NaOH показао најефикаснијим активатором када је реч о концентрацији излуженог олова, употреба овог активатора у имобилизацији Cr(VI) се показала незадовољавајућом [132], што значи да врста активатора нема једнозначан утицај на имобилизацију различитих елемената.

Јарсвелд и сарадници [128] су истакли да окружење и координациони број алуминијума у полазном материјалу имају одлучујућу улогу у ефикасности процеса имобилизације, док катјон алкалног метала у коришћеном активатору утиче у мањој мери.

Фер и ван Девентер су истакли да рН вредност активатора има битан утицај на процес имобилизације [162]. Зенг и сарадници [84] су указали да геополимери на бази пепела насталог сагоревањем комуналног отпада који садрже тешке метале показују највећу чврстоћу при умереној количини алкалног активатора и при умереном односу Si/Al, јер већа количина активатора доводи до разарања полазне алумосиликатне фазе. У другом раду, Зенг и сарадници [163] су уочили да предtretман испирања водом геополимера на бази пепела насталог сагоревањем комуналног отпада повећава чврстоћу геополимера и смањује излуживање неких тешких метала, између осталих и хрома.

Група аутора из Кине наводи да концентрација алкалног активатора такође игра битну улогу у процесу имобилизације тешких метала геополимерима на бази

ЕФП, али напомињу да утицај није једнозначан и да зависи од врсте метала који се имобилише [149].

3.2.2. Утицај врсте и природе елемента који се имобилише

Претходна истраживања су указала да полазни алумосиликатни материјал, као носилац алуминијума, на различит начин утиче на ефикасност имобилизације олова и бакра [127]. Показало се да имобилизација олова зависи од укупне концентрације излужених катјона из полазног материјала, док ефикасност имобилизације бакра више зависи од физичких карактеристика полазног материјала, што се објашњава чињеницом да се олово лакше таложи од бакра. Непосредна последица чињенице да се бакар теже таложи је та да је ефикасност процеса имобилизације знатно мања у поређењу са оловом, што значи да је ефикасност имобилизације бакра условљена основним физичким својствима матрице.

Такође, постоји разлика у имобилизацији изразито растворљивих и ограничено растворљивих соли: растворљивије соли су добро распоређене унутар система, док ограничено растворљиве соли (или метални прах), или остају нетакнуте или подлежу неким реакцијама задржавајући у великој мери своју честичну природу [133]. Ове честице су уграђене у геополимерну матрицу релативно једноставном физичком инкапсулацијом, тако да је њихово излуживање одређено трајношћу и пропустљивошћу геополимерне фазе. Ако је матрица стабилна и може да спречи излуживање инкапсулираних честица, онда ће материјал бити успешан у имобилизацији тешких метала. У случају растворљивијих соли, као што су $Pb(NO_3)_2$ или Na_2CrO_4 , имобилизација се у највећој мери заснива на хемијском везивању загађујућих материја у структуру геополимера. Такође, може постојати и мањи степен физичке инкапсулације у овим узорцима, посебно у случају $Pb(NO_3)_2$, где је примећено формирање олово-силикатне фазе, али хемијска имобилизација представља фактор који одређује ефикасност имобилизације [133].

Јарсвелд и ван Девентер [155] су истакли да природа загађујућих материја има битан утицај на физичке и хемијске карактеристике крајњег продукта, нарочито на постојаност у дужем временском периоду. Ови аутори сматрају да су два главна фактора која утичу на уградњу јона у структуру геополимера: величина јона и наелектрисање јона.

Генерално, катјони се могу успешно имобилисати, док су анјонске врсте склоне излуживању, а разлог лежи у високој рН вредности геополимера и чињеници да оксианјони не могу неутралисати негативно наелектрисање услед присуства алуминијума у тетраедарској координацији [164]. Осим тога, оксианјони се не могу таложити, јер не могу неутралисати негативно наелектрисање хидроксида, карбоната, сулфата или силиката, што представља очекиван начин имобилизације [165,166].

Понашање загађујућих материја приликом излуживања је у великој мери одређено њиховом концентрацијом. Група аутора из Кине [148] је навела да када се мала количина тешких метала (0,1%) дода у геополимер излуживање тешких метала је занемарљиво. Међутим, додатком веће количине тешких метала у структуру геополимера, ефикасност имобилизације опада, али и даље износи преко 90%. Ови аутори су истакли да се јон олова излужује из геополимера знатно мање у поређењу са јоном бакра, нарочито у случају већих концентрација, што би се делимично могло приписати разлици јонских радијуса.

3.2.3. Утицај рН вредности

Већ је наведено да рН вредност активатора има утицај на процес имобилизације [162]. Такође, отпорност геополимера, који садрже имобилисане загађујуће материје, према излуживању зависи како од природе загађујућих материја тако и од агресивних компонената у раствору и рН вредности.

Испитивање излуживања олова је проучавано на различитим матрицама. Јинг (*Jing*) и сарадници [167] су испитивали излуживање олова из земљишта применом осам различитих тестова излуживања и притом су истакли да главни фактор који одређује концентрацију излуженог олова је крајња рН вредност

процедне течности, односно раствора добијеног након испитивања излуживања. Аутори су закључили да за дату крајњу рН вредност процедурне течности, врста раствора у коме се испитује излуживање олова скоро да нема утицаја.

Висока рН вредност раствора повећава мобилност оксианјона, што доводи до повећаног излуживања неких елемената [151]. У условима високе рН вредности, оксианјони се не могу таложити, што је главни разлог слабе ефикасности процеса имобилизације ових елемената током алкалне активације [165]. Песонен (*Pesonen*) истиче да претпоставка да рН вредност представља кључни фактор у процесу имобилизације, као и чињеница да се поједини елементи јављају у облику оксианјона, само потврђује другу претпоставку по којој је таложење главни механизам процеса имобилизације [166].

Група аутора из Индије [168] је испитивала утицај рН вредности на имобилизацију токсичног муља матрицама на бази портланд-цемента, ЕФП и алкалног активатора. Показано је да са смањењем рН вредности процедурне течности ефикасност имобилизације олова опада.

Галиано (*Galiano*) и сарадници су истраживали имобилизацију пепела насталог сагоревањем комуналног отпада (који садржи токсичне елементе као што су Pb, Cd, Cr, Zn и Ва) геополимерима и везивима на бази портланд-цемента и креча [169]. Аутори су примењивали различите алкалне активаторе, услове неговања, као и различите стандардне процедуре за испитивање излуживања токсичних елемената и том приликом закључили да је рН вредност процедурне течности најважнији фактор у имобилизацији испитиваних елемената. У случају када су испитивање излуживања изводили према EN 12457 поступку, уочили су да је рН вредност процедурне течности увек била алкална у опсегу од 11,5 до 12,7, што није био случај када су испитивања вршена применом других стандардних процедура. Такође, аутори су истакли да геополимерне матрице показују већу отпорност према излуживању олова у односу на портланд-цементне матрице.

Дерматас (*Dermatas*) и Менг (*Meng*) [119] су испитивали могућност имобилизације олова и хрома (унетих у облику оксида или соли тешких метала) вештачким земљиштем. Вештачко земљиште су припремили од каолинита, монтморилонита и финог кварцног песка, а као агенсе за имобилизацију олова и хрома су користили креч, натријум-сулфат и ЕФП. Аутори су указали да је олово

ефикасно имобилисано кречом и сулфатом, све док је рН вредност процедурне течности у опсегу између 8 и 11. У присуству креча, ефикасност процеса имобилизације олова расте, јер додаток креча повећава опсег рН вредности у коме долази до ефикасне имобилизације олова. Исти аутори су имобилизацију шестовалентног хрома приписали физичко-хемијским интеракцијима Cr(VI) са површином честица ЕФП, чему погодује раст рН вредности. Показано је да је оптимална рН вредност за имобилизацију шестовалентног хрома око 12, што значи да је за ефикасну имобилизацију хрома неопходан додаток креча.

3.2.4. Утицај механичке активације

У поглављу 2.2.1, већ је речено да механичка активација доприноси бољој имобилизацији тешких метала у пепелу насталом сагоревањем комуналног отпада [99-101], као и у контаминираним земљиштима [102].

Алекс (*Alex*) и сарадници [170] су механички активирали згуру богату Zn у атмосфери CO₂ и ваздуха и констатовали да оба начина механичке активације утичу на повећање чврстоће и смањење излуживања тешких метала. Већу чврстоћу геополимера на бази Cu-Ni згуре механички активирани у атмосфери CO₂, уочили су и Калинкин (*Kalinkin*) и сарадници [171], што су приписали хемисорпцији молекула CO₂ током механичке активације.

Упркос чињеници да постоји велики број радова који се односе на алкално активирани материјале, као и радова који се тичу механичке активације, нема радова на тему утицаја механичке активације ЕФП на имобилизациону способност геополимера на бази ЕФП према хрому и олову.

3.2.5. Утицај услова синтезе и неговања

Галиано и сарадници [169] су приликом испитивања имобилизације токсичних елемената из пепела комуналног отпада геополимерима и везивима на бази портланд-цемента и креча, користили два различита режима неге: на собној

температури и на повишеној температури од 60 °C. Аутори су навели да, у погледу постигнутих чврстоћа, узорци који су излагани температури од 60 °C показују већу отпорност, што је вероватно последица веће брзине реакције алкалне активације. С друге стране, различити режими неге нису битно утицали на концентрацију излужених токсичних елемената.

Понциони и сарадници [143] су указали на формирање стабилне геополимерне матрице на бази метакаолина и течног отпада који садржи хром, након 15 дана неговања на собној температури, при чему продужење времена неговања повећава стабилност матрице и ефикасност имобилизације хрома.

С друге стране, шпански аутори истичу да пораст времена реакције (1 или 28 дана) не утиче у значајној мери на излуживање геополимера [172]. Друга група аутора [168] сматра да пораст времена реакције нема једнозначан утицај на излуживање елемената из геополимера на бази ЕФП, јер код неких узорака постоји значајнија разлика у излуживању појединих елемената из узорака који су неговани 7 и 28 дана, док је код других узорака та разлика занемарљива.

Изкјердо (*Izquierdo*) и сарадници [173] су испитивали утицај услова неговања на излуживање везива на бази ЕФП и згуре. Аутори сматрају да неговање у условима који омогућавају очување влаге у систему, доприноси бољем развоју везива, већој чврстоћи и мање порозном систему у коме је излуживање смањено. С обзиром да геополимери показују слаб капацитет према оксианјонима, успешност имобилизације оксианјона веома зависи од порозности геополимера, а тиме и од примењених услова неговања [174].

Перера и сарадници [147] су геополимере који садрже имобилисано олово излагали повишеној температури и навели да температура не утиче на ефикасност имобилизације олова.

Такође, изложеност дејству околне средине има значајан утицај на имобилизациона својства материјала. Комбиновање мокро/суво, циклуси замрзавање/одмрзавање, карбонатизација, дејство сулфата и други утицаји из околине могу значајно утицати на структуру материјала. Отпорност геополимера на хемијске и физичке утицаје зависи од фактора као што су пермеабилност, хемијски и минералoшки састав и микроструктура [175].

У сваком случају, како би се обезбедила већа ефикасност процеса имобилизације потребно је претходно идентификовати све факторе, а потом извршити њихову оптимизацију са циљем побољшања имобилизационих својстава.

3.3. Оцена ефикасности процеса имобилизације

Испитивање ефикасности процеса имобилизације се заснива на испитивању излуживања загађујућих материја применом одговарајућих стандардних процедура и евентуалном оцењивању ефикасности процеса на основу критеријума дефинисаних одређеним правилницима. Друга, мада мање значајна, метода за одређивање ефикасности процеса имобилизације загађујућих материја заснива се на одређивању чврстоћа као физичко-механичке карактеристике.

3.3.1. Испитивање излуживања

Постоји велики број метода испитивања излуживања које симулирају процес излуживања из отпада на депонији или у животној средини и које омогућавају процену садржаја загађујућих материја како би се процениле карактеристике процедних вода у контакту са испитиваним материјалом. Генерално, постоје динамички, семи-динамички и статички тестови излуживања.

Према препоруци Агенције за заштиту животне средине (енгл. *Environmental Protection Agency-EPA*), TCLP (*Toxicity characteristic leaching procedure*) поступак је најчешће коришћена динамичка метода за испитивање излуживања [121,126-128,148,154,162]. TCLP процедура је пројектована да се утврди мобилност органских и неорганских загађујућих материја. Испитивање се врши у релативно кратком периоду (<18 h) и пружа могућност да се одреди да ли је отпад токсичан или не [176].

Од 2002. године у оквиру Европске Уније се користи стандард EN 12457 који је развијен ради усаглашавања стандардних процедура у оквиру Европске Уније, а заснива се на процедурама појединих земаља чланица [177]. Ова процедура је пројектована да симулира услове карактеристичне за депонију како би се утврдило да ли су отпадни материјали погодни за одлагање на депонију. EN 12457 процедура је слична TCLP процедури, осим што је екстракциони флуид дестилована вода и користи се за испитивање излуживања углавном неорганских састојака у трајању од 24 сата. Стандард EN 12457 се састоји од четири дела у зависности од односа течност/чврсто (2 или 10 l/kg) и величине честица (мање од 4 mm или 10 mm).

Граничне вредности концентрација загађујућих материја у отпаду према овом стандарду прописане су и законом Републике Србије и наведене у Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада [178].

Ефикасност имобилизације може се проверити испитивањем излуживања и помоћу других стандардних процедура, као што су: NEN 7341, NEN 7345 [169,179], општи тест капацитета неутрализације киселине (*GANC*) [169], проширени поступак за одређивање токсичних карактеристика при излуживању (*Ext TCLP*), екстракција у дестилованој води (*DI water extraction*), поступак вишеструке екстракције (*MEP*), секвенцијална хемијска екстракција и инфилтрациони тест [167].

Код семи-динамичких тестова излуживања, раствор се периодично мења након одређених интервала статичког излуживања [117]. Пример семи-динамичког теста је ANS 16.1 процедура, која се по препоруци Америчког нуклеарног друштва користи за испитивање излуживања из нуклеарног отпада ниске радиоактивности [117,180]. Коришћењем ове методе могу се одредити стварни коефицијенти дифузије, а на основу њих и индекси излуживања, који служе као критеријум за коришћење и одлагање отпада.

Употребом статичких тестова излуживања, као што је MCC-1 тест излуживања [172], такође се могу одредити индекси излуживања, односно параметара чија вредност представља отпорност елемента према излуживању. Што је већа вредност овог параметра, већа је отпорност такве матрице према излуживању.

Осим применом стандардних процедура, неки аутори [133] су испитивали излуживање геополимера у растворима соли, као што су $MgSO_4$ и Na_2CO_3 , чиме су симулирали услове као што су морска вода, подземна вода или ефлуент из хемијских процеса, рударства или хидрометалургије.

3.3.2. Испитивање чврстоћа

Поред тестова излуживања, испитивање чврстоће материјала са имобилисаним загађујућим материјама често се користи у оцени ефикасности процеса имобилизације.

Према Агенцији за заштиту животне средине [116] материјал чврстоће $0,35 \text{ N/mm}^2$, који садржи имобилисане загађујуће материје има задовољавајућу чврстоћу. Ова минимална вредност чврстоће је предложена како би се обезбедила стабилна основа за материјале који се одлажу на депонију. Такође, у Акту о очувању и обнављању ресурса (енгл. *Resource Conservation & Recovery Act's - RCRA*) као минимална вредност се наводи $0,3 \text{ N/mm}^2$ [121].

Према прописима који се односе на отпад у Великој Британији (*WRA-Waste Regulation Authority*), прихватљива граница чврстоће (након 28 дана) материјала са имобилисаним загађујућим материјама је реда величине $0,7 \text{ N/mm}^2$, али се у зависности од узорка спомиње и $0,35 \text{ N/mm}^2$ [122]. Руски прописи налажу да у одређеним процесима чврстоћа (након 28 дана) бетона који садржи радиоактивни отпад не сме бити мања од 5 N/mm^2 [181].

4. Предмет и циљ истраживања докторске дисертације

С обзиром да услови синтезе имају доминантан утицај на карактеристике геополимера, једна од полазних претпоставки истраживања у оквиру ове дисертације је да услови синтезе геополимера такође имају значајан утицај и на ефикасност процеса имобилизације хрома и олова, што представља један од праваца истраживања у оквиру ове дисертације. Друга претпоставка је да су геополимери на бази реактивнијег ЕФП истовремено и ефикаснији у процесу имобилизације. Такође, с обзиром на чињеницу да механичка активација ЕФП побољшава карактеристике ЕФП, а тиме и карактеристике геополимера на бази ЕФП, претпостављено је да се већа ефикасност процеса имобилизације хрома и олова може постићи применом геополимера на бази механички активираниог ЕФП. Због свега наведеног утицај карактеристика ЕФП на ефикасност процеса имобилизације хрома и олова представља други правац истраживања у оквиру ове дисертације. У литератури постоји велики број радова који се односи на геополимере, као и радова који се тичу механичке активације ЕФП, међутим, нема радова на тему утицаја механичке активације ЕФП на имобилизациону способност геополимера према хрому и олову.

Дакле, предмет истраживања ове докторске дисертације је проучавање процеса имобилизације хрома и олова геополимерима на бази електрофилтерског пепела термоелектрана. Циљ ове докторске дисертације је да се утврди ефикасност процеса имобилизације хрома и олова геополимерима у зависности од услова синтезе геополимера и карактеристика електрофилтерског пепела, као и да се дефинише одговарајући механизам имобилизације хрома и олова.

Научни циљеви ове докторске дисертације су:

- дефинисање утицаја услова синтезе геополимера на ефикасност процеса имобилизације хрома и олова геополимерима,
- дефинисање утицаја физичко-хемијских карактеристика полазног и механички активираниог електрофилтерског пепела на ефикасност процеса имобилизације хрома и олова геополимерима,
- дефинисање механизма имобилизације хрома,
- дефинисање механизма имобилизације олова.

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРОЦЕДУРА

5.1. План истраживања

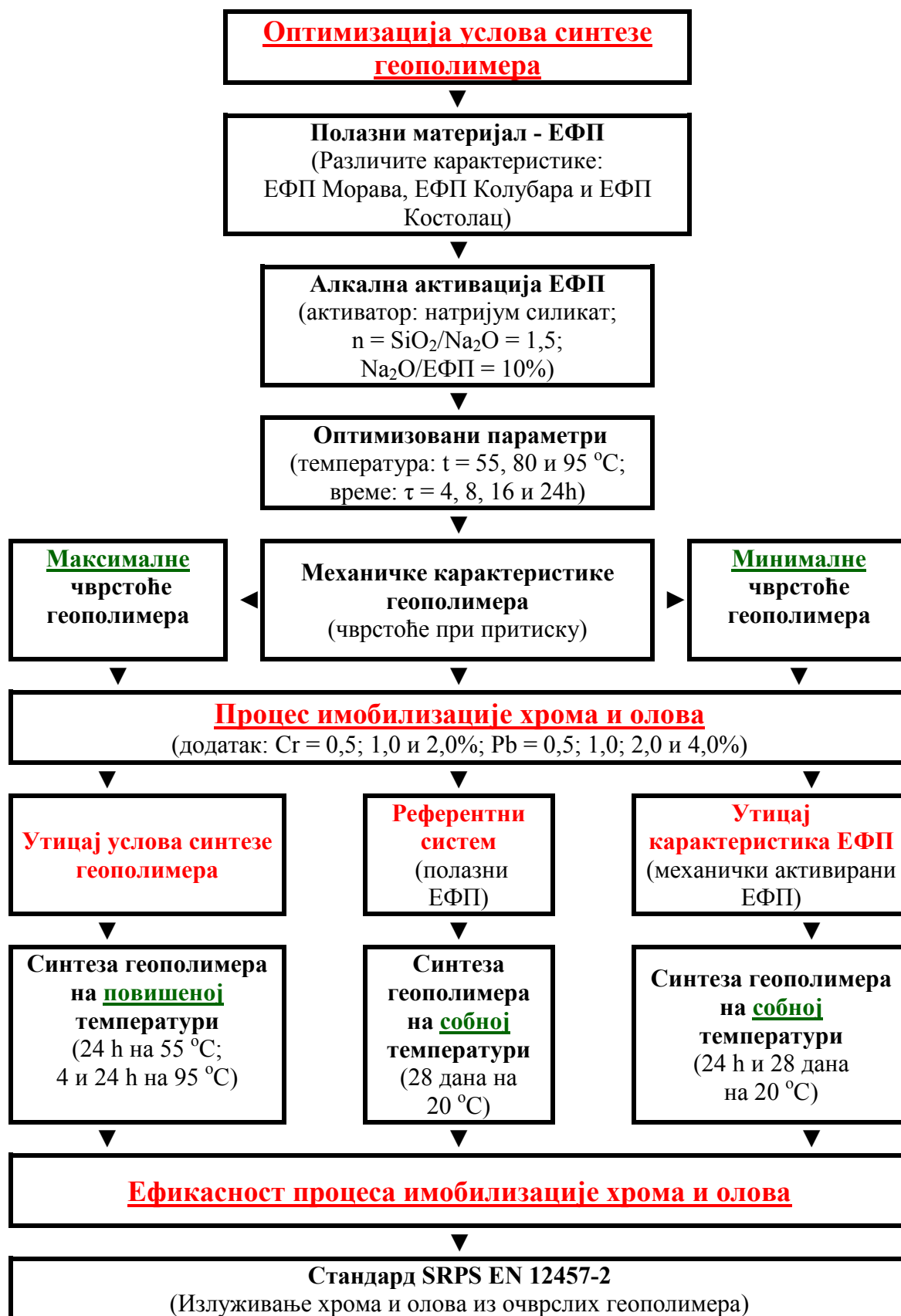
План истраживања (слика 5.1) је конципиран тако да се на основу резултата добијених алкалном активацијом електрофилтерског пепела (ЕФП) и оптимизацијом услова синтезе геополимера изврши избор ЕФП, који ће се користити током истраживања процеса имобилизације хрома и олова.

Оптимизација услова синтезе геополимера подразумевала је испитивање утицаја температуре и времена реакције алкалне активације на механичке карактеристике (чврстоће при притиску малтера) геополимера. На основу вредности чврстоћа малтера геополимера извршен је избор ЕФП и одговарајућих геополимера за истраживање процеса имобилизације хрома и олова геополимерима.

Истраживање процеса имобилизације хрома и олова геополимерима се одвијало у два основна правца:

- 1) Испитивање утицаја *услова синтезе* геополимера на ефикасност процеса имобилизације хрома и олова геополимерима
- 2) Испитивање утицаја физичко-хемијских *карактеристика ЕФП* на ефикасност процеса имобилизације хрома и олова геополимерима

С обзиром да је реакција алкалне активације ЕФП релативно спора на собној температури [55], у оквиру првог правца истраживања испитан је утицај услова синтезе геополимера (повишена температура: 55 и 95 °С; релативно кратко време реакције: 4 и 24 h) на процес имобилизације хрома и олова, при чему је коришћен геополимер оптималних механичких карактеристика (максималне чврстоће при притиску одређене у оквиру оптимизације услова синтезе геополимера).



Слика 5.1. План истраживања

У оквиру другог правца истраживања испитан је утицај физичко-хемијских карактеристика ЕФП на процес имобилизације хрома и олова геополимерима, при чему су карактеристике ЕФП биле модификоване механичком активацијом. С обзиром да се механичком активацијом ЕФП значајно повећава реактивност ЕФП [40], коришћен је мање реактиван ЕФП, односно геополимер мање повољних механичких карактеристика (минималне чврстоће при притиску одређене у оквиру оптимизације услова синтезе геополимера), при чему се реакција алкалне активације одвијала на собној температури (20 °C).

Референтни систем за оба правца истраживања чине одабрани ЕФП и одговарајући геополимери (минималне и максималне чврстоће при притиску одређене у оквиру оптимизације услова синтезе геополимера), синтетисани реакцијом алкалне активације на собној температури (20 °C).

5.2. Материјали

У току истраживања, као полазни материјали, коришћени су узорци ЕФП из три термоелектране (ТЕ) у Србији:

1. ЕФП ТЕ “Морава” - Свилајнац
2. ЕФП ТЕ “Колубара” - Велики Црљани
3. ЕФП ТЕ “Костолац Б1” – Костолац

Такође, коришћена је и:

4. Згура високе пећи (ЗВП) железаре Смедерево, Смедерево.

За припрему раствора за алкалну активацију коришћени су:

- раствор натријум-силиката: “Галеника-Магмасил”, Србија; 13,60% Na₂O, 26,25% SiO₂, 60,15% H₂O; полазног модула (масени однос оксида $n=SiO_2/Na_2O$) 1,93
- NaOH (p.a., min. 98%, “Sigma Aldrich”, Шведска) за подешавање модула раствора натријум-силиката.

Као извор хрома коришћен је калијум-хромат (K_2CrO_4 р.а., “Merck”), док је као извор олова коришћен олово-нитрат ($Pb(NO_3)_2$ р.а., “Centrohem”, Србија). За конзервирање раствора добијених након примене поступка излуживања и филтрације, а предвиђених за одређивање концентрација хрома и олова, коришћена је концентрована азотна киселина (HNO_3 , “Суперлаб”, Србија).

5.3. Синтеза геополимера

5.3.1. Оптимизација услова синтезе геополимера

У оквиру овог дела истраживања као полазни материјал коришћена су сва три полазна ЕФП.

Претходним истраживањима је утврђено да, без обзира на карактеристике ЕФП, најбоље механичке карактеристике геополимера се постижу када се ЕФП алкално активира раствором натријум-силиката [38,77]. При том, оптималан модул раствора натријум-силиката је износио 1,5, док је оптимална концентрација активатора износила 10% Na_2O у односу на масу ЕФП.

Малтери геополимера су припремани мешањем ЕФП са алкалним активатором и водом, а потом са стандардним песком. Односи вода/везиво (вода представља укупну воду у систему, укључујући и воду из активатора, док везиво представља укупну масу ЕФП и чврстог дела активатора) за сваки узорак ЕФП били су различити. Вода је додавана у количини потребној да се постигне одговарајућа конзистенција (распростирање малтера на потресном столу од 125 ± 5 mm). Однос ЕФП : песак био је 1 : 3. Уградња малтерних призми ($40 \times 40 \times 160$ mm) у калупе је обављена на вибро-столу. Калупи са малтерним призмама, умотани у пластичну фолију ради спречавања непожељног губитка присутне воде, су изложени повишеној температури реакције ($55 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и $95 \text{ }^\circ\text{C}$) у сушници, у трајању од 4 h, 8 h, 16 h и 24 h.

Пасте су припремљене мешањем ЕФП, активатора и воде потребне за постизање једнаке конзистенције, односно обрадивости. Пасте су изложене истим условима реакције као и малтери.

Након истека одређеног времена, у циљу заустављања даље реакције, пасте су издробљене и млене 1 h у присуству изопропанола. Након млевења, узорци су филтрирани и испирани ацетоном како би се уклонио вишак изопропанола, а затим сушени у сушници на 50 °C у трајању од 2 h. Узорци пасти за СЕМ анализу су припремани тако што су фрагменти пасти потапани у изопропанол у току 24 h. После 24 h у изопропанолу узорци су сушени у сушници на температури од 50 °C у трајању од 2 h.

Потребно је истаћи да је испитивање чврстоће геополимера извршено на малтеру, док су сва остала испитивања и карактеризација геополимера извршени на пастама.

5.3.2. Процес имобилизације хрома и олова

Синтеза геополимера (малтера и пасти) са додатком хрома, односно олова је извршена по процедури описаној у поглављу 5.3.1, осим што је уместо воде додаван раствор калијум-хромата, односно олово-нитрата одговарајуће концентрације. Предвиђена количина $K_2CrO_4/Pb(NO_3)_2$, растворена је у оној количини дестиловане воде која је потребна за постизање стандардне конзистенције.

Редослед припреме малтера геополимера је био следећи: у ЕФП је додат најпре активатор, потом раствор $K_2CrO_4/Pb(NO_3)_2$ и на крају песак. Припрема пасти геополимера извршена је на исти начин као и припрема малтера: мешањем ЕФП, алкалног активатора и раствора $K_2CrO_4/Pb(NO_3)_2$. Приликом припреме пасти водило се рачуна да пасте имају једнаку конзистенцију, односно обрадивост. Пасте су изливане у пластичне калупе, а вибрирањем је минимизован садржај ваздуха. Пасте су изложене истим условима реакције, као и малтери.

За испитивање излуживања, након истека предвиђеног времена реакције, пасте су издробљене и просејане кроз сито величине отвора од 4 mm. За остала испитивања пасте су припремљене на начин описан у поглављу 5.3.1. У зависности од утицајног фактора који је испитиван, узорци ЕФП за синтезу геополимера, као и услови синтезе, одабрани су према плану истраживања (слика 5.1).

5.3.2.1. Референтни системи – Полазни ЕФП

Као референтни систем у процесу имобилизације коришћени су геополимери на бази изабраних полазних ЕФП који показују максималне и минималне чврстоће малтера при притиску. Концентрација додатог хрома у односу на масу ЕФП је износила 0%, 1% и 2% Cr, а концентрација додатог олова 0%, 2% и 4% Pb. С обзиром да је синтеза геополимера на собној температури од велике важности за практичну примену, геополимери су синтетисани реакцијом алкалне активације на температури од 20 °C, а реакција се одвијала у периоду од 28 дана у условима контролисане влажности, тзв. влажном простору (релативна влажност ~98%).

5.3.2.2. Утицај услова синтезе

Утицај услова синтезе геополимера на процес имобилизације хрома/олова је испитиван на геополимерима на бази ЕФП који показује максималне чврстоће малтера при притиску. Геополимери су синтетисани на повишеној температури, при различитим условима (24 h на 55 °C, 4 h на 95 °C и 24 h на 95 °C). Концентрација додатог хрома је износила 0% и 2% Cr, а концентрација олова 0% и 4% Pb у односу на масу ЕФП.

5.3.2.3. Механички активирани ЕФП

5.3.2.3.1. Механичка активација ЕФП

Механичком активацијом је модификован ЕФП који након алкалне активације показује минималне чврстоће малтера при притиску. Механичка активација је извршена на основу претходно оптимизованог поступка [40] у планетарном млину са куглама (FRITSCHE pulverisette, type 05 102, Немачка) у атмосфери ваздуха у трајању од 15 минута. Масени однос ЕФП и кугли је био 1 : 20, док је брзина ротације износила 380 o/min (6,33 Hz). Механички активиран ЕФП је у даљем тексту означен као МЕФП.

5.3.2.3.2. Припрема геополимера

Припрема геополимера (малтера и пасти) на бази МЕФП је извршена на исти начин као и у случају полазног ЕФП (према процедури описаној у поглављу 5.3.1).

Како је већ поменуто, синтеза геополимера на собној температури за релативно кратко време је посебно погодна за практичну примену. Стога су геополимери на бази ЕФП/МЕФП синтетисани реакцијом алкалне активације на собној температури (20 °C), а реакција се одвијала у трајању од 24 h и 28 дана у влажном простору. Концентрација додатог хрома у односу на масу ЕФП/МЕФП је износила 0,0%; 0,5%; 1,0% и 2,0% Cr, а концентрација додатог олова у односу на масу ЕФП/МЕФП је износила 0,0%; 0,5%; 1,0%; 2,0% и 4,0% Pb.

5.3.2.4. Утицај редукционих услова на ефикасност процеса имобилизације хрома

Већ је споменуто у поглављу 3.1.1 [136] да редукциони услови који (услед присуства сулфидних јона) постоје у пасти алкално активираних згуре високе пећи могу позитивно да утичу на процес имобилизације хрома, тј. доводе до редукције шестовалентног хрома у тровалентни облик, који је мање токсичан и мање мобилан. Према томе, ради испитивања утицаја редукционих услова на ефикасност процеса имобилизације хрома део ЕФП у смеси је супституисан згуром високе пећи. Оптималне физичко-механичке карактеристике везива на бази смеше ЕФП-ЗВП су постигнуте при односу 1 : 1 [182]. Концентрација хрома у односу на масу мешавине је износила 0 и 2% Cr. Припремљена паста је изложена повишеној температури реакције од 95 °C у трајању од 24 h, након чега је издробљена, просејана кроз сито величине отвора од 4 mm и подвргнута испитивању излуживања.

5.4. Методе карактеризације

Хемијски састав полазних ЕФП одређен је класичном хемијском анализом – алкалним топљењем. Гранулометријски састав ЕФП је одређен просејавањем на ситима величине отвора од 63 μm и 43 μm , према стандарду SRPS B.C1.018 [183] који се односи на пуцоланске материјале – састојке за производњу цемента.

Удео стакласте фазе одређен је растварањем ЕФП у 1% раствору флуороводоничне киселине (HF) – Арјуанов метод [184]. Наведени метод подразумева шесточасовни третман 1 g ЕФП са 100 ml 1% раствора флуороводоничне киселине уз стално мешање. Након третмана флуороводоничном киселином узорци ЕФП су сушени до константне масе на 105 °C. Удео стакласте фазе је одређен као разлика крајње и почетне масе.

Растворљивост ЕФП у јако алкалној средини одређена је коришћењем концентрованог раствора натријум-хидроксида (NaOH), при чему су примењене две различите методе:

- 1) растварање ЕФП на собној температури (20 \pm 2 °C, 5 h у 10M NaOH)
- 2) растварање ЕФП на повишеној температури (95 °C, 0,5 h у 7M NaOH)

Концепт експеримената растварања у циљу утврђивања растворљивости ЕФП је преузет из литературе [48,49] уз одређене модификације. Претходна истраживања су показала да се у првих 40 минута растварања ЕФП на собној температури, може растворити само ~15% ЕФП, након чега долази до пораста масе ЕФП, што указује да истовремено са растварањем долази и до таложења већ растворених компонената. С друге стране, приликом растварања ЕФП на 75 °C, пораст масе ЕФП је уочен након 1 h растварања. Стога је одлучено да се у другој методи време реакције скрати на 0,5 h, а температура повиси на 95 °C. Експеримент на температури од 95 °C је изабран не само ради убрзања ендотермне реакције растварања ЕФП, већ и због чињенице да температура од 95 °C представља предвиђену максималну температуру реакције током овог истраживања.

Пре растварања, ЕФП је сушен 1 h на 105 °C. Масени однос течно/чврсто (т/ч) је износио 40. Процес растварања је обављен уз константно мешање. Како би се спречило непожељно таложење, раствор добијен након растварања ЕФП у

раствору NaOH је разблажен 50 пута и закишељен 37% раствором хлороводоничне киселине (HCl) до pH~7 [185]. За одређивање концентрације растворених елемената у раствору NaOH коришћена је оптичка емисиона спектроскопија са индуктивно спрегнутом плазмом ОЕС-ИСП (енгл.: ICP-OES, Spectro Analytical Instruments GmbH, Немачка).

У даљем тексту је коришћен само термин геополимери, без обзира на врсту узорака (паста или малтер).

Одређивање чврстоће при притиску геополимера извршено је према стандарду SRPS EN 196-1 [186] на уређају CONTROLS ADVANTEST 9.

Минералозна карактеризација ЕФП и геополимера је извршена дифрактометром за прах типа Ital Structures APD 2000 (са CuK_α зрачењем, при чему су узорци снимани у опсегу $5\text{-}60^\circ$ 2θ са кораком $0,05^\circ$ и временским задржавањем од 1 s на сваком кораку). За идентификацију кристалних фаза коришћен је софтвер “PCPDFWIN” на основу постојећих картица (JCPDS-ICDD Powder Diffraction Files).

Микроструктурна анализа полазних ЕФП и геополимера је извршена методом скенирајуће електронске микроскопије (СЕМ, “Tescan” VEGA TS 5130 MM).

Енергетски дисперзивна спектроскопска (ЕДС) анализа геополимера је извршена уређајем INCAPentaFET-x3 (Oxford Instruments). Узорци за ЕДС анализу припремљени су полирањем припремљених фрагмената пасте. Узорци су ручно полирани у трајању од по 5 минута силицијум-карбидним абразивним папирима ознаке 300, 600, 800, 1200 и 2000, при чему је за квашење узорака коришћен ацетон. Након полирања узорци су испирани у ултразвучном купатилу у присуству ацетона, а потом осушени у сушници на 50°C током 2 h. Пре анализе узорци су напаравани златом. Током анализе алумосиликатног гела се водило рачуна да на видљивој површини узорака геополимера ЕДС анализом не буду обухваћене непрореаговале честице ЕФП. Просечан садржај главних елемената и њихови односи добијени су на основу најмање 15 појединачних ЕДС анализа.

Специфична површина ЕФП и геополимера је одређена Брунауер-Емет-Телер-овом (БЕТ) методом, из линеарног дела адсорпционе изотерме гасовитог азота на температури течног азота, које су одређене на уређају Micromeritics

ASAP 2020. Узорци су дегазирани у вакууму на температури од 105 °C у току 10 h. Укупна запремина пора је одређена из десорпционе изотерме при $p/p_0=0,998$. Запремина мезопора и средњи пречник мезопора су прорачунати на основу десорпционе изотерме Барет-Дојнер-Халенда-овом (енгл.: *BJH*) методом. Из расподеле пора, која представља зависност $dV/d\log w$ (где је V запремина пора, а w пречник пора), може да се, на основу максимума криве, одреди пречник пора које заузимају највећу запремину.

^{29}Si MAS NMR спектри полазних ЕФП и геополимера су снимани на Ларморовој фреквенци од 79,49 MHz (тип уређаја: MSL 400 NMR, Bruker, Немачка; Apollo конзола, Testag, САД) коришћењем једнопулсне секвенце, са пулсом у трајању 4 μ s, са 4096 понављања и брзином понављања од 20 s. Брзина ротације цирконијумског ротора пречника 7 mm износила је 5kHz. Хемијски помак линија је одређиван у односу на 2,2-диметил-2-силапентан-5-сулфонску киселину (ДСС) као екстерни стандард. Деконволуција ^{29}Si MAS NMR спектра је извршена коришћењем апликације ДМФИТ [187] уобичајеним поступком за анализу дистрибуције пикова, уз претпоставке Гаусовског облика линије, истог броја пикова и константну ширину пикова на половини висине. Претпостављено је да ^{29}Si MAS NMR спектрална линија геополимера садржи свих пет $Q^4(mAl)$, $m = 4, 3, 2, 1$ или 0) структурних јединица силицијума и да се пикови који припадају $Q^4(4Al)$, $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(1Al)$ и $Q^4(0Al)$ структурним јединицама налазе на приближно -84, -89, -94, -99 и -107 ppm, респективно [66,71].

^{29}Si MAS NMR анализа геополимера на бази ЕФП је додатно отежана чињеницом да ЕФП садржи гвожђе, које због својих парамагнетних својстава доводи до ширења ^{29}Si MAS NMR спектралне линије [66]. Како би се смањио удео честица које садрже гвожђе у узорцима ЕФП и геополимера, пре NMR анализе, врши се физичка сепарација ових честица излагањем узорака дејству јаког магнета [27,68-70,72].

Испитивање излуживања хрома и олова из геополимера извршено је према делимично модификованом стандардном поступку SRPS EN 12457-2 [188]. Стандард SRPS EN 12457-2 предвиђа употребу дестиловане воде као медијума којим се врши излуживање, при односу течност/чврсто од 10 l/kg за материјале са величином честица мањом од 4 mm, у трајању од 24 h и при брзини ротације

ротационог уређаја од 10 o/min (0,167 Hz). Током експеримента мешано је 20 g суве масе узорка и 200 ml дестиловане воде, а брзина ротације је износила 60 o/min (1Hz). Већа брзина ротације од брзине предвиђене стандардом требало би да представља агресивније услове излуживања. Након 24 h излуживања узорци су профилирани помоћу вакуума кроз мембрански филтер величине отвора од 0,45 μm . Филтрат је конзервиран додатком концентроване азотне киселине до $\text{pH} < 2$.

Оптичка емисиона спектроскопија са индуктивно спрегнутом плазмом је коришћена за одређивање концентрације хрома и олова у раствору након излуживања. Добијене концентрације излуженог хрома и олова су прерачунате у mg/kg, како је предвиђено стандардним поступком SRPS EN 12457-2. Ефикасност процеса имобилизације хрома/олова је прорачуната у односу на укупну количину додатог хрома/олова.

pH вредност процедурне течности (раствор добијен након примењеног поступка излуживања геополимера и филтрације) мерена је pH-метром (HANNA instruments HI 991001).

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

6.1. Оптимизација услова синтезе геополимера и избор ЕФП

6.1.1. Својства полазних ЕФП

6.1.1.1. Хемијска и физичка карактеризација ЕФП

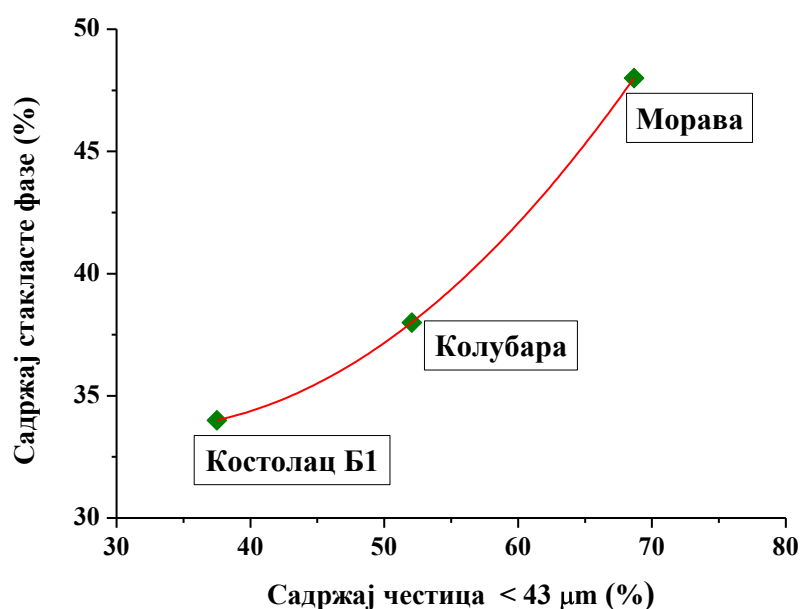
Хемијски састав, гранулометријски састав и садржај стакласте фазе полазних електрофилтерских пепела (ЕФП) приказани су у табели 6.1.

Табела 6.1. Хемијски састав (мас%), гранулометријски састав (мас%) и садржај стакласте фазе (мас%) полазних ЕФП

Компонента	Морава	Колубара	Костолац Б1
SiO ₂	55,23	62,13	46,85
Al ₂ O ₃	21,43	17,20	23,20
Fe ₂ O ₃	7,42	5,95	12,14
CaO	7,94	5,67	8,26
MgO	2,61	2,00	2,77
SO ₃	0,81	0,67	1,48
Na ₂ O	0,64	0,58	0,40
K ₂ O	1,35	1,04	0,81
Губитак жарењем на 1000 °C	1,66	2,88	3,44
<i>Укупно</i>	<i>99,09</i>	<i>98,12</i>	<i>99,35</i>
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	84,08	85,28	82,19
Удео честица > 63 μm	23,30	42,65	56,50
Удео честица 43–63 μm	8,05	5,30	6,00
Удео честица < 43 μm	68,65	52,05	37,50
Садржај стакласте фазе	48	38	34

Класификација према америчком стандарду ASTM C 618-03 [12] подразумева да се подела ЕФП врши на основу хемијског састава на две класе: ЕФП класе Ц ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 70$) и ЕФП класе Ф ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70$). Како је сума садржаја оксида SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 већа од 70%, сва три полазна ЕФП припадају класи Ф. Највећи удео честица мањих од 43 μm , као и највећи садржај стакласте фазе, идентификован је код ЕФП Морава. С друге стране, најмањи удео честица мањих од 43 μm , најмањи садржај стакласте фазе, као и највећи садржај оксида гвожђа уочен је код ЕФП Костолац Б1.

Садржај стакласте фазе је одређен Арјуановим методом [184] под претпоставком да 1% HF раствара стакласту фазу ЕФП, док кристалне фазе (најчешће кварц, мулит, хематит, магнетит) остају нетакнуте [41,42].



Слика 6.1. Зависност садржаја стакласте фазе од удела честица мањих од 43 μm у полазним ЕФП

На слици 6.1 дата је зависност садржаја стакласте фазе ЕФП од удела финих честица (мањих од 43 μm). Приказани резултати указују да са порастом садржаја честица мањих од 43 μm расте и садржај стакласте фазе полазног ЕФП. Ван Рисен и Чен-Тан [39] су истакли да је аморфни материјал најзаступљенији у

финој фракцији честица ЕФП. Величина честица ЕФП одређује површину која може да се раствара у контакту са алкалним активатором. Мање честице ЕФП имају већи садржај стакласте фазе, јер се мање честице ЕФП генерално брже хладе од већих честица [189].

6.1.1.2. Растворљивост ЕФП у алкалној средини

Резултати испитивања растворљивости ЕФП у концентрованом раствору NaOH при различитим условима реакције приказани су у табели 6.2. Концентрације растворљивог Si и Al су вишеструко веће на вишој температури (95 °C) у односу на собну температуру (20 °C), иако је коришћен раствор ниже концентрације (7M NaOH у односу на 10M NaOH), а процес растварања трајао веома кратко (0,5 h у односу на 5 h). Очигледно је да растворљивост ЕФП у јако алкалној средини значајно расте са порастом температуре [190]. Највећа концентрација растворљивог Si и Al је уочена код ЕФП Морава који, у поређењу са осталим испитиваним ЕФП, садржи највећу количину стакласте фазе и највише честица мањих од 43 μm (табела 6.1. и слика 6.1).

Табела 6.2. Растворљивост полазних ЕФП у раствору NaOH

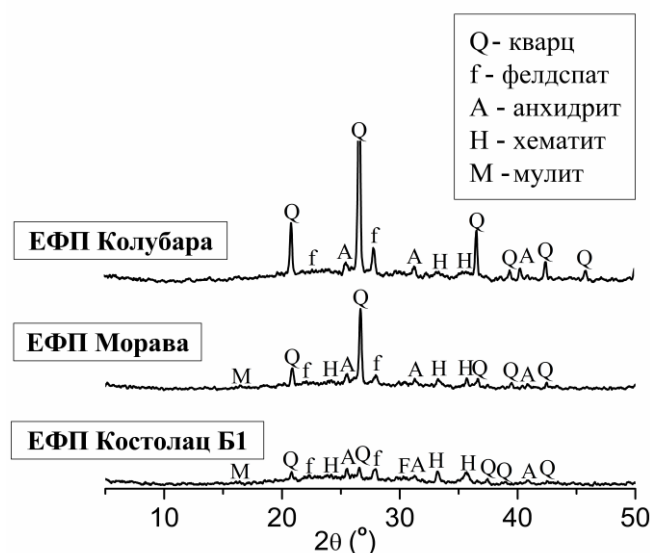
ЕФП	Услови растварања			
	20 °C		95 °C	
	(5 h у 10M NaOH)		(0,5 h у 7M NaOH)	
	[Si] (mmol/l)	[Al] (mmol/l)	[Si] (mmol/l)	[Al] (mmol/l)
Морава	15,2	7,3	73,6	33,3
Колубара	14,4	6,9	61,1	32,1
Костолац Б1	13,9	7,3	59,1	28,9

Повишена температура повећава брзину растварања компонената стакласте фазе ЕФП у алкалном раствору, што је у сагласности са резултатима

других истраживача [47]. Приказани резултати јасно указују на значај повишене температуре у процесу растварања ЕФП, а тиме и у реакцији алкалне активације.

6.1.1.3. Рендгенска структурна анализа ЕФП

Резултати рендгенске структурне анализе (РСА) полазних ЕФП (слика 6.2) су указали на присуство кристалних фаза карактеристичних за ЕФП, као што су кварц (PDF# 46-1045), фелдспат (PDF# 89-1477), анхидрит (PDF# 06-0226), хематит (PDF# 88-2359), мулит (PDF# 85-1460) и аморфне фазе (на коју указује широка дифузна базна линија од 20° до $35^\circ 2\theta$). Такође је очигледно да постоје разлике у минералном саставу полазних узорака ЕФП. ЕФП Колубара садржи највише кварца, док ЕФП Костолац Б1 садржи нешто више хематита у поређењу са друга два ЕФП. Резултати рендгенске структурне анализе су у сагласности са резултатима хемијске анализе ЕФП.

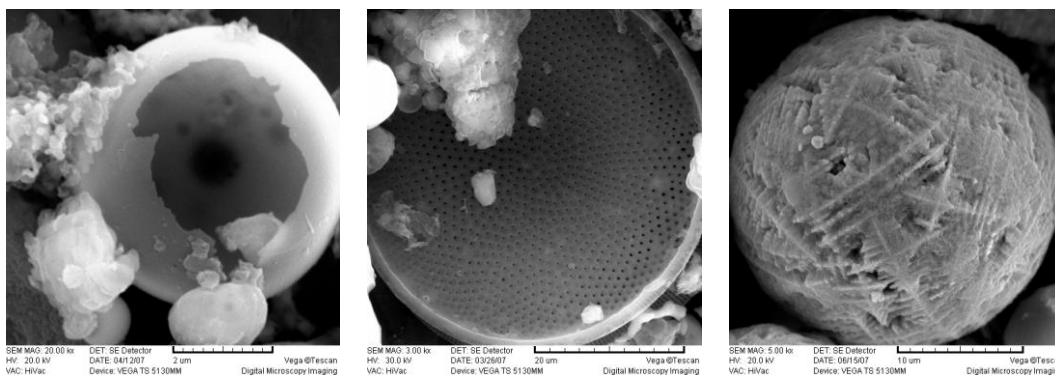


Слика 6.2. Рендгенска структурна анализа (РСА) полазних ЕФП

6.1.1.4. Микроструктура ЕФП

Резултати испитивања микроструктуре скенирајућом електронском микроскопијом (СЕМ) су показали да електрофилтерски пепео представља хетероген материјал који се састоји од сферних честица (слика 6.3 а) и честица

неправилног облика (углавном кварц, агломерати и честице несагорелог угља). За узорак ЕФП Колубара је карактеристична појава дијатомита (слика 6.3 б), док је за узорак ЕФП Костолац Б1 карактеристична појава сферних честица богатих гвожђем – феросфера (слика 6.3 в), типичне скелетне структуре.



(а) ЕФП Морава

(б) ЕФП Колубара

(в) ЕФП Костолац Б1

Слика 6.3. Карактеристична микроструктура полазних ЕФП

6.1.2. Оптимизација услова синтезе

Како је већ поменуто, испитивање чврстоће геополимера извршено је на малтеру, док су остала испитивања и карактеризација геополимера извршени на пастама. У даљем тексту биће коришћене следеће ознаке:

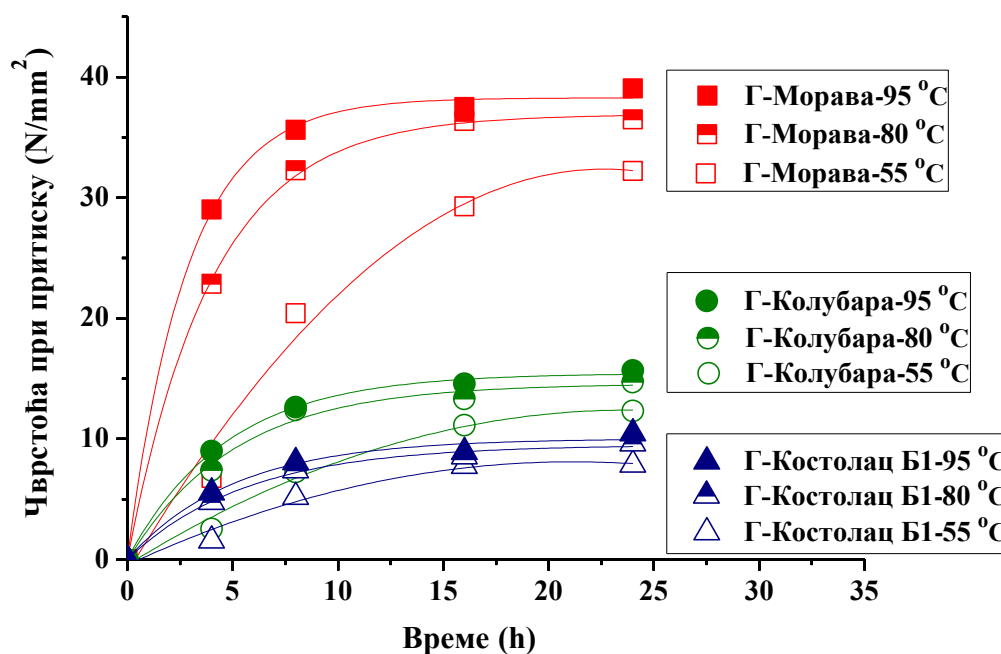
- геополимери на бази ЕФП Морава су означени као Г-Морава
- геополимери на бази ЕФП Колубара као Г- Колубара, док су
- геополимери на бази ЕФП Костолац Б1 означени као Г-Костолац Б1

Већ је споменуто да је приликом припреме малтера и пасте вода додавана у количини потребној да се постигне одговарајућа конзистенција. У случају малтера на бази ЕФП Морава, Колубара, Костолац Б1 односи вода/везиво износили су 0,46; 0,61; 0,67 редом, док су у случају пасте износили 0,44; 0,56; 0,58 редом.

6.1.2.1. Чврстоће геополимера

Резултати испитивања чврстоће при притиску геополимера (слика 6.4) указују на пораст чврстоће геополимера са порастом температуре реакције са 55 °C на 95 °C, без обзира на карактеристике ЕФП.

Са порастом времена реакције такође расту чврстоће, што је више изражено у почетном периоду. Генерално посматрано, геополимери који су током 8 h излагани температури реакције од 80 °C или 95 °C постигли су једнаку или већу чврстоћу у односу на геополимере који су током 24 h излагани температури од 55 °C. На вишој температури потребно је знатно краће време да се постигне висока чврстоћа, што је у складу са резултатима других аутора [28].



Слика 6.4. Чврстоће при притиску геополимера у зависности од услова синтезе (температуре и времена реакције)

Резултати овог истраживања су показали да са повишењем температуре реакције на 95 °C не долази до смањења чврстоћа при притиску, упркос неким истраживањима где је уочено смањење чврстоћа [51-53]. Различите карактеристике испитиваних ЕФП су вероватни разлог ових неслагања.

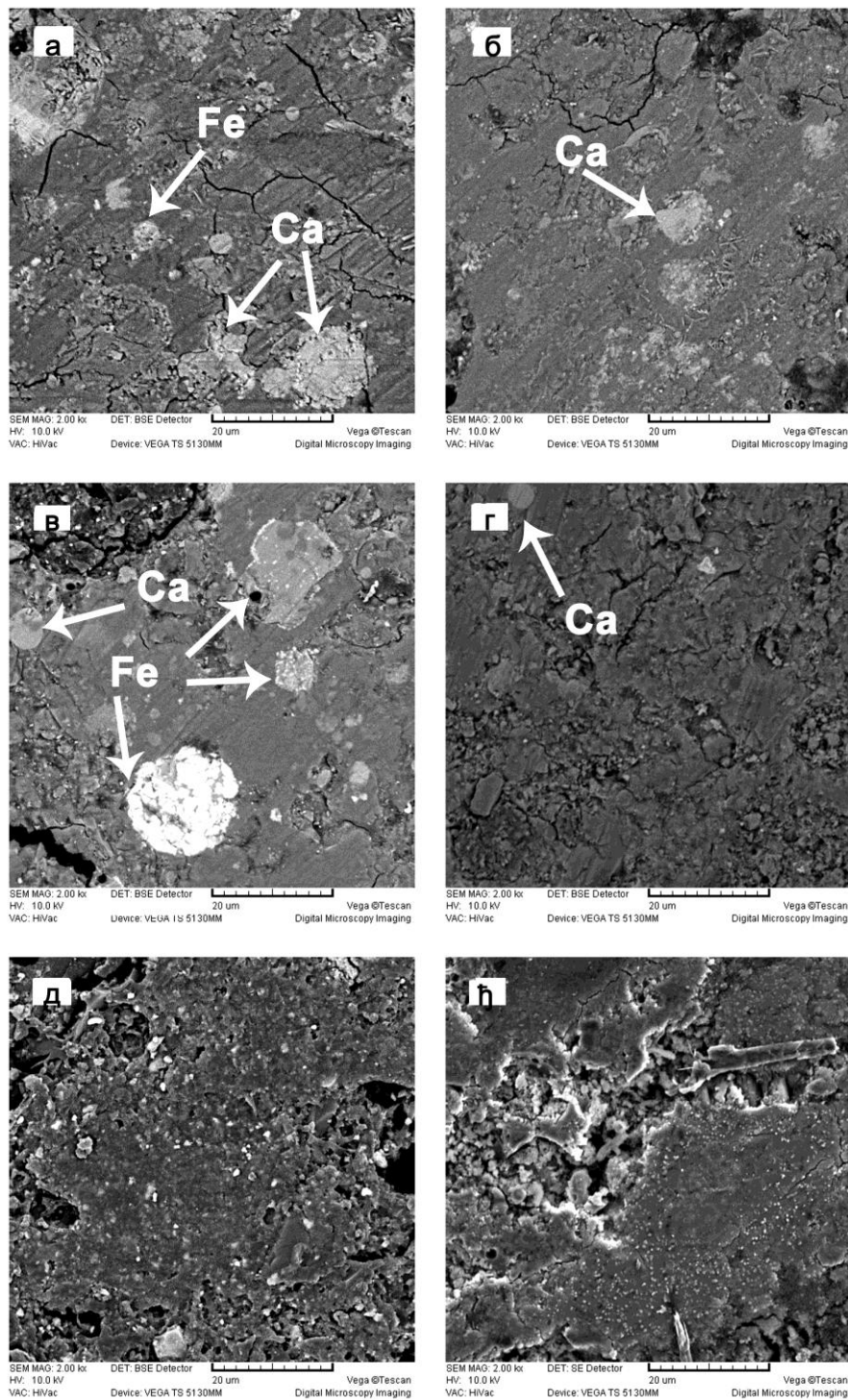
С обзиром да на температури од 95 °С геополимери веома брзо развијају чврстоће (после 4 h реакције на 95 °С релативне чврстоће износе преко 50% вредности чврстоћа постигнутих после 24 h реакције на истој температури, док после 8 h реакције релативне чврстоће износе преко 75%; табела 6.3), реакција на 95 °С у релативно кратком времену (4-8 h) пружа могућност брзе процене реактивности ЕФП у процесу алкалне активације [190]. Такође, чврстоће геополимера након 4-8 h реакције на 95 °С су упоредиве са чврстоћама геополимера након 24 h на 55 °С.

Табела 6.3. Релативне чврстоће геополимера у зависности од услова синтезе (температуре и времена реакције)

ЕФП	Температура (°С)	Релативне чврстоће (%) у односу на чврстоће истог малтера након 24 h на 95 °С			
		4 h	8 h	16 h	24 h
Морава	55	17	52	75	82
Колубара		16	46	71	79
Костолац Б1		15	50	74	75
Морава	80	59	83	93	93
Колубара		47	79	85	94
Костолац Б1		46	71	82	92
Морава	95	74	91	96	100
Колубара		57	81	93	100
Костолац Б1		53	77	85	100

6.1.2.2. СЕМ анализа геополимера

Микроструктура геополимера на бази различитих ЕФП, синтетисаних при различитим условима реакције је приказана на слици 6.5.



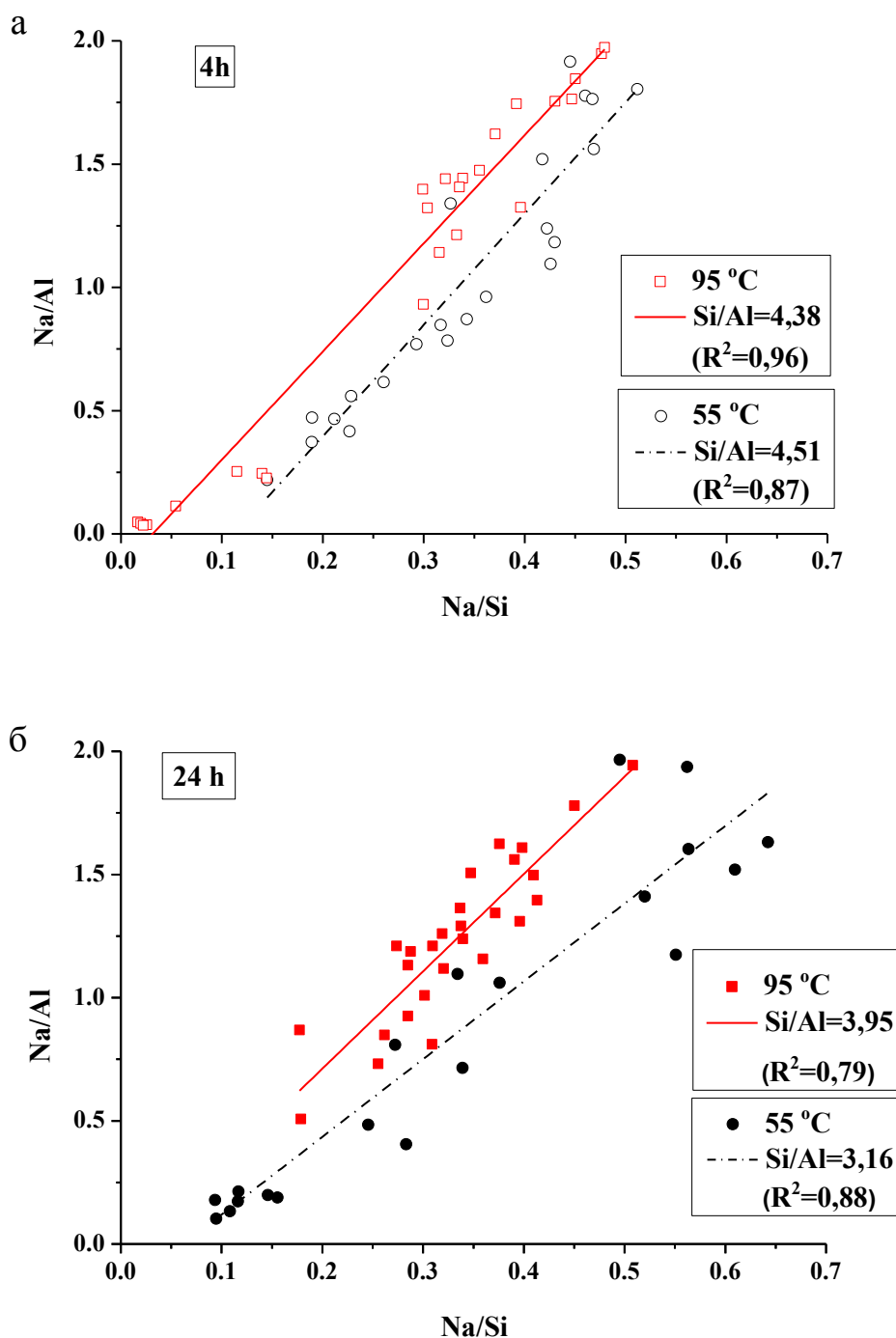
Слика 6.5. Микроструктура геополимера: а) Г-Морава – 4 h на 55 °C, б) Г-Морава – 24 h на 55 °C, в) Г-Морава - 4 h на 95 °C, г) Г-Морава – 24 h на 95 °C, д) Г-Колубара – 4 h на 95 °C и њ) Г-Костолац Б1 – 4 h на 95 °C

Продукти реакције алкалне активације представљају хетероген материјал који се састоји од алумосиликатног гела у коме су инкорпориране непрореаговале честице ЕФП. Након кратког времена реакције (4 h) очврсли геополимер Г-Морава садржи значајан удео непрореаговалих честица ЕФП (слике 6.5 а и 6.5 в), док је након 24 h (слике 6.5 б и 6.5 г) уочен значајно мањи садржај непрореаговалих честица. Притом, мање непрореаговалих честица ЕФП након 24 h се може уочити на 95 °C него на 55 °C (слике 6.5 в и 6.5 г), што је потврда не само да се реакције брже одвија на вишој температури, већ и да су промене уочљиве и на микроструктурном нивоу. У поређењу са Г-Морава, мање компактна структура геополимера уочена је код Г-Колубара и Г-Костолац Б1 (слика 6.5 д и 6.5 љ). Различита микроструктура геополимера је последица различите реактивности полазних ЕФП, што је такође у сагласности са резултатима испитивања чврстоћа (слика 6.4). Наиме, геополимери Г-Морава који имају компактнију структуру имају веће чврстоће при притиску у односу на геополимере Г-Колубара и Г-Костолац Б1.

6.1.2.3. ЕДС анализа геополимера

Утицај услова синтезе (температуре и времена) на састав алумосиликатног гела и структуру геополимера је испитиван на геополимеру који је показао највеће чврстоће (Г-Морава).

Резултати ЕДС анализе су показали да атомски однос главних елемената у алумосиликатном гелу зависи од температуре и времена реакције. Просечан однос Si/Al се креће у опсегу од 3,16 до 4,51 (слика 6.6). Генерално, у системима где се алкална активација врши силикатима присутна је фазна нехомогеност, која се манифестује кроз регионе у којима је концентрација силицијума нешто виша у односу на просечну вредност, тј. однос Si/Al износи око 5 [64]. Према томе, приказане вредности односа Si/Al добијене графичким поступком не би требало посматрати као апсолутне вредности, већ као вредности које указују на одређени тренд. Резултати указују да се састав алумосиликатног гела мења током реакције алкалне активације, тј. да се однос Si/Al смањује са временом реакције, независно од температуре.

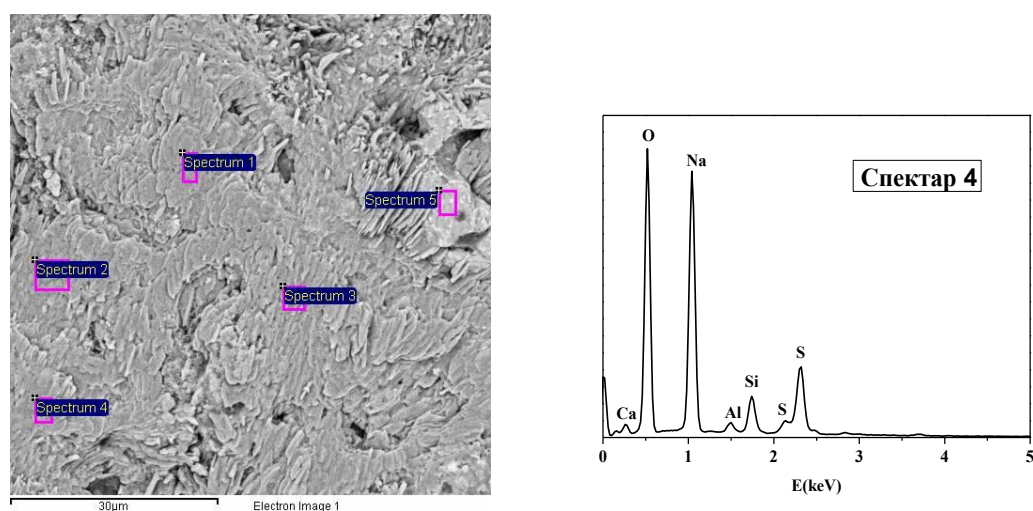


Слика 6.6. Атомски односи главних елемената у алумосиликатном гелу Г-Морава у зависности од услова синтезе (температура и време реакције): а) 4 h и б) 24 h

С обзиром да је активација извршена раствором натријум-силиката, вишак растворљивог силицијума је присутан у систему на почетку реакције, што је узрок

високог атомског односа Si/Al (~4,5) у почетном периоду реакције (након 4 h). Са порастом времена реакције, наставља се растварање ЕФП (у коме је однос Si/Al нижи) што доводи до смањења атомског односа Si/Al у алумосиликатном гелу.

Када се активација изводи раствором алкалног хидроксида геополимер најбољих механичких карактеристика се добија када је концентрација натријума толика да само компензује негативно наелектрисање настало услед супституције тетраедарског силицијума алуминијумом, односно при односу Na/Al=1 [28,56,72]. Међутим, литературни подаци [61] указују да када се активација врши раствором алкалног хидроксида у присуству силиката уочава се нешто виши однос Na/Al. Виши однос Na/Al указује да вероватно активатор није прореаговао у целости, већ да је искристалисао по површини непрореагованих или делимично прореагованих честица ЕФП. С друге стране, то може бити последица и слабијег растварања честица ЕФП.



Слика 6.7. ЕДС анализа Г- Костолац Б1 након 24 h на 95 °C

У појединим узорцима геополимера, висок садржај натријума је праћен и високим садржајем сумпора, што указује да део активатора није прореаговао, већ учествује у формирању тенардита (натријум-сулфата). Присуство тенардита је најочљивије код геополимера на бази ЕФП Костолац Б1 (слика 6.7), што је у складу са садржајем сумпора присутним у полазним ЕФП. Сличну појаву су уочили и други аутори [51].

6.1.2.4. Корелација чврстоћа геополимера са карактеристикама полазних ЕФП

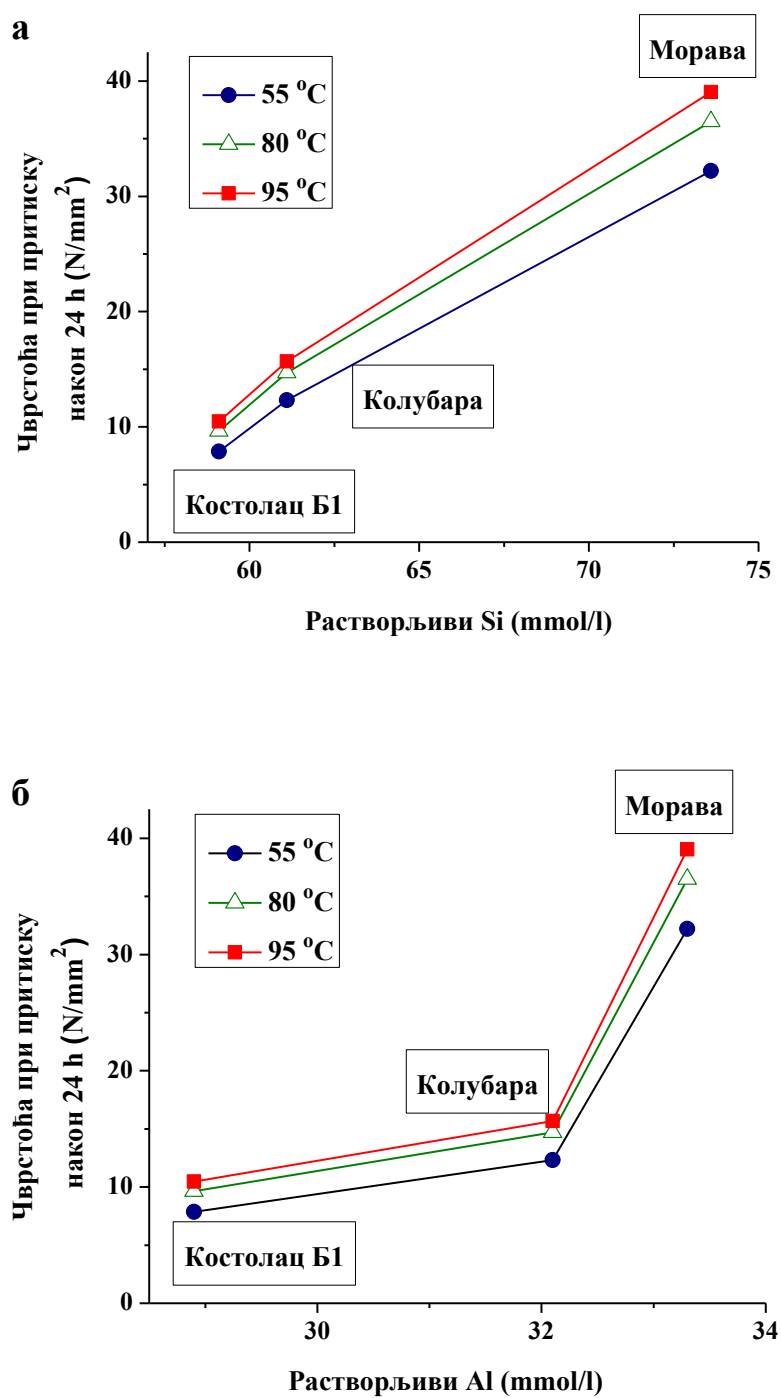
Величина честица ЕФП не представља одговарајућу меру реактивности аморфног материјала током алкалне активације [189]. Неки литературни подаци указују да већи садржај стакласте фазе доводи до веће реактивности ЕФП и бољих механичких својстава геополимера на бази ЕФП [39,41]. Такође, неки аутори [44] истичу да су реактивне компоненте ЕФП пропорционалне садржају стакласте фазе ЕФП. Међутим, већи садржај стакласте фазе не мора нужно да значи и већу реактивност ЕФП [46]. Уколико је стакласта фаза ЕФП инкапсулирана унутар нереактивних кристалних фаза, неће бити расположива за растварање током алкалне активације [189].

Поузданију меру реактивности од садржаја стакласте фазе у ЕФП представља садржај растворљивих компонената – силицијума и алуминијума [47]. Зависност чврстоћа геополимера (након 24 h на различитим температурама) од концентрација Si и Al насталих растварањем ЕФП у 7M NaOH на температури од 95 °C дата је на слици 6.8.

Највеће вредности чврстоћа при притиску у свим случајевима је показао геополимер на бази ЕФП Морава, који садржи највише честица мањих од 43 μm , највише стакласте фазе и највише растворљивог Si и Al. С друге стране, геополимер на бази ЕФП Костолац Б1, који садржи најмање честица мањих од 43 μm , најмање стакласте фазе и најмање растворљивог Si и Al, показао је најмање чврстоће у свим случајевима.

Како је процес алкалне активације ЕФП вршен натријум-силикатом, у раствору је током синтезе геополимера иницијално био присутан вишак растворљивог Si. Међутим, уградња силицијума у одсуству алуминијума је значајно успорена [27]. Отуда, главне разлике у хемијској реактивности испитиваних ЕФП потичу од растворљивог Al, тј. растворљиви Al представља меру реактивности ЕФП [190]. Одређена количина алуминијума је неопходна како би отпочела реакција алкалне активације [8], а са порастом времена реакције количина алуминијума уграђена у реакционе продукте расте [27]. Осим тога,

алуминијум је компонента која одређује битна својства геополимера, као што су време везивања и чврстоће [189,191,192].



Слика 6.8. Зависност чврстоћа при притиску геополимера од растворљивости ЕФП у 7М NaOH на 95 °C: а) Si и б) Al

С обзиром да је растворљиви силицијум доступан из активатора, од суштинског је значаја да се из ЕФП раствори што већа количина алуминијума. Према томе, са гледишта хемијских карактеристика ЕФП садржај растворљивог алуминијума представља доминантан фактор који утиче на процес синтезе геополимера. Стога, поступак растварања ЕФП у 7М NaOH на 95 °С у трајању од 0,5 h, који представља нову и оригиналну методу, могао би да се користи за брзу процену реактивности ЕФП, односно погодности ЕФП за синтезу геополимера. Наравно, потребно је да се анализира већи број узорака ЕФП како би се потврдила поузданост предложене методе, што би требало да буде предмет неких будућих истраживања.

Осим тога, већ је речено (поглавље 2.1.3) да неки аутори [51-53] сматрају да је оптимална температура за синтезу геополимера 75-80 °С, с обзиром да на вишим температурама долази до смањења чврстоћа геополимера. Резултати овог истраживања су показали да то није универзални тренд, односно да са повишењем температуре реакције на 95 °С не долази до смањења чврстоћа. Напротив, чврстоће геополимера синтетисаних на 95 °С су у свим испитиваним терминима више него чврстоће геополимера синтетисаних на 80 °С, без обзира на карактеристике полазних ЕФП. Разлози за ово неслагање вероватно леже у различитим карактеристикама испитиваних ЕФП и/или различитим експерименталним условима. Управо из тих разлога, потребно је анализирати већи број узорака ЕФП како би се потврдила наведена тврдња, што би такође требало проверити неким будућим истраживањима.

6.1.3. Избор ЕФП за процес имобилизације хрома и олова геополимерима и карактеристике изабраних ЕФП

6.1.3.1. Избор ЕФП

На основу приказаних резултата закључено је да ЕФП Морава, у поређењу са осталим испитиваним ЕФП, поседује најбоље карактеристике (највећи садржај честица мањих од 43 μm , највећи садржај стакласте фазе, највећи садржај

растворљивог силицијума и алуминијума у јако алкалној средини), односно највећу реактивност у процесу алкалне активације, тј. да геополимер на бази ЕФП Морава поседује максималне чврстоће при притиску у поређењу са осталим ЕФП под истим експерименталним условима.

С друге стране, ЕФП Костолац Б1, у поређењу са осталим испитиваним ЕФП, поседује најлошије карактеристике, односно поседује најмањи садржај честица мањих од 43 μm , најмањи садржај стакласте фазе и најмањи садржај растворљивог силицијума и алуминијума. Осим тога, код ЕФП Костолац Б1 евидентиран је највећи садржај оксида гвожђа, што представља озбиљну потенцијалну сметњу за НМР анализу узорака.

Управо из наведених разлога, за даља истраживања и испитивање процеса имобилизације хрома и олова геополимерима на бази ЕФП, изабрани су ЕФП Морава и ЕФП Колубара. Геополимери на бази изабраних полазних ЕФП су синтетисани на собној температури (20 °C), а време реакције је износило 28 дана. Иако је синтеза геополимера на собној температури релативно спор процес, овакав начин синтезе је једноставнији и од великог значаја за практичну примену.

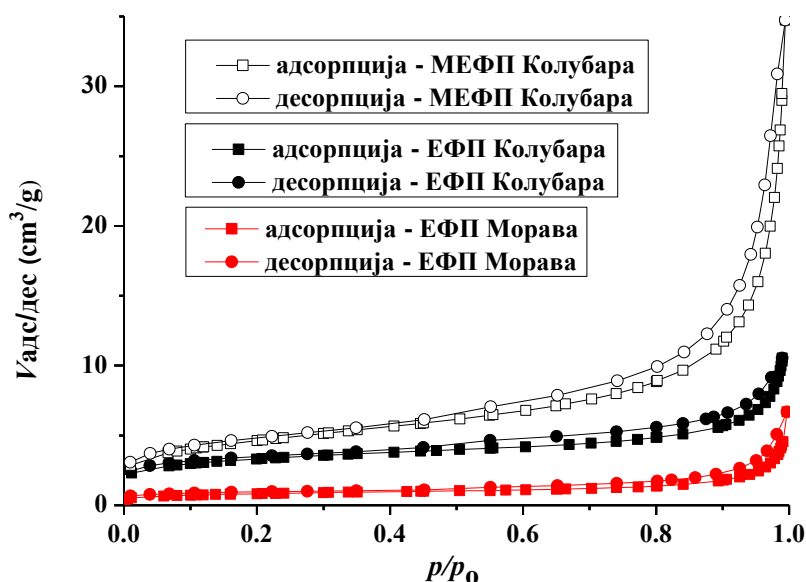
Утицај услова синтезе геополимера на имобилизацију хрома и олова је испитиван на најреактивнијем ЕФП Морава, који након алкалне активације показује максималне чврстоће малтера при притиску. Различити услови синтезе (24 h на 55 °C, 4 h на 95 °C и 24 h на 95 °C) су изабрани да би се утврдило како промена температуре и времена реакције утиче на процес имобилизације.

Утицај физичко-хемијских карактеристика ЕФП на процес имобилизације хрома и олова геополимерима је испитиван на ЕФП Колубара, чије су карактеристике модификоване поступком механичке активације. Геополимери су синтетисани на температури од 20 °C, а реакција се одвијала 28 дана. С обзиром да се механичком активацијом ЕФП повећава реактивност ЕФП, а тиме убрзава и реакција алкалне активације, карактеристике геополимера и ефикасност процеса имобилизације хрома и олова, анализирани су већ после 24 h реакције на 20 °C.

6.1.3.2. Карактеристике изабраних полазних ЕФП и МЕФП

6.1.3.2.1. Текстуралне карактеристике

Изотерме адсорпције/десорпције азота за изабране полазне ЕФП и за механички активиран ЕФП Колубара су приказане на слици 6.9. Приказане изотерме, према IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) класификацији [79] могу се класификовати као изотерме типа IV, које се генерално приписују мезопорозним материјалима. Карактеристика овог типа изотерме је хистерезисна петља. Хистерезисна петља указује да се криве адсорпције и десорпције не поклапају, што упућује на капиларну кондензацију у мезопорозним структурама. Насупрот сличности у облику и изгледу изотерми која се уочава код полазних ЕФП, разлика у изотермама полазног и механички активираног ЕФП Колубара је јасно изражена.



Слика 6.9. Изотерме адсорпције/десорпције азота полазних ЕФП и МЕФП

При релативно ниским притисцима долази до незнатног пораста адсорпције, која се приписује попуњавању микропора. Са порастом релативног притиска (при $p/p_0 \approx 0,9$) долази до наглог пораста адсорпције, што указује на присуство мезопора и макропора у узорцима ЕФП и МЕФП.

Интересантно је да ЕФП Морава који има највећи удео финих честица има најмању специфичну површину (табела 6.4). Међутим, ЕФП Морава има најмању запремину мезопора, што указује да се овај ЕФП вероватно највећим делом састоји од сферних честица, које се најбоље пакују. С друге стране различито присуство несагорелих честица угља у испитиваним ЕФП такође утиче на процес адсорпције/десорпције азота. ЕФП Морава поседује најмањи губитак жарењем на 1000 °С (табела 6.1), што указује на најмање присуство несагорелих честица угља, па је и то један од фактора који утиче на експериментално утврђену вредност специфичне површине.

Механичка активација у релативно кратком временском интервалу (15 минута) довела је до фрагментације честица ЕФП Колубара, чиме је код МЕФП повећана специфична површина (БЕТ), приближно за 42% у односу на полазни ЕФП Колубара. У поређењу са полазним ЕФП, код МЕФП је такође повећана запремина мезопора, као и средњи пречник мезопора. Повећање запремине и средњег пречника мезопора код МЕФП вероватно је последица чињенице да се ЕФП највећим делом састоји од шупљих сферних честица, које се углавном разарају током механичке активације. Механичком активацијом ЕФП повећава се садржај честица неправилног облика [89].

Табела 6.4. Текстуралне карактеристике полазних ЕФП и МЕФП Колубара

Узорак	Специфична површина (m ² /g)	Запремина мезопора (cm ³ /g)	Средњи пречник мезопора (nm)
ЕФП Морава	2,76	0,007	14,3
ЕФП Колубара	11,6	0,013	5,9
МЕФП Колубара	16,5	0,046	13,0

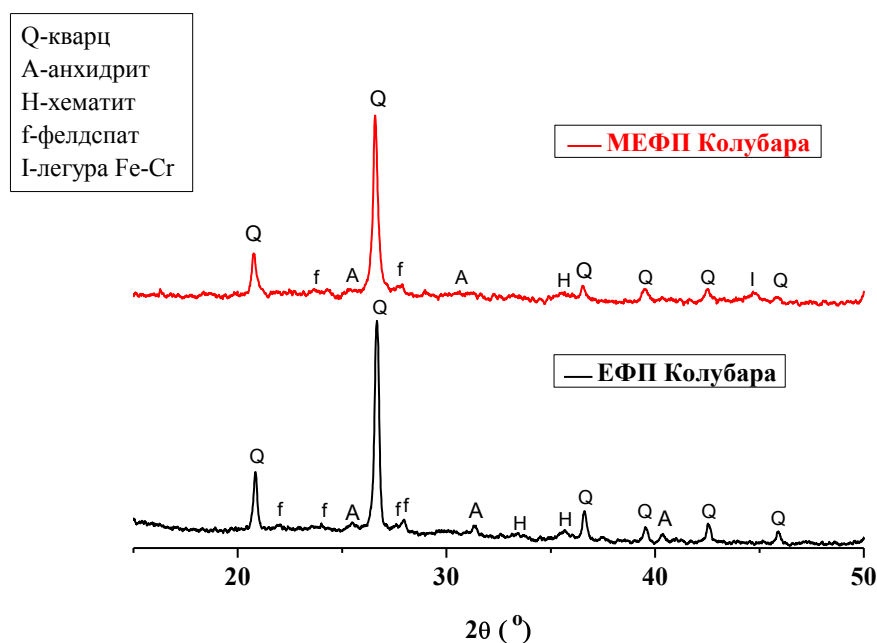
6.1.3.2.2. Рендгенска структурна анализа (РСА)

Рендгенска структурна анализа полазних ЕФП је већ приказана на слици 6.2 (у одељку 6.1.1.3), док је на слици 6.10 дат дифрактограм механички

активираниог ЕФП Колубара, као и дифрактограм полазног ЕФП Колубара, поређења ради.

Кристалне фазе које су евидентирание у полазном ЕФП, присутне су и у механички активираниом МЕФП. Међутим, услед механичке активације ЕФП долази до смањења интензитета пикова појединих кристалних фаза (превасходно мање тврдих минерала, као што су фелдспат и анхидрит). Смањење интензитета пикова свакако се може приписати делимичној аморфизацији механички активираниог ЕФП [40].

Осим тога, у механички активираниом ЕФП уочена је и нова рефлексација око $44,6^\circ 2\Theta$ (легура гвожђа и хрома, PDF# 65-7775), која је последица контаминације ЕФП током механичке активације и чињенице да је механичка активација вршена челичним куглама.

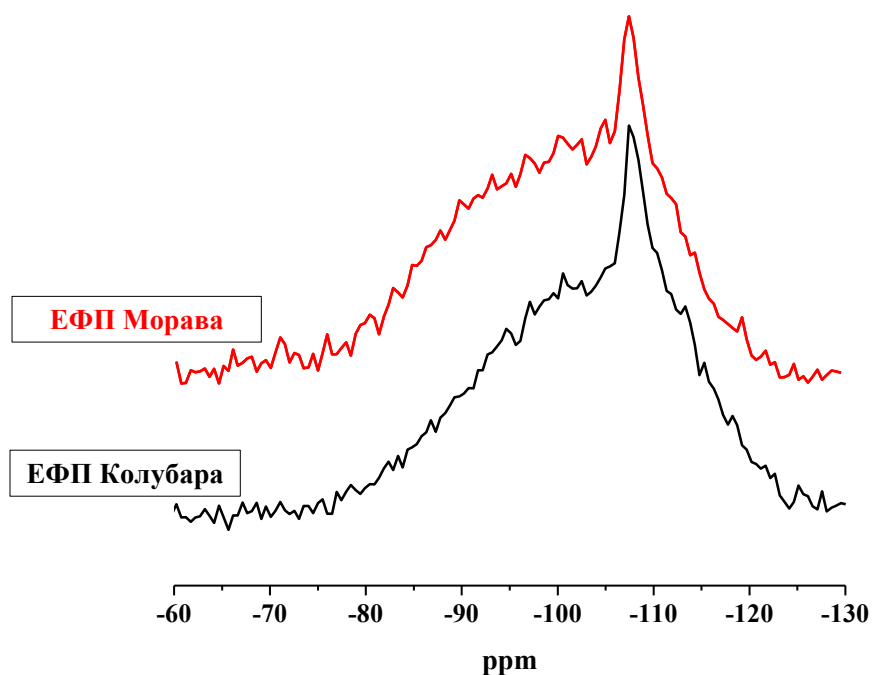


Слика 6.10. РСА полазног ЕФП и механички активираниог МЕФП Колубара

6.1.3.2.3. НМР анализа

^{29}Si MAS НМР спектри полазних ЕФП су дати на слици 6.11. Механички активирани ЕФП Колубара није могао да се анализира НМР методом услед повећаног садржаја гвожђа које је унето у систем механичком активацијом ЕФП-а

челичним куглама, а које није могло успешно да се одстрани магнетном сепарацијом. Повећано присуство гвожђевите фазе код МЕФП Колубара је потврђено рендгенском структурном анализом (слика 6.10).



Слика 6.11. ^{29}Si MAS NMR спектри полазних ЕФП

Приказани спектри полазних ЕФП су веома широки и асиметрични што указује на хетерогену расподелу структурних јединица силицијума. Резонантни помаци који се налазе у опсегу између -80 и -108 ppm углавном се приписују стакластој фази ЕФП [14,28], при чему је она израженија у случају узорка ЕФП Морава. С друге стране, већина резонанци које се појављују у области око -108 ppm и изнад -108 ppm се приписују различитим кристалним фазама SiO_2 , тј. $\text{Q}^4(0\text{Al})$ сигнаlima [14,72] и оне су израженије у ЕФП Колубара. Приказани резултати НМР анализе су у складу са резултатима датим у табели 6.1, према којима ЕФП Колубара поседује највећи садржај оксида SiO_2 , док је за ЕФП Морава карактеристичан већи садржај стакласте фазе.

6.2. Процес имобилизације хрома

6.2.1. Излуживање хрома из полазних ЕФП и МЕФП

Електрофилтерски пепео природно садржи одређену количину елемената тешких метала, између осталих и хрома. Шестовалентни хром је ретко присутан у природи и углавном настаје као производ људске делатности [193]. Неки аутори сматрају да је од укупне количине хрома у ЕФП удео шестовалентног хрома мањи од 5%, док је значајно већи удео хрома присутан у тровалентном облику унутар алумосиликатног стакла [194] или унутар феритног спинела [195].

Како би се извршила класификација ЕФП и како би се одредиле концентрације хрома које се излужују из самих ЕФП, полазни ЕФП и МЕФП су анализирани према стандарду SRPS EN 12457-2 [188].

Табела 6.5. Концентрације хрома излуженог из полазних ЕФП и МЕФП Колубара

Узорак		Концентрација излуженог хрома (mg/kg)
ЕФП Морава		3,78
ЕФП Колубара		0,62
МЕФП Колубара		0,52
Граничне вредности концентрација у процедурној течности [178]	инертан отпад	0,5
	неопасан отпад	10
	опасан отпад	70
	отпад неприхватљив за одлагање на депонију	> 70

Резултати испитивања излуживања хрома природно присутног у полазним ЕФП и механички активираним ЕФП Колубара су указали да ЕФП Морава природно садржи највећу количину хрома (табела 6.5). На основу критеријума дефинисаних Правилником о категоријама, испитивању и класификацији отпада

[178], испитивани полазни ЕФП и МЕФП могу се класификовати као неопасан отпад. Треба напоменути да наведени Правилник, у листи параметара, значајних са аспекта процене ризика при одлагању отпада, прописује само укупну концентрацију хрома у процедурној течности, не узимајући у обзир валентно стање хрома.

6.2.2. Процес имобилизације хрома геополимерима

6.2.2.1. Референтни систем – Полазни ЕФП

6.2.2.1.1. Чврстоће геополимера

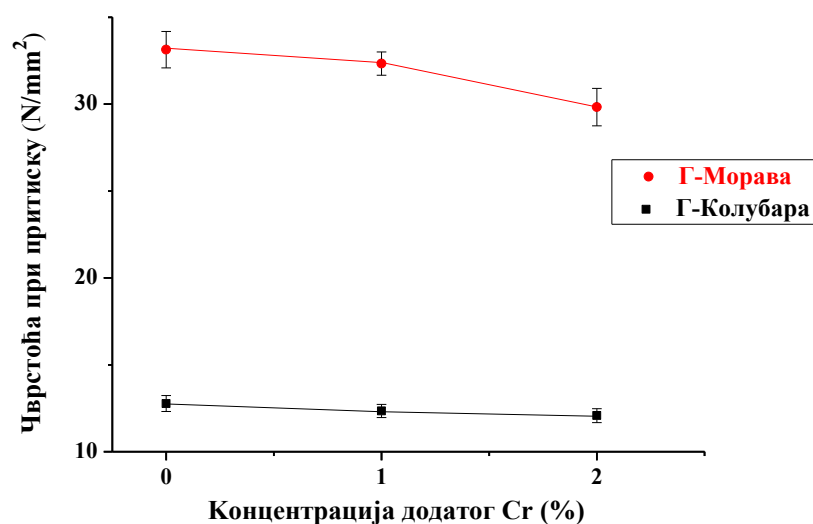
Чврстоће при притиску геополимера на бази полазних ЕФП, као и геополимера са додатком 1% и 2% хрома су дате на слици 6.12. Приказана грешка мерења представља стандардну девијацију.

Према Агенцији за заштиту животне средине [116], чврстоћа од 0,35 N/mm² представља минималну вредност чврстоће потребну за безбедно одлагање отпада који садржи имобилисане токсичне елементе. На основу резултата испитивања чврстоћа геополимера (слика 6.12) може се закључити да сви узорци, независно од карактеристика полазних ЕФП и концентрације додатог хрома, показују вредност чврстоће која је значајно изнад предложене вредности.

Вредности чврстоћа при притиску геополимера на бази ЕФП Морава су скоро три пута веће у односу на геополимере на бази ЕФП Колубара. Разлог лежи не само у нижем односу вода/везиво, већ пре свега у већој реaktivности ЕФП Морава, што је детаљно анализирано у поглављу 6.1. Додатак 1% хрома не утиче битно на чврстоћу геополимера на бази оба полазна ЕФП. Додатак 2% хрома доводи до благог смањења чврстоћа при притиску, при чему је смањење чврстоће нешто веће код геополимера на бази ЕФП Морава.

Добијени резултати су у супротности са резултатима групе аутора из Шпаније, који су констатовали да додатак 2,6% хрома у облику CrO₃ (при чему је алкална активација ЕФП вршена NaOH), онемогућује везивање и развој чврстоће геополимера [132] и слични резултатима групе аутора из Аустралије који су

такође користили натријум-силикат за активацију ЕФП и притом уочили пораст чврстоће геополимера са додатком 0,5% хрома у облику натријум-хромата [133]. У сваком случају, резултати ових истраживања су показали да додаток хрома не утиче значајно на чврстоћу при притиску геополимера. При концентрацији додатог хрома од 2% смањење чврстоћа геополимера на бази ЕФП Морава износи мање од 10 %, док је у случају геополимера на бази ЕФП Колубара, промена чврстоће у границама стандардне девијације.



Слика 6.12. Чврстоће геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома

6.2.2.1.2. рН вредност процедурне течности

Резултати испитивања рН вредности процедурне течности добијене након излуживања геополимера на бази полазних ЕФП дати су у табели 6.6. Генерално, у везивним системима, због алкалне природе матрице која садржи имобилисане елементе уочава се висока рН вредност процедурне течности [196]. Висока рН вредност процедурне течности геополимера последица је ослобађања слободних алкалија из раствора у порама геополимера. Раствор у порама је раствор који се налази унутар очврслог везива, али није део продуката реакције [175]. Процедна течност садржи високу концентрацију катјона алкалних метала уравнотежену ОН⁻ јонима, што је узрок високе рН вредности. Нешто нижа рН вредност процедурне

течности геополимера на бази ЕФП Колубара у поређењу са процедурном течношћу геополимера на бази ЕФП Морава је последица различитих карактеристика полазних ЕФП, односно хемијског састава честица ЕФП [197].

Табела 6.6. рН вредност процедурне течности геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома

Узорак	Концентрација додатог хрома (%)	рН
Г-Морава	0	12,20
	1	12,31
	2	12,36
Г-Колубара	0	11,97
	1	11,93
	2	11,84

Додатак различитих концентрација хрома у геополимере на бази полазних ЕФП није довео до значајније промене рН вредности процедурне течности. При рН вредностима већим од 7, шестовалентни хром је присутан једино у облику хроматних јона [198]. На присуство хроматних јона у процедурној течности, јасно је указала жута боја добијеног раствора (слика 6.13).

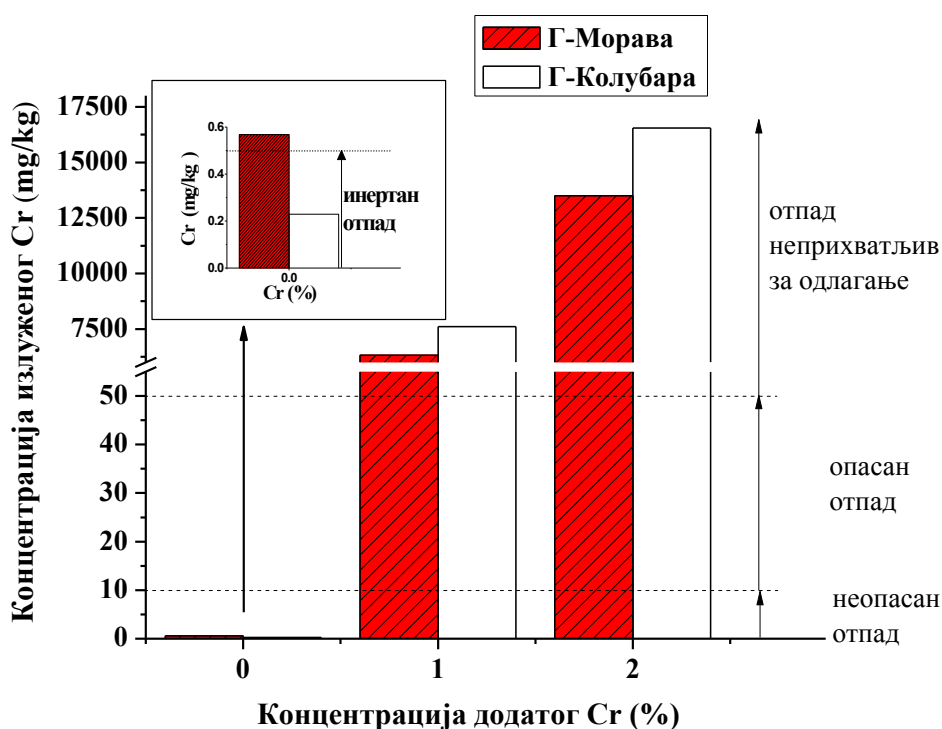


Слика 6.13. Филтрација геополимера и добијање процедурне течности

Кинднес (*Kindness*) и сарадници су испитивали раствор у пораме цемената који садрже шестовалентни хром и указали да хром остаје у шестовалентном облику чак и након 250 дана на 25 °C [199].

6.2.2.1.3. Излуживање хрома из геополимера

Резултати испитивања излуживања хрома из геополимера на бази полазних ЕФП, као и из геополимера са 1% и 2% додатог хрома, као и критеријуми за оцену квалитета испитиваног отпада на основу Правилника о категоријама, испитивању и класификацији отпада [178], су дати на слици 6.14.



Слика 6.14. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома

На основу приказаних резултата, геополимер на бази ЕФП Колубара се може класификовати као инертан отпад, док се геополимер на бази ЕФП Морава може класификовати као неопасан отпад. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази полазних ЕФП су ниже од концентрација хрома излуженог

из самих полазних ЕФП (табела 6.5). Може се претпоставити да алкални услови током синтезе геополимера доприносе бољој имобилизацији хрома који је природно присутан у полазним ЕФП.

Концентрација хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП Морава је виша него у случају геополимера на бази ЕФП Колубара. Имајући у виду да је концентрација излуженог хрома из ЕФП Морава виша од концентрације излуженог хрома из ЕФП Колубара (табела 6.5), може се закључити да ЕФП Морава природно садржи већу количину хрома у поређењу са ЕФП Колубара, па је и излуживање хрома из геополимера на бази ЕФП Морава веће.

С друге стране, резултати испитивања излуживања хрома из геополимера са 1% и 2% додатог хрома су указали да се процес имобилизације хрома геополимерима реакцијом на собној температури није показао довољно успешан. Концентрације излуженог хрома вишеструко превазилазе граничну вредност концентрације хрома у процедурној течности према тесту излуживања SRPS EN 12457-2, прописану важећим Правилником [178] за опасан отпад.

Међутим, упркос чињеници да се из ЕФП Морава излужује више хрома у поређењу са ЕФП Колубара (табела 6.5), као и да се више хрома излужује из геополимера на бази полазног ЕФП Морава него из геополимера на бази ЕФП Колубара, резултати испитивања излуживања хрома из геополимера са 1% и 2% додатог хрома су показали да је геополимер на бази ЕФП Морава ефикаснији у имобилизацији хрома у поређењу са геополимером на бази ЕФП Колубара (табела 6.7).

Табела 6.7. Ефикасност процеса имобилизације хрома геополимерима на бази полазних ЕФП

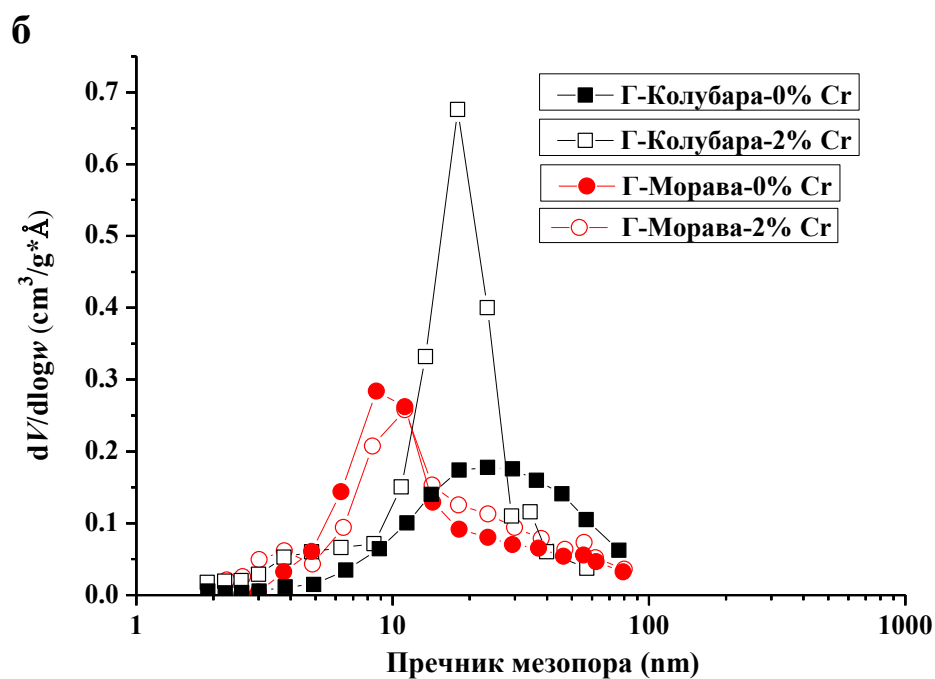
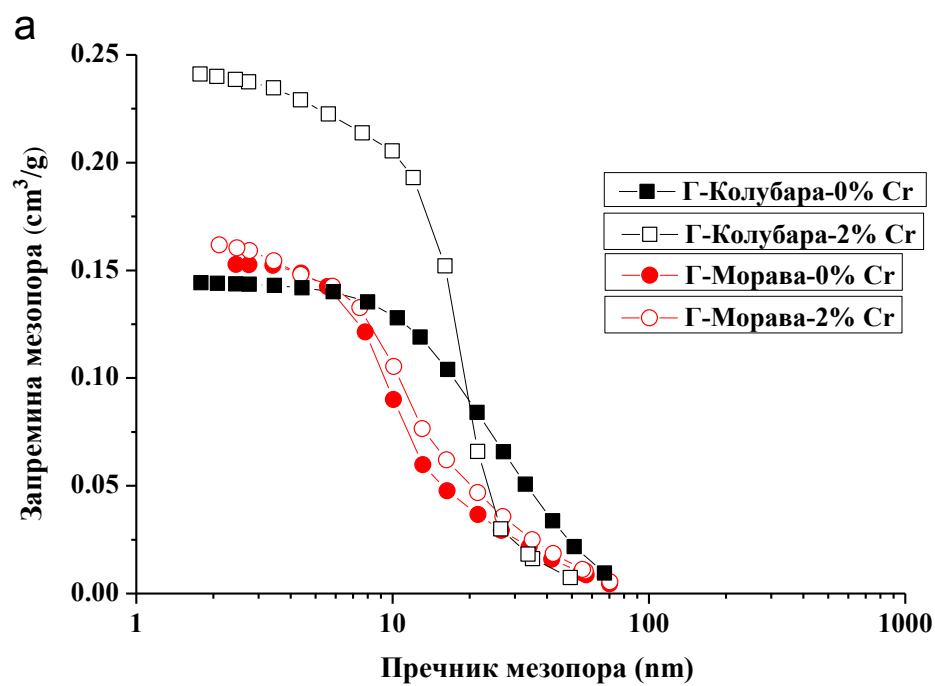
Узорак	Концентрација додатог хрома (%)	Ефикасност имобилизације хрома (%)
Г-Морава	1	71,9
	2	70,0
Г-Колубара	1	66,2
	2	63,2

С обзиром на мале разлике у рН вредностима процедурних течности геополимера, различита ефикасност имобилизације се не може приписати утицају рН вредности. Разлог веће ефикасности вероватно лежи у бољим физичко-механичким карактеристикама геополимера на бази ЕФП Морава, што потврђују резултати испитивања чврстоћа (слика 6.12). Такође, јасно је да излуживање хрома из геополимера одређују не само карактеристике полазног ЕФП, већ и концентрација додатог хрома.

6.2.2.1.4. Текстуралне карактеристике геополимера

Према IUPAC класификацији, порозност се може класификовати као макропорозност, мезопорозност и микропорозност [79]. У геополимерима макропоре представљају шупљине између непрореагованих честица ЕФП. Мезопоре су карактеристичне поре између геополимерних фаза, док микропоре постоје унутар мреже гела [84]. У цементним системима, порозност је подељена на поре гела, пречника неколико нанометара, као и на капиларне поре, које се крећу у опсегу од неколико нанометара до неколико стотина микрометара [80]. Капиларне поре су испуњене водом, а њихова запремина је директно пропорционална односу вода/везиво [175]. Иако је формирање капиларних пора карактеристика цементних система, њихово формирање у геополимерима је много мање изражено или се уопште не уочава [82]. Значајан део запремине пора у геополимерима односи се на шупљине честица ЕФП након растварања њихове површине. Ове поре су обично веће од 1 μm и за разлику од капиларних пора не формирају континуалну мрежу пора, већ су међусобно повезане преко мреже финих пора гела. На тај начин, значај великих пора за транспорт масе је мали [78].

Посебно би требало имати у виду да Барет-Цојнер-Халенда-ова метода не даје информације о порамма чији је пречник већи од 100 nm, што значи да поре чији је пречник већи од ове вредности не учествују у запремини пора геополимера. Разлика у вредностима укупне запремине пора (резултати нису дати) и запремине мезопора је мала, јер је удео микропора мали, односно геополимери представљају мезопорозан материјал. Запремина мезопора геополимера на бази полазних ЕФП приказана је на слици 6.15 а.



Слика 6.15. Распореда величина мезопора геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома: а) запремина мезопора у зависности од пречника мезопора и б) криве промене запремине мезопора са пречником мезопора

Додатак 2% хрома у случају геополимера на бази ЕФП Колубара довео је до значајног повећања запремине мезопора за разлику од геополимера на бази ЕФП Морава где је промена запремине мезопора са додатком 2% хрома незнатна. Крива расподеле величина мезопора геополимера на бази ЕФП Колубара окарактерисана је једним широким пиком, што указује да мезопоре нису униформне величине (слика 6.15 б). Максимум овог пика представља пречник мезопора које заузимају највећу запремину и налази се на приближно 23,5 nm. Додатак 2% хрома довео је до појаве јасно уочљивог пика на 18 nm, што указује на смањење пречника мезопора. С друге стране, код геополимера на бази полазног ЕФП Морава највећу запремину заузимају мезопоре пречника 8,6 nm. Додатак 2% хрома у овом случају довео је до појаве бимодалне расподеле мезопора, односно до појаве два пика. Израженији пик указује да највећу запремину заузимају мезопоре пречника 11 nm, док други пик указује на присуство мезопора мањег пречника (приближно 4 nm).

У табели 6.8 су дате текстуралне карактеристике геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома. Упркос чињеници да полазни ЕФП Морава има мању специфичну површину од ЕФП Колубара (табела 6.4) геополимер на бази ЕФП Морава има већу специфичну површину, за више од 40%, у поређењу са геополимером на бази ЕФП Колубара, што је последица веће реактивности ЕФП Морава током алкалне активације.

Табела 6.8. Текстуралне карактеристике геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома

Узорак	Концентрација хрома (%)	Специфична површина (m ² /g)	Запремина мезопора, (cm ³ /g)	Средњи пречник мезопора (nm)
Г-Морава	0	47,6	0,153	10,5
	2	60,6	0,162	10,1
Г-Колубара	0	33,1	0,144	17,9
	2	72,7	0,241	12,6

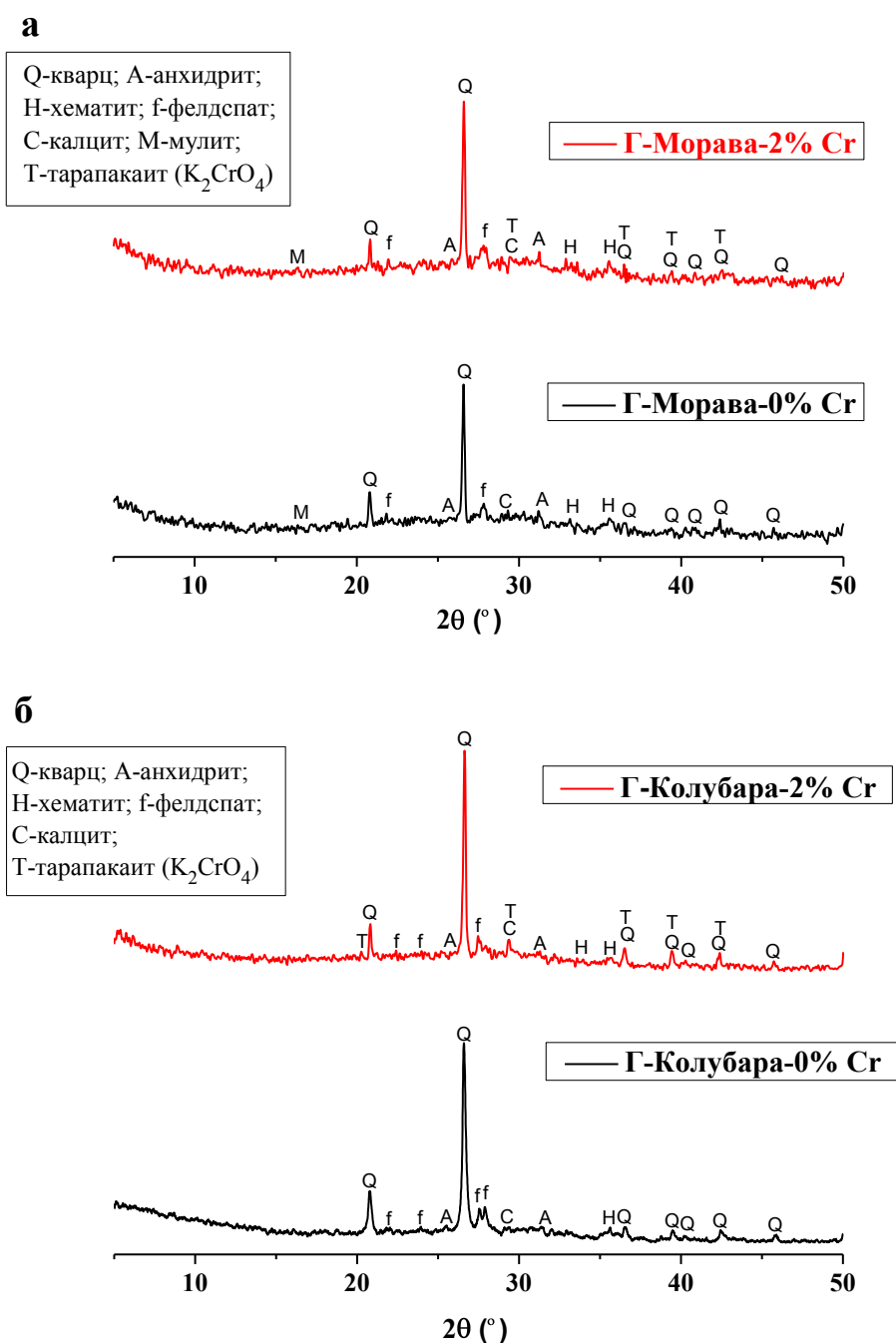
Додатак 2% хрома довео је до повећања специфичне површине и запремине мезопора геополимера. Притом, геополимер Г-Колубара са 2% додатог хрома има мало већу специфичну површину и значајно већу запремину мезопора, у односу на геополимер Г-Морава, што је вероватно последица већег удела несагорелих честица угља, односно већег губитка жарењем на 1000 °С код ЕФП Колубара (табела 6.1). Добро је познато да специфична површина ЕФП расте са порастом садржаја несагорелог угља [16], као и да несагорели угаљ доприноси адсорпцији [15]. С друге стране, додатак 2% хрома довео је до смањења средњег пречника мезопора, што је израженије код Г-Колубара. Уочене разлике у смањењу чврстоћа геополимера Г-Морава и Г-Колубара са додатком 2% хрома, вероватно би се могле објаснити разликама у промени средњег пречника мезопора ових геополимера. Могуће да је смањење чврстоће геополимера услед додатка хрома делом компензовано смањењем средњег пречника мезопора, које је значајно израженије у случају Г-Колубара.

Смањење средњег пречника мезопора геополимера са додатком хрома, могло би да укаже на механизам имобилизације хрома. Могуће је да хроматни јони због негативног наелектрисања не улазе у структуру геополимера, већ се смештају у порама геополимера. Токсични елементи присутни у раствору у порама цементних продуката хидратације привучени ка наелектрисаним површинама честица су физички адсорбовани [165]. На тај начин, присутни хроматни јони не утичу битно на структуру геополимера, што потврђују резултати испитивања чврстоћа (слика 6.12), али под дејством раствора у коме се подвргавају излуживању с лакоћом напуштају систем пора геополимера. Наведена претпоставка је у сагласности и са резултатима испитивања излуживања (слика 6.14). Претпоставку да је шестовалентни хром у облику хроматних јона, вероватно присутан у порама геополимера, изнели су и други аутори [133,134].

6.2.2.1.5. Рендгенска структурна анализа геополимера

Рендгенском структурном анализом (РСА) геополимера на бази ЕФП Морава (слика 6.16 а) и геополимера на бази ЕФП Колубара (слика 6.16 б) евидентиране су фазе карактеристичне за полазни ЕФП (кварц, анхидрит,

фелдспат, хематит и мулит) као и секундарни калцит (PDF# 72-1937), настао услед карбонатизације и чињенице да се реакција одвијала у влажном простору. Осим присутних кристалних фаза, широка дифузна рефлексација у делу од 25 до $35^\circ 2\theta$, указује и на присуство аморфне фазе и карактеристичну аморфну природу продукта алкалне активације - гела.

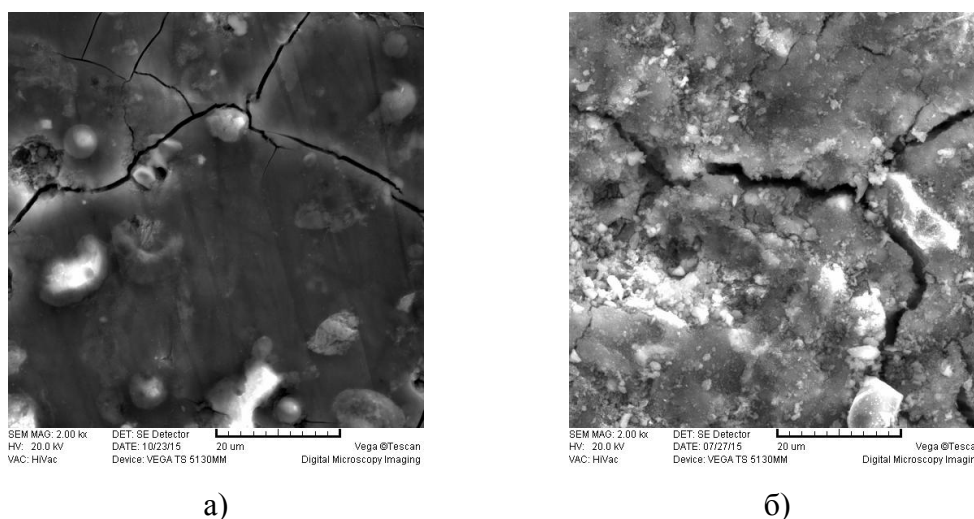


Слика 6.16. РСА геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог хрома: а) Г-Морава и б) Г-Колубара

Код геополимера са додатком 2% хрома, поред фаза које су уочене у полазном ЕФП и у геополимеру на бази полазног ЕФП уочена је још једна фаза структуре тарапакаита (K_2CrO_4 , PDF# 750920) што није изненађујуће, с обзиром да је током синтезе геополимера хром додаван управо у облику ове соли, а узорци су током припреме за анализу излагани повишеној температури у сушници. Присуство K_2CrO_4 је још једна чињеница која указује да је механизам имобилизације хрома геополимерима физичке природе, јер не долази до успостављања других хемијских веза, већ хром остаје у облику у коме је и додат.

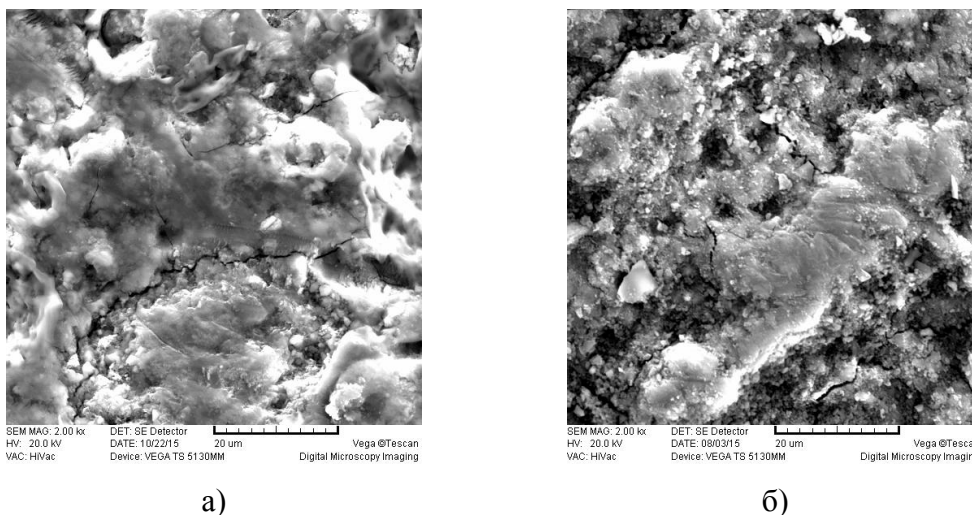
6.2.2.1.6. СЕМ/ЕДС анализа геополимера

Микроструктура геополимера на бази полазних ЕФП добијена скенирајућом електронском микроскопском (СЕМ) анализом је приказана на слици 6.17, док је микроструктура геополимера на бази полазних ЕФП са 2% додатог хрома приказана на слици 6.18.



Слика 6.17. Микроструктура геополимера на бази полазних ЕФП: а) Г-Морава и б) Г-Колубара

Разлике у микроструктури испитиваних геополимера су јасно уочљиве. Микроструктура геополимера на бази ЕФП Морава је компактнија у поређењу са микроструктуром геополимера на бази ЕФП Колубара, независно од концентрације хрома.



Слика 6.18. Микроструктура геополимера на бази полазних ЕФП са 2% додатог хрома: а) Г-Морава и б) Г-Колубара

Такође, уочава се да је микроструктура геополимера са додатком хрома порознија у односу на структуру геополимера на бази полазних ЕФП. Компактнија микроструктура геополимера на бази ЕФП Морава у односу на микроструктуру геополимера на бази ЕФП Колубара је у сагласности са резултатима испитивања чврстоћа ових геополимера (слика 6.12).

Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у геополимерима на бази полазних ЕФП дати су у табели 6.9, док су за геополимере са 2% додатог хрома дати у табели 6.10.

Резултати ЕДС анализе геополимера су потврдили да независно од карактеристика полазних ЕФП (у случају геополимера на бази ЕФП Морава и у случају геополимера на бази ЕФП Колубара) као главни производ реакције настаје натријум-алумосиликатна фаза. Имајући у виду претходно приказане резултате рендгенске структурне анализе геополимера (поглавље 6.2.2.1.5) може се закључити да је у питању алумосиликатни гел. Међутим, с обзиром на хетерогеност гела и прилично велике вредности стандарних девијација, на основу садржаја главних елемената и њихових односа не може се извести јасан закључак о утицају 2% додатог хрома на састав геополимера.

Табела 6.9. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази полазних ЕФП

Главни елементи и њихови односи	Г-Морава	Г-Колубара
Na	5,55±0,89*	6,60±0,59
Al	4,96±0,98	4,82±0,61
Si	16,9±0,92	17,08±1,17
Ca	3,10±0,71	2,06±0,41
Si/Al	3,52±0,63	3,58±0,33
Na/Al	1,18±0,36	1,39±0,19
Na/Si	0,33±0,05	0,39±0,04
Ca/Si	0,18±0,05	0,12±0,03

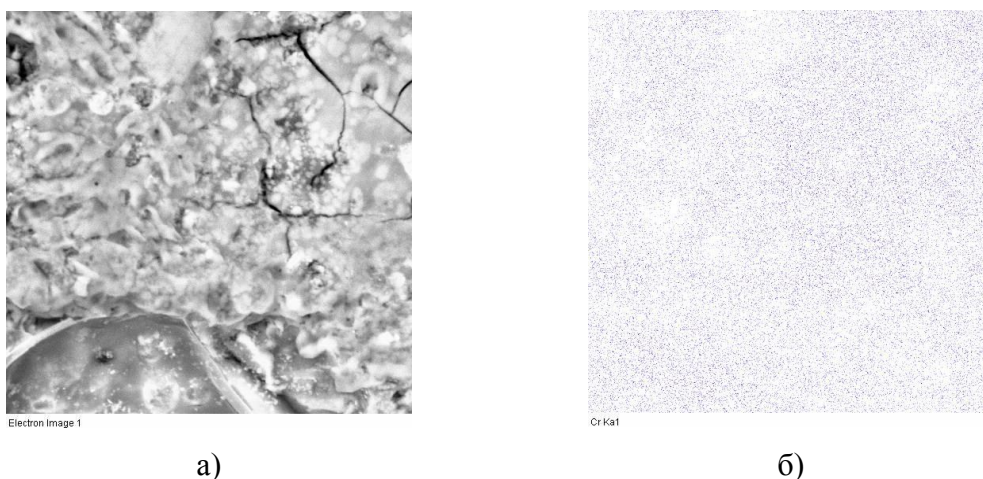
* стандардна девијација

Табела 6.10. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази полазних ЕФП са 2% додатог хрома

Главни елементи и њихови односи	Г-Морава	Г-Колубара
Na	6,05±2,01*	4,13±1,49
Al	4,38±0,82	4,88±1,50
Si	14,64±1,81	16,41±3,73
Ca	2,41±0,48	1,94±0,91
Cr	0,68±0,24	0,50±0,16
Si/Al	3,43±0,60	3,69±1,47
Na/Al	1,43±0,52	0,94±0,47
Na/Si	0,42±0,16	0,25±0,08
Ca/Si	0,17±0,04	0,13±0,07
Cr/Si	0,05±0,01	0,03±0,01
Cr/Al	0,16±0,06	0,12±0,06

* стандардна девијација

Упркос хетерогености гела, резултати ЕДС анализе добијени мапирањем геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома су указали на прилично равномерну расподелу хрома унутар геополимера (слика 6.19), што није изненађујуће, ако се има у виду начин припреме узорака за СЕМ/ЕДС анализу, који подразумева сушење пасте након заустављања реакције у изо-пропанолу. На равномерну расподелу хрома (додатог у облику јако растворљиве соли - Na_2CrO_4) у геополимерима указали су и други аутори [132].

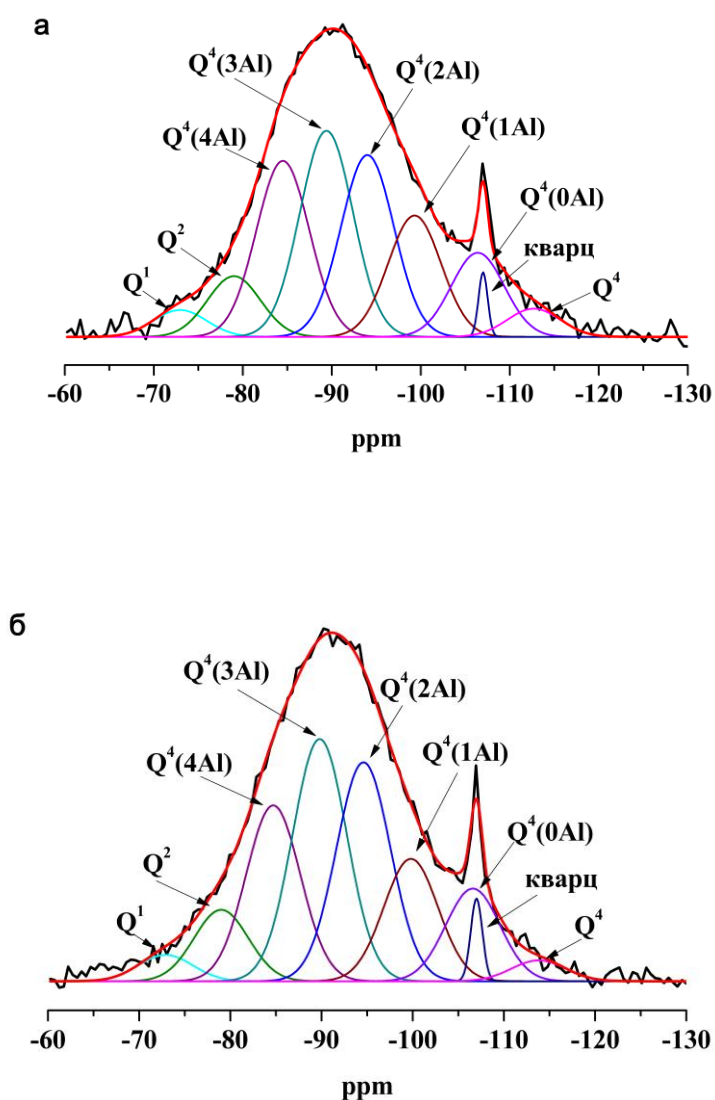


Слика 6.19. Геополимер на бази ЕФП Морава са 2% додатог Cr након 28 дана на $20\text{ }^\circ\text{C}$: а) СЕМ геополимера б) ЕДС анализа (мапирање) хрома

6.2.2.1.7. НМР анализа геополимера

За разлику од изразито асиметричних ^{29}Si MAS НМР спектра полазних ЕФП (слика 6.11), спектре узорака геополимера на бази полазних ЕФП (након 28 дана на $20\text{ }^\circ\text{C}$) карактерише значајно већа симетрија резонантне линије центриране на око -92 ppm , која указује на аморфну алумосиликатну структуру (слика 6.20). ^{29}Si MAS НМР спектрална линија геополимера резултат је преклапања више резонанци језгара Si које потичу из алумосиликатног гела, непрореагованих кристалних фаза и непрореаговале стакласте фазе из полазног ЕФП [68-70].

Резултати деконволуције, односно разлагања широких ^{29}Si MAS NMR спектралних линија геополимера на бази полазних ЕФП, на сигнале који потичу од појединачних $Q^n(m\text{Al})$ структурних јединица силицијума, приказани су на слици 6.20 и у табели 6.11, док су за геополимере са 2% додатог хрома приказани на слици 6.21 и у табели 6.12.



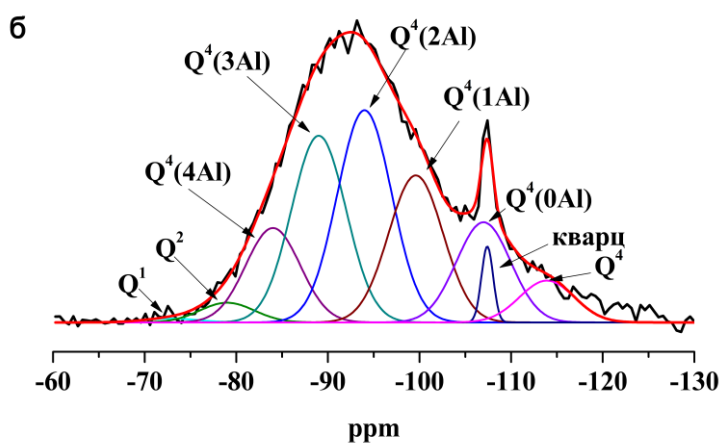
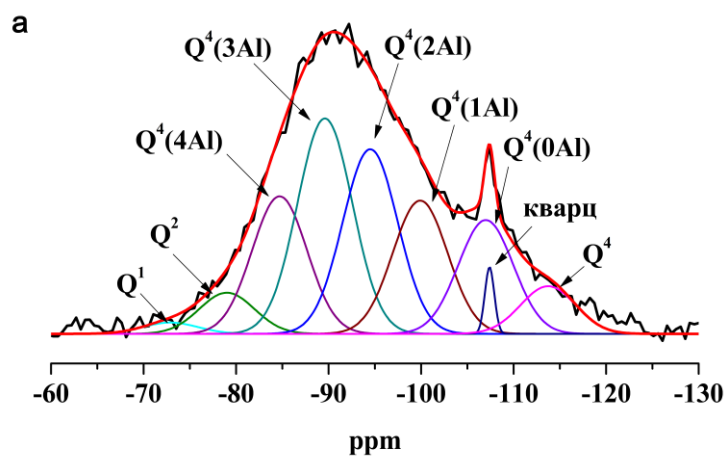
Слика 6.20. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП након 28 дана на $20\text{ }^\circ\text{C}$: а) Г- Морава и б) Г- Колубара

Табела 6.11. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП
након 28 дана на 20 °C (слика 6.20)

Полазни ЕФП	Q ^{1*}	Q ^{2*}	Q ⁴ (4Al)	Q ⁴ (3Al)	Q ⁴ (2Al)	Q ⁴ (1Al)	Q ⁴ (0Al)	кварц ^{**}	Q ⁴ ^{**}
Г-Морава									
δ (ppm)	-72,95	-79,00	-84,50	-89,40	-94,00	-99,30	-106,4	-107,0	-112,7
w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
удео (%)	2,99	6,77	19,64	22,99	20,29	13,53	9,39	1,23	3,14
Г-Колубара									
δ (ppm)	-72,90	-79,00	-84,70	-89,80	-94,60	-99,80	-106,6	-107,0	-113,8
w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,5	7
удео (%)	2,66	7,23	17,79	24,50	22,15	12,39	9,38	1,79	2,11

* слабије умрежене структурне јединице силицијума

** кварц и друге Q⁴ структурне јединице силицијума



Слика 6.21. Резултати деконволуције ²⁹Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП са 2% додатог хрома након 28 дана на 20 °С: а) Г- Морава и б) Г- Колубара

Табела 6.12. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП са 2% додатог хрома након 28 дана на 20 °C (слика 6.21)

Полазни ЕФП	Q ^{1*}	Q ^{2*}	Q ⁴ (4Al)	Q ⁴ (3Al)	Q ⁴ (2Al)	Q ⁴ (1Al)	Q ⁴ (0Al)	кварц **	Q ^{4**}	
Г-Морава										
	δ (ppm)	-72,90	-79,00	-84,70	-89,60	-94,50	-99,90	-106,9	-107,4	-113,7
2% Cr	w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
	удео (%)	1,25	4,59	15,35	24,03	20,61	14,87	12,70	1,28	5,32
Г-Колубара										
	δ (ppm)	-72,90	-79,00	-84,00	-89,00	-94,00	-99,60	-106,99	-107,4	-113,9
2% Cr	w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,5	7
	удео (%)	0,46	2,39	11,49	22,71	25,81	17,87	12,18	1,98	5,09

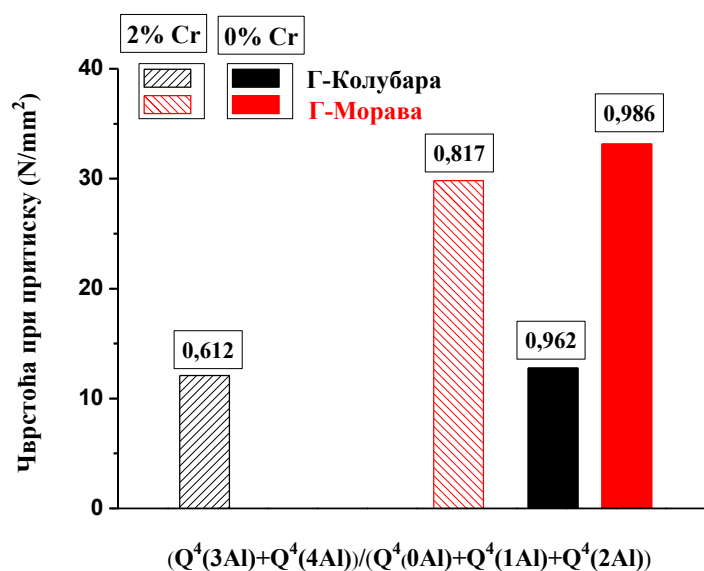
* слабије умрежене структурне јединице силицијума

** кварц и друге Q⁴ структурне јединице силицијума

Осим $Q^4(mAl)$ структурних јединица (о чему је било речи у поглављу 5.4), у ^{29}Si MAS NMR спектрима свих испитиваних узорака геополимера уочени су и пикови на -73, -79, -107 (оштар пик) и -112 ppm. Пикови на око -73 и -79 ppm потичу од слабије умрежених структурних јединица силицијума Q^1 и Q^2 [72,73]. Оштар пик на око -107 ppm указује на уређену кристалну структуру и може се приписати кварцу присутном у полазном ЕФП [68,69]. Садржај кварца у узорцима геополимера је константан и креће се до 2%, што указује на његову инертност током алкалне активације. Резонанца на -112 ppm углавном се приписује различитим полиморфним облицима SiO_2 [14,41], тј. непрореаговалој фракцији из полазног ЕФП или $Q^4(0Al)$ структурним јединицама из продуката реакције [70,73].

Додатак хрома није довео до значајнијих промена у изгледу ^{29}Si MAS NMR спектра у односу на спектре геополимера на бази полазних ЕФП. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра су показали да су најзаступљеније структурне јединице у геополимерима $Q^4(2Al)$ и $Q^4(3Al)$. Додатак 2% хрома довео је до смањења удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица богатијих алуминијумом ($m=3, 4$) у односу на удео структурних јединица богатијих силицијумом ($m=0, 1, 2$). Током истраживања је већ констатовано да чврстоћа при притиску геополимера зависи од присутног алуминијума и да се већа чврстоћа геополимера приписује већем садржају растворљивог алуминијума из полазног ЕФП (слика 6.8 б). Главни фактор који одређује механичке карактеристике геополимера је удео $Q^4(4Al)$ и $Q^4(3Al)$ у структури [190,200].

На слици 6.22 је дата зависност чврстоће при притиску геополимера на бази полазних ЕФП од односа удела $(Q^4(3Al)+Q^4(4Al))/(Q^4(0Al)+Q^4(1Al)+Q^4(2Al))$ структурних јединица и концентрације додатог хрома. Може се уочити да је смањење чврстоћа при притиску геополимера последица структурних промена и смањења удела структурних јединица богатијих алуминијумом. Такав тренд је у већој мери изражен у случају геополимера Г-Морава него у случају Г-Колубара, иако је смањење удела структурних јединица богатијих алуминијумом израженије код Г-Колубара.



Слика 6.22. Чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП (након 28 дана на 20 °C) у зависности од односа удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица ^{29}Si MAS NMR спектра и концентрације додатог хрома

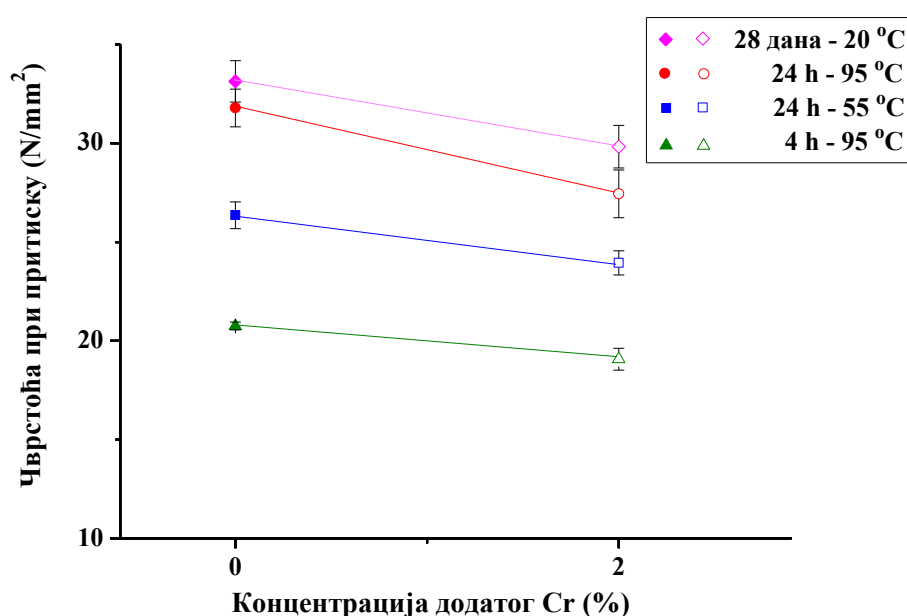
Осим тога, резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра су указали на присуство мање кондензованих структурних јединица силицијума (Q^1 и Q^2), пореклом из стакласте фазе непрореаговалог ЕФП, као и из алкалног активатора. Неки аутори су такође, ове сигнале приписали резидуалним и мање кондензованим врстама, мономерним или димерним јединицама са силанолним групама [27,72]. Након 28 дана реакције на собној температури од 20 °C, удео Q^1 и Q^2 јединица у структури геополимера је значајан, што је вероватно последица спорије реакције на собној температури. Међутим, са додатком 2% хрома удео ових јединица се смањује, нарочито у случају геополимера Г-Колубара. Вероватно у овој чињеници лежи један од разлога зашто је смањење чврстоће геополимера са додатком хрома мање изражено у случају овог геополимера. Могуће да је мања промена чврстоће геополимера Г-Колубара, упркос израженијим променама у уделу структурних јединица богатијих алуминијумом, последица смањења удела Q^1 и Q^2 структурних јединица.

6.2.2.2. Утицај услова синтезе

Сва испитивања утицаја услова синтезе геополимера на имобилизацију 2% хрома извршена су на геополимерима на бази ЕФП Морава, при следећим условима: 24 h на 55 °C, 4 h на 95 °C и 24 h на 95 °C. Неки резултати испитивања референтног геополимера на бази ЕФП Морава, који су приказани у претходном поглављу 6.2.2.1, овде су поново приказани ради поређења и лакшег разумевања.

6.2.2.2.1. Чврстоће геополимера

Чврстоће геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог хрома дате су на слици 6.23.



Слика 6.23. Чврстоће при притиску геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог хрома

На основу приказаних резултата може се закључити да сви узорци, независно од концентрације додатог хрома и услова синтезе, показују вредност чврстоће која је значајно изнад вредности од 0,35 N/mm², што представља

предложену минималну вредност чврстоће за безбедно одлагање отпада на депонију [116].

Као што је већ речено (поглавље 6.1), пораст температуре и времена реакције доводи до пораста чврстоћа геополимера. Чврстоћа при притиску геополимера након 28 дана на 20 °C је приближно једнака чврстоћи геополимера након 24 h на 95 °C. Температура утиче на транспорт масе унутар материјала који садржи имобилисане елементе и може довести до експанзије или скупљања имобилисаног отпада, при чему, у цементним системима, пораст температуре изнад 60-70 °C може довести до значајног смањења постојаности [165]. У геополимерима највеће смањење чврстоћа при притиску услед додатка 2% хрома, уочено је код геополимера синтетисаних током 24 h на 95 °C и износило је скоро 14 %, док је у осталим случајевима смањење чврстоће било ниже од 10 %. Разлог већег смањења чврстоћа након 24 h на 95 °C, вероватно лежи у чињеници да се на повишеној температури реакција брже одвија, па је самим тим већа вероватноћа настанка дефеката у структури.

6.2.2.2.2. рН вредност процедурне течности

Промена услова синтезе геополимера на бази ЕФП Морава, односно промена температуре и времена реакције није утицала на промену рН вредности процедурне течности, а резултати су дати у табели 6.13.

Високе рН вредности процедурне течности добијене применом теста излуживања SRPS EN 12457-2 на геополимере, који су синтетисани при различитим условима реакције, уочили су и други аутори [201]. Такође се може уочити да додаток 2% хрома није довео до битне промене рН вредност процедурне течности, јер се рН вредност мењала у уском опсегу (рН = 12,20 – 12,47). Процедна течност је била жуте боје, као што је већ уочено у претходном поглављу (слика 6.13). Жута боја процедурне течности указала је да је излужени хром у облику хромата.

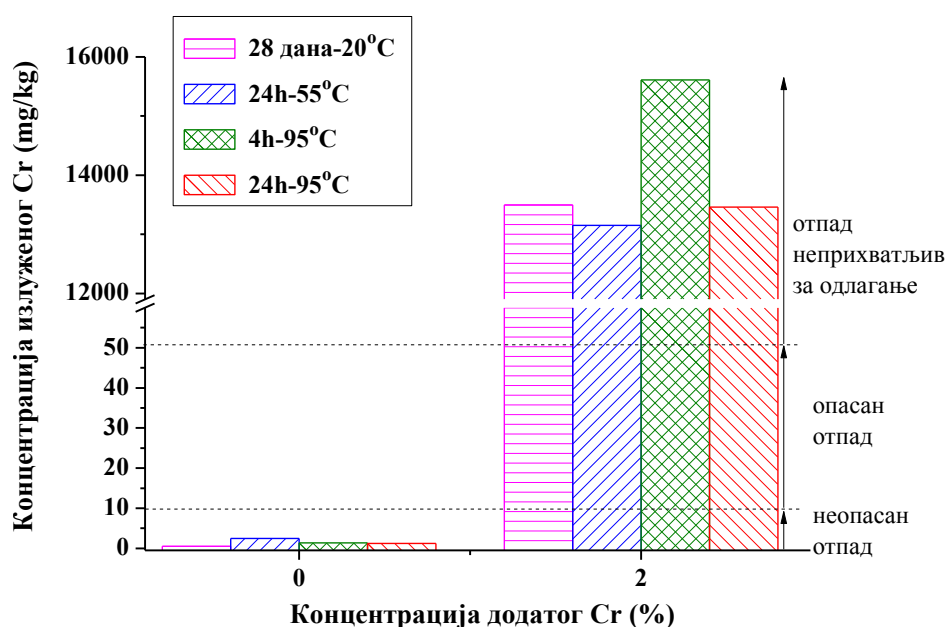
Табела 6.13. рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог хрома

Услови синтезе	Концентрација додатог хрома (%)	рН
28 дана - 20 °С	0	12,20
	2	12,36
24 h - 55 °С	0	12,32
	2	12,37
4 h - 95 °С	0	12,35
	2	12,36
24 h - 95 °С	0	12,47
	2	12,47

6.2.2.2.3. Излуживање хрома из геополимера

Као што је већ речено и у поглављу 6.2.2.1.3, концентрација хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП Морава је нижа од концентрације хрома излуженог из самог ЕФП Морава (табела 6.5). Геополимери на бази ЕФП Морава синтетисани при различитим условима могу се класификовати као неопасан отпад (слика 6.24) [178].

Концентрације излуженог хрома из геополимера на бази ЕФП Морава синтетисаних на повишеној температури, које потичу од хрома природно присутног у ЕФП, су врло сличне. Најмања концентрација излуженог хрома, детектована је код геополимера који је синтетисан на собној температури (на 20 °С) у трајању од 28 дана. Продужено време реакције на собној температури доприноси већој стабилности геополимера, а тиме и бољој имобилизацији хрома [143].



Слика 6.24. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог хрома

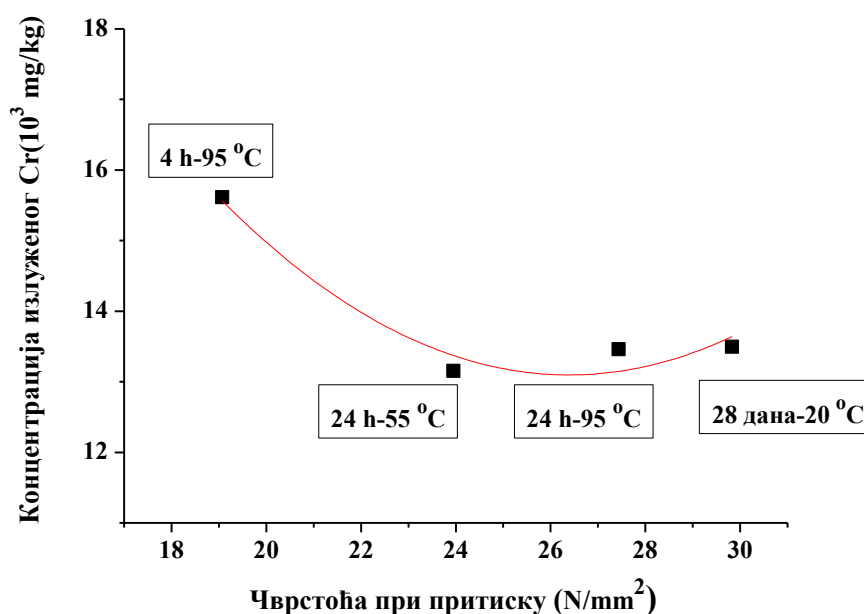
Резултати испитивања излуживања хрома из геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома, добијени применом теста излуживања SRPS EN 12457-2 [188], указали су да процес имобилизације хрома геополимерима при датим условима синтезе није успешан. С обзиром да концентрације хрома у процедурној течности, независно од услова синтезе, значајно превазилазе граничну вредност концентрације хрома, прописану важећим Правилником [178], геополимери на бази ЕФП Морава са додатком 2% хрома могу се класификовати као отпад неприхватљив за одлагање.

У зависности од услова синтезе ефикасност процеса имобилизације 2% додатог хрома је износила ~65-70% (табела 6.14). Највећа концентрација хрома је излужена из геополимера који су синтетисани на 95 °C у трајању од 4 h. Очигледан узрок је релативно кратко време реакције, при чему је дифузија хрома из непотпуно очврслог геополимера олакшана. Са порастом времена реакције са 4 h на 24 h на 95 °C, ефикасност имобилизације хрома је повећана за приближно 5%.

Табела 6.14. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП
Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог хрома

Услови синтезе	Концентрација додатог хрома (%)	Ефикасност имобилизације хрома (%)
28 дана - 20 °C	2	70,0
24 h – 55 °C	2	70,8
4 h – 95 °C	2	65,3
24 h – 95 °C	2	70,1

С друге стране, температура синтезе (55 °C или 95 °C) при истом времену реакције (24 h) нема битан утицај на ефикасност имобилизације хрома. Такође, продужење времена реакције (28 дана) на собној температури не утиче у значајној мери на процес имобилизације хрома. Галиано и сарадници су такође истакли да различити услови реакције не утичу у великој мери на вредност концентрације излуженог хрома [202,203].

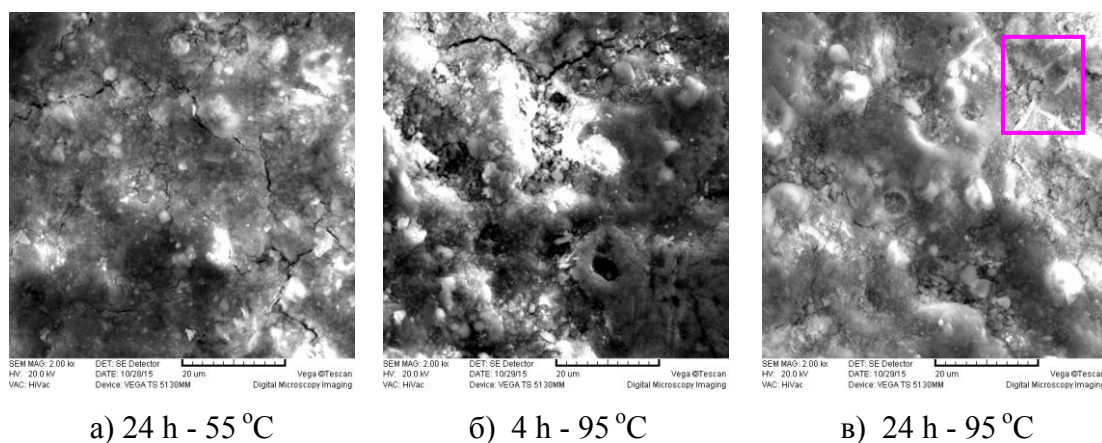


Слика 6.25. Концентрација излуженог хрома из геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома, синтетисаних при различитим условима у зависности од чврстоћа при притиску геополимера

Дијаграм зависности концентрација излуженог хрома из геополимера са 2% додатог хрома од чврстоћа при притиску геополимера, синтетисаних при различитим условима, приказан је на слици 6.25. Са дијаграма се може закључити да повећање чврстоће геополимера доводи до смањења концентрације излуженог хрома, али постоји граница након које даље повећање чврстоћа геополимера Г-Морава нема значајнији утицај на концентрацију излуженог хрома.

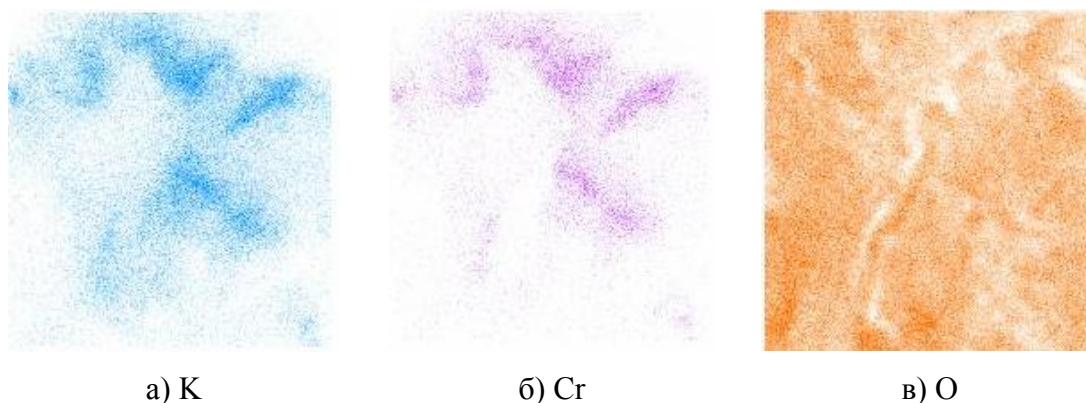
6.2.2.2.4. СЕМ/ЕДС анализа геополимера

Микроструктура геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома, добијена скенирајућом електронском микроскопском (СЕМ) анализом (слика 6.26 а, б и в) није указала на неке значајније морфолошке промене у зависности од услова синтезе.



Слика 6.26. Микроструктура геополимера на бази ЕФП Морава са 2 % додатог хрома у зависности од услова синтезе

Мапирање дела површине (означене на слици 6.26 в) геополимера након 24 h на 95 °C је показало да на вишим температурама долази до кристализације K_2CrO_4 на површини геополимера (слика 6.27), што би могао бити узрок нешто већег смањења чврстоће (слика 6.23) код геополимера синтетисаног при овим условима.



Слика 6.27. ЕДС анализа (мапирање) геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома након 24 h на 95°C

Просечан садржај главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе дати су у табели 6.15, док су за геополимере са 2% додатог хрома дати у табели 6.16.

Табела 6.15. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе

Главни елементи и њихови односи	24 h - 55 °C	4 h - 95 °C	24 h - 95 °C
Na	7,30±1,73*	6,51±1,17	5,73±1,31
Al	5,35±1,45	4,35±0,51	5,01±1,17
Si	15,05±1,37	17,46±0,93	19,25±3,94
Ca	2,22±1,63	2,07±0,24	2,03±0,81
Si/Al	3,00±0,81	4,06±0,42	4,02±1,28
Na/Al	1,50±0,60	1,51±0,29	1,21±0,41
Na/Si	0,49±0,13	0,37±0,06	0,31±0,10
Ca/Si	0,15±0,12	0,12±0,06	0,11±0,06

* стандардна девијација

Табела 6.16. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома у зависности од услова синтезе

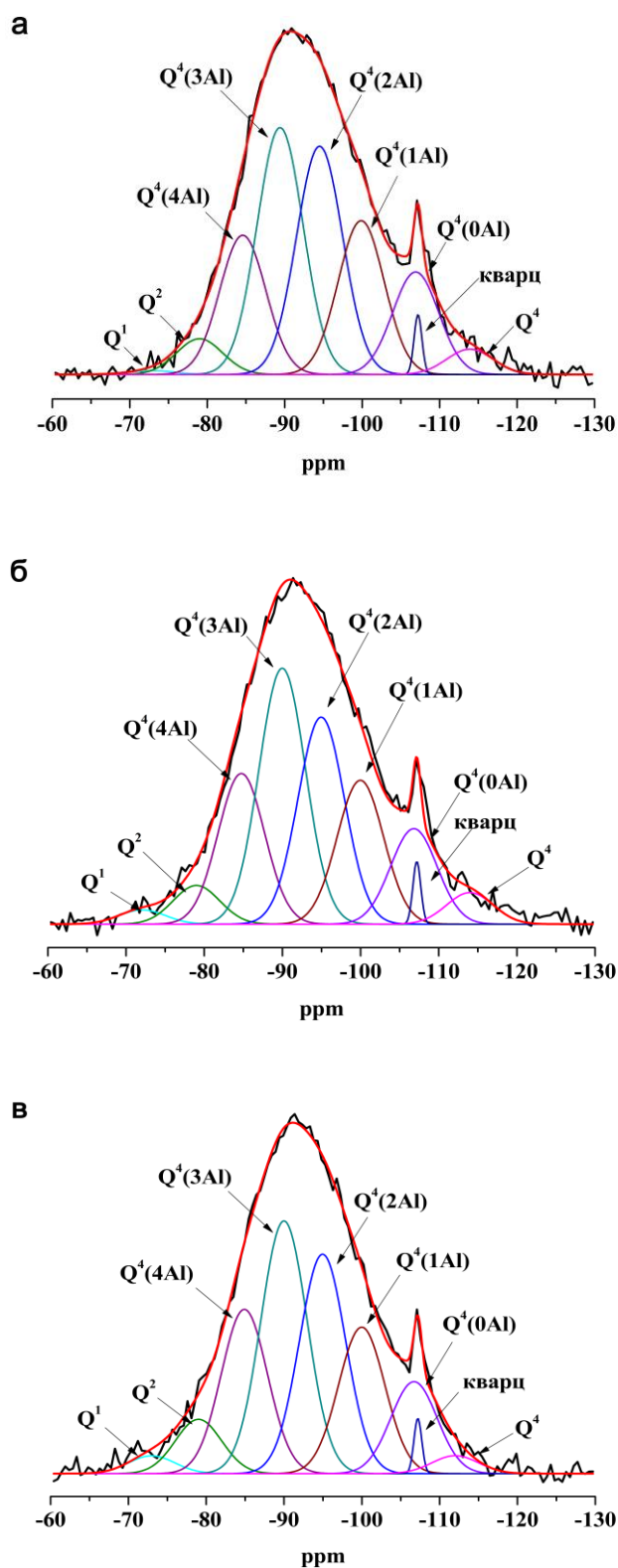
Главни елементи и њихови односи	24 h - 55 °C	4 h - 95 °C	24 h - 95 °C
Na	4,82±0,51*	5,21±1,06	5,40±0,58
Al	5,10±1,37	4,42±1,67	4,23±0,97
Si	16,28±0,66	14,24±1,77	14,81±2,00
Ca	2,58±0,53	1,81±0,70	1,62±0,67
Cr	1,02±0,23	0,62±0,25	0,57±0,26
Si/Al	3,35±0,63	3,46±0,70	3,60±0,62
Na/Al	1,01±0,27	1,34±0,49	1,35±0,40
Na/Si	0,30±0,04	0,38±0,09	0,37±0,07
Ca/Si	0,16±0,03	0,13±0,06	0,11±0,04
Cr/Si	0,06±0,01	0,04±0,02	0,04±0,02
Cr/Al	0,21±0,08	0,16±0,08	0,15±0,08

* стандардна девијација

Резултати ЕДС анализе геополимера су потврдили да независно од примењених услова синтезе, као главни производ реакције настаје натријум-алумосиликатна фаза. Код геополимера са 2% додатог хрома уочен је нешто нижи садржај натријума. Међутим, ако се има у виду хетерогеност самог ЕФП, као и високе вредности стандардних девијација не може се извући јасан закључак о утицају хрома на састав алумосиликатне фазе геополимера.

6.2.2.2.5. НМР анализа геополимера

Резултати деконволуције ^{29}Si MAS НМР спектра геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе су приказани на слици 6.28 и у табели 6.17, док су за геополимере са 2% додатог хрома приказани на слици 6.29 и у табели 6.18. Деконволуција спектра геополимера је извршена на идентичан начин и користећи исте претпоставке као у претходном поглављу (6.2.2.1.7).



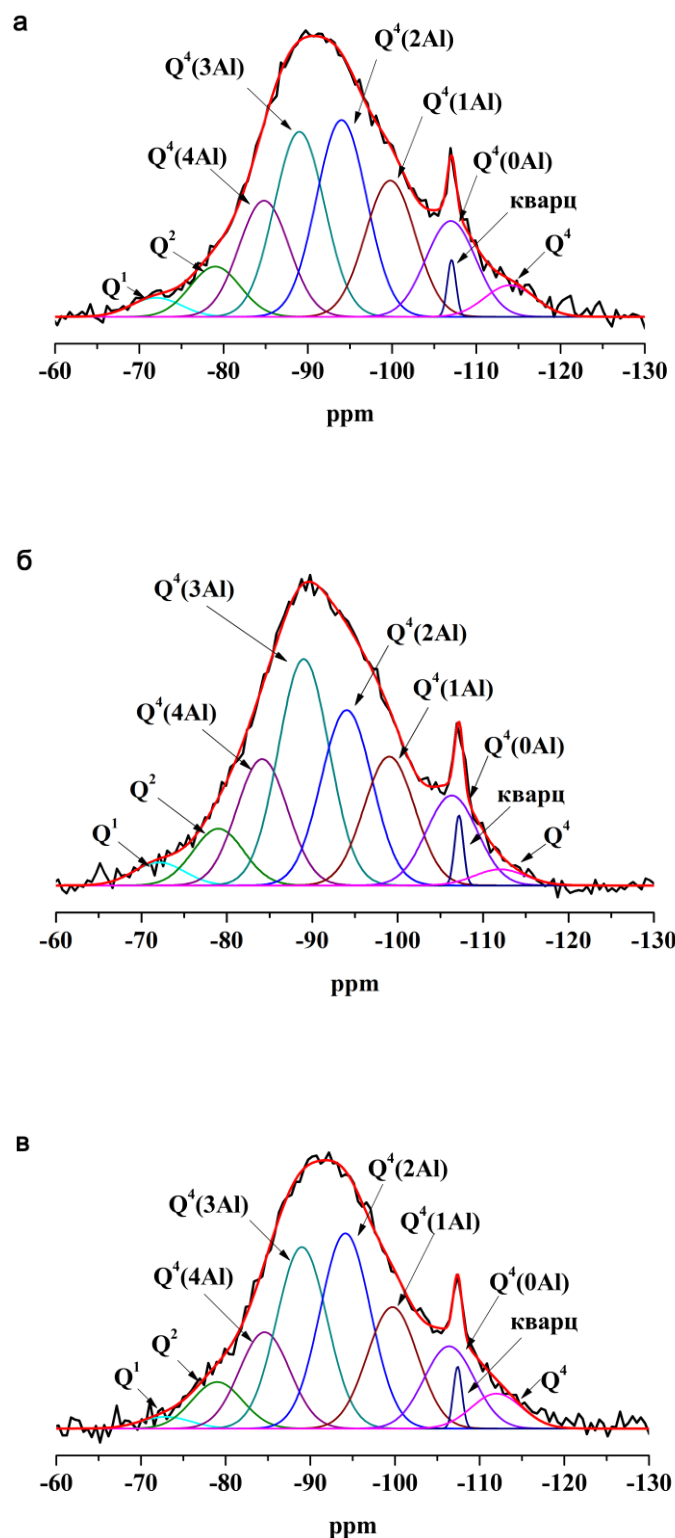
Слика 6.28. Резултати деконволуције ²⁹Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе: а) 24 h на 55 °C, б) 4 h на 95 °C и в) 24 h на 95 °C

Табела 6.17. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе (слика 6.28)

Услови синтезе	Q^1^*	Q^2^*	$Q^4(4Al)$	$Q^4(3Al)$	$Q^4(2Al)$	$Q^4(1Al)$	$Q^4(0Al)$	кварц**	Q^4^{**}
δ (ppm)	-72,90	-79,00	-84,58	-89,40	-94,50	-99,87	-106,9	-107,2	-113,9
24 h-55 °C									
w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
удео (%)	0,40	3,78	14,72	26,10	24,13	16,26	10,83	1,08	2,67
δ (ppm)	-72,07	-79,00	-84,74	-89,98	-94,96	-99,97	-106,8	-107,2	-113,9
4 h-95 °C									
w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
удео (%)	1,49	4,08	15,89	26,99	21,83	15,17	10,07	1,13	3,32
δ (ppm)	-72,99	-79,00	-84,90	-89,99	-94,95	-99,98	-106,7	-107,2	-112,0
24 h-95 °C									
w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
удео (%)	1,82	5,57	16,86	25,94	22,52	15,04	9,43	0,97	1,84

* слабије умрежене структурне јединице силицијума

** кварц и друге Q^4 структурне јединице силицијума



Слика 6.29. Резултати деконволуције ²⁹Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома у зависности од услова синтезе: а) 24 h на 55 °C; б) 4 h на 95 °C и в) 24 h на 95 °C

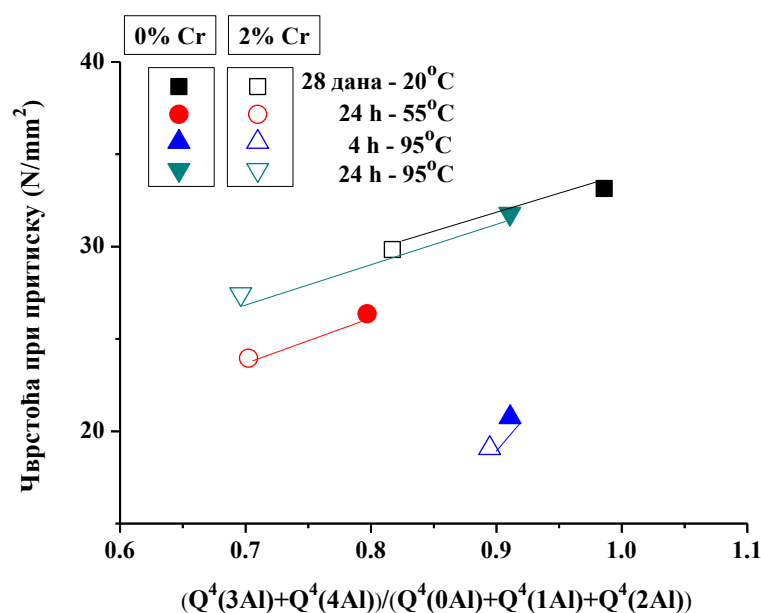
Табела 6.18. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава са 2% додатог хрома у зависности од услова синтезе (слика 6.29)

Услови синтезе	Q ^{1*}	Q ^{2*}	Q ⁴ (4Al)	Q ⁴ (3Al)	Q ⁴ (2Al)	Q ⁴ (1Al)	Q ⁴ (0Al)	кварц**	Q ^{4**}	
24 h-55 °C	δ (ppm)	-72,00	-79,00	-84,80	-89,00	-94,00	-99,78	-106,9	-107,1	-113,9
	w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
	удео (%)	2,26	5,98	13,82	22,01	23,41	16,20	11,39	1,16	3,75
4 h-95 °C	δ (ppm)	-72,07	-79,01	-84,13	-89,00	-94,03	-99,02	-106,3	-107,2	-112,0
	w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
	удео (%)	2,69	6,63	14,77	26,49	20,52	15,07	10,53	1,41	1,89
24 h-95 °C	δ (ppm)	-72,95	-79,00	-84,60	-89,00	-94,14	-99,70	-106,4	-107,4	-112,0
	w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
	удео (%)	1,49	5,96	12,34	23,25	25,01	15,57	10,54	1,36	4,47

* слабије умрежене структурне јединице силицијума

** кварц и друге Q⁴ структурне јединице силицијума

Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава синтетисаних при различитим температурама и временима реакције су указали да су у геополимерима најзаступљеније $\text{Q}^4(2\text{Al})$ и $\text{Q}^4(3\text{Al})$ структурне јединице. Додатак 2% хрома довео је до смањења удела $\text{Q}^4(m\text{Al})$ структурних јединица богатијих алуминијумом ($m=3, 4$) у односу на удео структурних јединица богатијих силицијумом ($m=0, 1, 2$) у геополимеру. Притом, највеће смањење чврстоће геополимера услед додатка хрома је уочено код геополимера синтетисаног на $95\text{ }^\circ\text{C}$ у трајању од 24 h, где је истовремено уочено и највеће смањење удела структурних јединица богатијих алуминијумом (слика 6.30). С друге стране, најмање смањење чврстоће геополимера услед додатка хрома, као и најмања промена у уделу структурних јединица уочена је у случају геополимера синтетисаном при крајем времену реакције (4 h) на $95\text{ }^\circ\text{C}$. Такође, додатак 2% хрома је довео и до пораста удела Q^1 и Q^2 структурних јединица, при чему је најмањи пораст уочен у случају узорка који је синтетисан на $95\text{ }^\circ\text{C}$ током 24 h. Разлог вероватно лежи у чињеници да је на вишим температурама реакција бржа. Пораст удела Q^1 и Q^2 структурних јединица такође доприноси смањењу чврстоћа.



Слика 6.30. Чврстоћа при притиску геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од односа удела $\text{Q}^4(m\text{Al})$ структурних јединица ^{29}Si MAS NMR спектра, услова синтезе и концентрације додатог хрома

6.2.2.3. Утицај карактеристика ЕФП – Механички активирани ЕФП

Утицај физичко-хемијских карактеристика полазног и механички активираног ЕФП на имобилизацију хрома је испитиван на геополимерима на бази ЕФП Колубара. Припрема геополимера на бази МЕФП, извршена је према процедури описаној у поглављу 3.3.1. Механички активирани ЕФП генерално показује мању потребу за водом за стандардну конзистенцију у односу на полазни ЕФП [40], тако да је у случају малтера на бази МЕФП однос вода/везиво био 0,38; док је у случају пасти износио 0,35.

Неки од резултата испитивања геополимера на бази ЕФП Колубара након 28 дана, који су приказани у поглављу 6.2.2.1 (где су упоређивани са геополимером на бази ЕФП Морава) у овом поглављу су приказани ради поређења са геополимером на бази МЕФП Колубара.

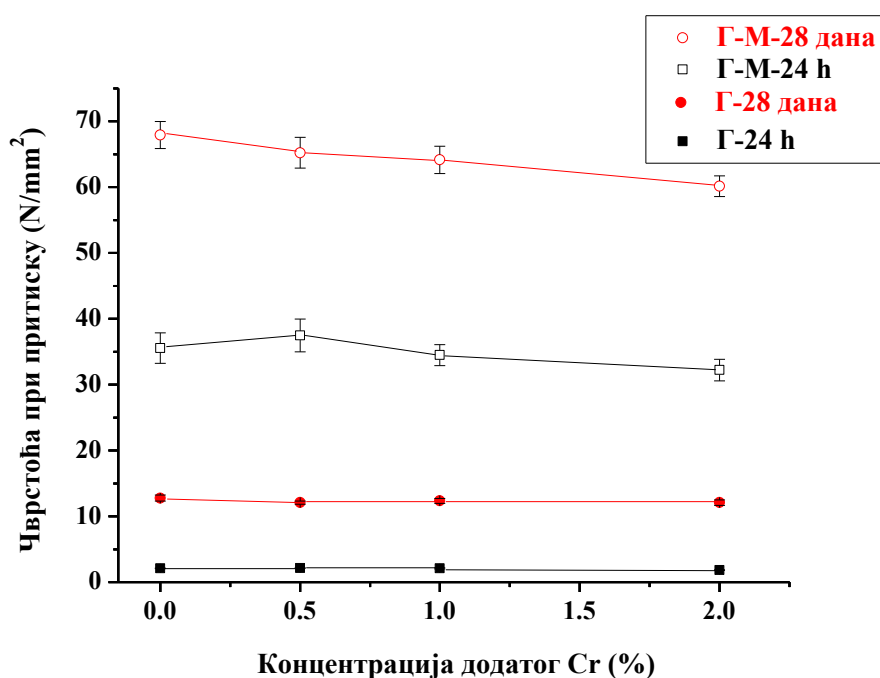
С обзиром да су ова истраживања обављена само на ЕФП Колубара, геополимери на бази полазног ЕФП Колубара (претходно означени као Г-Колубара) су прегледности ради у даљем тексту означени само са Г, док су геополимери на бази механички активираног МЕФП Колубара (Г-М Колубара) означени само са Г-М. Узорци геополимера су синтетисани на 20 °С, а реакција се одвијала током 24 h и 28 дана у влажном простору. Изглед геополимера (малтера) на бази ЕФП и МЕФП Колубара у влажном простору приказан је на слици 6.31.



Слика 6.31. Изглед геополимера (малтера) на бази ЕФП и МЕФП Колубара у влажном простору

6.2.2.3.1. Чврстоће геополимера

Резултати испитивања чврстоће геополимера у функцији времена и концентрације додатог хрома дати су на слици 6.32. Као што се из приказаних резултата може уочити, сви испитивани геополимери превазилазе прописану минималну вредност чврстоће од $0,35 \text{ N/mm}^2$. За разлику од геополимера на бази ЕФП Колубара који након 24 h на $20 \text{ }^\circ\text{C}$ превазилази прописану вредност чврстоће свега неколико пута, геополимер на бази МЕФП превазилази прописану вредност чврстоће чак 100 пута. Такође, геополимер на бази МЕФП након 24 h постиже скоро три пута већу вредност чврстоће него геополимер на бази ЕФП након 28 дана.



Слика 6.32. Чврстоће при притиску геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h и 28 дана на $20 \text{ }^\circ\text{C}$ у зависности од концентрације додатог хрома

Додатак мањих концентрација хрома (0,5 – 1,0%) доводи до незнатних промена чврстоће геополимера (пораст или смањење чврстоћа мање од 5%). Пораст чврстоћа геополимера, услед додатка 0,5% хрома је уочен и раније [133]. Међутим, током овог истраживања, такав пораст чврстоће је уочен само након краћег времена реакције (24 h), али не и након 28 дана на собној температури.

Очигледно да шестовалентни хром има негативан утицај на чврстоћу геополимера у каснијим ступњевима реакције, вероватно стварањем одређених дефеката у структури. Тек при концентрацији од 2% додатог хрома, смањење чврстоћа при притиску геополимера је израженије, али ни у том случају не прелази 10%.

6.2.2.3.2. рН вредност процедурне течности

рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара дата је у табели 6.19.

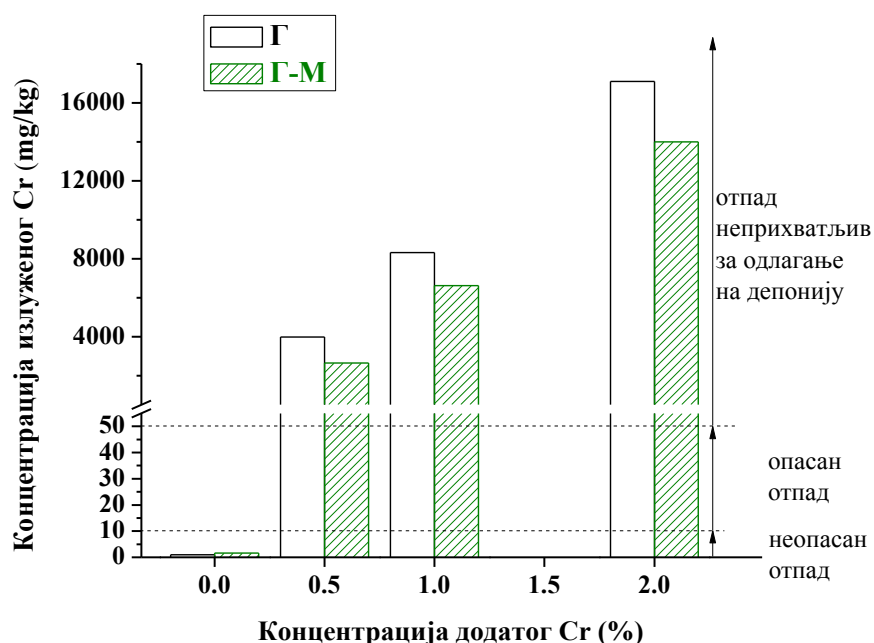
Табела 6.19. рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h и 28 дана на 20 °C у зависности од концентрације додатог хрома

Узорак	Време реакције на 20 °C	Концентрација хрома (%)	рН
Г	24 h	0,0	12,56
		0,5	12,54
		1,0	12,57
		2,0	12,63
	28 дана	0,0	11,87
		0,5	12,02
		1,0	11,93
		2,0	11,84
Г-М	24 h	0,0	12,42
		0,5	12,38
		1,0	12,37
		2,0	12,35
	28 дана	0,0	12,07
		0,5	12,06
		1,0	12,13
		2,0	12,07

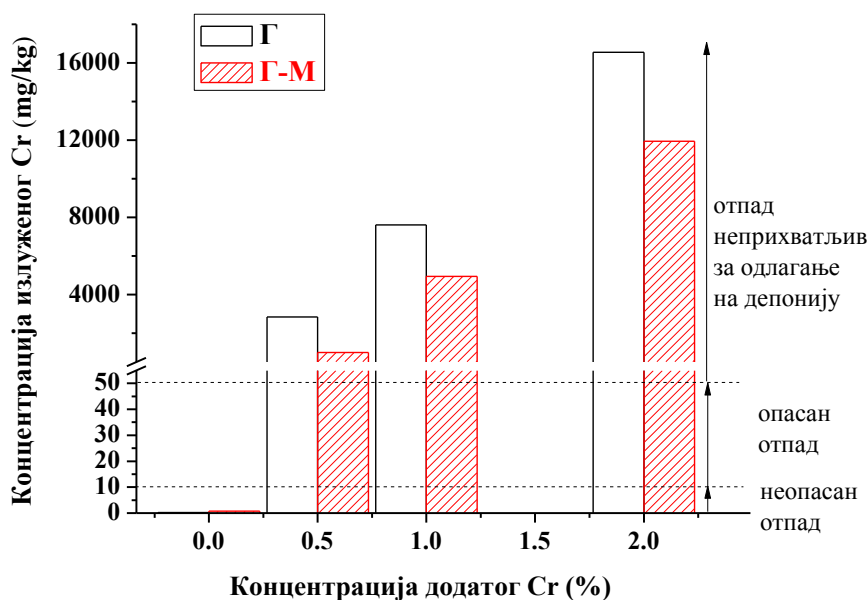
Може се уочити висока рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара независно од времена реакције. Додатак хрома у геополимере на бази полазног и механички активираниог ЕФП Колубара није довео до битне промене рН вредности процедурне течности. И у овом случају добијена процедурна течност била је жуте боје (као на слици 6.13), што указује да је излужени хром у облику хромата. Присуство хрома у облику оксианјона, при високој рН вредности, онемогућује његово таложење, јер у том облику хром не може неутралисати негативно наелектрисање хидроксида или силиката, што иначе представља очекивани начин имобилизације тешких метала [165].

6.2.2.3.3. Излуживање хрома из геополимера

Концентрације излуженог хрома из геополимера на бази полазног и механичког активираниог ЕФП Колубара у зависности од концентрације додатог хрома и времена реакције су дате на сликама 6.33 и 6.34).



Слика 6.33. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h на 20 °C у зависности од концентрације додатог хрома



Слика 6.34. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 28 дана на 20 °C у зависности од концентрације додатог хрома

Приказани резултати указују да механичка активација ЕФП позитивно утиче на смањење концентрације излуженог хрома из геополимера. Упркос томе, концентрације излуженог хрома и у случају геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара значајно су изнад граничних вредности концентрација хрома прописаних важећим Правилником [178].

Такође, иако пораст времена реакције (са 24 h на 28 дана) позитивно утиче на ефикасност процеса имобилизације хрома, чак и након 28 дана геополимери са додатком хрома се класификују као отпад неприхватљив за одлагање на депонију опасног отпада.

Ефикасност процеса имобилизације хрома геополимерима на бази ЕФП и МЕФП Колубара се креће у опсегу од 62-91%, у зависности од карактеристика ЕФП, концентрације додатог хрома и времена реакције (табеле 6.20 и 6.21).

Табела 6.20. Ефикасност процеса имобилизације хрома геополимерима на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h на 20 °C

Узорак	Концентрација додатог хрома (%)	Ефикасност имобилизације хрома (%)
Г	0,5	64,6
	1,0	63,0
	2,0	62,0
Г-М	0,5	76,5
	1,0	70,6
	2,0	68,9

Табела 6.21. Ефикасност процеса имобилизације хрома геополимерима на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 28 дана на 20 °C

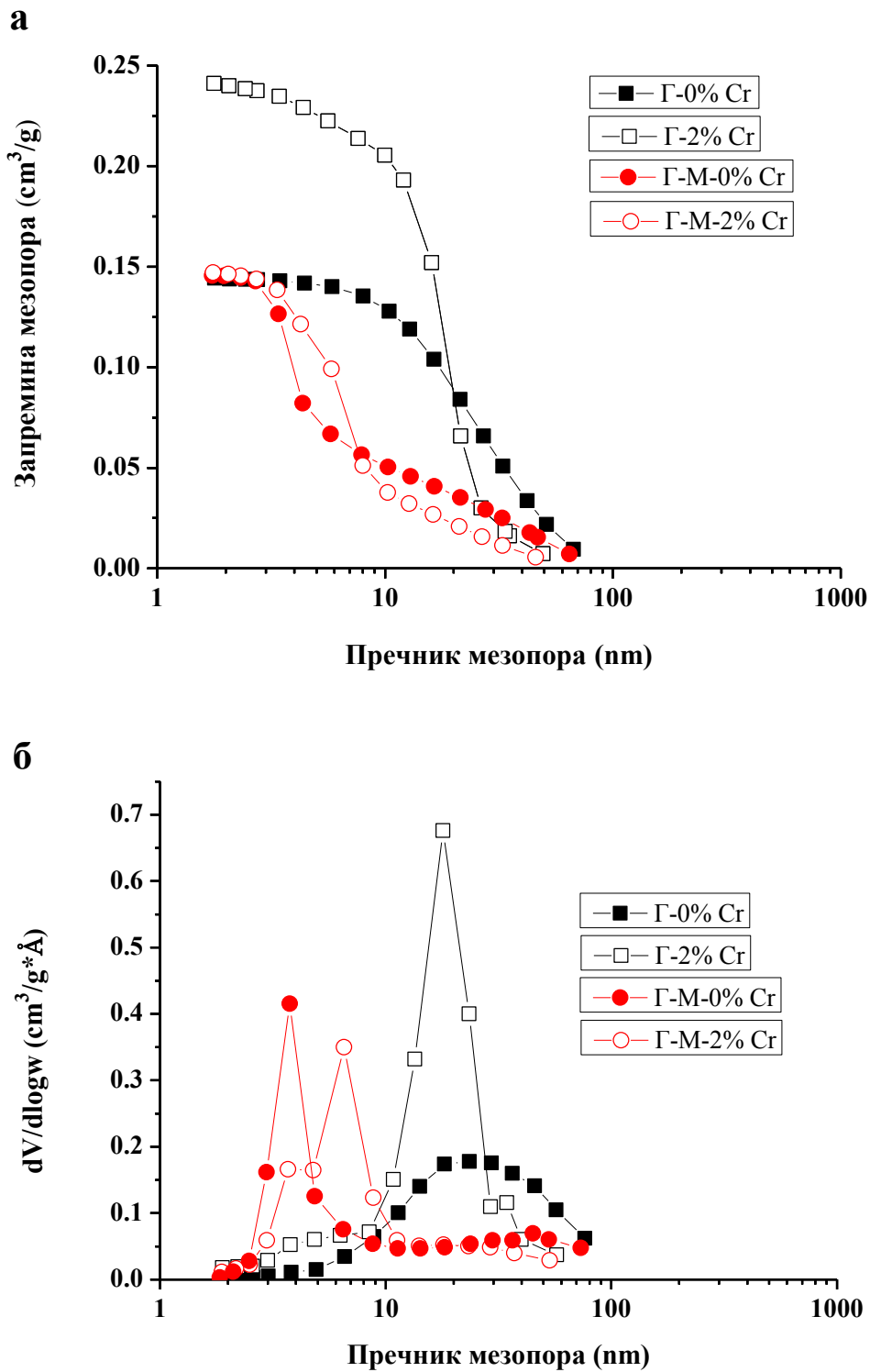
Узорак	Концентрација додатог хрома (%)	Ефикасност имобилизације хрома (%)
Г	0,5	74,8
	1,0	66,2
	2,0	63,2
Г-М	0,5	91,1
	1,0	78,1
	2,0	73,5

Геополимери на бази МЕФП након 24 h су значајно ефикаснији у имобилизацији хрома у поређењу са геополимерима на бази ЕФП након 28 дана реакције. Наведена чињеница јасно указује да већи утицај на ефикасност процеса имобилизације има механичка активација ЕФП него време реакције, иако и пораст времена реакције утиче на пораст ефикасности процеса имобилизације хрома.

6.2.2.3.4. Текстуралне карактеристике геополимера

На слици 6.35 су приказани резултати расподеле величина мезопора геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара. Иако је запремина мезопора геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара врло слична, јасно се може уочити да су у геополимеру на бази МЕФП присутне мезопоре мањег пречника (слика 6.35 а). Додатак 2% хрома у случају геополимера на бази ЕФП довео је до значајног повећања запремине мезопора, док код геополимера на бази МЕФП то није случај. Као што је већ речено у поглављу 6.2.2.1.4, крива расподеле величина мезопора (слика 6.35 б) за геополимер на бази полазног ЕФП Колубара окарактерисана је једним широким пиком, што указује на широку расподелу величина мезопора. С друге стране, геополимер на бази МЕФП показује бимодалну расподелу величина мезопора, тј. уочавају се два пика на кривој. Један од ових пикова је слабо изражен и одговара мезопорама већег пречника (око 45 nm). Други пик је јасно уочљив и одговара мезопорама мањег пречника (око 4 nm).

Упркос ограничењима Барет-Џојнер-Халенда-ове методе [78], о којима је било речи у поглављу 6.2.2.1.4, резултати добијени применом ове методе јасно су указали на померање пика кривих према нижим вредностима пречника мезопора код геополимера на бази МЕФП у поређењу са геополимером на бази полазног ЕФП Колубара. Услед механичке активације ЕФП, пречник мезопора геополимера се знатно смањило, а максимум на кривој расподеле величина мезопора се померио ка нижим вредностима. Померање пика кривих од зоне мезопора ка зони микропора указало је на формирање веће количине реакционих продуката (гела). Гел је испунио шупљине између непрореагованих честица ЕФП и повећао финоћу мезопора геополимера на бази МЕФП у односу на геополимере на бази ЕФП Колубара, односно довео до настанка мезопора мањег пречника.



Слика 6.35. Распореда величина мезопора геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара у зависности од концентрације додатог хрома: а) запремина мезопора у зависности од пречника мезопора и б) криве промене запремене мезопора са пречником мезопора

Дакле, геополимере на бази МЕФП карактерише уска расподела величина мезопора и присуство мезопора мањег пречника у односу на геополимере на бази полазног ЕФП, а тиме и боља механичка својства, што потврђују и резултати испитивања чврстоћа (слика 6.32).

Додатак 2% хрома у случају геополимера на бази ЕФП, довео је до померања пика на кривој расподеле величина мезопора (23,5 nm) и појаве јасно уочљивог пика са максимумом на нижим вредностима пречника (18 nm). С друге стране, код геополимера на бази МЕФП додатак 2% хрома је, поред пика на 4 nm, довео до појаве још једног пика, који одговара пречнику мезопора од 6,5 nm.

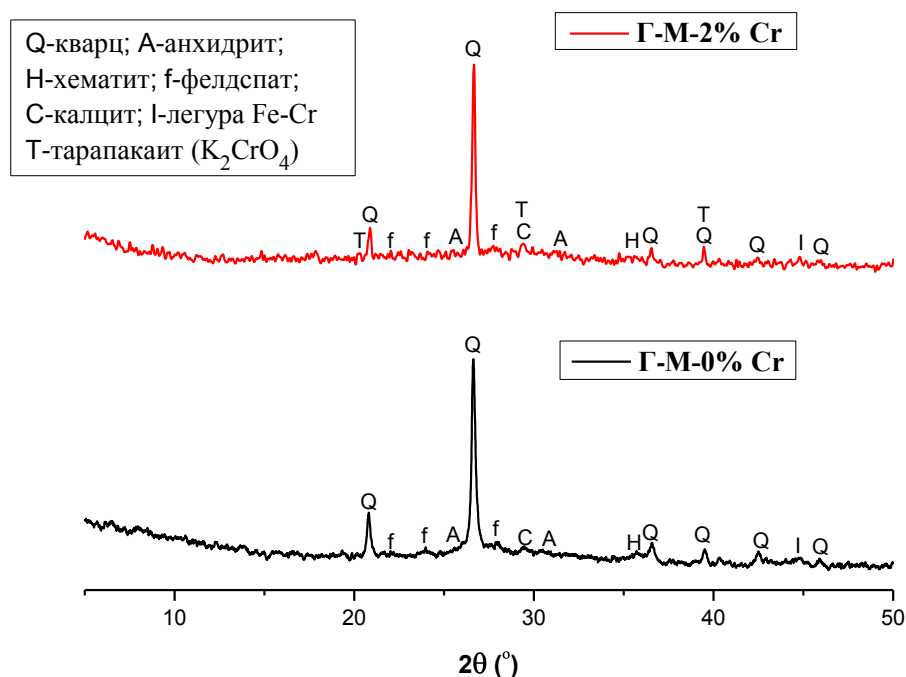
У табели 6.22 су приказане текстуралне карактеристике геополимера на бази ЕФП и МЕФП. Услед механичке активације ЕФП, средњи пречник мезопора геополимера на бази МЕФП је мањи три пута у односу на геополимере на бази ЕФП. Додатак 2% хрома није довео до битних промена специфичне површине, запремине и просечног пречника мезопора у случају геополимера на бази МЕФП. С друге стране, у случају геополимера на бази ЕФП, додатак хрома је довео до повећања специфичне површине и запремине мезопора, али и до смањења средњег пречника мезопора. Пораст специфичне површине геополимера са додатком хрома је последица настанка мреже финијих пора, односно мезопора мањег пречника.

Табела 6.22. Текстуралне карактеристике геополимера на бази ЕФП и МЕФП
Колубара у зависности од концентрације додатог хрома

Узорак	Концентрација хрома (%)	Специфична површина (m ² /g)	Запремина мезопора (cm ³ /g)	Средњи пречник мезопора (nm)
Г	0,0	33,1	0,144	17,9
	2,0	72,7	0,241	12,6
Г-М	0,0	78,3	0,146	5,6
	2,0	78,1	0,147	6,3

6.2.2.3.5. Рендгенска структурна анализа геополимера

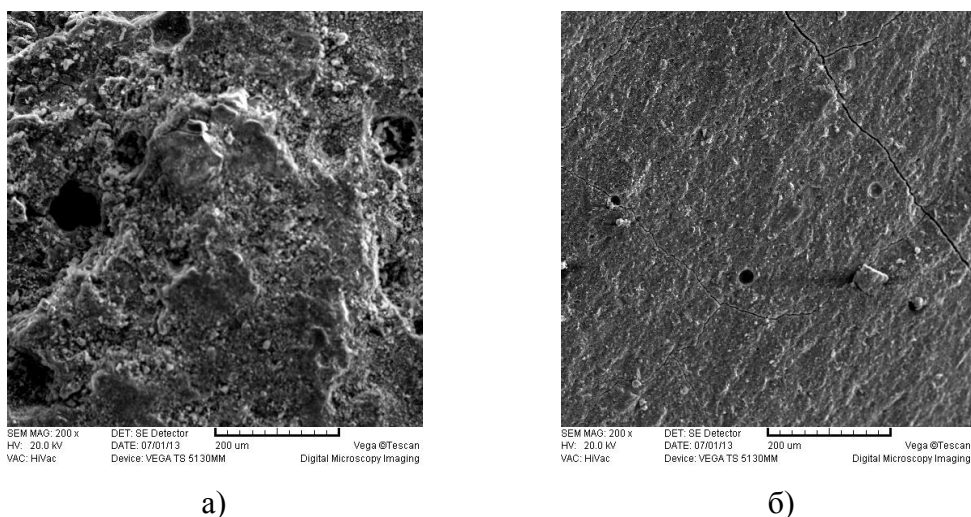
Рендгенски дифрактограми геополимера на бази полазног ЕФП Колубара су већ приказани у поглављу 6.2.2.1.5, док су рендгенски дифрактограми геополимера на бази МЕФП Колубара у зависности од концентрације додатог хрома приказани на слици 6.36. Слично као и у случају геополимера на бази полазног ЕФП Колубара (слика 6.16 б), уочене су фазе присутне у самом ЕФП Колубара (кварц, анхидрит, фелспат и хематит), као и калцит настао услед карбонатизације. Код геополимера на бази МЕФП уочена је још једна рефлексација на приближно $44,6^\circ 2\Theta$, означена као легура гвожђа и хрома, која је последица контаминације ЕФП челичним куглицама приликом механичке активације, о чему је већ било речи у поглављу 6.1.3.2.2. Осим тога, код геополимера на бази МЕФП са 2% додатог хрома, као и у случају геополимера на бази ЕФП, уочено је присуство тарапакаита (K_2CrO_4), као последица сушења узорка током припреме за анализу.



Слика 6.36. РСА геополимера на бази МЕФП Колубара у зависности од концентрације додатог хрома

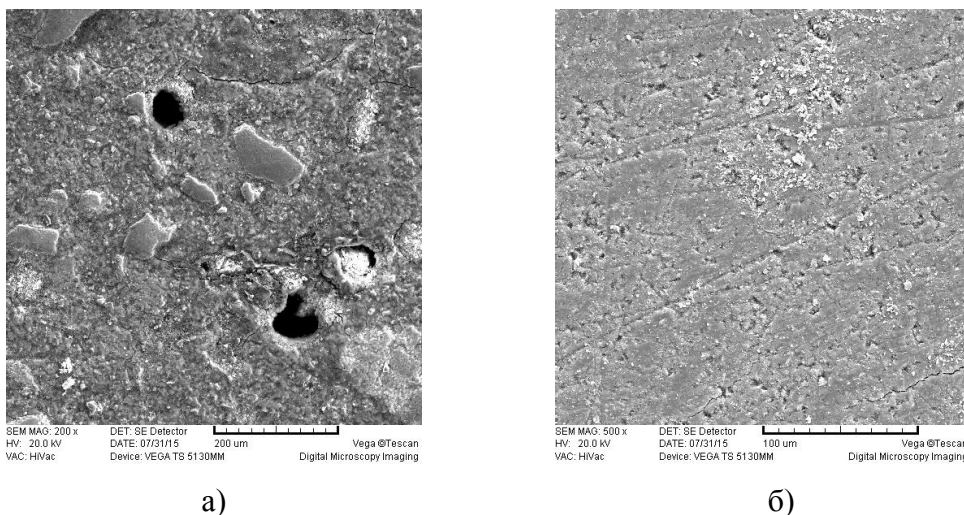
6.2.2.3.6. СЕМ/ЕДС анализа геополимера

Микроструктура геополимера на бази полазног и механички активираниог ЕФП Колубара, при истом увећању, приказана је на слици 6.37. Разлика у микроструктури у погледу компактности је јасно уочљива. Микроструктура геополимера на бази МЕФП (слика 6.37 б) је компактнија у поређењу са микроструктуром геополимера на бази ЕФП (слика 6.37 а). Већа компактност геополимера на бази МЕФП може се објаснити формирањем веће количине алумосиликатног гела [92]. Побољшање реакције алкалне активације, које се манифестовало кроз пораст чврстоћа геополимера (слика 6.32), последица је повећане реактивности МЕФП. Већа чврстоћа геополимера је карактеристична за компактнију геополимерну матрицу [35].



Слика 6.37. Микроструктура геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара: а) Г и б) Г-М

Микроструктура геополимера на бази полазног и механички активираниог ЕФП Колубара са 2% додатог хрома је приказана на слици 6.38.



Слика 6.38. Микроструктура геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара са 2% додатог хрома: а) Г и б) Г-М

Иако су резултати испитивања текстуралних карактеристика указали да је додаток 2% хрома довео до промена у структури мезопора геополимера на бази ЕФП Колубара у погледу смањења средњег пречника мезопора и пораста запремина мезопора (табела 6.22), поређењем микроструктуре (слике 6.37 а и 6.38 а), морфолошке промене се не могу јасно уочити. Такође, у случају геополимера на бази МЕФП додаток 2% хрома није довео до морфолошких промена, на шта су указали и резултати испитивања текстуралних карактеристика геополимера.

Резултати ЕДС анализе (табела 6.23) су потврдили да, као главни производ реакције, настаје натријум-алумосиликатна фаза.

Претходна истраживања су показала да је механичка активација ЕФП омогућила већу расположивост алуминијума у реакцији алкалне активације [40]. Већи садржај алуминијума у алумосиликатном гелу код геополимера на бази МЕФП у односу на геополимере на бази полазног ЕФП је довео до смањења односа Na/Al (0,89 наспрам 1,39).

Табела 6.23. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара

Главни елементи и њихови односи	Г	Г-М
Na	6,60±0,59*	4,70±0,43
Al	4,82±0,61	5,34±0,82
Si	17,08±1,17	21,20±1,04
Ca	2,06±0,41	1,71±0,45
Si/Al	3,58±0,33	4,06±0,62
Na/Al	1,39±0,19	0,89±0,11
Na/Si	0,39±0,04	0,22±0,02
Ca/Si	0,12±0,03	0,08±0,02

* стандардна девијација

Табела 6.24. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара са 2% додатог хрома

Главни елементи и њихови односи	Г	Г-М
Na	4,13±1,49*	4,39±0,70
Al	4,88±1,50	5,00±0,74
Si	16,41±3,73	17,94±2,19
Ca	1,94±0,91	1,32±0,40
Cr	0,50±0,16	0,80±0,33
Si/Al	3,69±1,47	3,65±0,64
Na/Al	0,94±0,47	0,90±0,22
Na/Si	0,25±0,08	0,25±0,06
Ca/Si	0,13±0,07	0,07±0,03
Cr/Si	0,03±0,01	0,05±0,02
Cr/Al	0,12±0,06	0,16±0,07

* стандардна девијација

Просечан садржај главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара са 2% додатог хрома дати су у табели 6.24.

Резултати ЕДС анализе добијени мапирањем су потврдили да је расподела хрома у геополимерима на бази ЕФП Колубара са 2% хрома прилично равномерна (слика 6.39 а). Међутим, ЕДС мапирање површине геополимера на бази МЕФП Колубара је указало на мању количину диспергованог хрома (слика 6.39 б). Мања количина диспергованог хрома на површини геополимера је вероватно последица мање порозности геополимера на бази МЕФП, као и начина припреме узорка за ЕДС анализу. Већ је речено да се хроматни јони вероватно налазе у мезопорама геополимера. Притом, мезопоре геополимера на бази МЕФП су мањег пречника (табела 6.22), а структура компактнија у односу на структуру геополимера на бази ЕФП (слика 6.38). Могуће да је приликом потапања узорка у изопропанолу и испирања површине узорка у ултразвучном купатилу, у већој мери дошло до уклањања хрома са површине геополимера на бази МЕФП због компактније структуре. Међутим, резултати добијени на основу појединачних ЕДС анализа су потврдили присуство хрома у геополимерима на бази МЕФП.

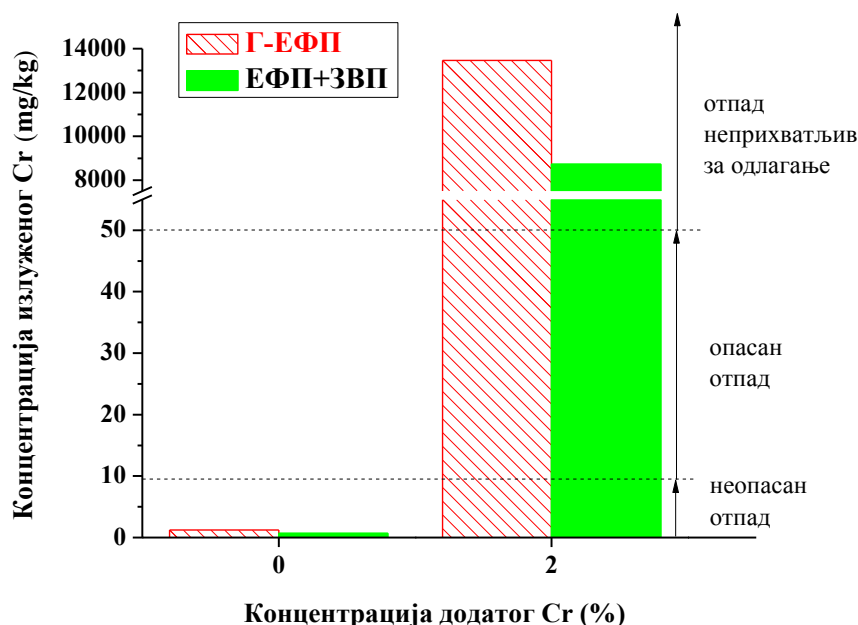


Слика 6.39. ЕДС анализа (мапирање хрома) геополимера са 2% додатог Cr након 28 дана на 20°C: а) Г и б) Г-М

6.2.2.4. Утицај редукционих услова на процес имобилизације хрома

Већ је истакнуто (поглавље 3.1.1) [136] да сулфидни јони, присутни у алкално активираној згури високе пећи (ЗВП), стварају редукционе услове, који позитивно утичу на ефикасност процеса имобилизације хрома. У присуству алкално активираних згури високе пећи долази до редукције присутног шестовалентног хрома у тровалентни облик, који је мање токсичан и мање мобилан.

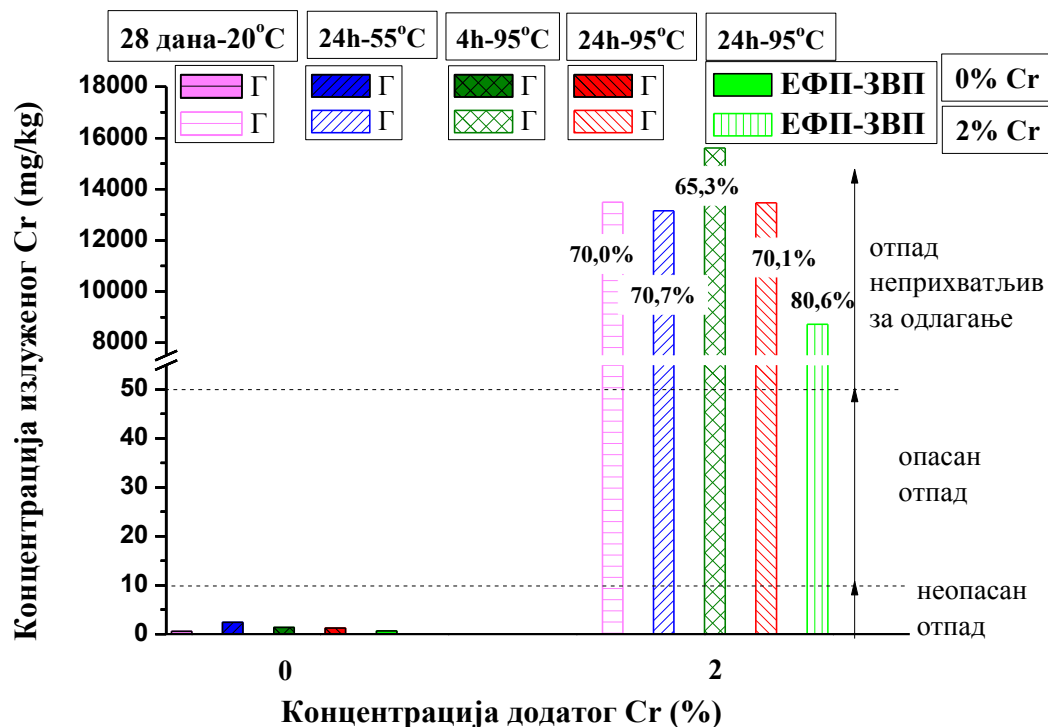
Резултати приказани на слици 6.40 су показали да се мешањем ЕФП и ЗВП у односу 1 : 1, повећава ефикасност процеса имобилизације хрома за 10%. Међутим, ни алкално активирана смеша ЕФП и ЗВП није довољно ефикасна у имобилизацији 2% хрома у смислу задовољења критеријума прописаних важећим Правилником [178]. Упркос томе, наведени резултати свакако представљају интересантан основ за неки од будућих праваца истраживања ради повећања ефикасности процеса имобилизације хрома.



Слика 6.40. Концентрације хрома излуженог из геополимера на бази ЕФП Морави и алкално активираних смеша на бази ЕФП Морави и ЗВП

6.2.2.5. Анализа ефикасности процеса имобилизације хрома

Геополимери на бази ЕФП Морава, добијени поступком алкалне активације ЕФП при различитим условима синтезе, као и смеша на бази алкално активираниог ЕФП и ЗВП, класификују се као неопасан отпад (слика 6.41).

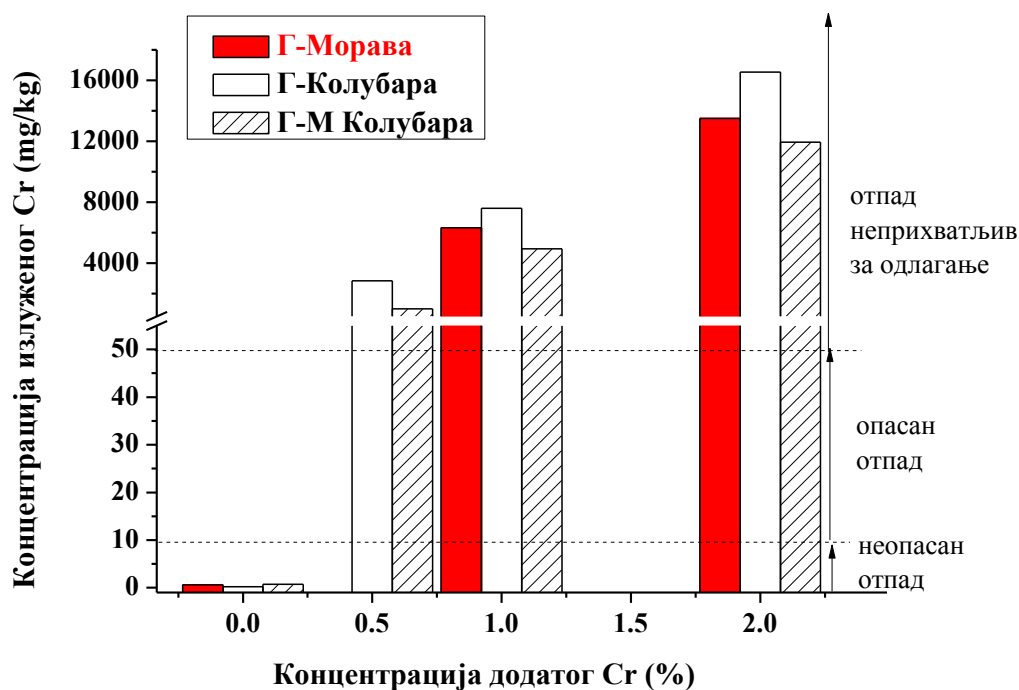


Слика 6.41. Концентрација излуженог хрома и ефикасност имобилизације у зависности од услова синтезе геополимера и концентрације додатог хрома

Међутим, геополимери на бази ЕФП Морава и смеша на бази ЕФП и ЗВП са 2% додатог хрома представљају отпад неприхватљив за одлагање на депонију опасног отпада. Наиме, концентрације излуженог хрома из геополимера синтетисаних при различитим условима у значајној мери превазилазе граничну вредност концентрација хрома у процедурној течности дефинисану важећим Правилником [178]. Притом, услови синтезе не одређују у великој мери ефикасност процеса имобилизације хрома. Ефикасност процеса имобилизације 2% хрома геополимерима, дата у процентима на самој слици, скоро је иста

(приближно 70%) било да се синтеза геополимера врши у дужем времену (28 дана) на собној температури (20 °C) или у краћем временском интервалу (24 h) на повишеној температури од 55 °C или 95 °C. Слабија ефикасност процеса имобилизације (приближно 65%) уочена је у случају геополимера који је синтетисан на 95 °C у трајању од 4 h, што се може приписати релативно кратком времену реакције и олакшаној дифузији из непотпуно очврслог геополимера. С друге стране, највећа ефикасност имобилизације хрома постигнута је у редукционим условима, тј. мешањем ЕФП и ЗВП.

Концентрације излуженог хрома из геополимера (синтетисаних на собној температури од 20 °C и након 28 дана реакције) у зависности од карактеристика полазних ЕФП и МЕФП и концентрације додатог хрома приказане су на слици 6.42.

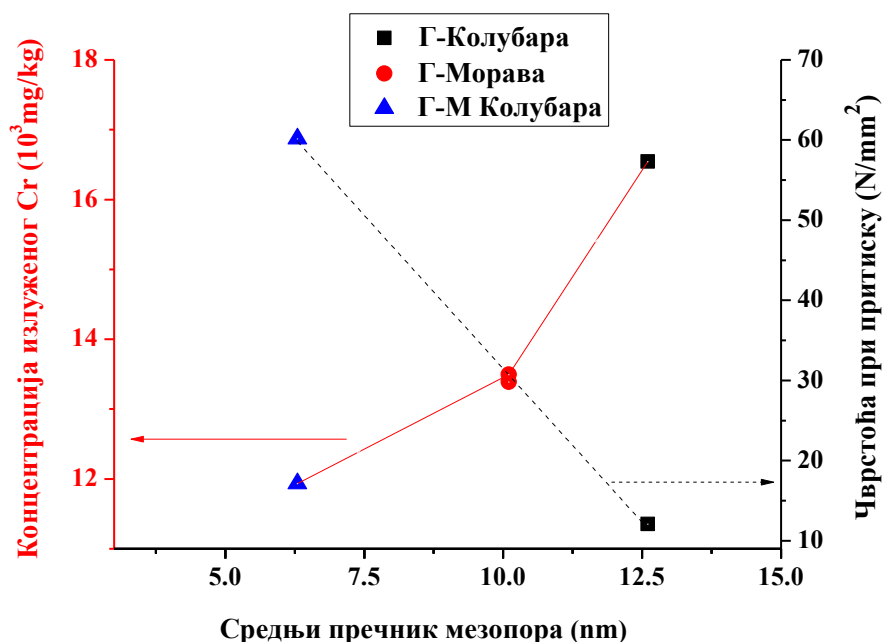


Слика 6.42. Концентрација излуженог хрома у зависности од карактеристика полазних ЕФП и МЕФП и концентрације додатог хрома

За разлику од геополимера на бази ЕФП Колубара који се може класификовати као инертан отпад, геополимери на бази ЕФП Морава и МЕФП Колубара могу се класификовати као неопасан отпад. Међутим, геополимери на

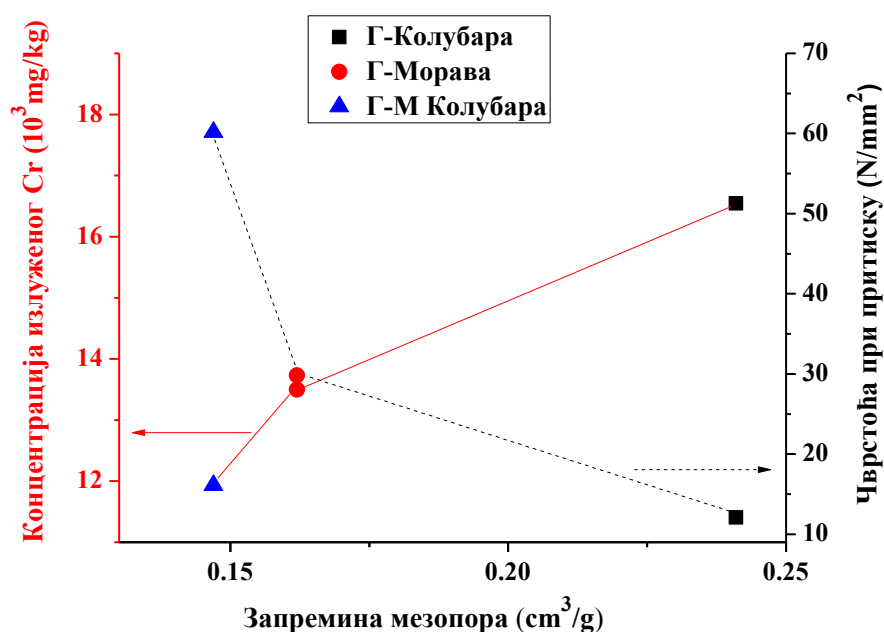
бази полазних ЕФП и МЕФП који садрже 2% хрома представљају отпад неприхватљив за одлагање на депонију опасног отпада, с обзиром да концентрације излуженог хрома у процедурној течности у значајној мери превазилазе граничну вредност прописану Правилником [178]. Притом, најмања концентрација излуженог хрома детектована је из геополимера на бази МЕФП Колубара, нешто већа из геополимера на бази ЕФП Морава док је из геополимера на бази ЕФП Колубара концентрација излуженог хрома највећа.

Поређењем концентрација излуженог хрома из геополимера на бази полазних ЕФП Морава и ЕФП Колубара може се закључити да је геополимер на бази реактивнијег ЕФП Морава ефикаснији у процесу имобилизације хрома. С друге стране, геополимер на бази МЕФП Колубара се показао ефикаснијим у имобилизацији 2% хрома не само у поређењу са геополимерима на бази ЕФП Колубара, већ и у односу на геополимер на бази ЕФП Морава. Дакле, може се закључити да је највећа ефикасност имобилизације хрома постигнута применом геополимера на бази механички активираниог ЕФП Колубара.



Слика 6.43. Концентрација излуженог хрома и чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП и МЕФП са 2% додатог хрома у зависности од средњег пречника мезопора

Горе наведени закључак је у сагласности са резултатима приказаним у претходним поглављима. Највеће чврстоће при притиску показали су геополимери на бази МЕФП Колубара, потом геополимери на бази ЕФП Морава, док су најмање чврстоће уочене у случају геополимера на бази ЕФП Колубара. Исти тренд у развоју чврстоћа је уочен и код геополимера са додатком хрома. У случају геополимера са 2% додатог хрома, чврстоћа при притиску геополимера опада са порастом средњег пречника мезопора, док концентрација хрома излуженог из одговарајућих геополимера расте (слика 6.43). Приказане корелације између чврстоће при притиску геополимера и средњег пречника мезопора, с једне стране, као и концентрације излуженог хрома и средњег пречника мезопора, с друге стране, јасно указују да ефикасност процеса имобилизације хрома геополимерима директно зависи од карактеристика геополимера, а самим тим од карактеристика ЕФП. Што је ЕФП реактивнији, то су физичко-механичке карактеристике геополимера на бази таквог ЕФП повољније (веће чврстоће, мања порозност, боља структурна уређеност), а концентрација излуженог хрома из геополимера мања.



Слика 6.44. Концентрација излуженог хрома и чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП и МЕФП са 2% додатог хрома у зависности од запремине мезопора

На сличан начин може се уочити да у случају геополимера (на бази полазних ЕФП и МЕФП) са 2% додатог хрома, са порастом запремине мезопора, чврстоћа при притиску геополимера опада, док концентрација хрома излуженог из одговарајућег геополимера расте (слика 6.44). Приказани резултати су у сагласности са резултатима Фера и Девентера [162], који су истакли да је пермеабилност геополимерног матрикса најважније својство које повезује излуживање и чврстоћу геополимера. Међутим, требало би имати у виду да резултати испитивања чврстоће пружају оквирне информације о ефикасности процеса имобилизације. Чињеница да додаток хрома није битно нарушио структуру геополимера нити довео до значајнијег смањења чврстоћа, могла би да наведе на закључак о успешној имобилизацији хрома геополимерима. Међутим, приказани резултати испитивања излуживања су показали супротно. Према томе, чврстоће геополимера који садрже имобилисани хром не представљају адекватну меру ефикасности процеса имобилизације упркос чињеници да вишеструко превазилазе предложене минималне вредности чврстоћа, прихватљиве за одлагање отпада на депонију.

На крају, може се закључити да се повећање ефикасности процеса имобилизације хрома може остварити:

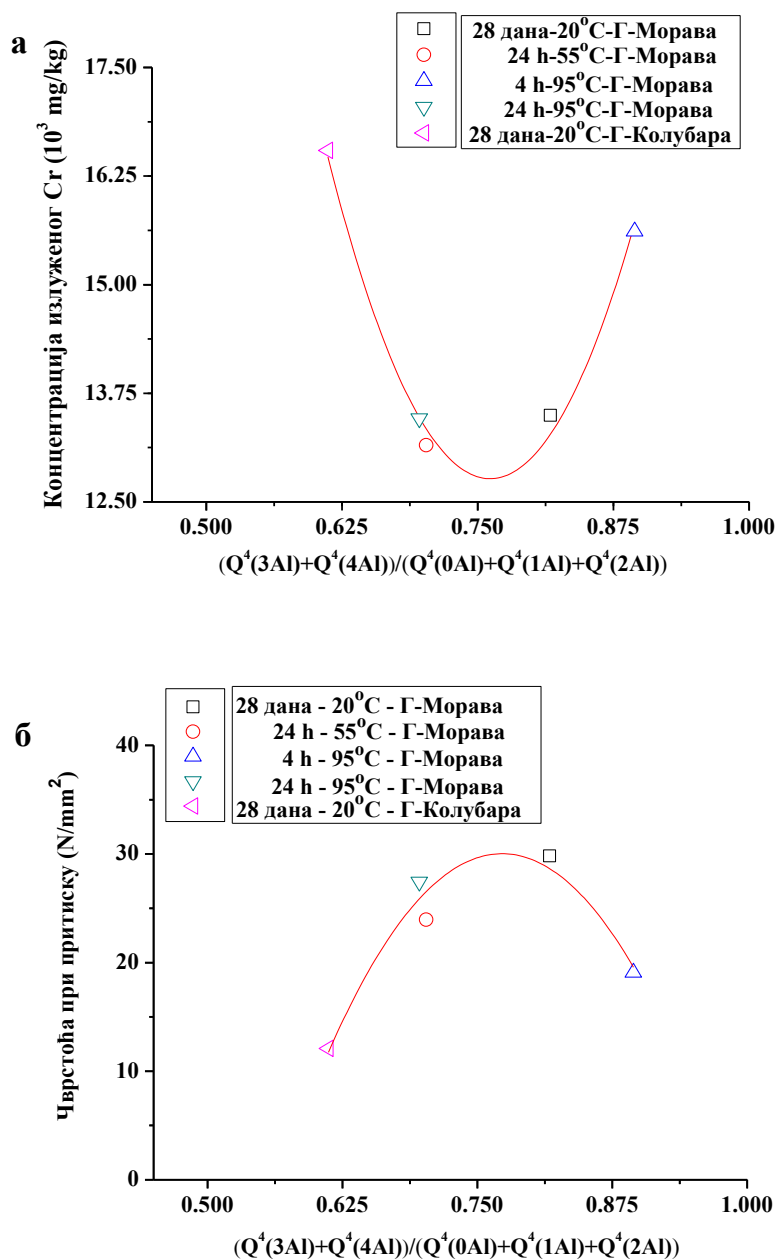
- избором одговарајућег ЕФП,
- механичком активацијом ЕФП,
- мешањем ЕФП и ЗВП.

Научни допринос спроведених истраживања огледа се пре свега у примени механичке активације ЕФП ради повећања реактивности ЕФП у процесу алкалне активације, а тиме и ради повећања ефикасности процеса имобилизације хрома, о чему до сада нема података у доступној литератури. Ова истраживања су показала да механичка активација ЕФП може да допринесе повећању ефикасности процеса имобилизације хрома геополимерима. Међутим, на основу стандарда SRPS EN 12457-2 [188] и критеријума дефинисаних важећим Правилником [178], процес имобилизације шестовалентног хрома геополимерима не може да се оцени као успешан. Алкално активирана згура високе пећи вероватно представља систем у коме би имобилизација хрома била ефикаснија у поређењу са овде анализираним системима, што би могло да буде предмет неких будућих истраживања.

6.2.2.6. Механизам процеса имобилизације хрома

Познато је да јон Cr^{3+} може да замени Al^{3+} у алумосиликату због сличности у јонском радијусу [204]. Међутим, претходно приказани резултати су указали да током имобилизације хрома геополимерима на бази ЕФП, независно од карактеристика ЕФП и услова синтезе, хром остаје у шестовалентном анјонском облику, због чега је ова врста супституције немогућа. Резултати рендгенске структурне анализе нису указали на појаву нове фазе, док је у геополимерима са додатком 2% хрома уочено присуство тарапакаита (K_2CrO_4), што указује да је механизам имобилизације хрома физичке природе. Додатак хрома је довео до смањења средњег пречника мезопора и није се битно одразио на чврстоћу геополимера, што такође указује да је механизам имобилизације хрома физичке природе. Хроматни јони, због анјонског облика у коме се налазе, не могу да делују ни као компензатори наелектрисања алуминијума у тетраедарској координацији. Може се претпоставити да се хроматни јони смештају у порама геополимера, које са лакоћом напуштају у процесу излуживања.

Утицај додатка 2% хрома на структуру геополимера може се сагледати и из резултата добијених НМР анализом (слика 6.45). Приказани дијаграми представљају зависност концентрације излуженог хрома (слика 6.45 а) и чврстоћа геополимера са 2% додатог хрома (слика 6.45 б) од односа удела $Q^4(\text{mAl})$ структурних јединица. Јасно се може уочити да постоји оптимална вредност $(Q^4(3\text{Al}) + Q^4(4\text{Al})) / ((Q^4(0\text{Al}) + Q^4(1\text{Al}) + Q^4(2\text{Al})) \sim 0,77$ при којој је концентрација излуженог хрома из геополимера са 2% додатог хрома минимална, а чврстоћа при притиску одговарајућег геополимера максимална.



Слика 6.45. Зависност концентрације излуженог хрома (а) и чврстоћа при притиску геополимера са 2% додатог хрома (б) од односа удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица, услова синтезе и карактеристика ЕФП

На крају се може закључити да се механизам имобилизације шестовалентног хрома геополимерима заснива на површинским интеракцијама при високој рН вредности, слично механизму који су предложили Дерматас и Менг приликом имобилизације шестовалентног хрома у земљиштима, применом ЕФП и креча [119].

6.3. Процес имобилизације олова

6.3.1. Излуживање олова из полазних ЕФП и МЕФП

Електрофилтерски пепео природно садржи одређену количину олова. Спирс (*Spears*) и Мартинез-Тарацона (*Martinez-Tarrazona*) сматрају да се око 50-60% олова налази у површинском слоју честица ЕФП [194]. Међутим, истраживања која су спровели Варен (*Warren*) и Дудас (*Dudas*) указала су да се већи део олова налази у стакластој фази ЕФП [194]. Осим у облику оксида [205], олово се може наћи и у облику хлорида, бромиди или карбоната [206].

Како би се одредиле концентрације излуженог природно присутног олова, на полазне ЕФП и на МЕФП је примењен поступак испитивања излуживања према стандарду SRPS EN 12457-2 [188], а резултати су дати у табели 6.25. Резултати испитивања излуживања олова из ЕФП су указали да испитивани полазни ЕФП и механички активирани ЕФП Колубара испуњавају критеријуме прописане важећим Правилником [178] за инертан отпад.

Табела 6.25. Концентрације олова излуженог из полазних ЕФП и МЕФП Колубара

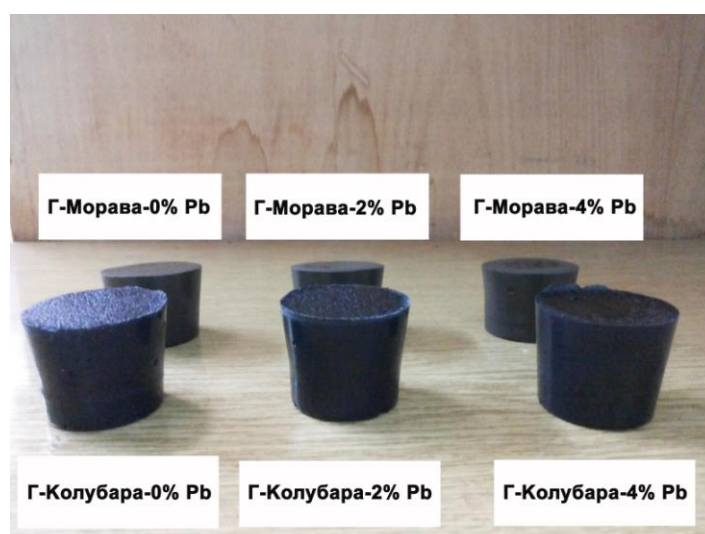
Узорак		Концентрација излуженог олова (mg/kg)
ЕФП Морава		0,08
ЕФП Колубара		0,08
МЕФП Колубара		0,22
Граничне вредности концентрација у процедурној течности [178]	инертан отпад	0,5
	неопасан отпад	10
	опасан отпад	50
	отпад неприхватљив за одлагање на депонију	> 50

Може се уочити да је мање олова излужено из полазног него из механички активираниог ЕФП Колубара. Разлог вероватно лежи у чињеници да се механичком активацијом смањује величина честица ЕФП [40], чиме се повећава површина, а тиме и растворљивост олова природно присутног у ЕФП. Такође, треба имати у виду да примена поступка излуживања на ЕФП, чије су честице знатно мање од 4 μm , може довести до прецењивања концентрације олова излуженог из ЕФП, с обзиром да је површина доступна за излуживање знатно већа и не представља реално стање. Међутим, сврха овог истраживања није да се утврди утицај ЕФП на околину, већ да се испита ефикасност имобилизације олова (који се природно налази у ЕФП) геополимерима [151].

6.3.2. Процес имобилизације олова геополимерима

6.3.2.1. Референтни систем – Полазни ЕФП

Изглед геополимера (пасте) на бази полазних ЕФП, са и без додатог олова, је приказан на слици 6.46.

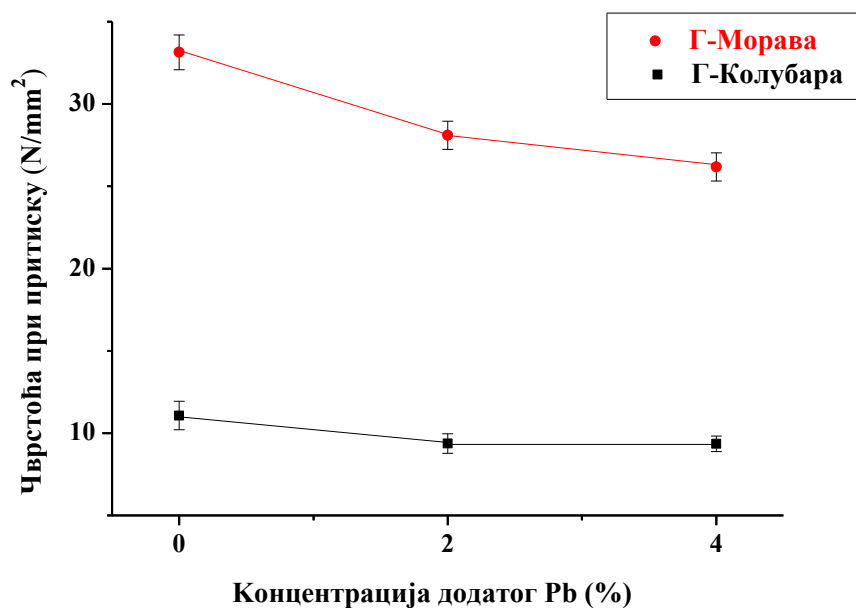


Слика 6.46. Изглед геополимера (пасте) на бази полазних ЕФП

6.3.2.1.1. Чврстоће геополимера

Чврстоће геополимера на бази полазних ЕФП, као и геополимера са додатком 2,0% и 4,0% олова су дате на слици 6.47. Приказана грешка представља стандардну девијацију. Може се закључити да сви узорци, независно од карактеристика полазних ЕФП и концентрације додатог олова, показују вредност чврстоће која је значајно изнад $0,35 \text{ N/mm}^2$, што према Агенцији за заштиту животне средине [116], представља минималну вредност чврстоће потребну за безбедно одлагање отпада на депонију.

Чврстоће при притиску геополимера на бази ЕФП Морава су скоро три пута веће у односу на чврстоће геополимера на бази ЕФП Колубара. Као што је раније речено (поглавље 6.1), разлог већих чврстоћа геополимера на бази ЕФП Морава је већа реактивност ЕФП Морава у поређењу са ЕФП Колубара. Додатак 2% олова довео је до приближно истог (процентуално) смањења чврстоћа геополимера на бази оба ЕФП. Међутим, додаток веће концентрације олова (4%) доводи до већег смањења чврстоћа у случају геополимера на бази ЕФП Морава.



Слика 6.47. Чврстоће при притиску геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова

Неки аутори [207] сматрају да се смањење чврстоће геополимера услед додатка $Pb(NO_3)_2$, пре може приписати присуству нитратних јона него присуству олова, јер нитратни јони троше одређену количину активатора, што доводи до настанка мање количине гела, а тиме и до слабијих механичких карактеристика геополимера. Током истраживања, олово-нитрат је растваран у води потребној за постизање стандардне конзистенције, чиме је смањена количина воде потребна за реакцију. С обзиром да је однос вода/везиво нижи код геополимера на бази ЕФП Морава у поређењу са геополимером на бази ЕФП Колубара, могуће да је то разлог већег смањења чврстоћа геополимера на бази ЕФП Морава.

Генерално говорећи, додаток 4% олова доводи до смањења чврстоћа геополимера за 15-20 %. Слично, аутори из Шпаније су уочили да додаток 3,125% Pb у облику $Pb(NO_3)_2$ доводи до смањења чврстоћа при притиску за око 30% [132]. Знатно веће смањење чврстоћа геополимера (и до 50%), при додатку мање концентрације олова (1%) у облику олово-нитрата, уочила је група аутора из Аустралије [133]. Карактеристике ЕФП, услови синтезе геополимера, као и концентрација додатог олова доминантно утичу на промене чврстоћа геополимера, што уједно представља један од предмета истраживања у оквиру ове дисертације.

6.3.2.1.2. рН вредност процедурне течности

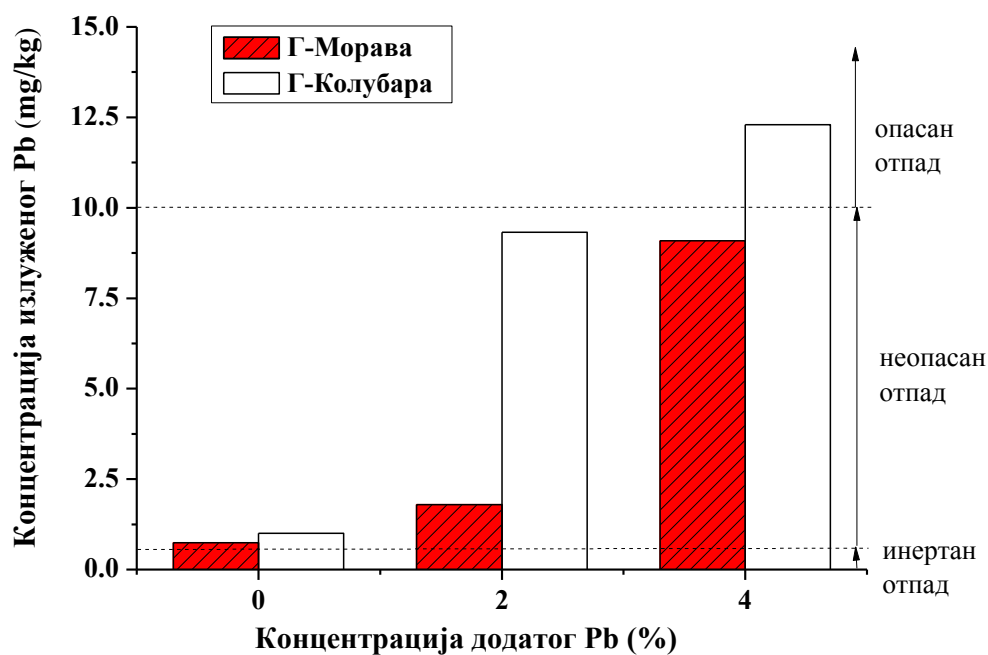
Процедна течност добијена након излуживања геополимера на бази полазних ЕФП је јако алкална услед ослобађања алкалија из раствора у порама геополимера (табела 6.26). Мало виша рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП Морава у поређењу са процедурном течношћу геополимера на бази ЕФП Колубара је последица различитих карактеристика полазних ЕФП и добијених геополимера. Додатак олова у геополимере довео је до незнатне промене рН вредности процедурне течности геополимера на бази полазних ЕФП.

Табела 6.26. рН вредност процедурне течности геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова

Узорак	Концентрација додатог олова (%)	рН
Г-Морава	0	12,42
	2	12,36
	4	12,30
Г-Колубара	0	12,33
	2	12,17
	4	12,15

6.3.2.1.3. Излуживање олова из геополимера

Резултати испитивања излуживања олова из геополимера на бази полазних ЕФП и из геополимера са 2 и 4% додатог олова, као и критеријуми за оцену испитиваног отпада на основу Правилника о категоријама, испитивању и класификацији отпада [178], дати су на слици 6.48. Концентрације олова излуженог из геополимера на бази полазних ЕФП су мало више од концентрација олова излуженог из самих полазних ЕФП (табела 6.25). За разлику од полазних ЕФП који се могу класификовати као инертан отпад, геополимери на бази полазних ЕФП могу се класификовати као неопасан отпад. Може се претпоставити да услови реакције током алкалне активације повећавају растворљивост компонената олова, природно присутних у ЕФП. Група аутора из Шпаније [208] која је испитивала имобилизацију живе геополимерима на бази ЕФП уочила је сличну појаву и сматра да су фактори који томе доприносе вероватно висока рН вредност и вишак јона натријума из активатора.



Слика 6.48. Концентрације олова излуженог из геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова

Геополимери на бази ЕФП Морава након 28 дана на 20 °C испуњавају критеријуме за неопасан отпад, чак и са 4% додатог олова, док геополимер на бази ЕФП Колубара са 4% додатог олова представља опасан отпад.

Ефикасност имобилизације олова геополимерима на бази полазних ЕФП износи преко 99,97% (табела 6.27), независно од карактеристика полазних ЕФП и концентрације додатог олова.

Табела 6.27. Ефикасност процеса имобилизације олова геополимерима на бази полазних ЕФП

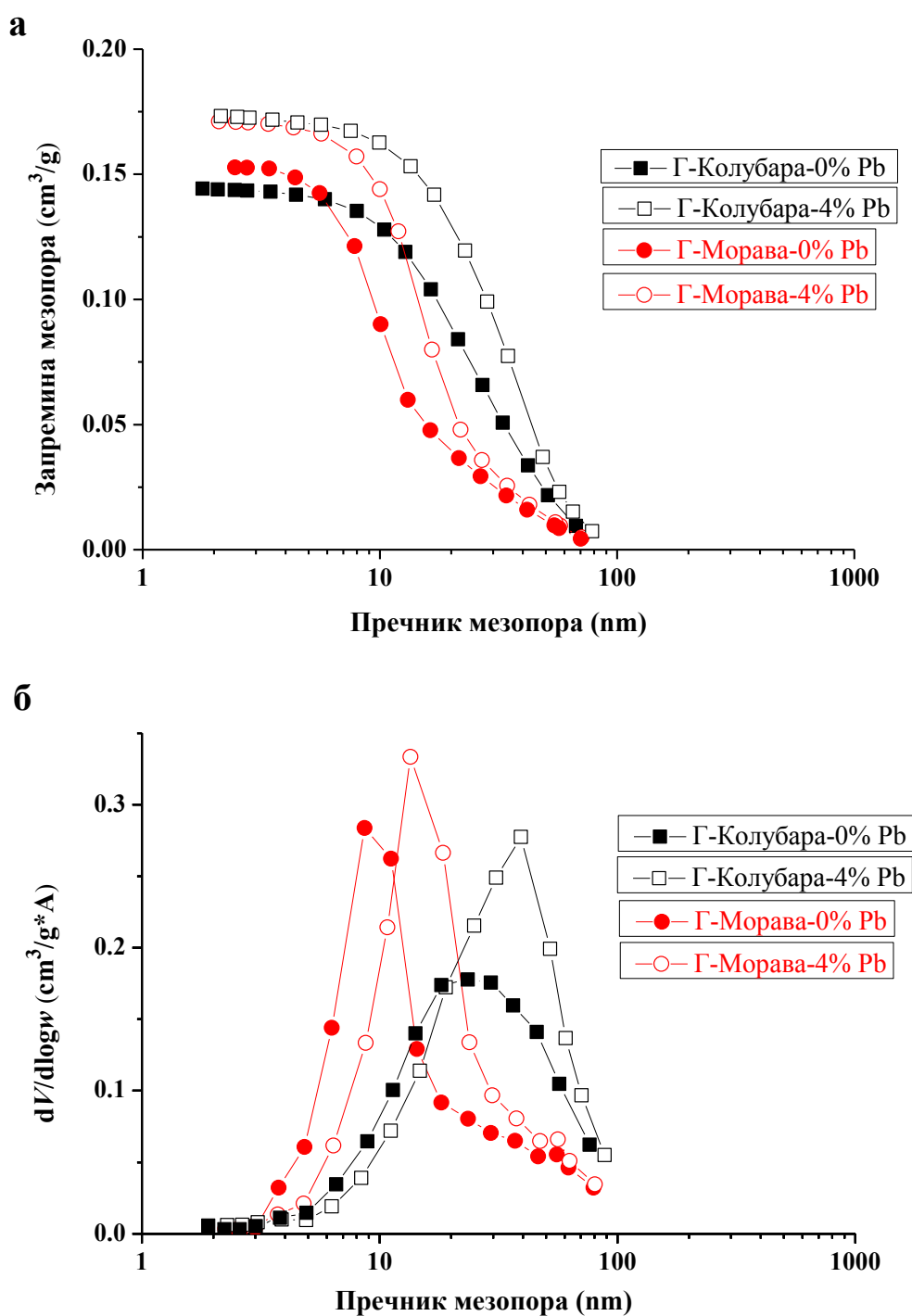
Узорак	Концентрација додатог олова (%)	Ефикасност имобилизације олова (%)
Г-Морава	2	99,99
	4	99,99
Г-Колубара	2	99,98
	4	99,98

На основу приказаних резултата може се закључити да је геополимер повољнијих механичких карактеристика (већих чврстоћа при притиску), тј. геополимер на бази реактивнијег ЕФП Морава истовремено и ефикаснији у имобилизацији олова. Како је већ речено, боље механичке карактеристике геополимера на бази ЕФП Морава су последица веће реактивности ЕФП Морава који садржи више растворљивог алуминијума (табела 6.2 и слика 6.8 б). Већа количина алуминијума, значи и већу вероватноћу да јони олова допринесу уравнотежавању вишка негативног наелектрисања услед присуства алуминијума у тетраедарској координацији [152].

6.3.2.1.4. Текстуралне карактеристике геополимера

Већ је споменуто (поглавље 6.2.2.1.4) да је за геополимере карактеристично присуство мезопора [84]. На слици 6.49 а је приказана промена запремина мезопора геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од пречника мезопора и концентрације додатог олова. Додатак 4% олова довео је до повећања запремине мезопора геополимера.

Криве расподеле величина мезопора геополимера (слика 6.49 б), указују да је додатак 4% олова код геополимера на бази полазних ЕФП довео до повећања вредности пречника мезопора при коме се јавља максимум на кривој расподеле величина мезопора, и то са 8,6 nm на 13,5 nm у случају геополимера на бази ЕФП Морава, и са 23,5 nm на 39 nm у случају геополимера на бази ЕФП Колубара.



Слика 6.49. Расподела величина мезопора геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова: а) запремина мезопора у зависности од пречника мезопора и б) криве промене запремине мезопора са пречником мезопора

Резултати испитивања текстуралних карактеристика геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова, су дати у табели 6.28. Може се уочити незнатна промена специфичне површине геополимера на бази полазних ЕФП са додатком 4% олова. С друге стране, додаток 4% олова је довео до повећања запремине мезопора и средњег пречника мезопора. Пораст порозности геополимера услед додатка олова уочили су и други аутори [126,147]. Пораст запремине мезопора и средњег пречника мезопора, услед додатка олова у складу је са уоченим смањењем чврстоћа при притиску (слика 6.47).

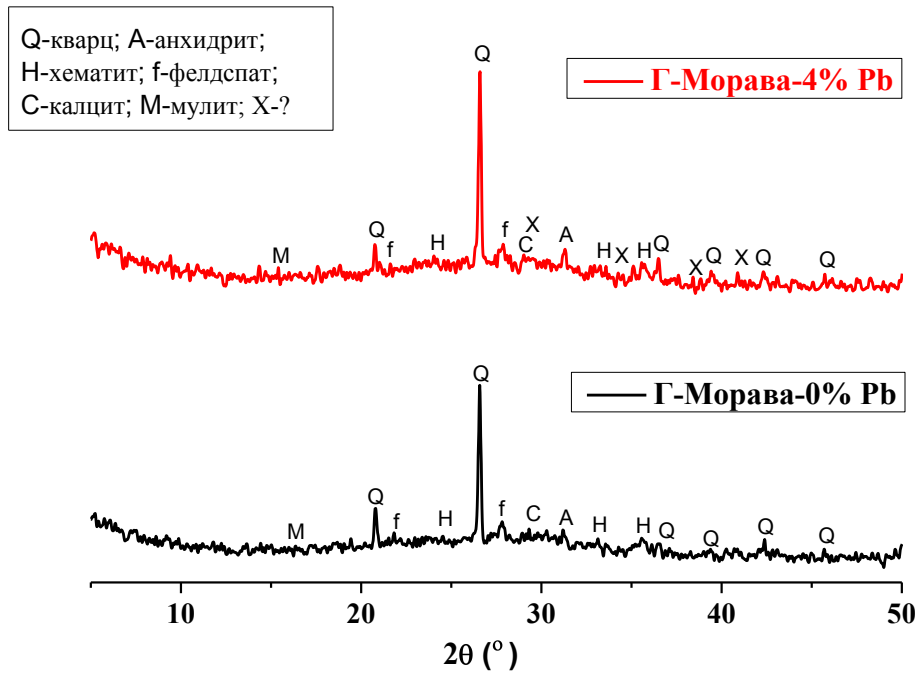
Табела 6.28. Текстуралне карактеристике геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова

Узорак	Концентрација додатог олова (%)	Специфична површина (m ² /g)	Запремина мезопора (cm ³ /g)	Средњи пречник мезопора (nm)
Г-Морава	0	47,6	0,153	10,5
	4	45,0	0,171	13,9
Г-Колубара	0	33,1	0,144	17,9
	4	33,0	0,173	21,9

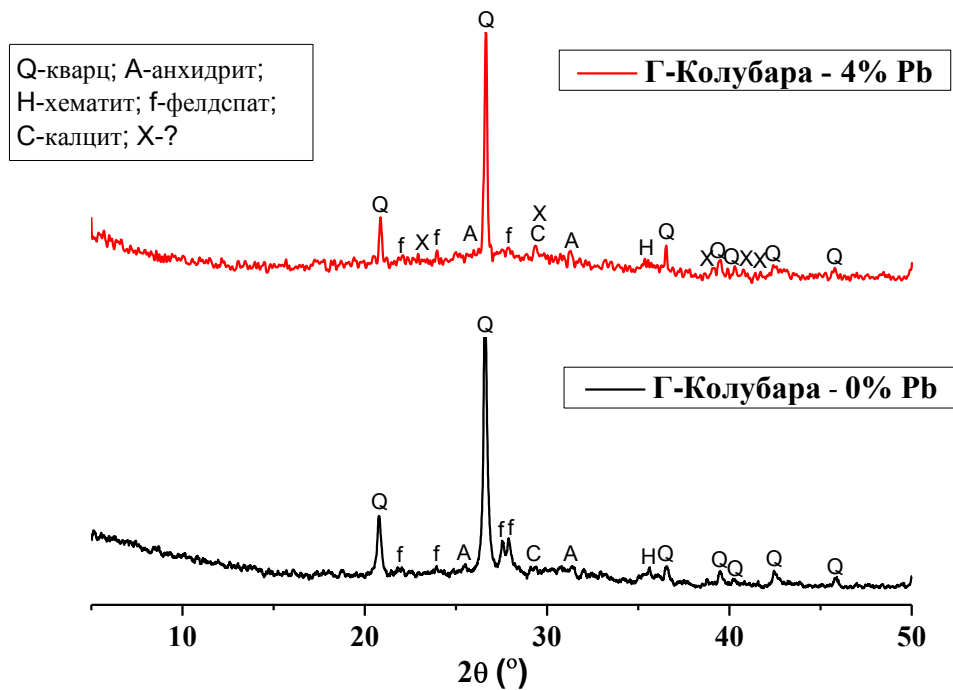
6.3.2.1.5. Рендгенска структурна анализа геополимера

Рендгенска структурна анализа геополимера на бази полазних ЕФП, као и геополимера са 4% додатог олова приказана је на слици 6.50. У свим узорцима геополимера евидентиране су фазе карактеристичне за полазни ЕФП: кварц (PDF# 46-1045), анхидрит (PDF# 06-0226), фелдспат (PDF# 89-1477), хематит (PDF# 88-2359) и мулит (PDF# 85-1460).

а



б

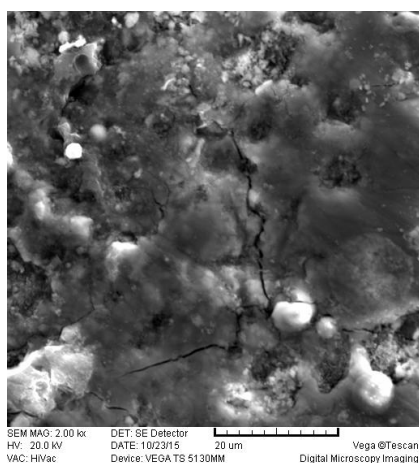


Слика 6.50. РСА геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од концентрације додатог олова: а) Г-Морава и б) Г-Колубара

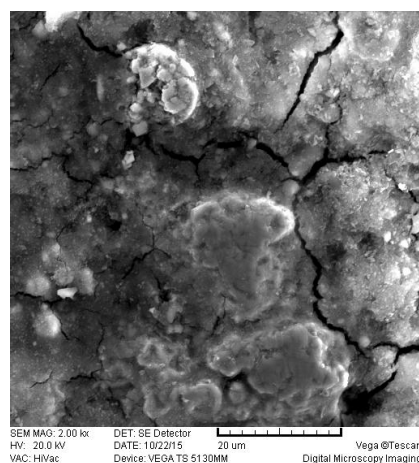
Уочава се и присуство секундарног калцита (PDF# 72-1937), који је последица карбонатизације и чињенице да се реакција одвијала у влажном простору. Поред кристалних фаза које потичу из полазног ЕФП, а остају инертне током алкалне активације, у делу 2θ од $20-35^\circ$ уочава се повишен ниво базне линије, који указује на присуство аморфне фазе – алумосиликатног гела. Осим наведених фаза, уочено је и присуство нове фазе (означене са X), која не може са сигурношћу да се идентификује, јер су пикови малих интензитета, а осим тога преклапају се са пиковима других фаза. Могуће да је у питању базни оловокарбонат $Pb(CO_3)_2Pb(OH)_2$ (PDF# 721144), с обзиром да се реакција одвијала у влажном простору, али се то не може са сигурношћу потврдити. У сваком случају, присуство нове фазе указује да механизам имобилизације олова није само физичке, већ и хемијске природе.

6.3.2.1.6. СЕМ/ЕДС анализа геополимера

Микроструктура геополимера на бази полазних ЕФП је већ дата у поглављу 6.2.2.1.6 (слика 6.16). На слици 6.51 је приказана микроструктура геополимера са 4% Pb.



а)



б)

Слика 6.51. Микроструктура геополимера на бази полазних ЕФП са 4% додатог олова: а) Г-Морава и б) Г-Колубара

Микроструктура геополимера на бази ЕФП Морава је компактнија у поређењу са микроструктуром геополимера на бази ЕФП Колубара, независно од додатка олова, што је у складу са чврстоћама геополимера (слика 6.47). Такође, може се приметити да је додаток 4% олова условио настанак мало порозније структуре геополимера у поређењу са геополимерима на бази полазних ЕФП, што су потврдили и резултатима испитивања текстуралних карактеристика (табела 6.28).

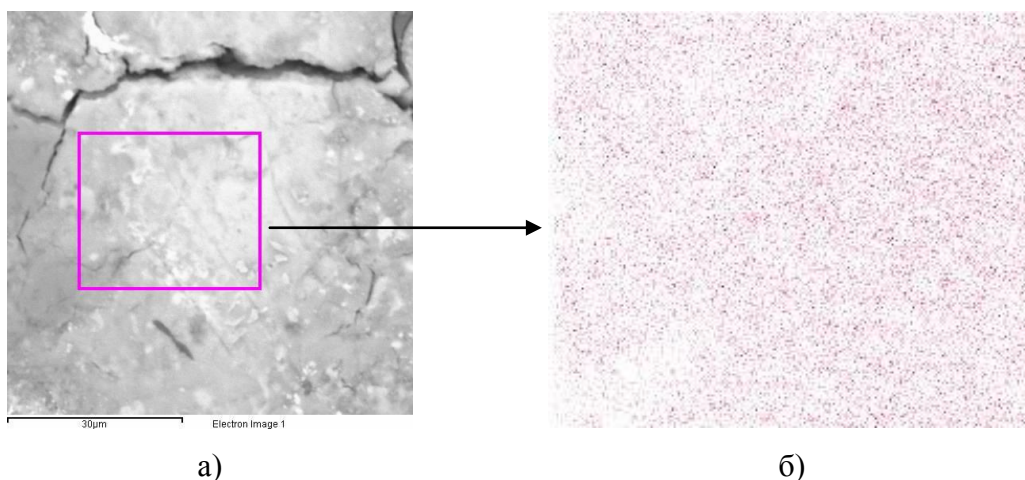
Просечан садржај главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази полазних ЕФП већ је дат у табели 6.9, док је за геополимере са 4% олова дат у табели 6.29. Додатак олова у геополимере није довео до значајнијих промена у садржају основних елемената алумосиликатног гела нити њихових односа. У оба узорка геополимера детектован је садржај од око 0,5 атомских % (односно 4-5 масених %) олова у геополимеру.

Табела 6.29. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази полазних ЕФП са 4% додатог олова

Главни елементи и њихови односи	Г-Морава	Г-Колубара
Na	5,37±0,98*	6,46±0,55
Al	4,41±0,82	4,38±0,37
Si	16,63±2,12	16,73±1,37
Ca	2,84±0,82	1,58±0,29
Pb	0,47±0,09	0,47±0,10
Si/Al	3,87±0,71	3,84±0,46
Na/Al	1,26±0,34	1,49±0,18
Na/Si	0,33±0,07	0,39±0,04
Ca/Si	0,18±0,06	0,09±0,02
Pb/Si	0,03±0,01	0,03±0,01
Pb/Al	0,11±0,03	0,11±0,03

* стандардна девијација

Резултати ЕДС анализе добијени мапирањем дела површине геополимера на бази ЕФП Колубара са 4% додатог олова су указали на прилично равномерну расподелу олова у геополимеру (слика 6.52).

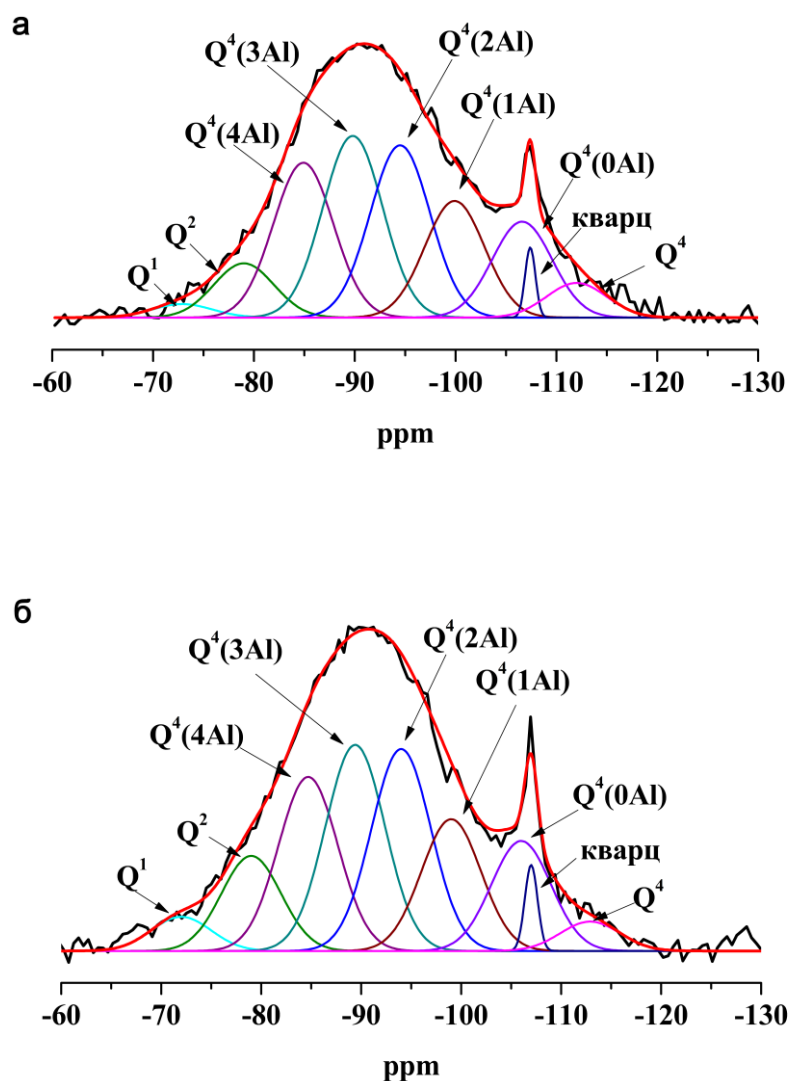


Слика 6.52. Геополимер на бази ЕФП Колубара са 4% додатог олова након 28 дана на 20°C: а) СЕМ геополимера б) ЕДС анализа (мапирање) олова

6.3.2.1.7. НМР анализа геополимера

Резултати деконволуције ^{29}Si MAS НМР спектра референтних узорак - геополимера на бази полазних ЕФП су већ приказани на слици 6.19 и у табели 6.11 (поглавље 6.2.2.1.7), док су за геополимере на бази полазних ЕФП са 4% додатог олова приказани на слици 6.53 и у табели 6.30. Осим $\text{Q}^4(\text{mAl})$ структурних јединица (поглавље 4.3), у ^{29}Si MAS НМР спектрима свих испитиваних узорак геополимера уочени су пикови на -73, -79, -107 (оштар пик) и -112 ppm. Пикови на око -73 и -79 ppm потичу од слабије умрежених структурних јединица силицијума Q^1 и Q^2 [72,73]. Оштар мањи пик на око -107 ppm указује на уређену структуру и може се приписати кварцу присутном у полазном ЕФП [68-70]. Резонанца на -112 ppm углавном се приписује различитим полиморфним облицима SiO_2 [14,41], тј. непрореаговалој фракцији из полазног ЕФП и $\text{Q}^4(0\text{Al})$ структурним јединицама из продуката реакције [70,73].

Поређењем спектра на бази полазних ЕФП са 0% и 4% додатог олова може се уочити да додаток 4% олова доводи до ширења ^{29}Si MAS NMR спектралних линија. Ширење спектралних линија се може објаснити променама у другој координационој сфери силицијума, односно неуређеношћу која се јавља услед промена у дужини веза и углова између веза [157].



Слика 6.53. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП са 4% додатог олова након 28 дана на 20°C : а) Г- Морава и б) Г- Колубара

Табела 6.30. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази полазних ЕФП са 4% додатог олова након 28 дана на 20°C (слика 6.53)

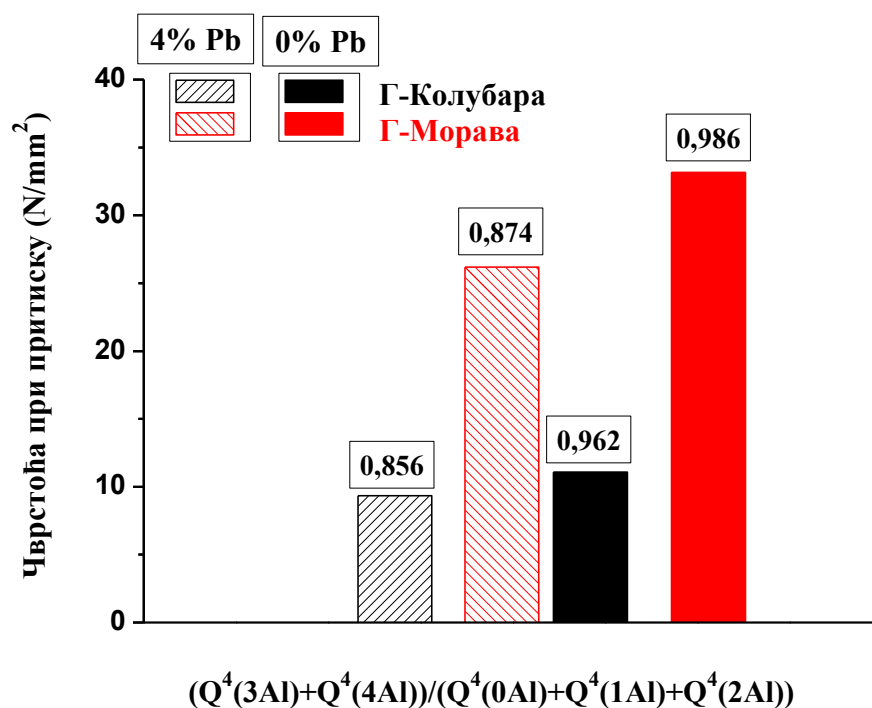
Полазни ЕФП	Q ^{1*}	Q ^{2*}	Q ⁴ (4Al)	Q ⁴ (3Al)	Q ⁴ (2Al)	Q ⁴ (1Al)	Q ⁴ (0Al)	кварц **	Q ^{4**}
Г-Морава									
δ (ppm)	-72,90	-79,00	-84,90	-89,80	-94,50	-99,90	-106,6	-107,4	-112,0
4%Pb w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
удео (%)	1,61	6,49	18,53	21,74	20,61	13,95	11,48	1,44	4,14
Г-Колубара									
δ (ppm)	-72,00	-79,00	-84,70	-89,40	-94,00	-99,00	-106,0	-107,0	-112,9
4%Pb w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,5	7
удео (%)	3,41	9,50	17,39	20,59	20,18	13,16	10,99	1,84	2,93

* слабије умрежене структурне јединице силицијума

** кварц и друге Q⁴ структурне јединице силицијума

Рамеш (*Ramesh*) и Козински (*Kozinski*) [204] су навели да Pb^{2+} не показује неки значајнији утицај како у ^{29}Si MAS NMP спектрима тако и у ^{27}Al MAS NMP спектрима, јер због своје величине Pb^{2+} не може директно учествовати у супституцији Al^{3+} било у тетраедарском било у октаедарском положају. Међутим, ови аутори сматрају да олово може имати секундарни ефекат, пре свега преко утицаја на хемијски померај у ^{29}Si MAS NMP спектрима, на који не утичу само степен полимеризације Si и инклузија Al, већ и катјони присутни у мрежи. Наиме, Рамеш и Козински су претпоставили да долази до инклузије олова у близини прве и друге координационе сфере O – Si – O и O – Al – O тетраедарских група, при чему олово компензује наелектрисање. Додатак олова је довео и до промена у уделу Q^1 и Q^2 структурних јединица силицијума.

Најзаступљеније структурне јединице у геополимерима су $Q^4(2Al)$ и $Q^4(3Al)$. Додатак 4% олова у геополимере на бази полазних ЕФП довео је до смањења удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица богатијих алуминијумом ($m=3, 4$) у односу на удео структурних јединица богатијих силицијумом ($m=0, 1, 2$).



Слика 6.54. Чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП у зависности од односа удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица ^{29}Si MAS NMP спектра и концентрације додатог олова

Раније уочено смањење чврстоће при притиску (слика 6.47) је последица смањења удела структурних јединица богатијих алуминијумом, што се може уочити са слике 6.54.

6.3.2.2. Утицај услова синтезе

Утицај услова синтезе геополимера (24 h на 55 °C, 4 h на 95 °C и 24 h на 95 °C) на имобилизацију 4% олова испитиван је на геополимерима на бази ЕФП Морава. Резултати испитивања референтног геополимера на бази ЕФП Морава синтетисаног на собној температури од 20 °C у трајању од 28 дана, који су приказани у претходном поглављу 6.3.2.1 у овом поглављу су поново приказани у циљу поређења са геополимерима на бази ЕФП Морава синтетисаним на повишеној температури.

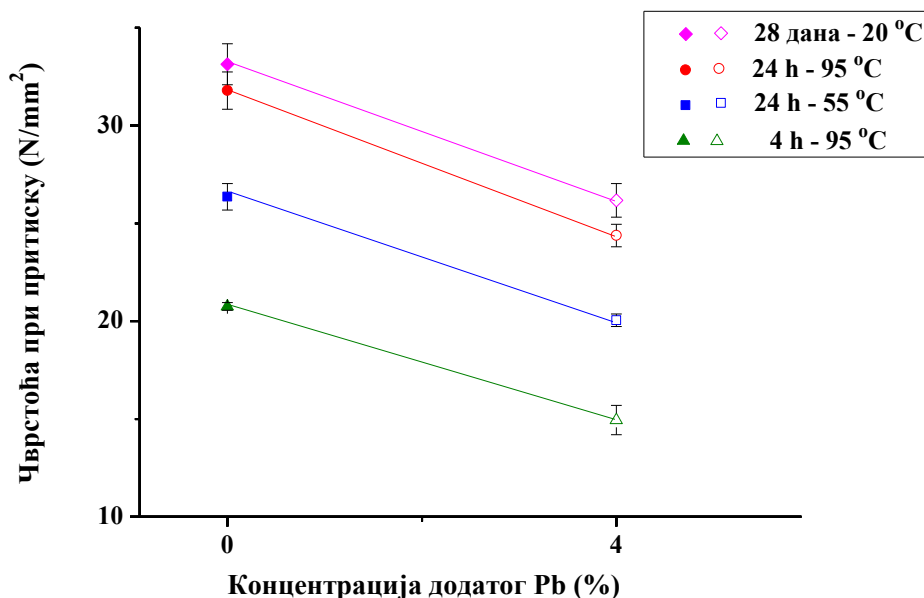
6.3.2.2.1. Чврстоће геополимера

Резултати испитивања чврстоћа при притиску геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог олова су приказани на слици 6.55.

Раније је констатовано (поглавље 6.1) да пораст температуре и времена реакције доводи до пораста чврстоћа геополимера. Независно од услова синтезе геополимера, сви узорци показују вредност чврстоће која је значајно изнад 0,35 N/mm² - минималне вредности чврстоће потребне за безбедно одлагање отпада на депонију [116].

Додатак 4% олова довео је до смањења чврстоћа геополимера. Највеће смањење чврстоћа геополимера услед додатка 4% олова уочено је код геополимера синтетисаног на 95 °C у трајању од 4 h и износило је 28%, док је смањење чврстоћа након 24 h износило око 23%, независно да ли је температура била 55 °C или 95 °C. Најмања промена, односно смањење чврстоће геополимера (за приближно 15%) уочено је код геополимера који је синтетисан на собној температури у периоду од 28 дана. На повишеној температури реакција алкалне

активације се брже одвија и већа је вероватноћа појаве дефеката у структури. У систему где већ постоји већа склоност ка формирању структурних дефеката додаток олова интензивира формирање структурних дефеката, што доводи до већег смањења чврстоће геополимера.



Слика 6.55. Чврстоће геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог олова

6.3.2.2.2. рН вредност процедурне течности

рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП Морава синтетисаног при различитим условима дата је у табели 6.32. На основу приказаних резултата може се закључити да промена услова синтезе (температуре и времена реакције) није утицала на промену рН вредности процедурне течности геополимера на бази ЕФП Морава. Додатак 4% олова у геополимер на бази ЕФП Морава, такође није довео до битне промене рН вредности процедурне течности, независно од услова синтезе геополимера. рН вредност процедурне течности се мењала у уском опсегу од 12,30 до 12,47.

Табела 6.31. рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог олова

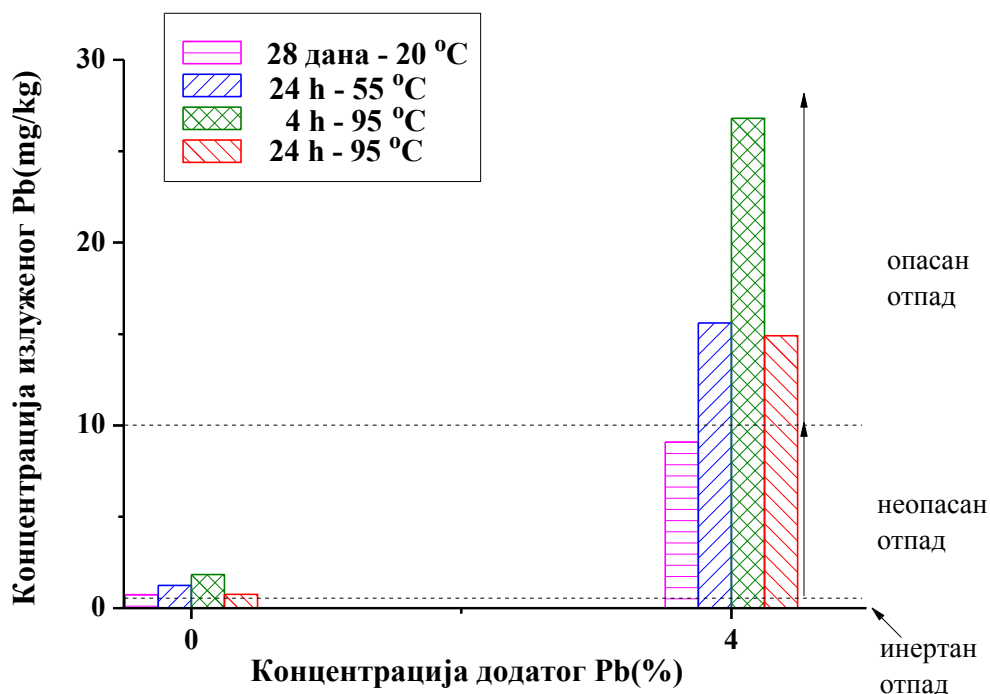
Услови синтезе	Концентрација додатог олова (%)	рН
28 дана - 20 °С	0	12,42
	4	12,30
24 h - 55 °С	0	12,32
	4	12,36
4 h - 95 °С	0	12,35
	4	12,38
24 h - 95 °С	0	12,47
	4	12,38

6.3.2.2.3. Излуживање олова из геополимера

Концентрације олова излуженог из геополимера на бази ЕФП Морава су мало више од концентрација олова које су излужене из самог ЕФП Морава (слика 6.56 и табела 6.26). Као што је већ речено у поглављу 6.3.2.1.3, разлог вероватно лежи у примењеним алкалним условима, који повећавају растворљивост компонената олова, природно присутних у ЕФП. Највећа концентрација излуженог олова је детектована из геополимера који је синтетисан на 95 °С у трајању од 4 h, док је најмања концентрација излуженог олова уочена код геополимера који је синтетисан на собној температури. Геополимери на бази ЕФП Морава могу се класификовати као неопасан отпад, према важећем Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада [178].

Резултати испитивања излуживања олова из геополимера са 4% додатог олова, синтетисаних при различитим условима дати су такође на слици 6.56. Највећа концентрација излуженог олова је уочена код геополимера који је синтетисан на повишеној температури (95 °С) при најкраћем времену реакције (4 h). Са порастом времена реакције концентрација излуженог олова се смањује. Концентрација излуженог олова из геополимера на бази ЕФП Морава

синтетисаних на повишеној температури превазилази граничну вредност концентрације олова у процедурној течности према Правилнику [178] за неопасан отпад, мада у малој мери.



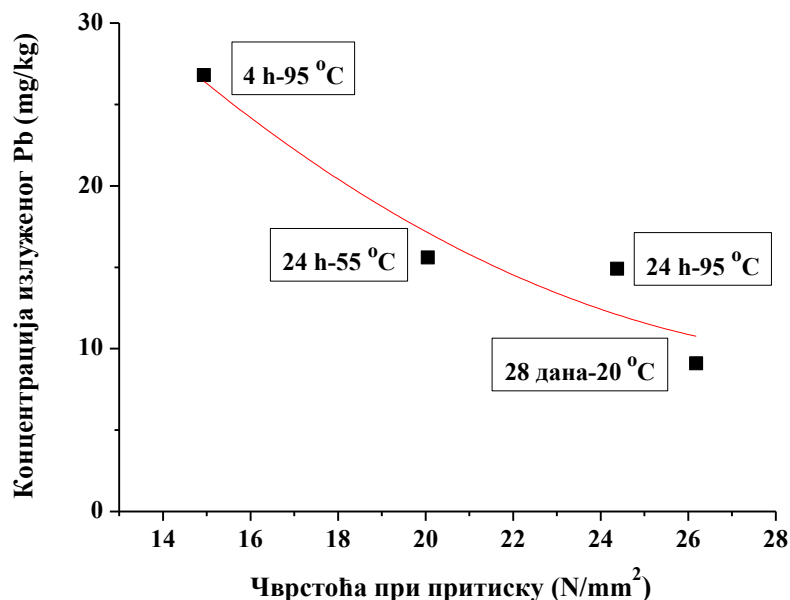
Слика 6.56. Концентрације олова излуженог из геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог олова

Ефикасност процеса имобилизације олова геополимерима на бази ЕФП Морава синтетисаним при различитим условима на повишеној температури износи изнад 99,97% (табела 6.32). Као што је већ речено, најслабија ефикасност имобилизације олова је уочена код геополимера који су синтетисани на температури од 95 °C у трајању од 4 h. Са порастом времена реакције са 4 h на 24 h на 95 °C, ефикасност процеса имобилизације олова такође расте. Температура (55 °C или 95 °C) при истом времену реакције (24 h) нема битан утицај на ефикасност имобилизације олова.

Табела 6.32. Ефикасност процеса имобилизације олова геополимерима на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе

Услови синтезе	Концентрација додатог олова (%)	Ефикасност имобилизације олова (%)
28 дана - 20 °C	4	99,99
24 h -55°C	4	99,98
4 h -95°C	4	99,97
24 h -95°C	4	99,98

Дијаграм зависности концентрације излуженог олова од чврстоће при притиску геополимера указује да је за дате услове синтезе концентрација излуженог олова обрнуто пропорционална чврстоћи при притиску геополимера (слика 6.57).

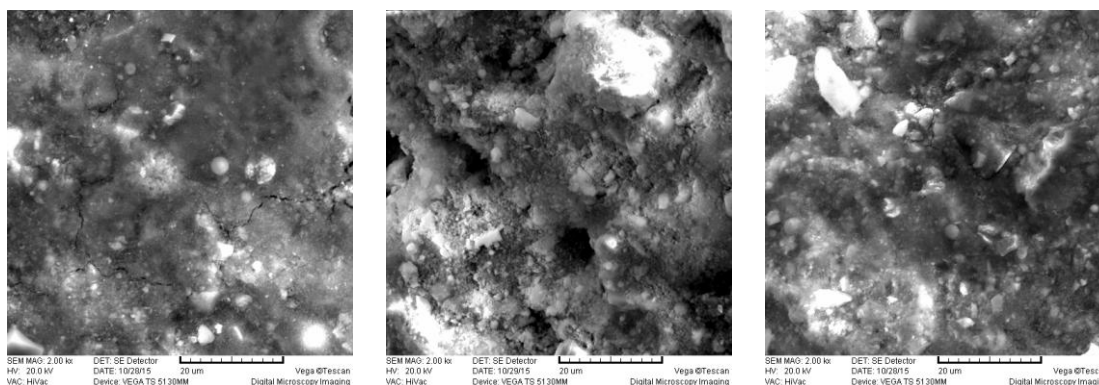


Слика 6.57. Концентрације олова излуженог из геополимера на бази ЕФП Морава синтетисаних при различитим условима у зависности од чврстоће при притиску геополимера

Највећа концентрација излуженог олова је уочена у случају геополимера који показује најмање вредности чврстоће при притиску, што је вероватно последица непотпуне реакције алкалне активације. С друге стране, најмања концентрација излуженог олова уочена је у случају геополимера који показује највеће чврстоће при притиску.

6.3.2.2.4. СЕМ/ЕДС анализа геополимера

Различити услови реакције при синтези геополимера нису указали на неке значајније морфолошке промене код алумосиликатног гела (слика 6.58).



а) 24 h - 55 °C

б) 4 h - 95 °C

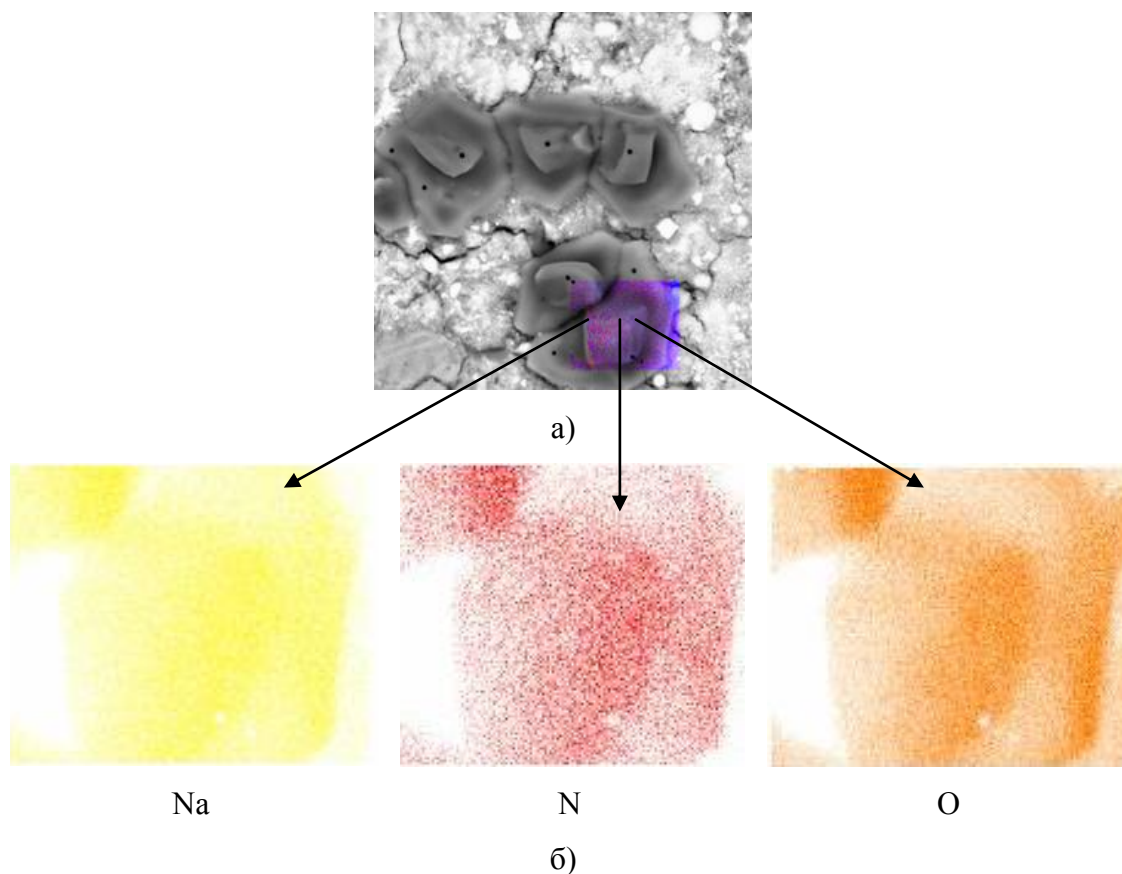
в) 24 h - 95 °C

Слика 6.58. Микроструктура геополимера на бази ЕФП Морава са 4% додатог олова у зависности од услова синтезе

Међутим, на површини геополимера са 4% додатог олова синтетисаног на 55 °C у трајању од 24 h, уочена је појава нове фазе.

Резултати ЕДС анализе (слика 6.59) добијени мапирањем узорка су показали да се на површини узорка вероватно формира NaNO_3 , што није изненађујуће с обзиром да се олово додаје у облику нитратних соли, док натријум потиче из активатора. Формирање натријум-нитрата уочено је и приликом имобилизације стронцијума у облику стронцијум-нитрата [209], док су у везивним системима у којима је основна алкална компонента калијум, а олово додавано у облику олово-нитрата, неки аутори уочили појаву кристала калијум-нитрата [147].

Такође, приликом третирања радиоактивног отпада уочено је формирање канкринита и содалита који садрже нитратне јоне у својој структури [210].



Слика 6.59. ЕДС геополимера на бази ЕФП Морава са 4% додатог олова након 24 h на 55 °C (мапирање елемената: Na, N и O): а) заједно и б) појединачно

Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у геополимерима на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе већ су дати у табели 6.15, док су за геополимере са 4% додатог олова дати у табели 6.33.

Табела 6.33. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП Морава са 4% додатог олова у зависности од услова синтезе

Главни елементи и њихови односи	24 h - 55 °C	4 h - 95 °C	24 h - 95 °C
Na	6,32±1,37*	6,06±1,25	4,59±1,19
Al	4,50±0,77	4,61±1,48	5,60±1,98
Si	17,73±1,83	19,32±2,41	17,81±3,63
Ca	2,25±0,55	2,73±1,05	1,98±0,70
Pb	0,50±0,13	0,58±0,17	0,41±0,20
Si/Al	4,07±0,83	4,49±1,22	3,47±1,18
Na/Al	1,47±0,44	1,46±0,59	0,94±0,41
Na/Si	0,35±0,06	0,32±0,08	0,26±0,07
Ca/Si	0,13±0,03	0,15±0,08	0,11±0,03
Pb/Si	0,02±0,01	0,03±0,01	0,02±0,01
Pb/Al	0,10±0,05	0,14±0,06	0,08±0,05

* стандардна девијација

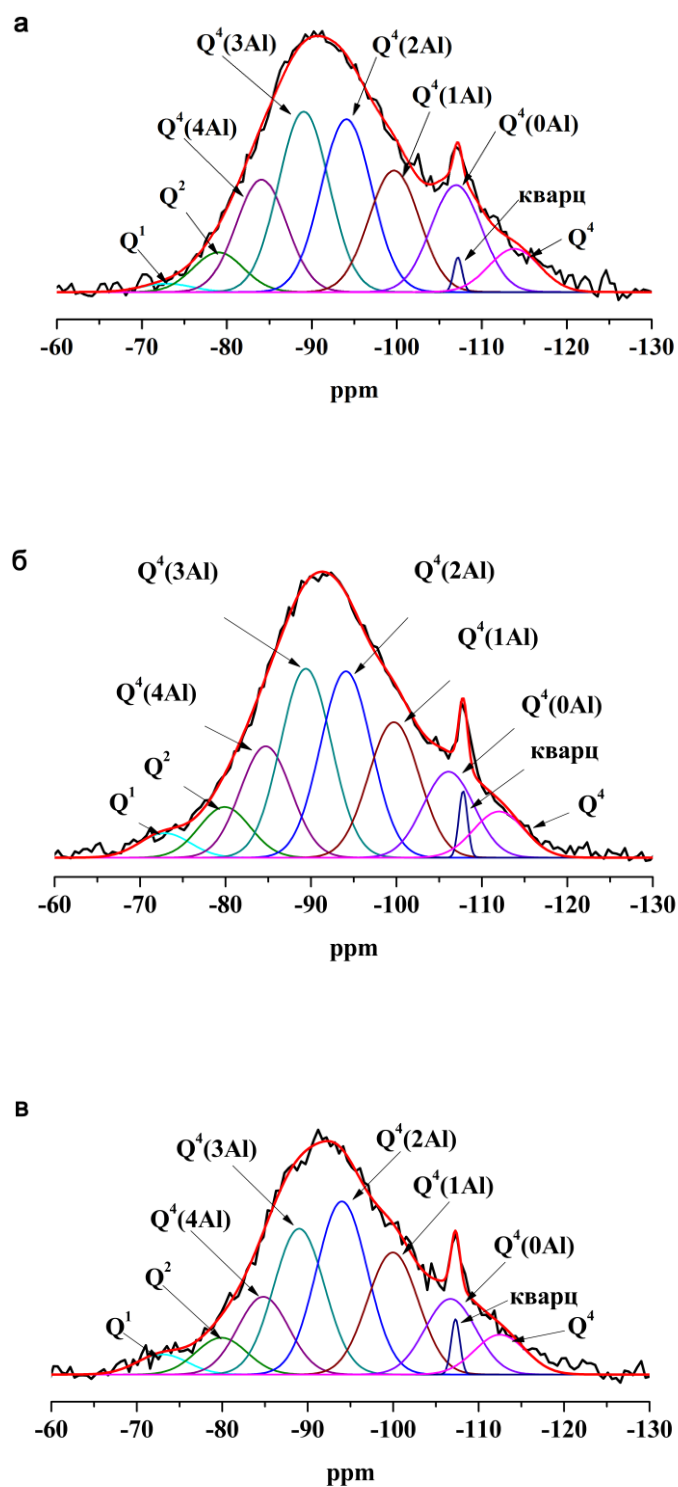
Нижи садржај натријума у алумосиликатном гелу геополимера са 4% додатог олова, у односу на геополимер на бази полазног ЕФП Морава, може бити последица формирања натријум-нитрата (слика 6.59). Познато је да у реакцији олово-нитрата и натријум хидроксида долази до таложења олово-хидроксида и натријум-нитрата. Међутим, с обзиром да је алкална активација вршена раствором натријум-силиката, могуће је да долази до таложења олово-силиката уместо олово-хидроксида. Притом, не треба искључити ни могућност да јони олова могу да замене натријум преузимајући улогу компензатора вишка негативног наелектрисања присутног у алумосиликатном гелу. Као што је већ речено, због великог јонског радијуса олова, инклузија јона олова унутар прве и друге координационе сфере тетраедарских група, као компензатора наелектрисања је очекиван начин имобилизације [204]. Хипотезу да олово делује као компензатор наелектрисања подржала је и друпа аутора из Аустралије, истичући да олово

остварује јонске интеракција са анјонским врстама у регионима који су дефицитарни јонима натријума [152].

6.3.2.2.5. НМР анализа геополимера

Резултати деконволуције ^{29}Si MAS НМР спектра геополимера на бази полазног ЕФП Морава у зависности од услова синтезе су већ дати на слици 6.28 и у табели 6.17, док су за геополимере са 4% додатог олова приказани на слици 6.60 и у табели 6.34. Деконволуција спектра геополимера је извршена на идентичан начин и користећи исте претпоставке као у претходном поглављу (6.3.2.1.7).

Поређењем резултата деконволуције спектра геополимера на бази ЕФП Морава са 0% и 4% додатог олова може се закључити да је додаток 4% олова довео до пораста удела слабије умрежених структурних јединица Q^1 и Q^2 . Притом, најмањи пораст удела ових структурних јединица уочен је код геополимера који је синтетисан на $95\text{ }^\circ\text{C}$ у трајању од 24 h, а што се може приписати отежаној дифузији на повишеној температури. Пораст удела слабије умрежених структурних јединица, као и смањење удела боље умрежених структурних јединица Q^4 са порастом садржаја олова уочен је и у оловосиликатним стаклима [157].



Слика 6.60. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава са 4% додатог олова у зависности од услова синтезе: а) 24 h на 55 °C; б) 4 h на 95 °C и в) 24 h на 95 °C

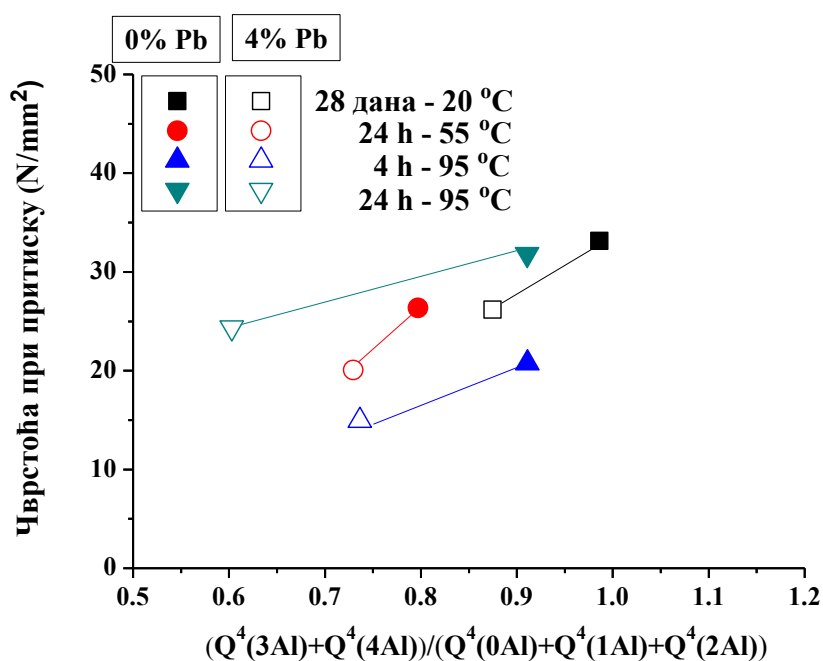
Табела 6.34. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Морава са 4% додатог олова у зависности од услова синтезе (слика 6.60)

Услови синтезе	Q^{1*}	Q^{2*}	$Q^4(4Al)$	$Q^4(3Al)$	$Q^4(2Al)$	$Q^4(1Al)$	$Q^4(0Al)$	кварц **	Q^4^{**}
24 h -55 °C									
δ (ppm)	-72,90	-79,00	-84,08	-89,04	-94,07	-99,67	-106,9	-107,2	-113,8
w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
удео (%)	1,06	5,01	14,19	22,80	21,84	15,35	13,52	0,75	5,47
4 h -95 °C									
δ (ppm)	-72,90	-79,90	-84,70	-89,40	-94,09	-99,70	-106,1	-107,8	-112,0
w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
удео (%)	2,89	6,03	13,25	22,47	22,16	16,12	10,23	1,35	5,49
24 h -95 °C									
δ (ppm)	-72,99	-79,90	-84,80	-89,00	-94,00	-99,96	-106,7	-107,3	-112,5
w (ppm)	7	7	7	7	7	7	7	1,2	7
удео (%)	2,87	5,26	11,09	20,81	24,71	17,42	10,79	1,35	5,68

* слабије умрежене структурне јединице силицијума

** кварц и друге Q^4 структурне јединице силицијума

Осим пораста удела слабије умрежених структурних јединица Q^1 и Q^2 , резултати деконволуције добијени током овог истраживања су указали да при истим експерименталним условима синтезе, додаток 4% олова доводи и до смањења удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица богатијих алуминијумом ($m=3, 4$) у односу на удео структурних јединица богатијих силицијумом ($m=0, 1, 2$) у геополимеру. Истовремено, додаток 4% олова доводи до смањења чврстоћа при притиску геополимера (слика 6.55). Смањење чврстоћа геополимера Г-Морава је управо последица формирања структуре сиромашније алуминијумом (слика 6.61).



Слика 6.61. Чврстоћа при притиску геополимера на бази ЕФП Морава у зависности од односа удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица ^{29}Si MAS NMR спектра, услова синтезе и концентрације додатог олова

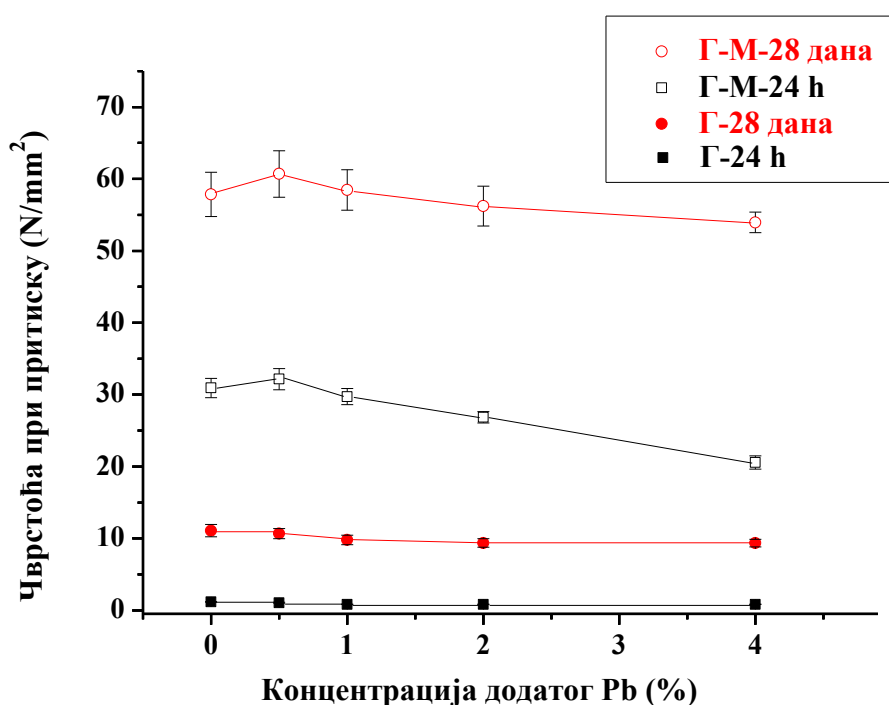
6.3.2.3. Утицај карактеристика ЕФП – Механички активирани ЕФП

Утицај карактеристика механички активираног ЕФП на имобилизацију олова је испитиван на геополимерима на бази ЕФП Колубара. Иако је већина резултата за геополимере на бази полазног ЕФП Колубара већ дата у поглављу

6.3.2.1, у овом поглављу резултати ће бити приказани у циљу поређења геополимера на бази полазног (у даљем тексту означени са Г) и механички активираниог ЕФП Колубара (означени са Г-М).

6.3.2.3.1. Чврстоће геополимера

Резултати испитивања чврстоће при притиску геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара, који су синтетисани на 20 °С у трајању од 24 h и 28 дана дати су на слици 6.62. Сви геополимери превазилазе прописану минималну вредност чврстоће од 0,35 N/mm². Међутим, за разлику од геополимера на бази ЕФП Колубара који након 24 h на 20 °С превазилази прописану вредност чврстоће свега неколико пута, геополимер на бази МЕФП превазилази прописану вредност чврстоће скоро 100 пута. Такође, геополимер на бази МЕФП након 24 h постиже три пута већу вредност чврстоће него геополимер на бази ЕФП након 28 дана.



Слика 6.62. Чврстоће при притиску геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h и 28 дана реакције на 20 °С у зависности од концентрације додатог олова

Додатак олова у мањим концентрацијама (до 1%) не доводи до значајних промена чврстоће геополимера. Међутим, додатак 4% олова доводи до смањења чврстоћа за 30% код геополимера који су синтетисани на 20 °С током 24 h. Притом, веће смањење чврстоћа је уочено код геополимера на бази МЕФП, што је вероватно последица нижег водовезивног односа и смањене количине воде (због растварања олово-нитрата) потребне за одвијање реакције алкалне активације.

6.3.2.3.2. рН вредност процедурне течности

Промена рН вредности процедурне течности геополимера на бази ЕФП и МЕФП у зависности од концентрације додатог олова и времена реакције дата је у табели 6.35. Резултати указују да додатак олова није значајније утицао на промену рН вредности, јер се током овог истраживања рН вредност процедурне течности мењала у уском опсегу.

Табела 6.35. рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h и 28 дана на 20 °С у зависности од концентрације додатог олова

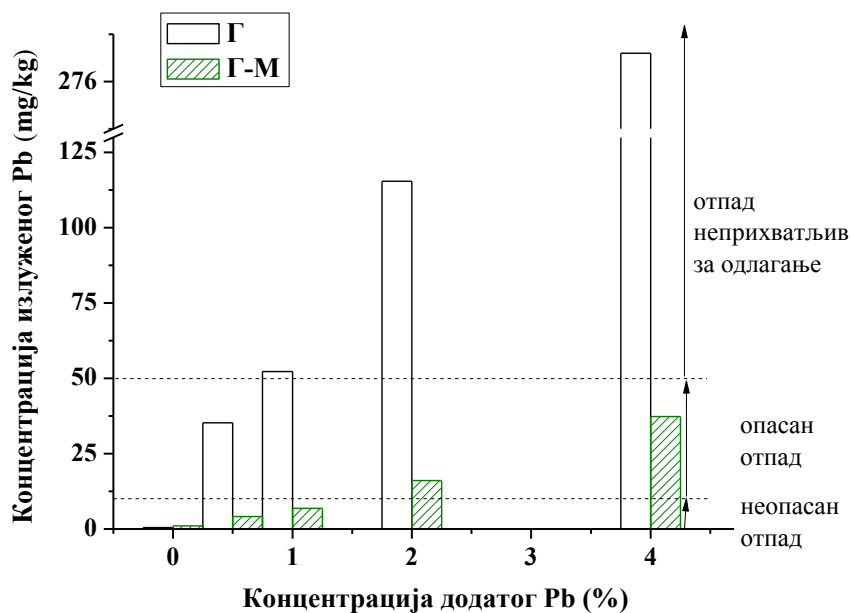
Узорак	Време реакције на 20 °С	Концентрација додатог олова (%)	рН
Г	24 h	0,0	12,59
		0,5	12,58
		1,0	12,51
		2,0	12,56
		4,0	12,58
	28 дана	0,0	12,27
		0,5	11,90
		1,0	11,91
		2,0	12,17
		4,0	12,15

Табела 6.35. рН вредност процедурне течности геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h и 28 дана на 20 °С у зависности од концентрације додатог олова (наставка)

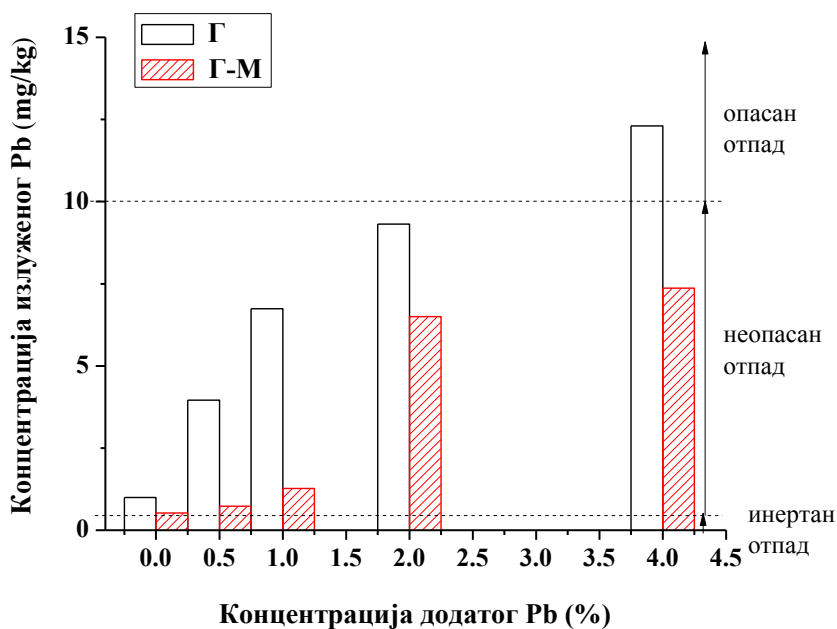
Г-М	24 h	0,0	12,45
		0,5	12,44
		1,0	12,33
		2,0	12,52
		4,0	12,59
	28 дана	0,0	12,02
		0,5	11,92
		1,0	11,91
		2,0	11,96
		4,0	11,89

6.3.2.3.3. Излуживање олова из геополимера

Концентрације излуженог олова из геополимера на бази полазног и механичког активираниог Колубара након 24 h на 20 °С дате су на слици 6.63. Према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада [178] геополимери на бази ЕФП, који су синтетисани на 20 °С након 24 h, чак и са 0,5% додатог олова се класификују као опасан отпад, док се геополимери са 1% додатог олова класификују као отпад неприхватљив за одлагање на депонију. Насупрот томе, геополимери на бази МЕФП са 1% додатог олова се класификују као неопасан отпад, што јасно указује да механичка активација ЕФП повећава ефикасност процеса имобилизације олова геополимерима. Висока концентрација излуженог олова из геополимера на бази ЕФП Колубара након 24 h, последица је слабије реактивности ЕФП Колубара и недовршене реакције алкалне активације, односно недовољног очвршћавања геополимера на бази овог ЕФП, а што потврђују и резултати испитивања чврстоћа (слика 6.61).



Слика 6.63. Концентрације олова излуженог из геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h на 20 °C у зависности од концентрације додатог олова



Слика 6.64. Концентрације олова излуженог из геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 28 дана на 20 °C у зависности од концентрације додатог олова

Пораст времена реакције доводи до смањења концентрације излуженог олова (слика 6.64). Геополимерима на бази ЕФП Колубара може се успешно имобилисати и до 2% олова уколико се време реакције повећа са 24 h на 28 дана. Сви геополимери на бази МЕФП Колубара након 28 дана реакције, чак и са 4% олова, се класификују као неопасан отпад.

Табела 6.36. Ефикасност процеса имобилизације олова геополимерима на бази ЕФП и МЕФП Колубара након 24 h на 20 °C

Узорак	Концентрација додатог олова (%)	Ефикасност имобилизације олова (%)
Г	0,5	99,87
	1,0	99,77
	2,0	99,74
	4,0	99,69
Г-М	0,5	99,97
	1,0	99,97
	2,0	99,96
	4,0	99,96

Табела 6.37. Ефикасност процеса имобилизације олова геополимерима на бази ЕФП и МЕФП након 28 дана на 20 °C

Узорак	Концентрација додатог олова (%)	Ефикасност имобилизације олова (%)
Г	0,5	99,99
	1,0	99,97
	2,0	99,97
	4,0	99,98
Г-М	0,5	99,99
	1,0	99,99
	2,0	99,98
	4,0	99,99

Генерално говорећи, ефикасност имобилизације до 4% олова геополимерима на бази полазног и механичког активираниог ЕФП Колубара износи преко 99,6% (табела 6.36 и табела 6.37). Међутим, као што је већ речено, упркос високој ефикасности процеса имобилизације олова, не могу се сви геополимери класификовати као неопасан отпад.

6.3.2.3.4. Текстуралне карактеристике геополимера

Резултати расподеле величина мезопора геополимера на бази ЕФП Колубара су већ дати на слици 6.14. Међутим, на слици 6.65 исти резултати су дати у циљу поређења са геополимером на бази механички активираниог МЕФП Колубара.

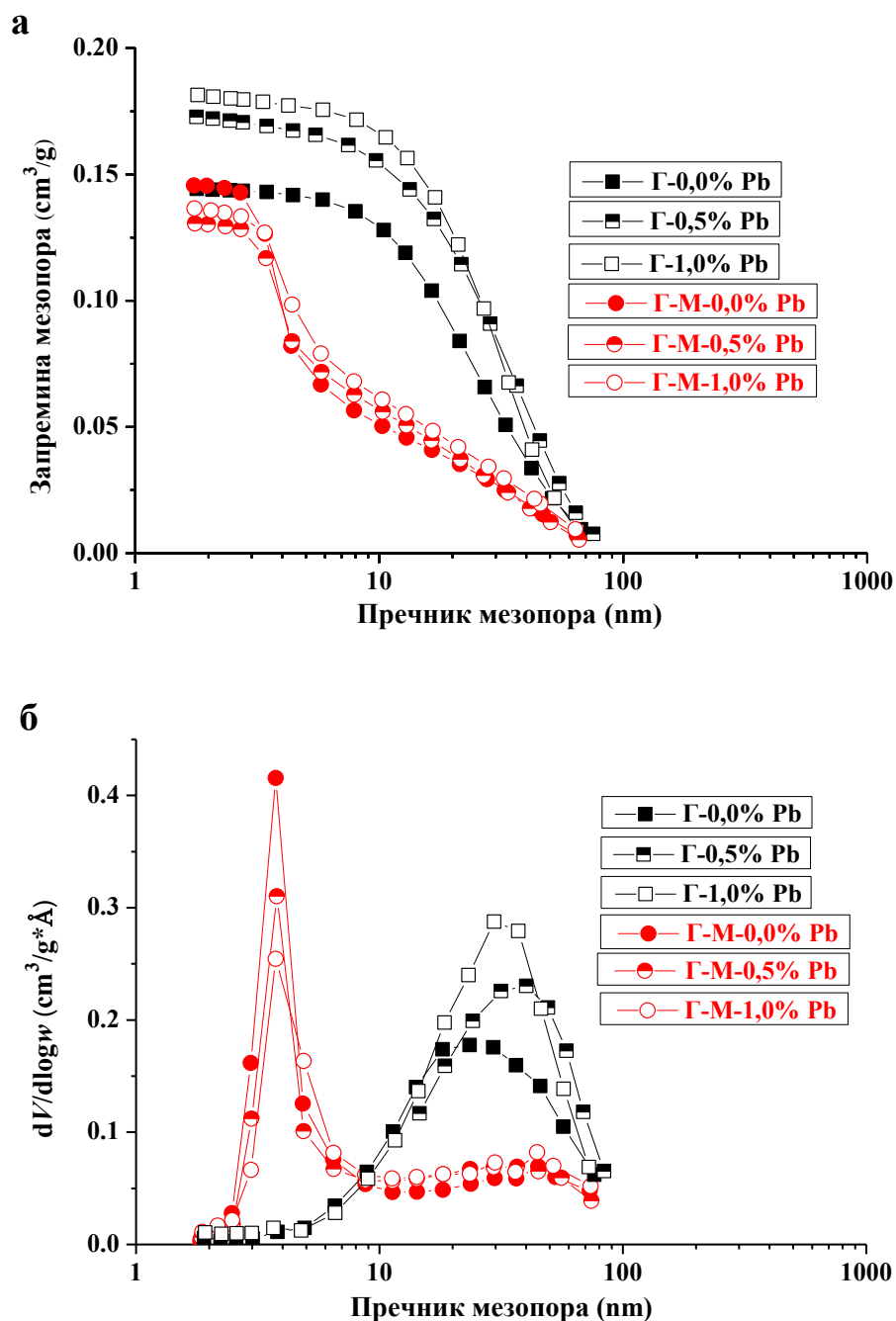
Запремина мезопора геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара је врло слична, али је за геополимер на бази МЕФП карактеристично знатно веће присуство мезопора мањег пречника (слика 6.65 а).

Крива расподеле величина мезопора геополимера на бази ЕФП (слика 6.65 б) окарактерисана је једним широким пиком, што указује на широку расподелу величина пора. С друге стране, геополимер на бази МЕФП показује бимодалну расподелу величине мезопора, тј. уочавају се два пика на кривој. Један од ових пикова је слабо изражен и одговара већим мезопорама, док је други пик јасно изражен и одговара мезопорама пречника 4 nm.

Резултати јасно указују да, као последица механичке активације ЕФП, долази до померања максимума кривих расподеле величина мезопора ка мањим вредностима пречника мезопора, од зоне мезопора ка зони микропора. Услед механичке активације, реактивност ЕФП се повећала, пречник мезопора геополимера се знатно смањио, што наводи на закључак о формирању веће количине гела, који је испунио шупљине између непрореагованих честица ЕФП, и довео до настанка уске расподеле мезопора геополимера на бази МЕФП у односу на геополимере на бази ЕФП [211].

Пораст концентрације додатог олова утиче на пораст запремине мезопора, што је више изражено код геополимера на бази полазног ЕФП. Геополимери на бази МЕФП имају уску расподелу мезопора и мезопоре мањег пречника у односу

на геополимере на бази ЕФП, а тиме и боља механичка својства, што потврђују и резултати испитивања чврстоћа (слика 6.62).



Слика 6.65. Распореда величина мезопора геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара у зависности од концентрације додатог олова: а) запремина мезопора у зависности од пречника мезопора и б) криве промене запремине мезопора са пречником мезопора

У табели 6.38 су приказани резултати одређивања текстуралних карактеристика геополимера на бази ЕФП и МЕФП. Специфична површина геополимера на бази МЕФП је више од два пута већа у односу на специфичну површину геополимера на бази ЕФП. Услед механичке активације ЕФП, средњи пречник мезопора геополимера на бази МЕФП је три пута мањи у односу на геополимер на бази ЕФП.

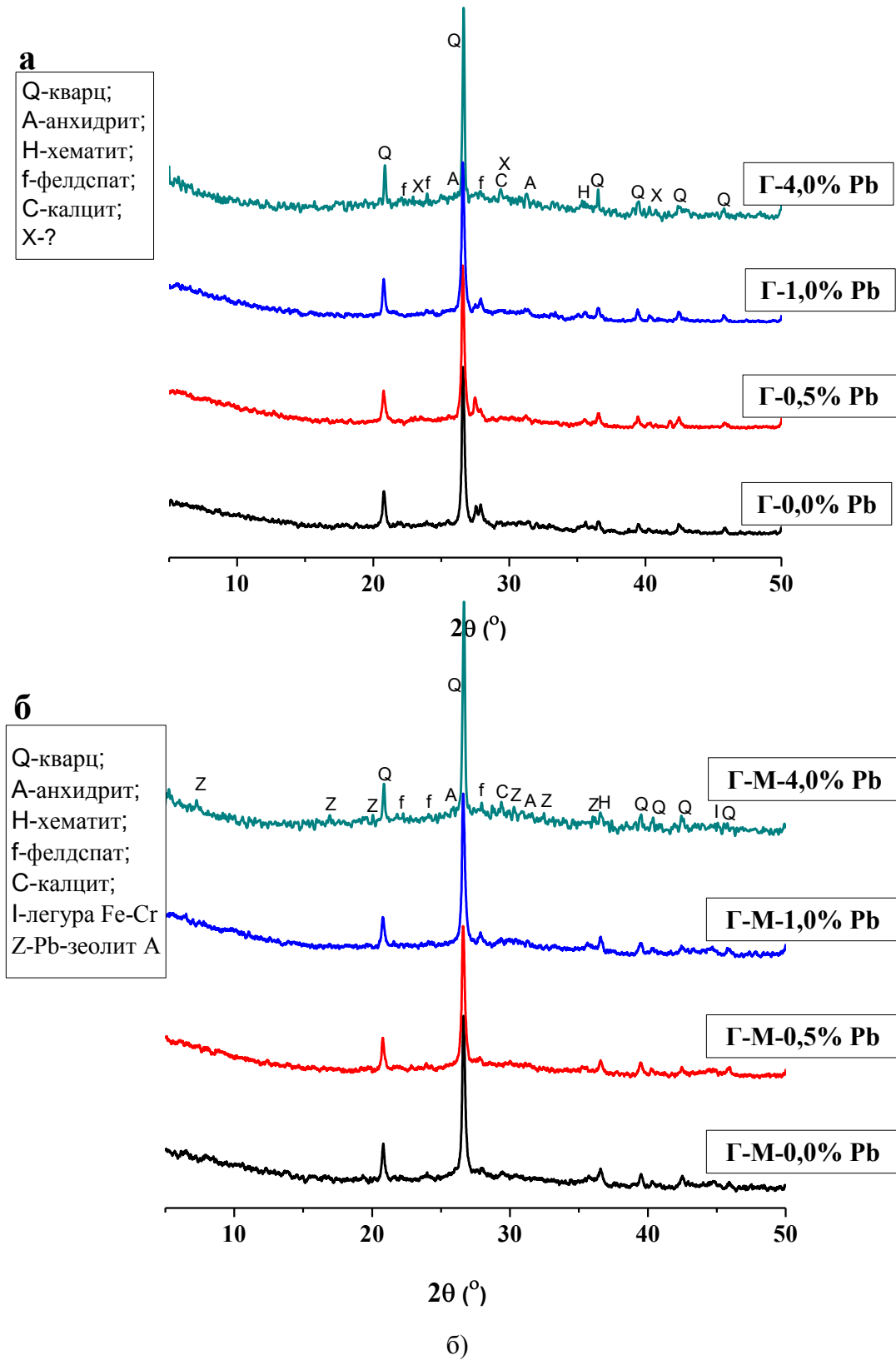
Додатак олова и у случају геополимера на бази ЕФП и у случају геополимера на бази МЕФП је довео до повећања средњег пречника мезопора геополимера. Повећање средњег пречника мезопора геополимера услед додатка олова резултирало је нешто лошијим механичким својствима, што потврђују и резултати испитивања чврстоћа (слика 6.62).

Табела 6.38. Текстуралне карактеристике геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара у зависности од концентрације додатог олова

Узорак	Концентрација додатог олова (%)	Специфична површина (m ² /g)	Запремина мезопора (cm ³ /g)	Средњи пречник мезопора (nm)
Г	0,0	33,1	0,144	17,9
	0,5	40,1	0,173	18,1
	1,0	41,5	0,181	18,9
Г-М	0,0	78,3	0,146	5,6
	0,5	65,8	0,131	6,4
	1,0	67,7	0,137	6,8

6.3.2.3.5. Рендгенска структурна анализа геополимера

Рендгенска структурна анализа геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара у зависности од концентрације олова приказана је на слици 6.66.



Слика 6.66. РСА геополимера у зависности од концентрације додатог олова:

а) Г и б) Г-М

Кристалне фазе које су евидентирани у полазном ЕФП, присутне су и у геополимерима (кварц, анхидрит, фелдспат и хематит). Услед механичке активације ЕФП, интензитет пикова који указују на присуство фелдспата и анхидрита је смањен. Уочава се и присуство фазе која је идентификована као легура гвожђа и хрома, а последица је контаминације ЕФП током механичке активације. Код геополимера на бази ЕФП и МЕФП се такође уочава присуство секундарног калцита, који је настао услед карбонатизације током реакције у влажном простору.

Код геополимера који садрже до 1% додатог олова нису евидентирани кристалне фазе олова [211]. Међутим, у случају геополимера на бази ЕФП са 4% додатог олова, као што је већ наведено у поглављу 6.3.2.1.5 уочено је формирање нове фазе, могуће базног олово-карбоната. Међутим, због мале концентрације додатог олова, малих интензитета пикова, који се притом преклапају са пиковима других фаза, то се не може са поузданошћу потврдити.

Код геополимера на бази МЕФП који садрже до 1% додатог олова такође нису евидентирани кристалне фазе олова. Међутим, при концентрацији од 4% додатог олова уочено је формирање зеолита А у коме је олово јонски измењено (PDF# 771687). Добро је познато да при синтези геополимера, као секундарни производи реакције могу настати и зеолити [152]. Формирање зеолита је фаворизовано у системима у којима је концентрација алуминијума и натријума висока. Имајући у виду да механичка активација омогућава већу расположивост алуминијума у процесу алкалне активације [40], јасно је зашто у овом случају долази до формирања зеолита. Други разлог зашто се зеолит А формира у геополимеру на бази МЕФП, а не у геополимеру на бази ЕФП, вероватно лежи у већој специфичној површини и већој реактивности МЕФП. С обзиром да се зеолит А не формира при мањим концентрацијама додатог олова, може се претпоставити да управо већа концентрација олова ствара повољне услове за настанак зеолита А у коме је олово јонски измењено.

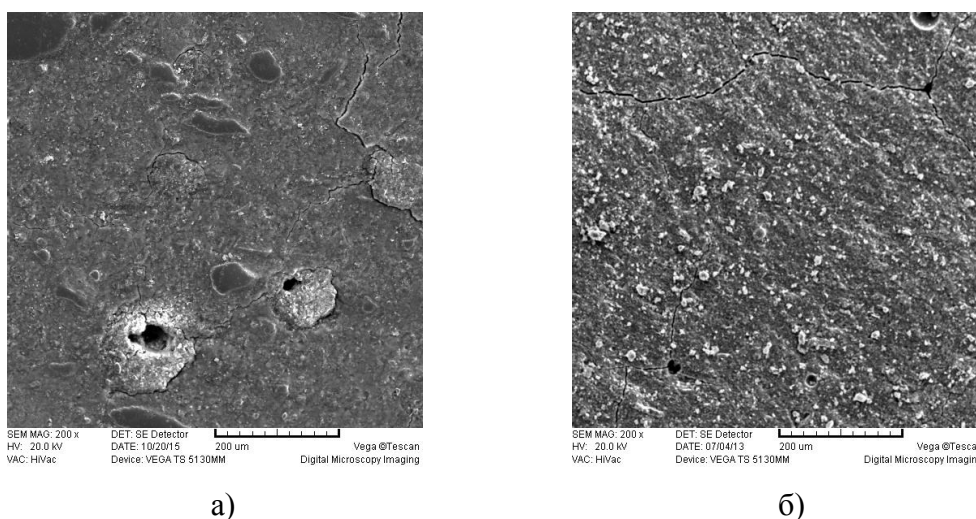
Резултати рендгенске структурне анализе су сагласни са резултатима испитивања текстуралних карактеристика, који су указали да долази до промена у расподели величина мезопора геополимера, односно до смањења величина мезопора услед механичке активације ЕФП. Већ је уочено [212] да како

алумосиликатни гел еволуира ка зеоитним структурама, тако се расподела пора помера ка региону микропора што указује на већу структурну уређеност и развој мреже пора веће финоће, односно мањег пречника. Осим тога, смањење чврстоће геополимера на бази МЕФП са 4% додатог олова може бити управо последица формирања зеоита, као секундарног производа реакције. Добро је познато да аморфна, а не кристална структура геополимера доприноси развоју чврстоће геополимера.

Дакле, рендгенска структурна анализа је указала да је механизам имобилизације олова не само физичке, већ и хемијске природе.

6.3.2.3.6. СЕМ/ЕДС анализа геополимера

Микроструктура геополимера на бази ЕФП И МЕФП, при истом увећању, приказана је на слици 6.37, док су на слици 6.67 приказани геополимери на бази ЕФП И МЕФП који садрже 4% додатог олова.



Слика 6.67. Микроструктура геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара са 4% додатог олова: а) Г и б) Г-М

На сличан начин, као што је већ уочено и на слици 6.37, разлика у микроструктури геополимера на бази ЕФП И МЕФП у погледу компактности је јасно уочљива, независно од додатог олова. Микроструктура геополимера на бази МЕФП је много компактнија у поређењу са микроструктуром геополимера на

бази ЕФП, што се може објаснити формирањем веће количине гела [92]. Међутим, иако су резултати испитивања текстуралних карактеристика указали да додаток олова доводи до промена у структури пора геополимера, скенирајућом електронском микроструктурном анализом те промене нису јасно уочене.

Просечан садржај главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази полазних ЕФП и МЕФП Колубара је дат у табели 6.39.

Табела 6.39. Просечан садржај (атомски %) главних елемената и њихови односи у гелу геополимера на бази ЕФП и МЕФП Колубара са 4% додатог олова

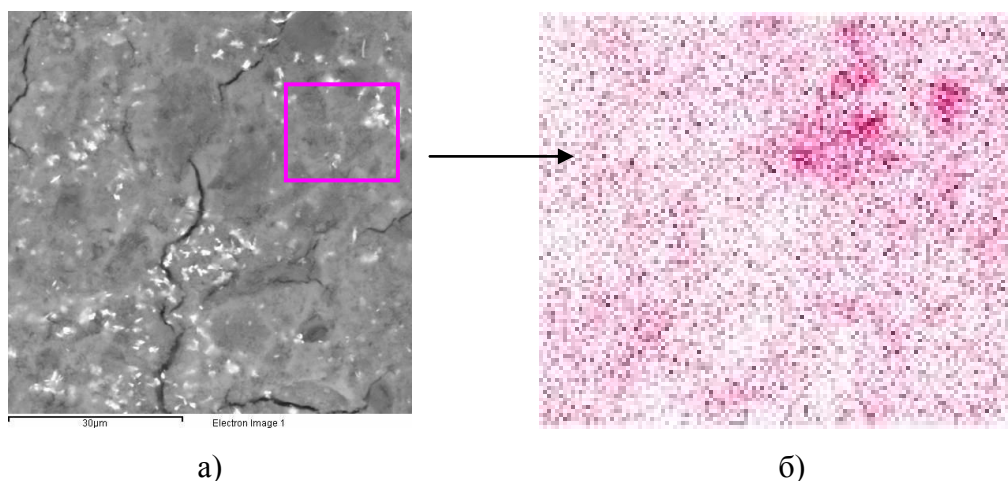
Главни елементи и њихови односи	Г	Г-М
Na	6,46±0,55*	4,26±0,60
Al	4,38 ±0,37	3,85±0,82
Si	16,73±1,37	15,17±2,20
Ca	1,58±0,29	1,91±0,50
Pb	0,47±0,10	0,84±0,70
Si/Al	3,84±0,46	4,06±0,78
Na/Al	1,49±0,18	1,16±0,31
Na/Si	0,39±0,04	0,29±0,07
Ca/Si	0,09±0,02	0,13±0,05
Pb/Si	0,03±0,01	0,06±0,05
Pb/Al	0,11±0,03	0,25±0,15

* стандардна девијација

Поређењем приказаних резултата може се уочити да је детектовани садржај олова у геополимеру на бази МЕФП већи него у геополимеру на бази ЕФП, иако је унета количина олова у оба геополимера иста (4%). Такође, уочава се да је садржај натријума већи у случају геополимера на бази ЕФП у поређењу са геополимером на бази МЕФП, а тиме и однос Na/Al.

Резултати ЕДС анализе добијени мапирањем геополимера на бази МЕФП Колубара са 4% додатог олова приказани су на слици 6.68. За разлику од резултата ЕДС анализе добијених мапирањем геополимера на бази ЕФП Колубара

који су указали на равномерну расподелу олова (слика 4.51), у случају геополимера на бази МЕФП Колубара резултати ЕДС анализе су указали на неравномерну расподелу олова, односно на акумулацију олова у мањим регионима у гелу геополимера. Неравномерна расподела олова је последица локалних услова и расположивости натријума и можда један од разлога ефикасније имобилизације олова у случају геополимера на бази МЕФП.



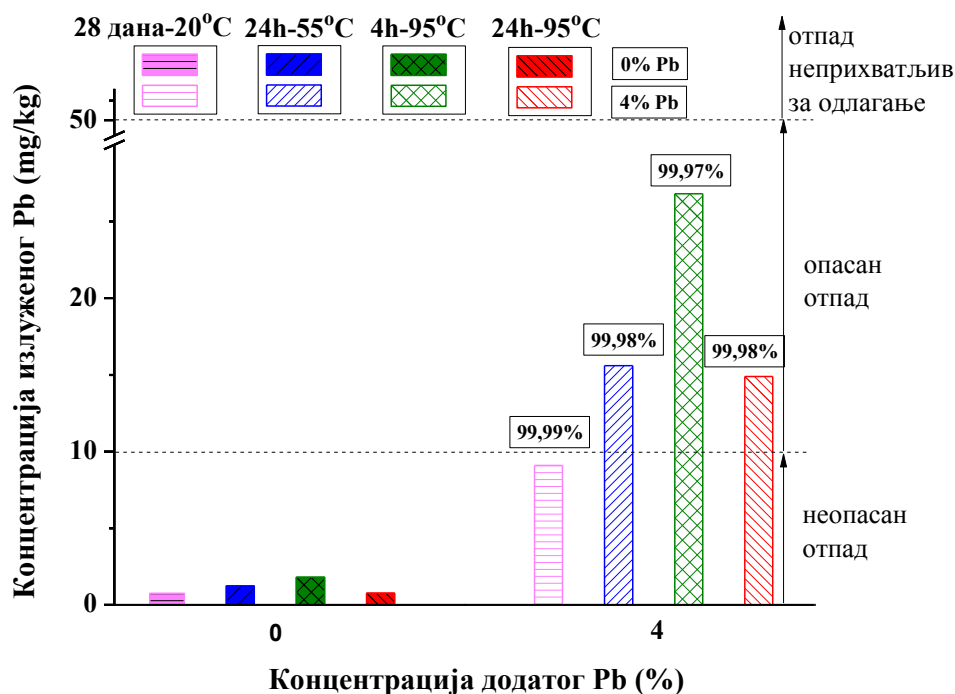
Слика 6.68. Геополимер на бази МЕФП Колубара са 4% додатог олова након 28 дана на 20°C: а) СЕМ геополимера б) ЕДС анализа (мапирање) олова

6.3.2.4. Анализа ефикасности процеса имобилизације олова

Поређење ефикасности процеса имобилизације олова геополимерима на бази ЕФП Морава у зависности од услова синтезе и концентрације додатог олова приказано је на слици 6.69.

Геополимерима на бази ЕФП Морава може се имобилисати 4% додатог олова са ефикасношћу већом од 99,97%. Највећа ефикасност процеса имобилизације олова, у смислу испуњења критеријума дефинисаних Правилником, постиже се геополимерима синтетисаним на 20 °C током 28 дана. Синтезом геополимера на повишеној температури у краћем временском интервалу остварује се нижи степен ефикасности процеса имобилизације олова. Разлог вероватно лежи у чињеници да на повишеној температури настају дефекти

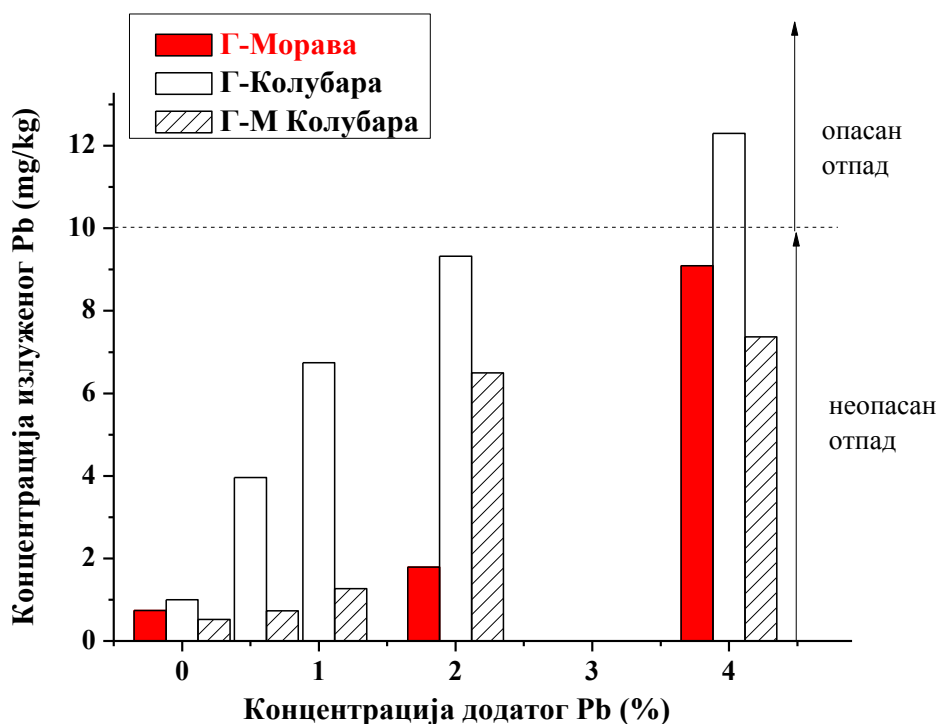
у структури геополимера, па је излуживање олова из такве структуре олакшано. Осим тога, на повишеној температури покретљивост јона олова је већа. Најмања ефикасност процеса имобилизације је постигнута при најкраћем времену синтезе (4 h). С друге стране, ефикасност процеса имобилизације након 24 h је скоро иста независно од температуре (55 °C или 95 °C).



Слика 6.69. Концентрација излуженог олова и ефикасност имобилизације 4% додатог олова у зависности од услова синтезе геополимера и концентрације додатог олова

Концентрације излуженог олова из геополимера (синтетисаних на собној температури од 20 °C у трајању од 28 дана) у зависности од карактеристика ЕФП и концентрације додатог олова, приказане су на слици 6.70. Најмања концентрација излуженог олова, односно највећа ефикасност процеса имобилизације олова остварена је геополимерима на бази механички активираниог ЕФП Колубара, потом геополимерима на бази ЕФП Морава и на крају, геополимерима на бази ЕФП Колубара. Након 28 дана геополимери на бази ЕФП Морава и МЕФП Колубара, чак и са 4% додатог олова, могу се сматрати

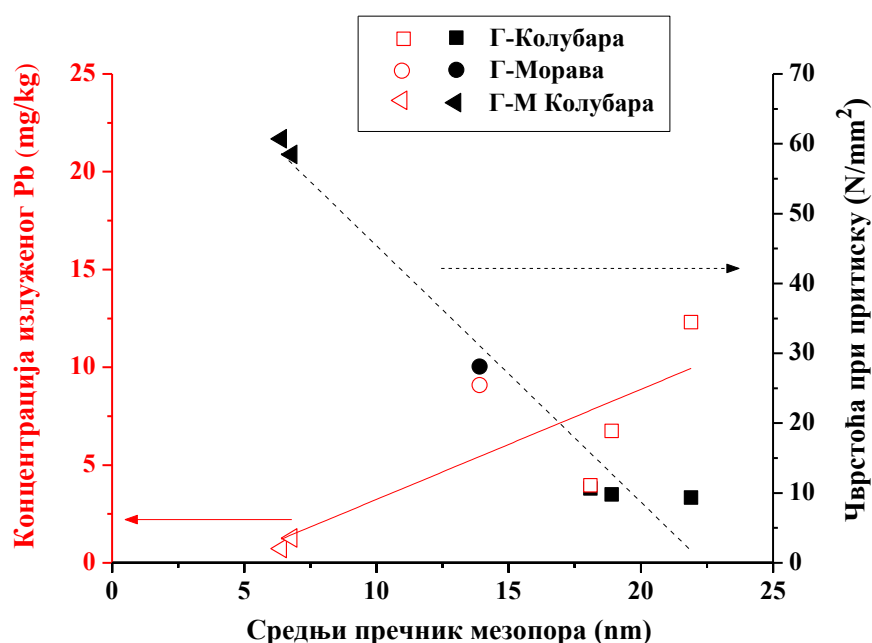
неопасним отпадом, према Правилнику о категоријама, испитивању и класификацији отпада [178].



Слика 6.70. Концентрација излуженог олова у зависности од карактеристика ЕФП и концентрације додатог олова

Уколико се упореде геополимери на бази одабраних полазних ЕФП Морава и ЕФП Колубара, може се уочити да је геополимер повољнијих механичких и структурних карактеристика, тј. геополимер на бази реактивнијег ЕФП Морава ефикаснији у имобилизацији олова. С друге стране, механичком активацијом ЕФП могу се значајно побољшати карактеристике геополимера на бази ЕФП Колубара, а тиме и ефикасност имобилизације олова. Геополимер на бази МЕФП Колубара је ефикаснији у имобилизацији 4% додатог олова него и геополимер на бази ЕФП Колубара и геополимер на бази ЕФП Морава. Према томе, највећа ефикасност процеса имобилизације олова постиже се применом геополимера на бази механички активаног ЕФП Колубара који истовремено показује и највеће чврстоће. Неки аутори [162] сматрају да је пермеабилност

геополимера својство које повезује излуживање и чврстоћу геополимера. Претходно приказани резултати упућују на закључак да постоји веза између концентрација излуженог олова и чврстоћа геополимера. Највеће чврстоће при притиску показали су геополимери на бази МЕФП Колубара, потом геополимери на бази ЕФП Морава, док су најмање чврстоће уочене у случају геополимера на бази ЕФП Колубара. Са порастом средњег пречника мезопора геополимера чврстоћа при притиску геополимера се смањује, док концентрација олова излуженог из одговарајућег геополимера расте (слика 6.71).

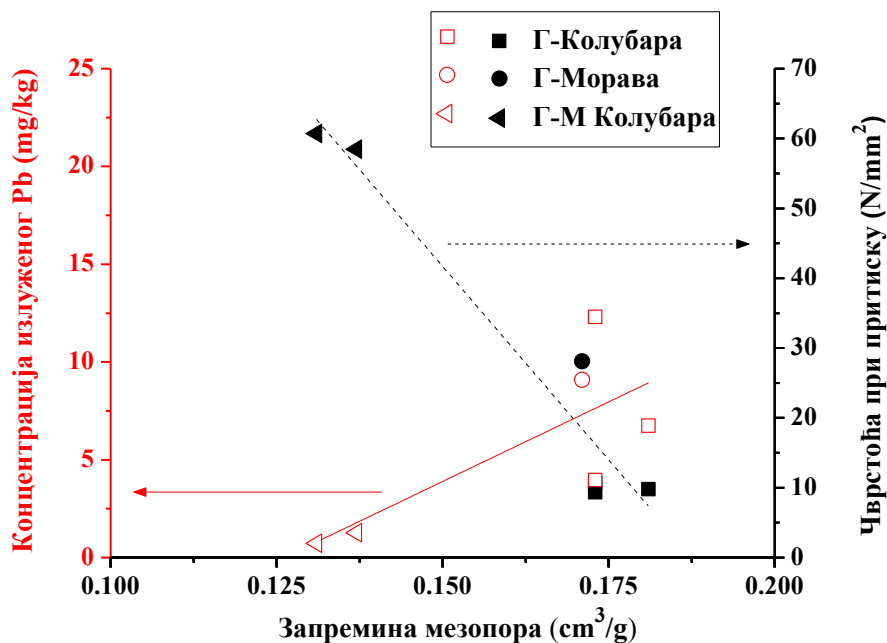


Слика 6.71. Концентрација излуженог олова и чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП и МЕФП са додатком олова у зависности од средњег пречника мезопора

Такође, може се закључити да у случају геополимера на бази полазних ЕФП и МЕФП, са порастом запремине мезопора геополимера, независно од концентрације додатог олова, чврстоћа при притиску геополимера се смањује, док концентрација олова излуженог из одговарајућег геополимера расте (слика 6.72).

Додатак мањих концентрација олова није битно утицао на чврстоћу геополимера. Додатак 0,5% олова довео је чак и до благог пораста чврстоће геополимера. Међутим, додаток 4% олова довео је до смањења чврстоћа

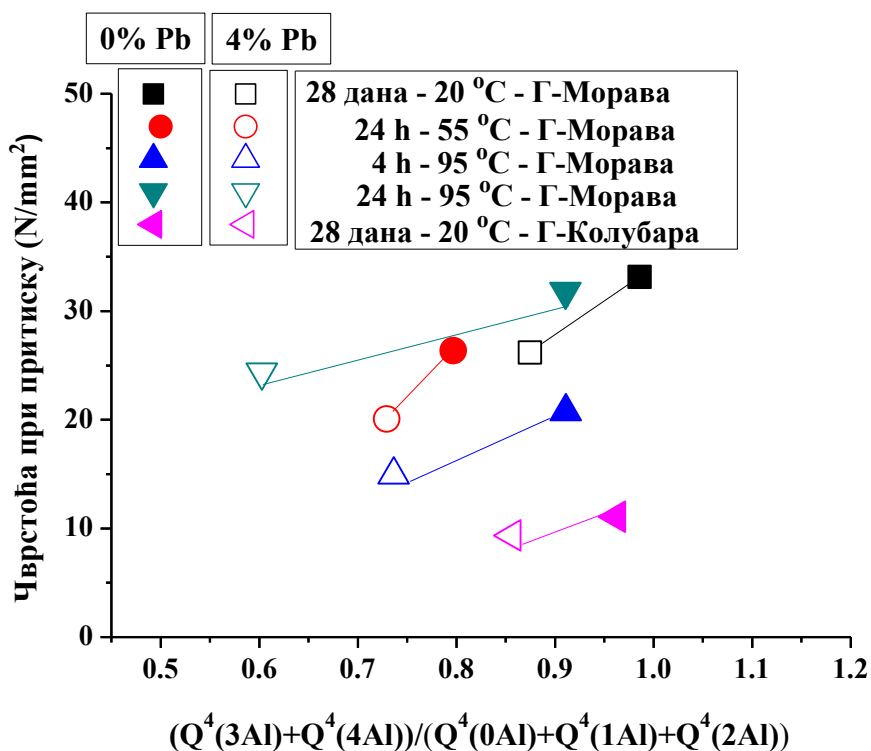
геополимера за скоро 30%. Притом, смањење чврстоћа геополимера је праћено порастом концентрације излуженог олова, независно од услова синтезе.



Слика 6.72. Концентрација излуженог олова и чврстоћа при притиску геополимера на бази полазних ЕФП и МЕФП са додатком олова у зависности од запремине мезопора

6.3.2.5. Механизам процеса имобилизације олова

Додатак олова је довео до пораста средњег пречника мезопора геополимера, што се манифестовало кроз смањење чврстоће геополимера. Механичка активација ЕФП је довела до значајног смањења средњег пречника мезопора и повећања чврстоће геополимера. С обзиром да су концентрације излуженог олова веће у случају геополимера са већом запремином и пречником мезопора, може се извести закључак о физичком карактеру механизма имобилизације олова. С друге стране, резултати рендгенске структурне анализе су указали да са додатком олова у геополимерима долази до формирања нове кристалне фазе, што указује и на хемијски карактер механизма имобилизације олова.



Слика 6.73. Чврстоћа при притиску геополимера у зависности од односа удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица ^{29}Si MAS NMR спектра, услова синтезе, карактеристика ЕФП и концентрације додатог олова

Утицај додатка олова на структуру геополимера може се сагледати из резултата добијених НМР анализом, који указују да је смањење чврстоће геополимера повезано са смањењем удела структурних јединица богатијих алуминијумом (слика 6.73). Независно од карактеристика полазних ЕФП Морава и ЕФП Колубара, као и примењених услова синтезе геополимера на бази ЕФП Морава, резултати су показали да је додаток олова довео до смањења чврстоће при притиску геополимера и вероватно до појаве дефеката у структури. Вероватноћа да се настали структурни дефекти попуњавају оловом је мала ако се има у виду величина јона олова. Вероватно се настали дефекти попуњавају силицијумом, што доводи до пораста удела структурних јединица богатијих силицијумом. Јони олова могу имати улогу компензатора наелектрисања, чиме се укључују у прву или другу координациону сферу тетраедарских група [204]. Осим тога, смањењу чврстоће геополимера са додатком олова, свакако доприноси и пораст удела слабије умрежених Q^1 и Q^2 структурних јединица.

Научни допринос спроведних истраживања највише се огледа у примени механичке активације ЕФП пре синтезе геополимера у циљу повећања ефикасности процеса имобилизације олова, с обзиром да недостају литературни подаци и публиковани резултати у овој области. Резултати добијени применом стандарда SRPS EN 12457-2, указали су да је процес имобилизације олова геополимерима изузетно успешан.

6.4. Упоредна анализа процеса имобилизације хрома и олова

У оквиру ове докторске дисертације испитиван је процес имобилизације хрома и олова геополимерима на бази ЕФП. Утврђено је да додаток хрома и олова утиче на чврстоће при притиску геополимера. Промена чврстоће услед додатка мањих концентрација хрома и олова (0,5-1%) је незнатна. Веће концентрације хрома и олова доводе до значајнијег смањења чврстоћа при притиску геополимера, нарочито у случају геополимера на бази ЕФП Морава и МЕФП Колубара. Додатак хрома и олова утиче на механизам формирања пора у геополимеру, али су уочене одређене разлике у случају хрома и олова. Иако у оба случаја долази до пораста запремине мезопора геополимера, додаток хрома доводи до смањења средњег пречника мезопора, а додаток олова доводи до повећања средњег пречника мезопора геополимера. Управо смањењем средњег пречника мезопора са додатком хрома и повећањем средњег пречника мезопора са додатком олова могу се објаснити разлике у промени чврстоћа геополимера при додатку хрома и олова.

С друге стране, у оба случаја је утврђено да се смањење чврстоће геополимера може приписати смањењу удела Q^4 структурних јединица богатијих алуминијумом.

Додатак хрома и олова не доводи до значајне промене рН вредности процедурне течности геополимера, независно од карактеристика ЕФП и услова синтезе. Стога се разлике у концентрацији излуженог хрома и олова, као у и ефикасности имобилизације не могу приписати променама рН вредности.

Ефикасност процеса имобилизације хрома (62-91%) је значајно мања у поређењу са ефикасношћу имобилизације олова која износи преко 99,6% .

Додатак хрома није довео до формирања нових фаза у геополимеру. Рендгенском структурном анализом је потврђено присуство фазе са структуром тарапакаита, односно калијум-хромата, што је последица чињенице да је хром додаван у облику ове соли, као и припреме узорка за анализу која подразумева сушење. Додатак већих количина олова је довео до формирања нових фаза – могуће да је у питању базни олово-карбонат, као и зеолит А у коме је олово јонски измењено. Осим тога, олово доприноси компензовању наелектрисања услед присуства алуминијума у тетраедарској координацији. Према томе, механизам одговоран за имобилизацију хрома је искључиво физичке природе, док је механизам имобилизације олова и физичке и хемијске природе. Уколико се има у виду разлика у ефикасности имобилизације хрома и олова може се закључити да успостављање хемијских интеракција одређује ефикасност процеса имобилизације.

7. ЗАКЉУЧЦИ

Предмет истраживања у оквиру ове докторске дисертације било је проучавање процеса имобилизације хрома и олова геополимерима на бази електрофилтерског пепела (ЕФП) термоелектрана. На основу резултата добијених алкалном активацијом ЕФП и оптимизацијом услова синтезе геополимера, извршен је избор ЕФП за процес имобилизације хрома и олова геополимерима. Синтеза геополимера је извршена раствором натријум-силиката на повишеној температури (55, 80, 95 °C) у периоду до 24 h.

- Утврђено је да постоји јасна корелација између карактеристика ЕФП, услова синтезе и чврстоћа при притиску геополимера. Максимална чврстоћа геополимера добијена је након 24 h на 95 °C, независно од карактеристика ЕФП.
- Геополимер са максималном чврстоћом при притиску, синтетисан је на бази ЕФП Морава, који има највећи садржај честица мањих од 43 μm , највећи садржај стакласте фазе и највећи садржај растворљивог силицијума и алуминијума у алкалној средини. С обзиром да је алкална активација ЕФП извршена раствором натријум-силиката, закључено је да процес алкалне активације највише зависи од садржаја растворљивог алуминијума.
- Растворљивост ЕФП у 7M NaOH (0,5 h на 95 °C) може послужити као метода за брзу процену реактивности ЕФП. Такође, чврстоћа при притиску геополимера након 4 h на 95 °C може послужити као тест за брзу процену реактивности и погодности ЕФП за синтезу геополимера, са технолошке тачке гледишта.

Процес имобилизације хрома и олова геополимерима испитиван је у зависности од физичко-хемијских карактеристика (полазних и механички активираних) ЕФП и услова синтезе геополимера.

Резултати испитивања процеса имобилизације хрома су довели до следећих закључака:

- Процес имобилизације хрома геополимерима се показао као недовољно успешан, а ефикасност процеса имобилизације хрома се кретала у опсегу од 62 до 91%. Услови синтезе геополимера не утичу у великој мери на ефикасност процеса имобилизације хрома. Геополимер повољнијих механичких и структурних карактеристика, тј. геополимер на бази реактивнијег ЕФП Морава показује већу ефикасност у процесу имобилизације хрома. Ефикасност процеса имобилизације хрома геополимерима на бази МЕФП је значајно већа у поређењу са геополимерима на бази полазног ЕФП.
- Редукциона средина повећава ефикасност процеса имобилизације хрома.
- Мање концентрације хрома нису битно утицале на чврстоћу, док је додатак 2% хрома довео до смањења чврстоћа геополимера (до 10%).
- Постоји оптималан однос удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица при коме је концентрација излуженог хрома минимална, а чврстоћа одговарајућег геополимера са 2% додатог хрома максимална.
- Рендгенска структурна анализа није указала на формирање нових кристалних фаза са додатком хрома.
- СЕМ/ЕДС анализа је указала на равномерну расподелу хрома у геополимеру.
- Механизам имобилизације хрома је искључиво физичке природе.

Резултати испитивања процеса имобилизације олова су довели до следећих закључака:

- Процес имобилизације до 4% додатог олова геополимерима на бази ЕФП се показао изузетно успешним, са ефикасношћу имобилизације од преко 99,6%.
- Највећа ефикасност процеса имобилизације олова постигнута је геополимерима синтетисаним на 20 °С у трајању од 28 дана. Синтезом геополимера на повишеној температури остварен је нижи степен ефикасности. Геополимер повољнијих механичких и структурних карактеристика, тј. геополимер на бази реактивнијег ЕФП Морава показује већу ефикасност у процесу имобилизације олова. Ефикасност процеса

имобилизације олова геополимерима на бази МЕФП је значајно већа у поређењу са геополимерима на бази полазног ЕФП.

- Мање концентрације додатог олова не утичу значајно на промену чврстоће геополимера. Међутим, додаток 4% олова доводи до смањења чврстоћа геополимера и до 30%.
- Смањење чврстоће геополимера последица је структурних промена и смањења удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица богатијих алуминијумом. Смањењу чврстоће геополимера доприноси и пораст удела Q^1 и Q^2 структурних јединица.
- Рендгенска структурна анализа је показала да се у геополимерима са 4% додатог олова формирају нове фазе, што доприноси порасту ефикасности процеса имобилизације.
- СЕМ/ЕДС анализа је указала на равномерну расподелу олова у геополимерима на бази полазних ЕФП, док се у геополимерима на бази МЕФП олово акумулира у малим регионима. Олово делује као компензатор наелектрисања, при чему супституише натријум у гелу.
- Механизам имобилизације олова геополимерима је и физичке и хемијске природе.

На основу изнетог, могли би се такође извући неки општи закључци:

- Ефикасност процеса имобилизације хрома и олова геополимерима на бази ЕФП у већој мери зависи од карактеристика ЕФП, него од услова синтезе геополимера.
- Ефикасност процеса имобилизације зависи од врсте елемента који се имобилише, односно од јонског облика у коме се овај елемент налази.
- Хемијска интеракција елемента који се имобилише са геополимером представља меру ефикасности процеса имобилизације.

На крају, свакако би требало истаћи еколошки допринос ових истраживања, а то је чињеница да се једна врста индустријског отпада која се генерише у милионима тона широм света може користити у третману друге врсте токсичног отпада.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Editors): Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications, Woodhead Publishing, 2009, ISBN 978-1-84569-449-4
2. C. Shi, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement”, Cement and Concrete Research, Vol 41, 2011, 750-763
3. G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “Alkali-activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry”, Materiales de Construcción Vol 58 (291), 2008, 35-52
4. F. Škvara: “Alkali Aktivated Material - Geopolymer”, Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization, Prague 2007, Proceedings 661-676
5. F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasirt (Editors): Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 54, 2015, ISBN 978-1-78242-276-1
6. J. Davidovits: “Geopolymers: Inorganic polymeric new materials”, Journal of Thermal Analysis Vol 37, 1991, 1633-1656
7. J. Davidovits: “Properties of geopolymer cements”, First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1994, Proceedings 131-149

8. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, “Geopolymer technology: the current state of the art”, *Journal of Materials Science*, Vol 42, 2007, 2917–2933
9. J.L. Provis and J.S.J. van Deventer (Editors): *Alkali Activated Materials, State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*, Springer, 2014
10. K. Komnitsas, D. Zaharaki: “Geopolymerization: A review and prospects for the minerals industry”, *Minerals Engineering*, Vol 20, 2007, 1261-1277
11. B.G. Kutchko, A.G. Kim, “Fly ash characterization by SEM-EDS”, *Fuel*, Vol 85, 2006, 2537-2544
12. ASTM C618 – 12 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete
13. S.V. Vassilev, R. Menendez, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona: “Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates”, *Fuel*, Vol 83, 2004, 585-603
14. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements”, *Fuel*, Vol 82, 2003, 2259–2265
15. S. Wang, H. Wu: “Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents”, *Journal of Hazardous Materials B136*, 2006, 482–501
16. M. Ahmaruzzaman: “Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals”, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol 166, 2011, 36-59

17. X. Querol, N. Moreno, J.C. Uman, A. Alastuey, E. Hernandez, A. Lopez-Soler, F. Plana: “Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview”, *International Journal of Coal Geology*, Vol 50, 2002, 413–423
18. G.G. Hollman, G. Steenbruggen, M. Janssen-Jurkovicova: “A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash”, *Fuel*, Vol 78, 1999, 1225–1230
19. C.A. Rios, C.D. Williams, C.L. Roberts: “A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites”, *Fuel*, Vol 88, 2009, 1403–1416
20. C. Wang, J. Li, L. Wang, X. Sun, J. Huang: “Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies”, *Product engineering and chemical technology*”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol 17 (3), 2009, 513-521
21. A. Derkowski, W. Franus, E. Beran, A. Czímerová: “Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis”, *Powder Technology*, Vol 166, 2006, 47–54
22. Y. Bao, M. W. Grutzeck, C. M. Jantzen: “Preparation and Properties of Hydroceramic Waste Forms Made with Simulated Hanford Low-Activity Waste”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 88 (12), 2005, 3287–3302
23. N. Moreno, X. Querol, C. Ayora, C. Fernandez-Pereira, M. Janssen-Jurkovicova: “Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash for the Purification of Acid Mine Waters”, *Environmental Science and Technology*, Vol 35, 2001, 3526-3534

24. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado: “Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model”, *Cement and Concrete Research*, Vol 35, 2005, 1204-1209
25. R.P. Williams, A. van Riessen: “Determination of the reactive component for geopolymer production using XRF and XRD”, *Fuel*, Vol 89, 2010, 3683-3692
26. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “Mid-infrared spectroscopic studies of alkali activated fly ash structure”, *Microporous Mesoporous Materials*, Vol 86 (1–3), 2005, 207-214
27. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz: “The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes”, *Microporous Mesoporous Materials*, Vol 91, 2006, 111–119
28. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz: “Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 87 (6), 2004, 1141–1145
29. J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxon, G.C. Lukey: “Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products”, *Journal of Hazardous Materials A139*, 2007, 506–513
30. C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: “The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 318, 2008, 97–105
31. A. Hajimohammadi, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer: “Effect of Alumina Release Rate on the Mechanism of Geopolymer Gel Formation”, *Chemistry of Materials*, Vol 22, 2010, 5199–5208

32. A. Hajimohammadi, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer: “The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation”, *Cement and Concrete Research*, Vol 41, 2011, 210–16
33. F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali: “Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture”, *Construction and Building Materials*, Vol 22, 2008, 1315–1322
34. D. Khale, R. Chaudhary: “Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review”, *Journal of Materials Science*, Vol 42, 2007, 729–746
35. M. Steveson, K.S. Crenstil: “Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. Part 2. Fly ash–derived inorganic polymers”, *Journal of Materials Science*, Vol 40, 2005, 4247–4259
36. J.E. Oh, Y. Jun, Y. Jeong, P.J.M. Monteiro: “The importance of the network-modifying element content in fly ash as a simple measure to predict its strength potential for alkali-activation”, *Cement and Concrete Research*, Vol 57, 2015, 44–54
37. J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey: “The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers”, *Materials Letters* Vol 57, 2003, 1272–1280
38. M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Bradić: “Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 181, 2010, 35–42
39. A. van Riessen, N. Chen-Tan: “Beneficiation of Collie fly ash for synthesis of geopolymer: Part 1 – Beneficiation”, *Fuel*, Vol 106, 2013, 569–575

40. N. Marjanović, M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Nikolić, R. Petrović: “Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation”, *Construction and Building Materials*, Vol 57, 2014, 151–162
41. A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda: “Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity”, *Fuel*, Vol 85, 2006, 625–634
42. C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “Quantitative determination of reactive SiO₂ and Al₂O₃ in aluminosilicate materials”, *Cementing a sustainable future*, Abstracts and Proceedings of the 13th ICCI International Congress on the Chemistry of Cement, 2011 July 3-8, Madrid, Spain, Area 3(W-6)
43. E.I. Diaz, E.N. Allouche, S. Eklund: “Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers”, *Fuel*, Vol 89, 2010, 992–996
44. H.J.H. Brouwers, R.J. van Eijk: “Fly ash reactivity: Extension and application of a shrinking core model and thermodynamic approach”, *Journal of Materials Science*, Vol 37, 2002, 2129–2141
45. J.H. Brindle, M.J. McCarthy: “Chemical Constraints on Fly Ash Glass Compositions”, *Energy Fuels*, Vol 20, 2006, 2580–2585
46. W. Gong, W. Lutze, C. Chen, I. Pegg (Inventors): “Reactivity of fly ash in strongly alkaline solution”, United States Patent Application Publication, US 2011/0052921 A1, Mar. 3, 2011

47. N.W. Chen-Tan, A. van Riessen, C.V. Ly, D.C. Southam: “Determining the Reactivity of a Fly Ash for Production of Geopolymer”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 92, 2009, 881–887
48. H. Xu, J.S.J. van Deventer: “The geopolymerisation of alumino-silicate minerals”, *International Journal of Mineral Processing*, Vol 59, 2000, 247–266
49. C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: “Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging”, *Langmuir*, Vol 23, 2007, 8170–8179
50. D.S. Perera, O. Uchida, E.R. Vance, K.S. Finnie: “Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers”, *Journal of Materials Science*, Vol 42, 2007, 3099–3106
51. F. Winnefeld, A. Leemann, M. Lucuk, P. Svoboda, M. Neuroth: “Assessment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials”, *Construction and Building Materials*, Vol 24, 2010, 1086–1093
52. P. Chindaprasirt, T. Chareerat, V. Sirivivatnanon: “Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer”, *Cement and Concrete Composites*, Vol 29, 2007, 224–229
53. X. Guo, H. Shi, W.A. Dick: “Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer”, *Cement and Concrete Composites*, Vol 32, 2010, 142–147
54. G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II”, *Fuel*, Vol 86, 2007, 315–322

55. J.C. Swanepoel, C.A. Strydom: "Utilisation of fly ash in a geopolymeric material", *Applied Geochemistry*, Vol 17, 2002, 1143–1148
56. T. Bakharev: "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing", *Cement and Concrete Research*, Vol 35, 2005, 1224–1232
57. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, A. Palomo, J. Sanz: "Effect of relative humidity on the reaction products of alkali activated fly ash", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 32, 2012, 2799–2807
58. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: "Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description", *Fuel*, Vol 89, 2010, 3185–3192
59. V. Nikolić, M. Komljenović, Z. Bašćarević, N. Marjanović: "Characterisation of fly ash - based geopolymers activated with sodium silicate", *The 46th International October Conference on Mining and Metallurgy IOC 2014, Bor Lake, Serbia 2014, Proceedings*, ISBN: 978-86-6305-026-6, 305–308
60. A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda: "Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part II Degree of reaction", *Fuel*, Vol 85, 2006, 1960-1968
61. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator", *Cement and Concrete Research*, Vol 35, 2005, 1984-1992
62. J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: "Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results", *Chemistry of Materials*, Vol 17, 2005, 3075-3085

63. V. Bradić, M. Komljenović, Z. Baščarević, N. Jovanović, M. Ršumović: “Influence of Different Activators Upon Alkali Activation of Fly Ash”, 3rd International Symposium Non-Traditional Cement & Concrete, Brno, Czech Republic 2008, Proceedings, ISBN: 978-80-214-3642-8, 111-118
64. Sindhunata, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey, H. Xu: “Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 45, 2006, 3559–3568
65. S.K. Lee, J.F. Stebbins: “Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al=1: quantification of framework disorder”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 270, 2000, 260-264
66. G. Engelhardt, D. Michel (Editors): *High resolution solid state NMR of silicates and zeolites*, Wiley, New York, 1987, ISBN 0 471 91597 1
67. L. Verdolotti, S. Iannace, M. Lavorgna, R. Lamanna: “Geopolymerization reaction to consolidate incoherent pozzolanic soil”, *Journal of Materials Science*, Vol 43, 2008, 865–873
68. Z. Baščarević, M. Komljenović, Z. Miladinović, V. Nikolić, N. Marjanović, Z. Žujović, R. Petrović: “Effects of the concentrated NH_4NO_3 solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers”, *Construction and Building Materials*, Vol 41, 2013, 570–579
69. Z. Baščarević, K. Komljenović, Z. Miladinović, V. Nikolić, N. Marjanović, R. Petrović: “Impact of sodium sulfate solution on mechanical properties and structure of fly ash based geopolymers”, *Materials and Structures*, Vol 48, 2015, 683-697

70. З. Д. Башчаревић, Утицај раствора амонијум-нитрата и натријум-сулфата на механичка својства и структуру геополимера на бази електрофилтерског пепела термоелектрана, докторска дисертација, Универзитет у Београду, Технолошко-металушки факултет, Београд, 2015
71. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer: “²⁹Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels”, *Langmuir*, Vol 21, 2005, 3028–3036
72. M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz: ”Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR Survey”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol 109, 2008, 525–534
73. C. Ruiz-Santaquiteria, J. Skibsted, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo: ”Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates”, *Cement and Concrete Research*, Vol 42, 2012, 1242–1251
74. B.C. McLellan, R.P. Williams, J. Lay, A. van Riessen, G.D. Corder: ”Costs and Carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to Ordinary Portland cement”, *Journal of Cleaner Production*, Vol 19, 2010, 1080-1090
75. S. Andini, R. Cioffi, F. Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro, L. Santoro: ”Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products”, *Waste Management*, Vol 28, 2008, 416-423
76. H. Rostami, W. Brendley: ”Alkali Ash Material: A Novel Fly Ash-Based Cement”, *Environmental Science and Technology*, Vol 37, 2003, 3454-3457
77. M. Komljenović, V. Bradić, Z. Baščarević, N. Jovanović, Lj. Petrašinović-Stojkanović, A. Rosić: “The influence of water glass upon fly ash geopolymer properties”, 17. Internationale Baustofftagung (IBAUSIL), Weimar,

- Deutschland 2009, Tagungsbericht – Band 1, ISBN: 978-3-00-027265-3, 481-486
78. R.R. Lloyd, J.L. Provis, K.J. Smeaton, J.S.J. van Deventer: "Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol 126, 2009, 32-39
79. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska: "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure and Applied Chemistry*, Vol 57 (4), 1985, 603-619
80. H.M. Jennings, J.W. Bullard, J.J. Thomas, J.E. Andrade, J.J. Chen and G.W. Scherer, *Characterization and Modeling of Pores and Surfaces in Cement Paste: "Correlations to Processing and Properties"*, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol 6 (1), 2008, 5-29
81. E. Gallucci, K. Scrivener, A. Groso, M. Stampanoni, G. Margaritondo: "3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT)", *Cement and Concrete Research*, Vol 37, 2007, 360-368
82. Y. Ma, J. Hu, G. Ye: "The pore structure and permeability of alkali activated fly ash", *Fuel*, Vol 104, 2013, 771-780
83. J.L. Provis, R.J. Myers, C.E. White, V. Rose, J.S.J. van Deventer: "X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders", *Cement and Concrete Research*, Vol 42, 2012, 855-864
84. L. Zheng, W. Wang, Y. Shi: "The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer", *Chemosphere*, Vol 79, 2010, 665-671

85. S. Kramar, V. Ducman: "Mechanical and microstructural characterization of geopolymer synthesized from low calcium fly ash", *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, Vol 21 (1), 2015, 13-22
86. J. Monzo, J. Paya, E. Peris-Mora: "A preliminary study of fly ash granulometric influence on mortar strength", *Cement and Concrete Research*, Vol 24, 1994, 791-796
87. J. Paya, J. Monzo, E. Peris-Mora, M.V. Borrachero, R. Tercero, C. Pinillos: "Early-strength development of portland cement mortars containing air classified fly ashes", *Cement and Concrete Research*, Vol 25 (2), 1995, 449-456
88. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora: "Mechanical treatment of fly ashes. Part I: Physico-chemical characterization of ground fly ashes", *Cement and Concrete Research*, Vol 25 (7), 1995, 1469-1479
89. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, E. Gonzales-Lopez: "Mechanical treatment of fly ashes. Part II: Particle morphologies in ground fly ashes (GFA) and workability of GFA-cements", *Cement and Concrete Research*, Vol 26 (2), 1996, 225-235
90. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris and E. Gonzalez-Lopez: "Mechanical treatment of fly ashes. Part III: Studies on strength development of ground fly ashes (GFA) – cement mortars", *Cement and Concrete Research*, Vol 27 (9), 1997, 1365-1377
91. J. Paya, J. Monzo, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, F. Amahjour: "Mechanical treatment of fly ashes. Part IV: Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures", *Cement and Concrete Research*, Vol 30, 2000, 543-551

92. S. Kumar, R. Kumar: "Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer", *Ceramics International*, Vol 37, 2011, 533-541
93. M. Zdujić: "Mehanohemijski tretman neorganskih materijala", *Hemijska industrija*, Vol 55 (5), 2001, 191-206
94. C. Suryanarayana: "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol 46, 2001, 1-184
95. P. Stellacci, L. Liberti, M. Notarnicola, P.L. Bishop: "Valorization of coal fly ash by mechano-chemical activation Part I. Enhancing adsorption capacity", *Chemical Engineering Journal*, Vol 149, 2009, 11-18
96. P. Stellacci, L. Liberti, M. Notarnicola, P.L. Bishop: "Valorization of coal fly ash by mechano-chemical activation Part II. Enhancing pozzolanic reactivity", *Chemical Engineering Journal*, Vol 149, 2009, 19-24
97. R. Onori, A. Polettini, R. Pomi: "Mechanical properties and leaching modeling of activated incinerator bottom ash in Portland cement blends", *Waste Management*, Vol 31, 2011, 298-310
98. A. Allahverdi, M. Mahinroosta: "Mechanical activation of chemically activated high phosphorous slag content cement", *Powder Technology*, Vol 245, 2013, 182-188
99. M.G. Li, C.J. Sun, S.H. Gau, C.J. Chuang: "Effects of wet ball milling on lead stabilization and particle size variation in municipal solid waste incinerator fly ash", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 174, 2010, 586-591

100. C.J. Sun, M.G. Li, S.H. Gau, C.J. Chuang: "Effect of the milling solution on lead stabilization in municipal solid waste incinerator fly ash during the milling processes", *Waste Management*, Vol 31, 2011, 318-324
101. C.G. Chen, C.J. Sun, S.H. Gau, C.W. Wu, Y.L. Chen: "The effects of the mechanical–chemical stabilization process for municipal solid waste incinerator fly ash on the chemical reactions in cement paste", *Waste Management*, Vol 33, 2013, 858-865
102. S. Montinaro, A. Concas, M. Pisu, G. Cao: "Remediation of heavy metals contaminated soils by ball milling", *Chemosphere*, Vol 67, 2007, 631-639
103. S. Kumar, R. Kumar, A. Bandopadhyay: "Innovative methodologies for the utilisation of metallurgical and other wastes", *Resources, Conservation and Recycling*, Vol 48, 2006, 301-314
104. R. Kumar, S. Kumar, S.P. Mehrotra: "Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation", *Resources, Conservation and Recycling*, Vol 52, 2007, 157-179
105. S. Kumar, R. Kumar: "Tailoring geopolymer properties through mechanical activation of fly ash", *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Ancona, Italy, 2010
106. J. Temuujin, R.P. Williams, A. van Riessen: "Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol 209, 2009, 5276-5280
107. Н.М. Марјановић, Синтеза и карактеризација везивних материјала на бази алкално активираног електрофилтерског пепела термоелектрана и згуре високе пећи, докторска дисертација, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Београд, 2015

108. H. Li, D. Xu, S. Feng, B. Shang: "Microstructure and performance of fly ash micro-beads in cementitious material system", *Construction and Building Materials*, Vol 52, 2014, 422-427
109. T. Bakharev: "Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions", *Cement and Concrete Research*, Vol 35, 2005, 1233-1246
110. T. Bakharev: "Resistance of geopolymer materials to acid attack", *Cement and Concrete Research*, Vol 35, 2005, 658-670
111. W.D.A. Rickard, C.D. Borstel, A. van Riessen: "The effect of pre-treatment on the thermal performance of fly ash geopolymers", *Thermochimica Acta*, Vol 573, 2013, 130-137
112. D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil: "Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures", *Cement and Concrete Research*, Vol 37, 2007, 1583-1589
113. A. Fernández-Jiménez, I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo: "Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials", *Journal of Materials Science*, Vol 42 (9), 2007, 3055-3065
114. C. Shi, A. Fernández-Jiménez: "Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements", *Journal of Hazardous Materials B137*, 2006, 1656-1663
115. J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, L. Lorenzen: "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications", *Minerals Engineering*, Vol 10 (7), 1997, 659-669

116. United States Environmental Protection Agency, Technical Resource Document — Solidification/Stabilization and Its Application to Waste Materials, USEPA, June 1993 (EPA/530/R-93/012)
117. T.S. Singh, K.K. Pant: "Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials", Journal of Hazardous Materials B131 (2006) 29-36
118. A.S. Meawad, D.Y. Bojinova, Y.G. Pelovski: "An overview of metals recovery from thermal power plant solid wastes", Waste Management, Vol 30, 2010, 2548-2559
119. D. Dermatas, X. Meng: "Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils", Engineering Geology, Vol 70, 2003, 377-394
120. D.H. Moon, D. Dermatas: "Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions, Journal of Hazardous Materials, Vol 141, 2007, 388-394
121. G. Qian, Y. Cao, P. Chui, J. Tay: "Utilization of MSWI fly ash for stabilization/solidification of industrial waste sludge", Journal of Hazardous Materials B129, 2006, 274-281
122. C.D. Hills, S.J.T. Pollard: "The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement-solidified hazardous waste forms", Journal of Hazardous Materials, Vol 52, 1997, 171-191
123. J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer: "Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers", International Journal of Mineral Processing, Vol 66, 2002, 121-143

124. M.Y. Khalil, E. Merz: "Immobilization of intermediate-level waste in geopolymers", *Journal of Nuclear Materials*, Vol 211, 1994, 141-148
125. C. Sullivan, M. Tyrer, C.R. Cheeseman, N.J.D. Graham: "Disposal of water treatment wastes containing arsenic – A review", *Science of the Total Environment*, Vol 408, 2010, 1770-1778
126. J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, A. Schwartzman: "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Theory and applications", *Minerals Engineering*, Vol. 12 (1), 1999, 75-91
127. J.W. Phair, J.S.J. van Deventer, J.D. Smith: "Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based "geopolymers", *Applied Geochemistry*, Vol 19, 2004, 423-434
128. J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, L. Lorenzen: "Factors Affecting the Immobilization of Metals in Geopolymerized Fly Ash", *Metallurgical and Materials Transactions 29B*, 1998, 283-291
129. D. Mohan, C.U. Pittman Jr.: "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", *Journal of Hazardous Materials B137*, 2006, 762-811
130. S. Wang, C. Vipulanandan: "Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement Leachability and XRD analyses", *Cement and Concrete Research*, Vol 30, 2000, 385-389
131. R.B. Perkins, C.D. Palmer: "Solubility of chromate hydrocalumite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCrO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$) 5–75°C", *Cement and Concrete Research*, Vol 31, 2001, 983-992

132. A. Palomo, M. Palacios: "Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes Part II. Stabilisation of chromium and lead", *Cement and Concrete Research*, Vol 33, 2003, 289-295
133. J.Zhang, J.L. Provis, D. Feng, J.S.J. van Deventer: "Geopolymers for immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} ", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 157, 2008, 587-598
134. B. Pandey, S.D. Kinrade, L.J.J. Catalan: "Effects of carbonation on the leachability and compressive strength of cement-solidified and geopolymer-solidified synthetic metal wastes", *Journal of Environmental Management*, Vol 101, 2012, 59-67
135. J. Zhang, J.L. Provis, D. Feng, J.S.J. van Deventer: "The role of sulfide in the immobilization of Cr(VI) in fly ash geopolymers", *Cement and Concrete Research*, Vol 38, 2008, 681-688
136. J. Deja: "Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders", *Cement and Concrete Research*, Vol 32 (12), 2002, 1971-1979
137. J. Chen, Y. Wang, H. Wang, S. Zhou, H. Wu, X. Lei: "Detoxification/immobilization of hexavalent chromium using metakaolin-based geopolymer coupled with ferrous chloride", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 4 (2), 2016, 2084-2089
138. D. Dermatas, M. Chrysochoou, D.H. Moon, D.G. Grubb, M. Wazne, C. Christodoulatos: "Ettringite-induced heave in chromite ore processing residue (COPR) upon ferrous sulfate treatment, *Environmental Science and Technology*", Vol 40, 2006, 5786-5792

139. M. Wazne, D.H. Moon, S.C. Jagupilla, S.C. Jagupilla, C. Christodoulatos, D. Dermatas, M. Chrysochoou: "Remediation of chromite ore processing residue using ferrous sulfate and calcium polysulfide", *Geosciences Journal*, Vol 11, 2007, 105-110
140. J. Du, J. Lu, Q. Wu, C. Jing: "Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 215–216, 2012, 152-158
141. T. Sun, J. Chen, X. Lei, C. Zhou: "Detoxification and immobilization of chromite ore processing residue with metakaolin-based geopolymer", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 2, 2014, 304-309
142. X. Huang, T. Huang, S. Li, F. Muhammad, G. Xu, Z. Zhao, L. Yu, Y. Yan, D. Li, B. Jiao: "Immobilization of chromite ore processing residue with alkali-activated blast furnace slag-based geopolymer", *Ceramics International*, Vol 42 (8), 2016, 9538-9549
143. C. Ponzoni, I. Lancellotti, L. Barbieri, A. Spinella, M.L. Saladino, D.C. Martino, E. Caponetti, F. Armetta, C. Leonelli: "Chromium liquid waste inertization in an inorganic alkali activated matrix: Leaching and NMR multinuclear approach", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 286, 2015, 474-483
144. P.J. Landrigan, P. Boffetta, P. Apostoli: "The Reproductive Toxicity and Carcinogenicity of Lead: A Critical Review", *American Journal of Industrial Medicine*, Vol 38, 2000, 231-243
145. G. Thevenin, J. Pera: "Interactions between lead and different binders", *Cement and Concrete Research*, Vol 29, 1999, 1605-1610

146. M.B. Ogundiran, H.W. Nugteren, G.J. Witkamp: "Immobilisation of lead smelting slag with in spentaluminate – fly ash based geopolymers", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 248-249, 2013, 29-36
147. D.S. Perera, Z. Aly, E.R. Vance, M. Mizumo: "Immobilization of Pb in a Geopolymer Matrix", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 88, 2005, 2586-2588
148. Y. Zhang, W. Sun, W. She, G. Sun: "Synthesis and Heavy Metal Immobilization Behaviors of Fly Ash based Geopolymer", *Journal of Wuhan University of Technology–Materials Science Edition*, Vol 24, 2009, 819-825
149. J.Z. Xu, Y.L. Zhou, Q. Chang, H.Q. Qu: "Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash–based geopolymers", *Materials Letters*, Vol 60, 2006, 820-822
150. X. Guo, H. Shi: "Self–solidification/stabilization of heavy metal wastes of class C fly ash–based geopolymers", *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol 25, 2013, 491-496
151. M. Izquierdo, X. Querol, J. Davidovits, D. Antenucci, H. Nugterend, C. F. Pereira: "Coal fly ash–slag–based geopolymers: "Microstructure and metal leaching", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 166, 2009, 561-566
152. S. Lee, A. van Riessen, C.M. Chon, N.H. Kang, H.T. Jou, Y.J. Kim: "Impact of activator type on the immobilisation of lead in fly ash-based geopolymer", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 305, 2016, 59-66
153. J.W. Phair, J.S.J. van Deventer, J.D. Smith: "Mechanism of Polysialation in the Incorporation of Zirconia into Fly Ash-Based Geopolymers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*", Vol 39 (8), 2000, 2925-2934

154. Y.Zhang, W. Sun, C. Qianli, C. Li: "Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 143, 2007, 206-213
155. J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer: "The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers", *Cement and Concrete Research*, Vol 29, 1999, 1189-1200
156. W. Mozgawa, Z. Fojud, M. Handke, S. Jurga: "MAS NMR and FTIR spectra of framework aluminosilicates", *Journal of Molecular Structure*, Vol 614, 2002, 281-287
157. F. Fayon, C. Bessada, D. Massiot, I. Farnan, J.P. Coutures: "²⁹Si and ²⁰⁷Pb NMR study of local order in lead silicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 232-234, 1998, 403-408
158. C. Bessada, D. Massiot, J. Coutures, A. Douy, J.P. Coutures, F. Taulelle: "²⁹Si MAS-NMR in lead silicates", *Journal of Non-Crystalline Solids*", Vol 168, 1994, 76-85
159. P. Zhang, C. Dunlap, P. Florian, P.J. Grandinetti, I. Farnan, J.F. Stebbins: "Silicon site distributions in an alkali silicate glass derived by two-dimensional ²⁹Si nuclear magnetic resonance", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 204, 1996, 294-300
160. M. Mizuno, M. Takahashi, T. Takaishi, T. Yoko: "Leaching of Lead and Connectivity of Plumbate Networks in Lead Silicate Glasses", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 88 (10), 2005, 2908-2912
161. V.K. Shrikhande, V. Sudarsan, G.P. Kothiyal, S.K. Kulshreshtha: "²⁹Si MAS NMR and microhardness studies of some lead silicate glasses with and without modifiers", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 283, 2001, 18-26

162. J.W. Phair, J.S.J. van Deventer: "Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers", *Minerals Engineering*, Vol 14 (3), 2001, 289-304
163. L. Zheng, C. Wang, W. Wang, Y. Shi, X. Gao: "Immobilization of MSWI fly ash through geopolymerization: Effects of water-wash", *Waste Management*, Vol 31, 2011, 311-317
164. J. Yliniemi, J. Pesonen, M. Tiainen, M. Illikainen: "Alkali activation of recovered fuel-biofuel fly ash from fluidised-bed combustion: Stabilisation/solidification of heavy metals", *Waste Management*, Vol 43, 2015, 273-282
165. Q.Y. Chen, M. Tyrer, C.D. Hills, X.M. Yang, P. Carey: "Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review", *Waste Management*, Vol 29, 2009, 390-403
166. J. Pesonen, J. Yliniemi, M. Illikainen, T. Kuokkanena, U. Lassi: "Stabilization/solidification of fly ash from fluidized bed combustion of recovered fuel and biofuel using alkali activation and cement addition", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 4, 2016, 1759-1768
167. C. Jing, X. Meng, G.P. Korfiatis: "Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching test", *Journal of Hazardous Materials B114*, 2004, 101-110
168. S. Srivastava, R. Chaudhary, D. Khale: "Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 153, 2008, 1103-1109

169. Y.L. Galiano, C. Fernandez-Pereira, J. Vale: "Stabilization/solidification of a municipal solid waste incineration residue using fly ash-based geopolymers", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 185, 2011, 373-381
170. C. Alex, A.M. Kalinkin, S.K. Nath, B.I. Gurevich, E.V. Kalinkina, V.V. Tyukavkina, S. Kumar: "Utilization of zinc slag through geopolymerization: Influence of milling atmosphere", *International Journal of Mineral Processing*, Vol 123, 2013, 102-107
171. A.M. Kalinkin, S. Kumar, B.I. Gurevich, T.C. Alex, E.V. Kalinkina, V.V. Tyukavkina, V.T. Kalinnikov, R. Kumar: "Geopolymerization behavior of Cu–Ni slag mechanically activated in air and in CO₂ atmosphere", *International Journal of Mineral Processing*, Vol 112–113, 2012, 101-106
172. A. Palomo, J.I.L. de la Fuente: "Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes Part I. Stabilisation of boron", *Cement and Concrete Research*, Vol 33, 2003, 281-288
173. M. Izquierdo, X. Querol, C. Philipart, D. Atenucci: "Influence of curing conditions on geopolymer leaching", *World of Coal Ash (WOCA) Conference*, 2009, Lexington, KY, USA
[http: //www.flyash.info/](http://www.flyash.info/)
174. M. Izquierdo, X. Querol, C. Phillipart, D. Antenucci, M. Towler: "The role of open and closed curing conditions on the leaching properties of fly ash-slag-based geopolymers", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 176, 2010, 623-628
175. R. Malviya, R. Chaudhary: "Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review", *Journal of Hazardous Materials B137*, 2006, 267-276

176. USEPA, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), EPA Method 1311, Washington, USA, 1990
177. EN 12457: Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges, 2002
178. Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, „Sl. glasnik RS“, br. 56/2010
179. C.F. Pereira, Y. Luna, X. Querol, D. Antenucci, J. Vale: "Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers", *Fuel*, Vol 88, 2009, 1185-1193
180. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, D.E. Macphee, E.E. Lachowski: "Fixing Arsenic in Alkali-Activated Cementitious Matrices, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 88 (5), 2005, 1122-1126
181. A.D. Chervonnyi, N.A. Chervonnaya: "Geopolymeric Agent for Immobilization of Radioactive Ashes after Biomass Burning", *Radiochemistry*, Vol 45 (2), 2003, 182-188
182. N. Marjanović, M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Nikolić, R. Petrović: "Physical-mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash-blast furnace slag blends", *Ceramics International*, Vol 41, 2015, 1421-1435
183. SRPS B.C1.018: 2001, Nemetalne mineralne sirovine - Pucolanski materijali - sastojci za proizvodnju cementa - Klasifikacija, tehnički uslovi i metode ispitivanja
184. P. Arjuan, M.R. Silbee, D.M. Roy: "Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ashes. Proceeding of the

- 10th international congress of the chemistry of cement”, Vol 3, 3v020, 4 pp, Gothenburg, Sweden, 1997, 2-6
185. R. Snellings: ”Solution-controlled dissolution of supplementary cementitious material glasses at pH 13: the effect of solution composition on glass dissolution rates”, Journal of the American Ceramic Society, Vol 96 (2013) 2467-2475
186. SRPS EN 196-1: 2008, Metode ispitivanja cementa - Deo 1: Ispitivanje čvrstoće
187. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S.L. Calve, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson: ”Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra”, Magnetic Resonance in Chemistry, Vol 40, 2002, 70-76
188. SRPS EN 12457-2: Karakterizacija otpada - Izluživanje - Ispitivanje usaglašenosti za izluživanje zrnastih otpadnih materijala i muljeva - Deo 2: Jednostepeno šaržno ispitivanje pri odnosu tečno-čvrsto od 10 L/kg za materijale sa veličinom čestica manjom od 4 mm (sa smanjenjem veličine čestica ili bez smanjenja)
189. W.D.A. Rickard, R. Williams, J. Temuujin, A. van Riessen: ”Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications”, Materials Science and Engineering A, Vol 528, 2011, 3390-3397
190. V. Nikolić, M. Komljenović, Z. Bašćarević, N. Marjanović, Z. Miladinović, R. Petrović: ”The influence of fly ash characteristics and reaction conditions on strength and structure of geopolymers”, Construction and Building Materials, Vol 94, 2015, 361-370
191. P. Duxson, J.L. Provis: ”Designing precursors for geopolymer cements, Journal of the American Ceramic Society, Vol 91, 2008, 3864-3869

192. C. Li, Y. Li, H. Sun, L. Li: "The composition of fly ash glass phase and its dissolution properties applying to geopolymeric materials", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 94, 2011, 1773-1778
193. I.D. Rey, J. Ayuso, A.P. Galvín, J.R. Jiménez, M. López, M.L. García-Garrido: "Analysis of chromium and sulphate origins in construction recycled materials based on leaching test results", *Waste Management*, Vol 46, 2015, 278-286
194. M. Izquierdo, X. Querol: "Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview", *International Journal of Coal Geology*, Vol 94, 2012, 54-66
195. J.L. Provis, V. Rose, S.A. Bernal, J.S.J. van Deventer: "High-Resolution Nanoprobe X-ray Fluorescence Characterization of Heterogeneous Calcium and Heavy Metal Distributions in Alkali-Activated Fly Ash", *Langmuir*, Vol 25(19), 2009, 11897-11904
196. M. Lasheras-Zubiate, I. Navarro-Blasco, J.M. Fernandez, J.I. Alvarez: "Encapsulation, solid-phases identification and leaching of toxic metals in cement systems modified by natural biodegradable polymers", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 233-234, 2012, 7-17
197. G. Itskos, N. Koukouzas, C. Vasilatos, I. Megremib, A. Moutsatsouc: "Comparative uptake study of toxic elements from aqueous media by the different particle-size-fractions of fly ash", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 183, 2010, 787-792
198. J.D. Ramsey, L. Xia, M.W. Kendig, R. L. McCreery: "Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions", *Corrosion Science*, Vol 43, 2001, 1557-1572

199. A. Kindness, A. Macias, F.P. Glasser: "Immobilization of chromium in cement matrices", *Waste Management*, Vol 14, 1994, 3-11
200. S.J. Lyu, T.T. Wang, T.W. Cheng, T.H. Ueng: "Main factors affecting mechanical characteristics of geopolymer revealed by experimental design and associated statistical analysis", *Construction and Building Materials*, Vol 43, 2013, 589-597
201. Y. Luna, C. Fernandez-Pereira, M. Izquierdo, J. Vale: "Use of different geopolymeric agent for the stabilization/solidification (S/S) of a metalurgical waste", *World of Coal Ash (WOCA) Conference*, 2009, Lexington, KY, USA, [http: //www.flyash.info/](http://www.flyash.info/)
202. Y.L. Galiano, G. Salihoglu, C.F Fernandez-Pereira, J.V. Parapar: "Study on the Immobilization of Cr (VI) and Cr (III) in Geopolymers Based on Coal Combustion Fly Ash", *World of Coal Ash (WOCA) Conference*, 2011, Denver, CO, USA
[http: //www.flyash.info/](http://www.flyash.info/)
203. Y.L. Galiano, C.F. Pereira, J. Vale: "Waste Stabilization/Solidification (S/S) of EAF dust using fly ash-based geopolymers. Influence of carbonation on the stabilized solids", *Coal Combustion and Gasification Product*, 1-8
204. A. Ramesh, J.A. Kozinski: "²⁹Si, ²⁷Al and ²³Na solid-state nuclear magnetic resonance studies of combustion-generated ash", *Fuel*, Vol 80, 2001, 1603-1610
205. Y. Nomura, K. Fujiwara, M. Takada, S. Nakai, M. Hosomi: "Lead immobilization in mechanochemical fly ash recycling", *Journal of Material Cycles and Waste Management*, Vol 10, 2008, 14-18
206. N. Saqib, M. Bäckström: "Chemical association and mobility of trace elements in 13 different fuel incineration fly ashes", *Fuel*, Vol 165, 2016, 193-204

207. D. Zaharaki, K. Komnitsas, V. Perdikatsis: "Use of analytical techniques for identification of inorganic polymer gel composition", *Journal of Materials Science*, Vol 45, 2010, 2715–2724
208. S. Donatello, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: "An assessment of Mercury immobilisation in alkali activated fly ash (AAFA) cements", *Journal of Hazardous Materials*, Vol 213-214, 2012, 207-215
209. M.G. Blackford, J. V. Hanna, K. J. Pike, E. R. Vance, D. S. Perera: "Transmission Electron Microscopy and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Geopolymers for Radioactive Waste Immobilization", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 90 (4), 2007, 1193-1199
210. Y. Deng, M. Flury, J. B. Harsh, A. R. Felmy, O. Qafoku: "Cancrinite and sodalite formation in the presence of cesium, potassium, magnesium, calcium and strontium in Hanford tank waste simulants", *Applied Geochemistry*, Vol 21, 2006, 2049-2063
211. V. Nikolić, M. Komljenović, N. Marjanović, Z. Baščarević, R. Petrović: "Lead immobilization by geopolymers based on mechanically activated fly ash", *Ceramics International*, Vol 40, 2014, 8479-8488
212. Sindhunata, J.L. Provis, G.C. Lukey, H. Xu, J.S.J. van Deventer: "Structural Evolution of Fly Ash Based Geopolymers in Alkaline Environments", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 47, 2008, 2991-2999

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Виолета Николић (девојачко презиме Брадић) је рођена 24.05.1978. године у Ивањици, где је завршила основну школу и гимназију. Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, Одсек за неорганичку хемијску технологију уписала је школске 1997/1998. године. Дипломирала је 01. 07. 2005. године са просечном оценом 8,00. Докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду уписала је школске 2006/2007. године (област: хемија и хемијска технологија).

Од 19.06.2006. запослена је у Институту за мултидисциплинарану истраживања (тадашњи назив Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду) на Одсеку за материјале, где и данас ради. У звање истраживач-сарадник изабрана је 27.12.2010. године, а реизабрана 23.12.2013. године. У досадашњем раду Виолета Николић је учествовала у реализацији два национална пројекта у оквиру програма технолошког развоја (ТР6720Б, ТР19001) и три међународна Еурека пројекта (Е13688, Е13824, Е15415). Тренутно је ангажована на националном пројекту ТР34026 под покровитељством Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије и учествује у COST акцији TU1301.

Виолета Николић је аутор и коаутор укупно 36 радова публикованих у научним часописима и саопштених на научним скуповима. Од тога, 9 радова публикованих у врхунским научним часописима међународног значаја (М21), 12 радова саопштених на скуповима међународног значаја штампаних у целини (М33), 6 радова саопштених на скуповима међународног значаја штампаних у изводу (М34), 1 рад објављен у водећем часопису националног значаја (М51), 6 радова саопштених на скуповима националног значаја штампаних у целини (М63) и 2 рада саопштена на скуповима националног значаја штампаних у изводу (М64).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Виолета Николић

број индекса ДС - 18/06

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Имобилизација олова и хрома геополимерима на бази електрофилтерског пепела термоелектрана

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 29. 8. 2016.

Виолета Николић

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Виолета Николић
Број индекса ДС - 18/06
Студијски програм Хемија и хемијска технологија
Наслов рада Имобилизација олова и хрома геополимерима на бази електрофилтерског пепела термоелектрана

Ментор Проф. др Рада Петровић, др Мирослав Комљеновић (ментори)

Потписани/а Виолета Николић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 29. 8. 2016.

Виолета Николић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Имобилизација олова и хрома геополимерима на бази електрофилтерског пепела термоелектрана
која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 29.8.2016.

Власица Живковић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.