

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Звездана Д. Башчаревић

**УТИЦАЈ РАСТВОРА АМОНИЈУМ-  
НИТРАТА И НАТРИЈУМ-СУЛФАТА НА  
МЕХАНИЧКА СВОЈСТВА И СТРУКТУРУ  
ГЕОПОЛИМЕРА НА БАЗИ  
ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА  
ТЕРМОЕЛЕКТРАНА**

докторска дисертација

Београд, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALURGY

Zvezdana D. Baščarević

**EFFECTS OF AMMONIUM NITRATE AND  
SODIUM SULFATE SOLUTIONS ON  
MECHANICAL PROPERTIES AND  
STRUCTURE OF FLY ASH BASED  
GEOPOLYMERS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

**Коментори:**

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 Ђорђе Јанаћковић, редовни професор, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет
4. Др Љиљана Петрашиновић-Стојкановић, научни саветник, Универзитет у Београду, Институт за мултидисциплинарна истраживања
5. Др Зоран Миладиновић, научни сарадник, Институт за општу и физичку хемију, Београд

*Ове докторске дисертације не би било да ми др Мирослав Комљеновић једнога дана није поставио питање: „Зашто не бисмо алкално активирали електрофилтерски пепео?“. Након овог питања, следила су и многа друга: „Зашто смо...?“, „Како смо...?“, „Зашто не бисмо...?“, која су допринела да рад на овој дисертацији буде дуготрајан и узбудљив процес. Захваљујем се др Комљеновићу на свим подстицајима, корисним саветима и занимљивим дискусијама током тог процеса.*

*Велику захвалност дугујем и проф. Ради Петровић за велику подршку и веома корисне савете током свих фаза истраживања, као и за све напомене и смернице током писања дисертације.*

*Проф Ђорђу Јанаћковићу и др Љиљани Петрашиновић-Стојкановић захваљујем на корисним сугестијама током завршне фазе писања дисертације, које су подигле њен квалитет на виши ниво.*

*Највећи допринос разумевању процеса који су испитивани у оквиру ове дисертације пружили су резултати испитивања структуре геополимера методом нуклеарне магнетне резонанце чврстог стања. Веома сам захвална др Зорану Миладиновићу, чија је помоћ током анализе ових резултата, као и писања дисертације, била од непроцењивог значаја.*

*Синтеза узорака геополимера испитиваних у оквиру ове дисертације извршена је у Лабораторији за бетон и везива Института за путеве, Београд. Захваљујем се мр Михајлу Ришумовићу и његовом тиму на помоћи током ове фазе истраживања.*

*Чврстоћа на савијање и притисак узорака геополимера испитивана је у Институту за испитивање материјала ИМС, Београд. Такође, током читавог периода испитивања, узорци су били смештени у једној од лабораторија Института. Захваљујем се колегама из Института на драгоценој помоћи. Посебну захвалност дугујем Љиљани Миличић из Института ИМС за хемијске анализе електрофилтерског пепела.*



*Такође, захваљујем се колегиници мр Ивони Јанковић-Частван са Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду за анализе порозности геополимера.*

*Велику захвалност дугујем и проф. др Мирославу Николићу из Института за мултидисциплинарна истраживања за драгоцену помоћ у вези испитивања састава раствора амонијум-нитрата и натријум-сулфата методом оптичке емисионе спектрометрије и анализе добијених резултата.*

*Др Александри Росић са Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду захваљујем се на рендгенској структурној анализи свих испитиваних узорака и значајној помоћи при тумачењу добијених резултата.*

*Захваљујем се и др Катарини Радуловић из Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду на резултатима испитивања структуре геополимера методом инфрацрвене спектроскопске анализе.*

*Драгим колегиницама и колегама из Института за мултидисциплинарна истраживања захваљујем на разумевању, стручној и пријатељској помоћи и подрици током свих фаза рада на овој дисертацији.*

*Својој породици и пријатељима захваљујем на подрици и разумевању током свих ових година.*

## УТИЦАЈ РАСТВОРА АМОНИЈУМ-НИТРАТА И НАТРИЈУМ-СУЛФАТА НА МЕХАНИЧКА СВОЈСТВА И СТРУКТУРУ ГЕОПОЛИМЕРА НА БАЗИ ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА ТЕРМОЕЛЕКТРАНА

### Резиме:

Геополимери на бази три различита узорка електрофилтерског пепела изложени су дејству концентрованог раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $480 \text{ g/dm}^3$ ) и раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $50 \text{ g/dm}^3$ ) у периоду од 18 месеци. Промене механичких својстава геополимера испитиване су након 5 термина: 28, 90, 180, 365 и 540 дана. Промене у структури геополимера испитиване су методама рендгенске структурне анализе, електронске микроскопије, инфрацрвене спектроскопије и нуклеарне магнетне резонанце чврстог стања. Састав свеже припремљених раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и састав раствора након излагања узорка геополимера њиховом дејству у одређеном временском периоду анализиран је оптичким емисионим спектрометром са индукованом спрегнутом плазмом.

Утврђено је да је утицај раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на механичка својства геополимера припремљених од три различита узорка електрофилтерског пепела био је врло сличан. До највећег смањења чврстоће на притисак (14–23 %) дошло након првих 28 дана испитивања, након чега је уочена стагнација или благо побољшање чврстоће малтера геополимера. Анализе раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  показале су да је током излагања геополимера дејству раствора дошло до излуживања алкалних (Na, K), земноалкалних (Ca, Mg) елемената и сумпора из структуре геополимера и пораста рН вредности раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на око 8. На основу детаљне карактеризације структуре геополимера, закључено је да је излагање узорка геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  довело до раскидања Si–O–Al веза у структури алумосиликатног гела геополимера. Попуњавање дефеката у структури, насталих раскидањем Si–O–Al веза, силицијумом и формирање структуре богатије силицијумом, заслужни су за уочену стагнацију или благо повећање чврстоће геополимера током тестирања у дужем временском периоду.

Излагање геополимера дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  довело је до малог смањења чврстоће на притисак геополимера (око 10 %). До највећег смањења

чврстоће на притисак порознијих узорака геополимера дошло је већ после првих 28 дана испитивања, док је у даљем току тестирања уочено повећање чврстоће. У случају малтера геополимера ниже порозности до значајнијег смањења чврстоће дошло је тек после 365 дана испитивања. Испитивање промена у саставу раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показале су да је током испитивања узорака геополимера дошло до дифузије сулфатних јона у структуру геополимера и излуживања натријума, калијума и силицијума из структуре у раствор, као и до пораста рН вредности раствора на око 12. На основу резултата испитивања структуре геополимера методама инфрацрвене спектроскопије и нуклеарне магнетне резонанце утврђено је да је смањење чврстоће геополимера током излагања дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  последица формирања дефеката у структури насталих раскидањем Si–O–Si веза и излуживањем Si.

**Кључне речи:** геополимери, електрофилтерски пепео, хемијска корозија, излуживање, сулфатна корозија

**Научна област:** Технолошко инжењерство

**Ужа научна област:** Хемијско инжењерство

**УДК број:** 621.6.037:691.5:662.613.11

## **EFFECTS OF AMMONIUM NITRATE AND SODIUM SULFATE SOLUTIONS ON MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF FLY ASH BASED GEOPOLYMERS**

### **Abstract:**

Geopolymers based on three different fly ash samples were exposed to concentrated ( $480 \text{ g/dm}^3$ )  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution ( $50 \text{ g/dm}^3$ ) over a period of 540 days. Mechanical properties of the geopolymer samples were tested after five terms: 28, 90, 180, 365 and 540 days. Changes in the geopolymer structure were investigated using X-ray powder diffraction analysis, scanning electron microscopy, infrared spectrometry and nuclear magnetic resonance ( $^{27}\text{Al}$  MAS NMR and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR). Compositions of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solutions were analyzed by optical emission spectroscopy.

It was found that the effects of the concentrated  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution on the mechanical properties of the geopolymer samples based on three different fly ash samples were similar. The greatest decrease in compressive strength of the geopolymer samples was observed after the first 28 days of testing (14–23 %). Analyses of the  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution showed that alkali (Na, K), alkaline earth (Ca, Mg) elements and sulfur were leached from the geopolymer structure, while the pH value of the solution increased to 8. Based on detailed structural characterization of geopolymer samples, it was concluded that exposure of the geopolymer samples to the concentrated  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution caused breaking of Si–O–Al bonds in aluminosilicate geopolymer gel. Structural defects formed by breaking of Si–O–Al bonds were reoccupied by silicon, forming more siliceous structure, which resulted in the subsequent fluctuation in compressive strength.

Treatment with the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution caused small decrease in compressive strength of the geopolymer samples (about 10 %). The strength of the more porous geopolymer samples decreased after the first 28 days of testing, while subsequent exposure to the sulfate solution caused an increase in strength of the samples. On the other hand, decline in strength of the less porous geopolymer samples was observed after 365 days of testing. Analyses of the sulfate solution showed that, in addition to

diffusion of sulfate ions in the geopolymer structure and leaching of Na and K from the structure, treatment of the geopolymer samples with the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution caused leaching of Si. The pH value of the sulfate solution reached the value of about 12 already after 28 days of testing. Investigation of the geopolymers structure by means of infrared spectroscopy and <sup>29</sup>Si MAS NMR showed that exposure of the geopolymer samples to the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution caused breaking of Si–O–Si bonds in aluminosilicate geopolymer gel structure and leaching of Si. Breaking of Si–O–Si bonds and formation of structural defects led to the observed strength decrease of the geopolymer samples.

**Key words:** geopolymers, fly ash, durability, leaching, sulfate attack

**Scientific field:** Technological engineering

**Field of academic expertise:** Chemical engineering

**UDC:** 621.6.037:691.5:662.613.11

**Листа скраћеница коришћених у тексту:**

ААМ – алкално активирани материјали

ЕДС – енергетски дисперзивна спектроскопска анализа

ЕФП – електрофилтерски пепео

ИЦ – инфрацрвена спектроскопска анализа

НМР – нуклеарна магнетна резонанца

*MAS* НМР – нуклеарна магнетна резонанца при ротацији узорка под „магичним углом“ (енгл. *magic angle spinning*)

ОЕС/ИСП – оптичка емисиона спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом

РСА – рендгенска структурна анализа

СЕМ – скенирајућа електронска микроскопија

ТЕ – термоелектрана

С–S–Н – калцијум-силикохидрати

**Листа слика:**

**Слика 2.1.** Класификација ААМ, у поређењу са портланд-цементом. Тамнија боја одговара вишем садржају катјона алкалних метала..... *стр. 4*

**Слика 2.2.** Морфологија честица ЕФП: а) ценосфера, б) плеросфера, в) феросфера, г) сфероида (лево) и ценосфера (десно)..... *стр. 10*

**Слика 2.3.** Општи модел реакције геополимеризације..... *стр. 13*

**Слика 2.4.** Упрошћени приказ структуре алкалног алумосиликатног гела геополимера..... *стр. 15*

**Слика 2.5.** Рендгенски дифрактограми: а) полазни ЕФП, б) геополимер добијен алкалном активацијом полазног узорка ЕФП раствором натријум-силиката....  
..... *стр. 17*

**Слика 2.6.** Микроструктура геополимера синтетисаних од ЕФП применом различитих алкалних активатора: а) раствор Са(ОН)<sub>2</sub>, б) раствор NaOH, в) раствор натријум-силиката модула 0,5 и г) раствор натријум-силиката модула 1,5.....  
..... *стр. 19*

**Слика 2.7.** Удели главних елемената у структури геополимера синтетисаних од ЕФП применом раствора натријум-силиката модула (*n*) 0,5 и 1,5 као алкалних активатора..... *стр. 20*

**Слика 2.8.** Резултати ИЦ спектроскопске анализе структуре геополимера добијеног алкалном активацијом ЕФП раствором натријум-силиката у току првих 48 h одвијања реакције..... *стр. 22*

**Слика 2.9.** Схематски приказ структурних јединица силицијума описаних Q<sup>4</sup>(*mAl*) номенклатуром..... *стр. 24*

**Слика 2.10.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализа алкално активираниог метакаолина: а)  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри геополимера синтетисаних са различитим атомским односом Si/Al у добијеном геополимеру, б) резултати деконволуције геополимера са атомским односом Si/Al 1,65..... *стр.* 25

**Слика 2.11.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри ЕФП и геополимера синтетисаних применом два раствора натријум-силиката са различитим односом  $\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ : а) 0,69 и б) 1,17..... *стр.* 28

**Слика 2.12.**  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR спектри: а) ЕФП и б) геополимера синтетисаног активацијом ЕФП раствором NaOH, после 20 h на 85 °C..... *стр.* 29

**Слика 2.13.** Чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП након 3 дана неговања на 40 °C у зависности од односа активатор / ЕФП и састава раствора активатора (моларни однос  $\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ )..... *стр.* 35

**Слика 2.14.** Зависност чврстоће на притисак малтера геополимера од врсте активатора и удела честица мањих од 43  $\mu\text{m}$  у полазном узорку ЕФП..... *стр.* 36

**Слика 2.15.** Промена чврстоће на притисак бетона на бази геополимера са временом..... *стр.* 36

**Слика 2.16.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализа геополимера изложених дејству раствора киселине: а) непромењени део ААМ и б) кородирани део узорка..... *стр.* 44

**Слика 2.17.**  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR анализа геополимера изложених дејству раствора киселине: а) непромењени део ААМ и б) кородирани део узорка..... *стр.* 45

**Слика 2.18.** SEM/EDS анализа геополимера након излагања дејству хлороводоничне киселине: а) контролни узорак и б) узорак геополимера након 90 дана у HCl..... *стр.* 46



**Слика 2.19.** Промене чврстоће на притисак малтера на бази портланд-цемента током испитивања отпорности на дејство сулфата при различитим условима.

..... *стр.* 50

**Слика 2.20.** Чврстоће малтера геополимера током неговања у различитим срединама: а) геополимери добијени активацијом ЕФП раствором NaOH и б) геополимери добијени активацијом ЕФП раствором натријум-силиката..... *стр.* 52

**Слика 2.21.** Микроструктура геополимера на бази ЕФП након годину дана у раствору Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, таложење кристала Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у пори геополимера..... *стр.* 53

**Слика 2.22.** Пукотине у структури геополимера добијеног алкалном активацијом ЕФП раствором КОН након 150 дана: а) у раствору MgSO<sub>4</sub> и б) у раствору Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>..... *стр.* 54

**Слика 4.1.** РСА полазних ЕФП..... *стр.* 70

**Слика 4.2.** Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Колубара током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>..... *стр.* 74

**Слика 4.3.** Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Костолац током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>..... *стр.* 75

**Слика 4.4.** Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Свилајнац током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>..... *стр.* 75

**Слика 4.5.** Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Колубара: а) пре излагања дејству раствора, б) после 28 дана у раствору и в) после 540 дана у раствору NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>..... *стр.* 76

**Слика 4.6.** Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Костолац: а) пре излагања дејству раствора, б) после 28 дана у раствору и в) после 540 дана у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ..... *стр.* 77

**Слика 4.7.** Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Свилајнац: а) пре излагања дејству раствора, б) после 28 дана у раствору и в) после 540 дана у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ..... *стр.* 77

**Слика 4.8.** Изглед геополимера на бази ЕФП после 540 дана у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и сушења: а) малтер на бази ЕФП Колубара, б) малтер на бази ЕФП Костолац и в) малтер на бази ЕФП Свилајнац..... *стр.* 77

**Слика 4.9.** РСА полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ...  
..... *стр.* 84

**Слика 4.10.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац: а) Г-Свил-Реф-28, б) Г-Свил-Н-28, в) Г-Свил-Реф-365 и г) Г-Свил-Н-365..... *стр.* 86

**Слика 4.11.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац: а) кристали калцита у узорку Г-Свил-Реф-90, б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а)..... *стр.* 87

**Слика 4.12.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац: а) кристали  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на површини узорка Г-Свил-Н-90, б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а)..... *стр.* 87

**Слика 4.13.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац: а) кристали гипса у порама узорка Г-Свил-Н-180, б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а)..... *стр.* 88

**Слика 4.14.** Резултати ЕДС анализе узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац након испитивања отпорности на дејство раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ..... *стр.* 89

**Слика 4.15.** ИЦ спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ..... *стр.* 90

**Слика 4.16.**  $^{27}\text{Al}$  MAS НМР спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорака геополимера после 28 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ..... *стр.* 93

**Слика 4.17.**  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ..... *стр.* 95

**Слика 4.18.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектра полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац..... *стр.* 96

**Слика 4.19.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектра узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац негованог у влажном простору 28 дана..... *стр.* 97

**Слика 4.20.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектра узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац негованог у влажном простору 365 дана..... *стр.* 97

**Слика 4.21.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектра узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац после 28 дана излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....  
..... *стр.* 98

**Слика 4.22.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектра узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац после 365 дана излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....  
..... *стр.* 98

**Слика 4.23.** Зависност чврстоће на притисак геополимера на бази ЕФП Свилајнац од удела  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 2, 3, 4$  структурних јединица у  $^{29}Si$  MAS НМР спектрима узорака геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора  $NH_4NO_3$  ..... *стр.* 102

**Слика 4.24.** Зависност чврстоће на притисак геополимера на бази ЕФП Свилајнац од удела  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 0, 1$  структурних јединица у  $^{29}Si$  MAS НМР спектрима узорака геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора  $NH_4NO_3$  ..... *стр.* 103

**Слика 4.25.** Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Колубара током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору  $Na_2SO_4$ ..... *стр.* 106

**Слика 4.26.** Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Костолац током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору  $Na_2SO_4$ ..... *стр.* 107

**Слика 4.27.** Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Свилајнац током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору  $Na_2SO_4$ ..... *стр.* 107

**Слика 4.28.** Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Колубара: а) пре излагања дејству раствора, б) после 28 дана у раствору и в) после 540 дана у раствору  $Na_2SO_4$ ..... *стр.* 108

**Слика 4.29.** Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Костолац: а) пре излагања дејству раствора, б) после 28 дана у раствору и в) после 540 дана у раствору  $Na_2SO_4$ ..... *стр.* 109

**Слика 4.30.** Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Свилајнац: а) пре излагања дејству раствора, б) после 365 дана у раствору и в) после 540 дана у раствору  $Na_2SO_4$ ..... *стр.* 109

**Слика 4.31.** Изглед геополимера на бази ЕФП после 540 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и сушења: а) малтер на бази ЕФП Колубара, б) малтер на бази ЕФП Костолац и в) малтер на бази ЕФП Свилајнац.....*стр.* 109

**Слика 4.32.** Талог из раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у коме су узорци геополимера на бази ЕФП Колубара тестирани у току 90 дана: а) СЕМ анализа талога након сушења, б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а).....*стр.* 111

**Слика 4.33.** РСА полазног узорка геополимера на бази ЕФП Колубара и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....  
.....*стр.* 118

**Слика 4.34.** РСА полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....  
.....*стр.* 119

**Слика 4.35.** Микроструктура узорака геополимера на бази ЕФП Колубара: а) Г-Кол-Реф-28, б) Г-Кол-С-28, в) Г-Кол-Реф-365 и г) Г-Кол-С-365.....*стр.* 120

**Слика 4.36.** Микроструктура узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац: а) Г-Свил-Реф-28, б) Г-Свил-С-28, в) Г-Свил-Реф-365 и г) Г-Свил-С-365 .....*стр.* 121

**Слика 4.37.** Микроструктура узорака геополимера на бази ЕФП Колубара: а) кристали калцита у узорку Г-Кол-Реф-90, б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а).....*стр.* 122

**Слика 4.38.** Микроструктура узорака геополимера на бази ЕФП Колубара: а) кристали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на површини узорка Г-Кол-С-365, б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а).....*стр.* 122

**Слика 4.39.** ИЦ спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Колубара и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ..... *стр.* 124

**Слика 4.40.** ИЦ спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ..... *стр.* 125

**Слика 4.41.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Колубара и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ..... *стр.* 127

**Слика 4.42.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ..... *стр.* 128

**Слика 4.43.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра полазног узорка геополимера на бази ЕФП Колубара..... *стр.* 129

**Слика 4.44.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Колубара негованог у влажном простору 28 дана..... *стр.* 130

**Слика 4.45.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Колубара негованог у влажном простору 365 дана..... *стр.* 130

**Слика 4.46.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Колубара после 28 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ..... *стр.* 131

**Слика 4.47.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Колубара после 365 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ..... *стр.* 131

**Слика 4.48.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац после 28 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....*стр.* 136

**Слика 4.49.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац после 365 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....*стр.* 136

**Слика 4.50.** Зависност чврстоће на притисак геополимера на бази ЕФП Колубара од удела  $\text{Q}^4(\text{mAl})$  структурних јединица у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака геополимера: а)  $m = 2, 3, 4$ , структурне јединице богатије Al, б)  $m = 0, 1$ , структурне јединице богатије Si.....*стр.* 141

**Слика 4.51.** Зависност чврстоће на притисак геополимера на бази ЕФП Свилајнац од удела  $\text{Q}^4(\text{mAl})$  структурних јединица у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака геополимера: а)  $m = 2, 3, 4$ , структурне јединице богатије Al, б)  $m = 0, 1$ , структурне јединице богатије Si.....*стр.* 142

**Листа табела:**

**Табела 2.1.** Хемијски састав и расподела величина честица узорака ЕФП из термоелектрана у Србији..... *стр.* 9

**Табела 3.1.** Ознаке узорака геополимера припремљених од ЕФП Колубара.....  
..... *стр.* 60

**Табела 3.2.** Ознаке узорака геополимера припремљених од ЕФП Костолац.....  
..... *стр.* 61

**Табела 3.3.** Ознаке узорака геополимера припремљених од ЕФП Свилајнац...  
..... *стр.* 61

**Табела 4.1.** Резултати оптимизације услова синтезе геополимера..... *стр.* 67

**Табела 4.2.** Хемијски састав и физичка својства (удео честица мањих од 43  $\mu\text{m}$ ) полазних ЕФП..... *стр.* 69

**Табела 4.3.** Својства полазних узорака малтера геополимера..... *стр.* 71

**Табела 4.4.** рН вредности раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  током испитивања..... *стр.* 78

**Табела 4.5.** Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Колубара ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )..... *стр.* 79

**Табела 4.6.** Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Костолац ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )..... *стр.* 80

**Табела 4.7.** Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Свилајнац ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )..... *стр.* 81



**Табела 4.8.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектара референтних узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац (слике 4.18-4.20)..... *стр.* 99

**Табела 4.9.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектара узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац након излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (слике 4.21-4.22)..... *стр.* 100

**Табела 4.10.** рН вредности раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  током испитивања..... *стр.* 110

**Табела 4.11.** Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Колубара ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )..... *стр.* 113

**Табела 4.12.** Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Костолац ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )..... *стр.* 114

**Табела 4.13.** Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Свилајнац ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )..... *стр.* 115

**Табела 4.14.** ЕДС анализа узорака геополимера..... *стр.* 123

**Табела 4.15.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектара референтних узорака геополимера на бази ЕФП Колубара (слике 4.43-4.45)..... *стр.* 132

**Табела 4.16.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектара узорака геополимера на бази ЕФП Колубара након излагања дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (слике 4.46-4.47)..... *стр.* 133

**Табела 4.17.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектара узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац након излагања дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (слике 4.48 и 4.49)..... *стр.* 138

## Садржај:

1. УВОД.....	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО .....	3
2.1. Појам геополимера .....	3
2.2. Мотиви за развој технологије производње геополимера.....	5
2.3. Синтеза геополимера.....	7
2.3.1. Полазни материјали за синтезу геополимера .....	7
2.3.2. Алкални активатори .....	11
2.3.3. Општи модел реакције геополимеризације .....	12
2.4. Структура геополимера.....	14
2.4.1. Ренгденска структурна анализа геополимера.....	16
2.4.2. Микроструктура геополимера.....	18
2.4.3. Повезивање катјона $\text{Si}^{4+}$ и $\text{Al}^{3+}$ у алумосиликатном гелу .....	20
2.4.3.1. Испитивање структуре геополимера методом инфрацрвене спектроскопије .....	21
2.4.3.2. Испитивање структуре геополимера методом нуклеарне магнетне резонанце .....	23
2.4.4. Утицај услова синтезе на структуру геополимера .....	30
2.4.4.1. Време и температура .....	30
2.4.4.2. Утицај карактеристика раствора алкалног активатора .....	31
2.4.4.3. Утицај врсте катјона алкалног метала .....	31
2.4.4.4. Значај уградње алуминујума у гел геополимера .....	32
2.4.4.5. Утицај примеса присутних у ЕФП на реакцију синтезе геополимера .....	33
2.5. Својства геополимера на бази ЕФП.....	34
2.5.1. Механичка својства геополимера на бази ЕФП.....	34
2.6. Трајност геополимера (отпорност на хемијску корозију) .....	37
2.6.1. Хемијска корозија грађевинских материјала.....	38
2.6.2. Корозија услед излуживања .....	40
2.6.2.1. Корозија портланд-цементa услед излуживања.....	40
2.6.2.2. Корозија геополимера услед излуживања .....	42

2.6.3.	Сулфатна корозија .....	47
2.6.3.1.	Сулфатна корозија портланд-цементa .....	47
2.6.3.2.	Утицај раствора сулфата на својства и структуру геополимера .. .....	51
2.7.	Основни циљеви докторске дисертације .....	56
3.	ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРОЦЕДУРА .....	58
3.1.	Материјали .....	58
3.2.	Методe .....	58
3.2.1.	Оптимизација услова синтезе геополимера .....	58
3.2.2.	Синтеза геополимера (малтер и паста) .....	59
3.2.3.	Испитивање утицаја раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ на својства геополимера .....	62
3.2.4.	Испитивање утицаја раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ на својства геополимера .....	62
3.2.5.	Инструменталне методе испитивања .....	63
4.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....	66
4.1.	Избор оптималних услова синтезе геополимера .....	66
4.2.	Својства полазних узорака ЕФП .....	68
4.3.	Својства полазних узорака геополимера на бази ЕФП .....	71
4.4.	Утицај раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ на механичка својства и структуру геополимера на бази ЕФП .....	73
4.4.1.	Механичка својства геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	73
4.4.2.	Визуелна оцена геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	76
4.4.3.	Анализа раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	78
4.4.4.	Промене у структури геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	83
4.4.4.1.	Рендгенска структурна анализа геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	84
4.4.4.2.	Резултати испитивања микроструктуре геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	85

4.4.4.3.	<i>Резултати инфрацрвене спектроскопске анализе геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора <math>\text{NH}_4\text{NO}_3</math></i> .....	90
4.4.4.4.	<i>Резултати испитивања структуре геополимера методом нуклеарне магнетне резонанце чврстог стања након испитивања отпорности на дејство раствора <math>\text{NH}_4\text{NO}_3</math></i> .....	93
4.4.5.	Корелација чврстоће на притисак малтера геополимера и структурних промена изазаваних дејством раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ детектованих методом $^{29}\text{Si}$ MAS NMR.....	101
4.4.6.	Кратак преглед резултата испитивања утицаја раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ на механичка својства и структуру геополимера.....	104
4.5.	Утицај раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ на механичка својства и структуру геополимера на бази ЕФП .....	106
4.5.1.	Механичка својства геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	106
4.5.2.	Визуелна оцена геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	108
4.5.3.	Анализа раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	110
4.5.4.	Промене у структури геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	117
4.5.4.1.	<i>Рендгенска структурна анализа геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></i> .....	118
4.5.4.2.	<i>Резултати испитивања микроструктуре геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></i> .....	119
4.5.4.3.	<i>Резултати инфрацрвене спектроскопске анализе геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></i> .....	124
4.5.4.4.	<i>Резултати испитивања структуре геополимера методом нуклеарне магнетне резонанце чврстог стања након испитивања отпорности на дејство раствора <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></i> .....	126
4.5.5.	Корелација чврстоће на притисак малтера геополимера и структурних промена изазваних дејством раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ детектованих методом $^{29}\text{Si}$ MAS NMR.....	139

4.5.6. Кратак преглед резултата испитивања утицаја раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ на механичка својства и структуру геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Свилајнац .....	146
4.6. Упоредна анализа утицаја раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4$ на механичка својства и структуру геополимера на бази ЕФП .....	147
5. ЗАКЉУЧЦИ.....	150
6. ЛИТЕРАТУРА.....	153
Прилог 1. ....	176
Прилог 2. ....	187

## 1. УВОД

Портланд-цемент је тренутно примарни везивни материјал и један од водећих материјала у свету по обиму потрошње. Очекује се да ће потребе човечанства за овим материјалом додатно расти и у наредном периоду [1-3]. Међутим, прозводња портланд-цемента доводи до емисије велике количине угљен-диоксида ( $\text{CO}_2$ ). Процењује се да 5–8 % глобалне производње  $\text{CO}_2$  настале људским активностима настаје током производње портланд-цемента [4-6]. Осим тога, производња портланд-цемента доводи до потрошње велике количине природних сировина. Једно од решења овог проблема била би масовнија употреба алтернативних везивних материјала, као што су алкално активирани материјали (ААМ). Сматра се да би се употребом ААМ уместо портланд-цемента емисија гасова одговорних за ефекат стаклене баште могла смањити и до 50 % [7].

Алкално активирани материјали су релативно нова група везивних материјала који се добијају реакцијом различитих силикатних материјала са алкалним раствором. Везивни материјали добијени алкалном активацијом различитих полазних силикатних материјала разликују се међусобно у погледу хемијског састава и структуре везивне фазе. ААМ се најчешће деле на две подгрупе материјала, на основу садржаја калцијума у везивној фази [8]. Прву подгрупу чине материјали који настају алкалном активацијом силикатних материјала са високим уделом калцијума, као што је згура високе пећи. Материјали који припадају подгрупи ААМ за коју је карактеристичан низак садржај калцијума у везивној фази називају се геополимери [8, 9].

Геополимери настају реакцијом алумосиликатних материјала као што су метакаолин и електрофилтерски пепео термоелектрана (ЕФП) са алкалним активатором. Главни производ реакције алкалне активације алумосиликатних материјала је алкални алумосиликатни гел геополимера. Досадашња испитивања показала су да геополимери могу имати врло добра својства, као што су високе чврстоће и отпорност на дејство различитих агресивних средина. Грађевински елементи на бази геополимера већ су нашли примену у мањим пројектима [1, 3].

У циљу шире примене геополимера као замене за портланд-цемент, од ових материјала се очекује да задовоље све захтеве у погледу квалитета и

трајности прописане за портланд-цемент. Бетон на бази портланд-цемента је током експлоатације изложен различитим агресивним срединама, које у немалом броју случајева доводе до нарушавања структурне стабилности и пропадања бетонске конструкције. Међу корозионим процесима који често угрожавају стабилност бетона на бази хидратисаног портланд-цемента су корозија услед излуживања, односно дуготрајног излагања дејству воде, и корозија изазвана дејством сулфатних јона. За убрзано испитивање утицаја дуготрајног излагања дејству воде на структуру хидратисаног портланд-цемента, у лабораторијским условима често се користи концентровани раствор амонијум-нитрата,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Корозија хидратисаног портланд-цемента услед дејства сулфатних јона испитује се у раствору натријум-сулфата,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Предмет истраживања ове докторске дисертације било је испитивање утицаја концентрованог раствора амонијум-нитрата и раствора натријум-сулфата на својства и структуру геополимера на бази ЕФП. Испитивање је извршено на узорцима геополимера на бази ЕФП из три термоелектране (ТЕ) у Србији у току временског периода од 18 месеци. Основни научни циљеви ове докторске дисертације били су утврђивање промена својстава и структурних промена синтетисаних геополимера у агресивним условима у дужем временском периоду и дефинисање механизма дејства концентрованог раствора амонијум-нитрата и раствора натријум-сулфата на структуру синтетисаних геополимера.

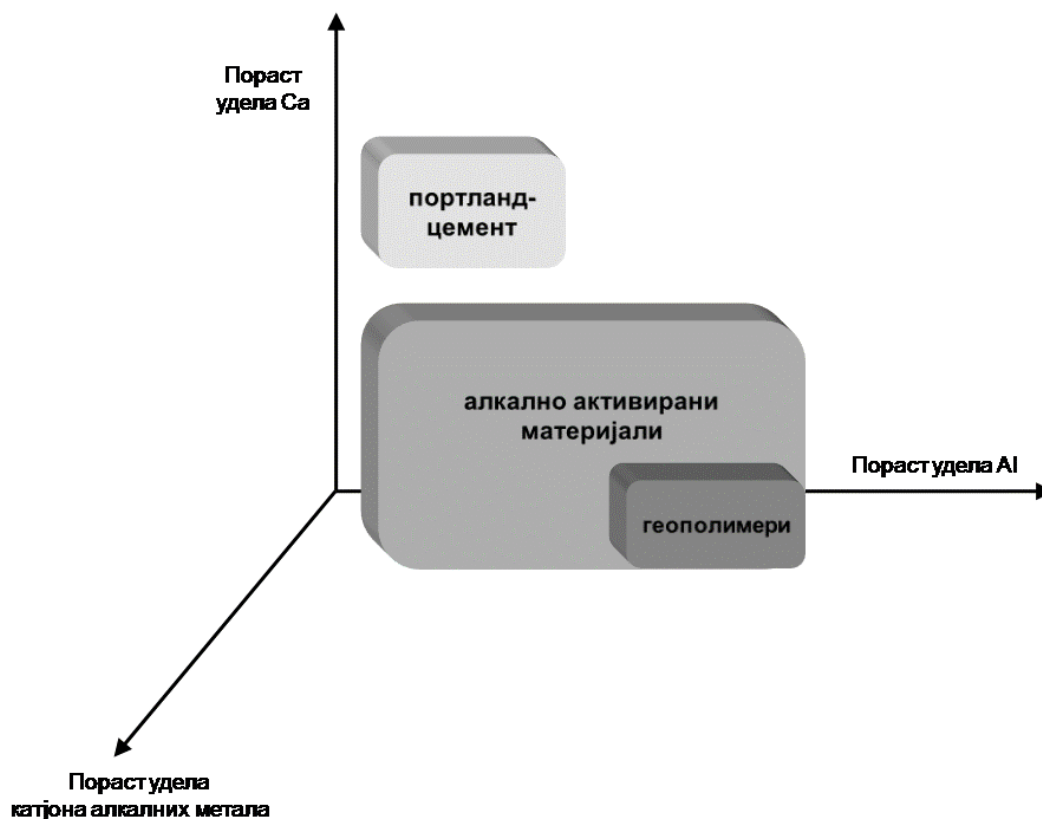
## 2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

### 2.1. Појам геополимера

Геополимери су алкални алумосиликатни материјали који настају реакцијом чврстог алумосиликата са концентрованим раствором алкалног активатора, најчешће алкалног хидроксида или алкалног силиката, на собној или благо повишеној температури. Термин „геополимер“, који је седамдесетих година прошлог века увео Давидович (*Davidovits*) [10] се најчешће користи, мада се ови материјали називају још и „нискотемпературна алумосиликатна стакла“ [11], „алкално активирани цемент“ [12], „геоцемент“ [13], „алкално везана керамика“ [14], „неоргански полимерни цемент“ [15] и „хидрокерамика“ [16]. Сви набројани називи односе се на материјал добијен истим хемијским поступком и различити термини се углавном јављају због различитог изгледа и својстава материјала добијених од различитих полазних алумосиликатних материјала, различитих услова синтезе и присуства или одсуства пуниоца [17].

Геополимери припадају широј групи алкално активираних материјала [9]. Алкално активираним материјалом назива се било који везивни материјал добијен реакцијом силикатног материјала са алкалним активатором. Полазни силикатни материјали за добијење ААМ могу бити згура високе пећи, природни пуцолан, електрофилтерски пепео термоелектрана и разни други материјали [9]. Као алкални активатор користе се раствори алкалних хидроксида, силиката, карбоната и сулфата, тј. све растворљиве супстанце које могу обезбедити присуство катјона алкалног метала, пораст рН вредности реакционе мешавине и растварање силикатног материјала [9, 18]. На слици 2.1 дат је упрошћен шематски приказ класификације ААМ, као и поређење са портланд-цементом, на основу хемијског састава везивне фазе. Као што се са слике 2.1 може видети, везива која настају алкалном активацијом различитих силикатних материјала садрже нижи удео калцијума и више уделе алуминијума и јона алкалних метала, у поређењу са портланд-цементом.





**Слика 2.1.** Класификација ААМ, у поређењу са портланд-цементом. Тамнија боја одговара вишем садржају катјона алкалних метала [9]

Кључна одлика геополимера која их издваја у посебну подгрупу ААМ је природа везивне фазе у овим материјалима, алкалног алумосиликатног гела геополимера. За разлику од претежно ланчасте структуре везивних фаза у портланд-цементу и ААМ са вишим садржајем калцијума [18], структура алумосиликатног гела геополимера је тродимезионална и веома добро умрежена [9, 19]. Алкални алумосиликатни гел геополимера настаје повезивањем тетраедарски координисаних јона силицијума и алуминијума, при чему је негативно наелектрисање алумосиликатне структуре услед присуства  $Al^{3+}$  у тетраедарској координацији неутрализовано јонима алкалних метала. Захваљујући добро умреженој тродимензионалној структури алумосиликатног гела, геополимери показују својства која су упоредива са својствима традиционалних цементних везива у широком подручју примене.

## 2.2. Мотиви за развој технологије производње геополимера

Примарна област примене геополимера је грађевинарство, где би се ови материјали користили као алтернативни везивни материјали, односно замена за портланд-цемент.

Портланд-цемент је главни везивни материјал данашњице, а бетон на бази портланд-цемента други је материјал по обиму потрошње у свету [1]. Портланд-цемент настаје процесом печења до температуре синтеровања сировинске мешавине на бази кречњака и глине [20]. Производ се после печења меље и користи у спрашеном стању. Сам процес производње се састоји из две фазе: добијања међупроизвода – портланд-цементног клинкера, који се састоји од различитих минерала, такозваних „клинкер минерала“ (ди- и трикалцијум-силикат, трикалцијум-алуминат, тетракалцијум-алумоферит и др.), и млевења клинкера уз додавање различитих адитива, затим паковања и складиштења готовог производа. У току процеса производње портланд-цемента троши се огромна количина енергије, пре свега током процеса синтеровања, који се одвија на температури од 1400–1500 °С. Осим тога, током термичког третмана сировинске мешавине долази до разлагања карбоната из сировинске мешавине и ослобађања CO<sub>2</sub> у атмосферу. Процењује се да је око 5–8 % глобалне светске емисије CO<sub>2</sub> резултат процеса производње портланд-цемента [4-6, 21].

Процес хидратације портланд цемента представља скуп хемијских реакција одређених кинетичких и термодинамичких карактеристика, које се, на собној температури, одвијају између састојака самлевоног портланд-цементног клинкера и молекула воде. Својство портланд-цементног везива, да у контакту са водом подлеже реакцији хидратације, назива се хидрауличност, а као последицу има очвршћавање цементне масе након неког времена. Током реакције хидратације од минерала цемента, односно анхидрованих силиката и алумината калцијума, настају производи хидратације који се током времена претварају у тврду и чврсту масу [22]. Хидратацијом калцијум-силиката из портланд-цемента формирају се калцијум-силикохидрати (C–S–H фазе). C–S–H фазе су углавном мале

кристалиничности до потпуно аморфне и формирају порозно чврсто тело са особинама гела, чији хемијски састав, однос  $\text{CaO/SiO}_2$  и садржај хемијски везане воде зависе од бројних фактора, као што су температура, време хидратације, однос вода / цемент и друго [23].

Бетон на бази портланд-цемента током свог „животног века“ може бити изложен различитим агресивним окружењима, односно срединама које садрже хемијске или биолошке компоненте које доводе до нарушавања структурне стабилности хидратисног портланд-цемента [24]. Очекује се да ће у будућности, уз развој инфраструктуре и повећање нивоа загађења животне средине, такође расти и захтеви за стабилношћу бетона у агресивним срединама.

Мотиви за развој технологије геополимера, као алтернативног везива, су пре свега еколошки, и проистекли су из потребе да се снизи ниво емисије  $\text{CO}_2$  у атмосферу [9]. Осим тога, за производњу геополимера могуће је користити различите индустријске отпадне материјале, што има вишеструке позитивне ефекте: штеде се природне сировине, смањују се количине отпада депонованог на земљишту и загађење животне средине, док индустријски отпад добија нову употребну вредност. Такође, важна је и чињеница да су, према досадашњим испитивањима, геополимери отпорнији на дејство агресивних окружења у поређењу са портланд-цементом [19, 25].

Геополимери показују својства која су упоредива са својствима портланд-цемента у широком подручју примене, имајући притом додатну предност у поређењу са традиционалним цементним везивима јер се приликом њихове производње емитује мања (незнатна) количина гасова који су одговорни за ефекат стаклене баште [17]. Зависно од избора полазног материјала (сировине) и услова синтезе, геополимери показују широк опсег добрих својстава, као што су високе чврстоће, ниске вредности скупљања, брзо или споро везивање, отпорност на дејство киселина и ниске вредности топлотне проводљивости [19]. Упркос великој разноврсности побољшаних својстава у поређењу са традиционалним цементним везивима, оваква својства нису типична за све врсте геополимера, тј. за све материјале синтетисане на тај начин. Само одговарајућим избором полазних материјала и оптимизацијом услова синтезе добијају се материјали који

имају очекивана побољшана својства и смањене трошкове синтезе, тј. производње.

Оно што геополимере чини изузетно атрактивним, осим чињенице да се може добити везиво побољшаних и напредних карактеристика, је могућност њихове производње коришћењем индустријског отпада као полазног алумосиликатног материјала. Огромне количине отпадних материјала се могу употребити као сировине за добијање везива врло добрих својстава. Осим смањења количине отпадних материјала на депонијама и смањења њиховог штетног утицаја на околину, процес синтезе геополимера води ка стварању нове употребне вредности отпадног материјала. У последњих неколико година, најчешће коришћени материјал за синтезу геополимера је електрофилтерски пепео из термоелектрана. У Србији се годишње произведе око 6 милиона тона ЕФП [26], док се на депонијама термоелектрана већ налази око 200 милиона тона пепела и шљаке [27].

Поред смањења укупне емисије штетних гасова у атмосферу током њихове производње и примене, најновија истраживања истичу као значајну предност геополимера и њихову дуготрајност, односно продужен „животни век“ производа, повећану отпорност на дејство агресивних средина, као и могућност имобилизације опасних супстанци из отпадних материјала (везивање тешких метала у структуру геополимера) [9].

## **2.3. Синтеза геополимера**

### **2.3.1. Полазни материјали за синтезу геополимера**

Најчешће коришћене сировине за синтезу геополимера су метакаолин и електрофилтерски пепео термоелектрана. Испитивана је могућност употребе и других алумосиликатних материјала, као што су синтетички алумосиликати и природни минерали [9, 28].

Метакаолин је алумосиликатни материјал који се добија дехидроксилизацијом каолина. Према температура и време калцинације утичу на

специфичну површину, степен дехидроксијације и реактивност добијеног метакаолина, основни производ реакције је филосиликат нарушене структуре изграђен од силицијум- и алуминијум-оксида [17]. Захваљујући чињеници да се дехидроксијацијом каолина добија производ релативно хомогеног и познатог састава, процес синтезе геополимера на бази метакаолина може се изводити са добрим предвиђањем тока реакције као и својстава добијеног геополимера [17, 19]. Тренутно доступна фундаментална знања о процесу синтезе и структури геополимера углавном су заснована на проучавању система у којима је као полазни материјал коришћен метакаолин.

ЕФП је отпадни материјал који не настаје од полазног материјала константног састава и добро познатих својстава. ЕФП настаје у току сагоревања самлевеног угља, различитог порекла и квалитета, у котловима термоелектрана. На високим температурама које се развијају током сагоревања угља (1300–1700 °C) долази до омекшавања и делимичног или потпуног топљења минерала који су у полазном угљу присутни као примесе (најчешће кварц, глине, фелдспати и др.). ЕФП садржи честице углавном мање од 100  $\mu\text{m}$ , које се из продуката сагоревања издвајају на електрофилтерима, одакле и потиче његов назив. Претежно се састоји од оксида силицијума, алуминијума, гвожђа и калцијума (табела 2.1). На основу хемијског састава ЕФП; односно збирног удела  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , врши се подела ЕФП 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 ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$ ) [29]. Генерално, ЕФП има широку расподелу величине честица (табела 2.1.), при чему се различите фракције разликују у погледу хемијског и минералног састава.

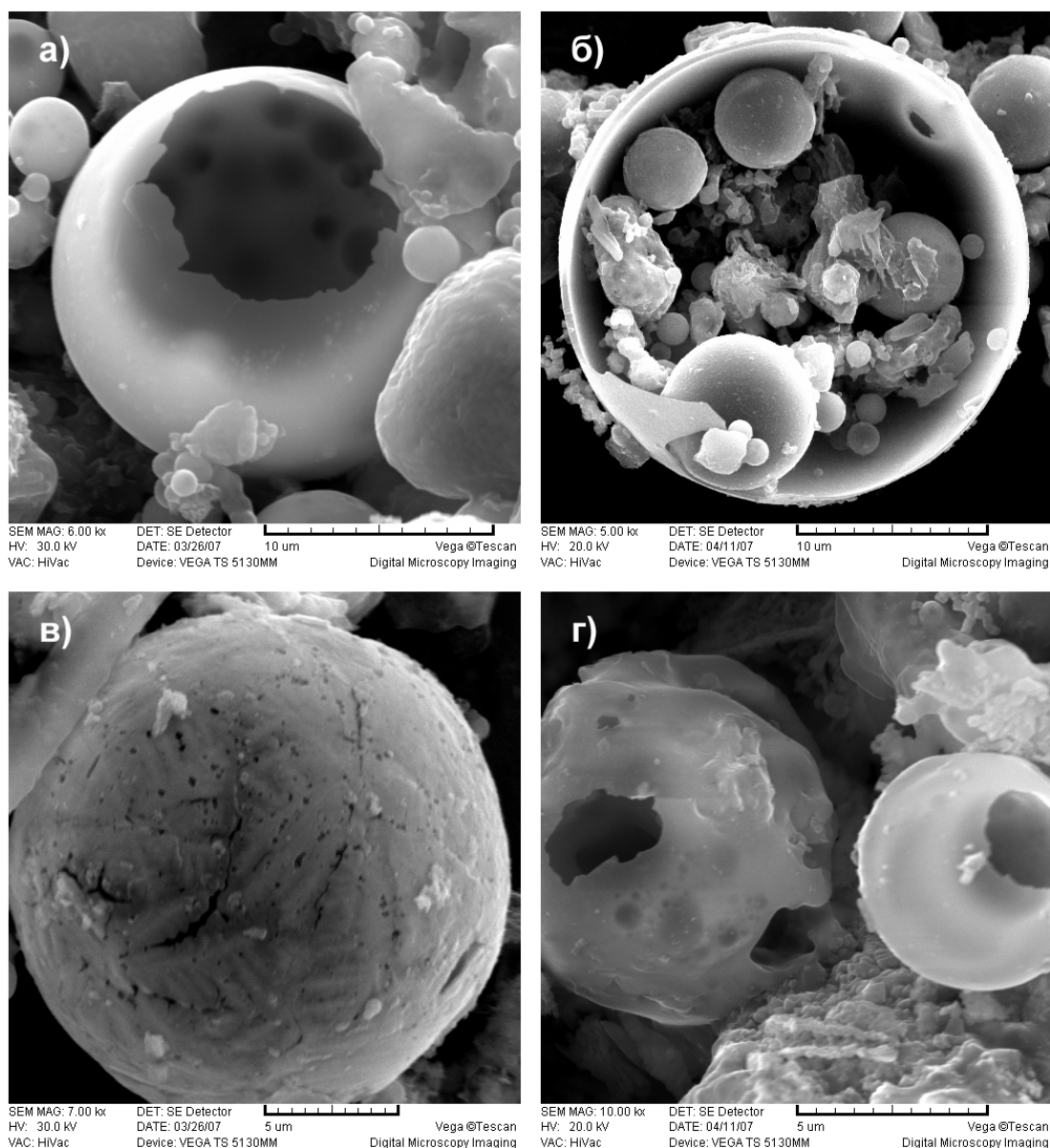
Честице ЕФП су углавном сферног облика, али нехомогеног састава, изграђене како од аморфне фазе, тако и од кристалних фаза (углавном кварца и мулита). Сферне честице ЕФП настају као резултат делимичног или потпуног топљења и остакљавања примеса у угљу и могу бити густе, испуњене другим честицама, порозне или шупље (слика 2.2). У литератури су прихваћени различити називи за сферне честице ЕФП различитог изгледа [30-32].

Табела 2.1. Хемијски састав и расподела величина честица узорка ЕФП из термоелектрана у Србији [33]

Хемијски састав (мас %)	Порекло ЕФП					
	ТЕ „Морава“	ТЕ „Колубара“	ТЕ „Костолац Б1“	ТЕ „Костолац Б2“	ТЕ „Никола Тесла А“	ТЕ „Никола Тесла Б“
SiO <sub>2</sub>	55,23	62,13	46,85	45,56	48,71	54,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,43	17,20	23,20	22,90	24,60	24,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,42	5,95	12,14	13,66	6,81	6,50
CaO	7,94	5,67	8,26	8,93	8,92	6,34
MgO	2,61	2,00	2,77	2,68	2,83	1,89
SO <sub>3</sub>	0,81	0,67	1,48	1,79	1,00	2,51
Губитак жарењем на 1000 °С	1,66	2,88	4,44	3,34	4,38	2,06
УКУПНО	97,10	96,50	99,10	98,87	97,21	98,49
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	84,08	85,28	82,19	82,12	80,12	85,66
Удео честица > 63 μm (мас %)	23,30	42,65	56,50	30,35	30,66	55,70
Удео честица 43 – 63 μm (мас %)	8,05	5,30	6,00	8,45	7,33	8,25
Удео честица < 43 μm (мас %)	68,65	52,05	37,50	61,20	62,01	36,05

\* Према [29]: SiO<sub>2</sub>+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 70 мас % за ЕФП класе Ф

Ценосфере (слике 2.2а, г) су шупље сфере танких зидова које су понекад непотпуне или оштећене. Плеросфере (слика 2.2б) су ценосфере у којима се налазе мање честице, агрегати и агломерати. Феросфере (слика 2.2в) су сфере богате гвожђем, било у аморфном или кристалном облику. Феросфере могу имати различит облик и изглед у зависности од услова настанка и врсте фаза које садрже гвожђе. Сфероиди (слика 2.2г) се не разликују значајно од сфера, али изгледају порозније.



Слика 2.2. Морфологија честица ЕФП: а) ценосфера, б) плеросфера, в) феросфера, г) сфероид (лево) и ценосфера (десно) [34]

Нехомогеност ЕФП захтева дефинисање оптималних услова синтезе за одређени узорак пепела како би се добио геополимер одређених својстава [35-38]. Сматра се да у процесу синтезе геополимера од ЕФП учествују само аморфне фазе присутне у пепелу. Реактивност одређеног узорка ЕФП, тј. његова погодност за синтезу геополимера, зависи од више фактора, пре свега од удела [35, 39] и састава [40-42] аморфне фазе у пепелу и расподеле величине честица [33]. Такође, пожељно је да су удели  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и несагорелог угља у пепелу што нижи [39].

### 2.3.2. Алкални активатори

За синтезу геополимера на бази ЕФП најчешће се као алкални активатори користе раствори алкалних хидроксида и алкалних силиката. Уколико се као алкални активатор користи раствор алкалног хидроксида, као што су натријум-хидроксид или калијум-хидроксид, често је у структури геополимера, осим алумосиликатног гела геополимера, могуће уочити и присуство зеолита и сличних минерала [9]. Појави зеолита, као секундарних производа реакције алкалне активације ЕФП, погодују повишена температура и висок садржај воде у реакционој мешавини. До формирања зеолита чешће долази уколико се као активатор користи раствор  $\text{NaOH}$  [43, 44]. С друге стране, растварање ЕФП и формирање очврслих производа реакције алкалне активације значајно је брже у раствору  $\text{NaOH}$ , у поређењу са  $\text{KOH}$  [44].

Структура алумосиликатног гела геополимера добијеног применом алкалног силиката као активатора врло је слична структури геополимера добијеног алкалном активацијом истог полазног материјала раствором алкалног хидроксида [9]. Основне разлике у структури геополимера добијених применом различитих алкалних активатора су виши атомски однос  $\text{Si/Al}$  и мања склоност ка формирању зеолита у структури алумосиликатног гела добијеног применом раствора алкалног силиката као активатора [9, 44]. Осим тога, микроструктура геополимера добијених са алкалним силикатом као активатором углавном је хомогенија у поређењу са микроструктуром геополимера добијеног применом алкалног хидроксида као активатора [45, 46]. Чврстоћа геополимера добијених активацијом ЕФП раствором алкалног силиката значајно зависи од модула



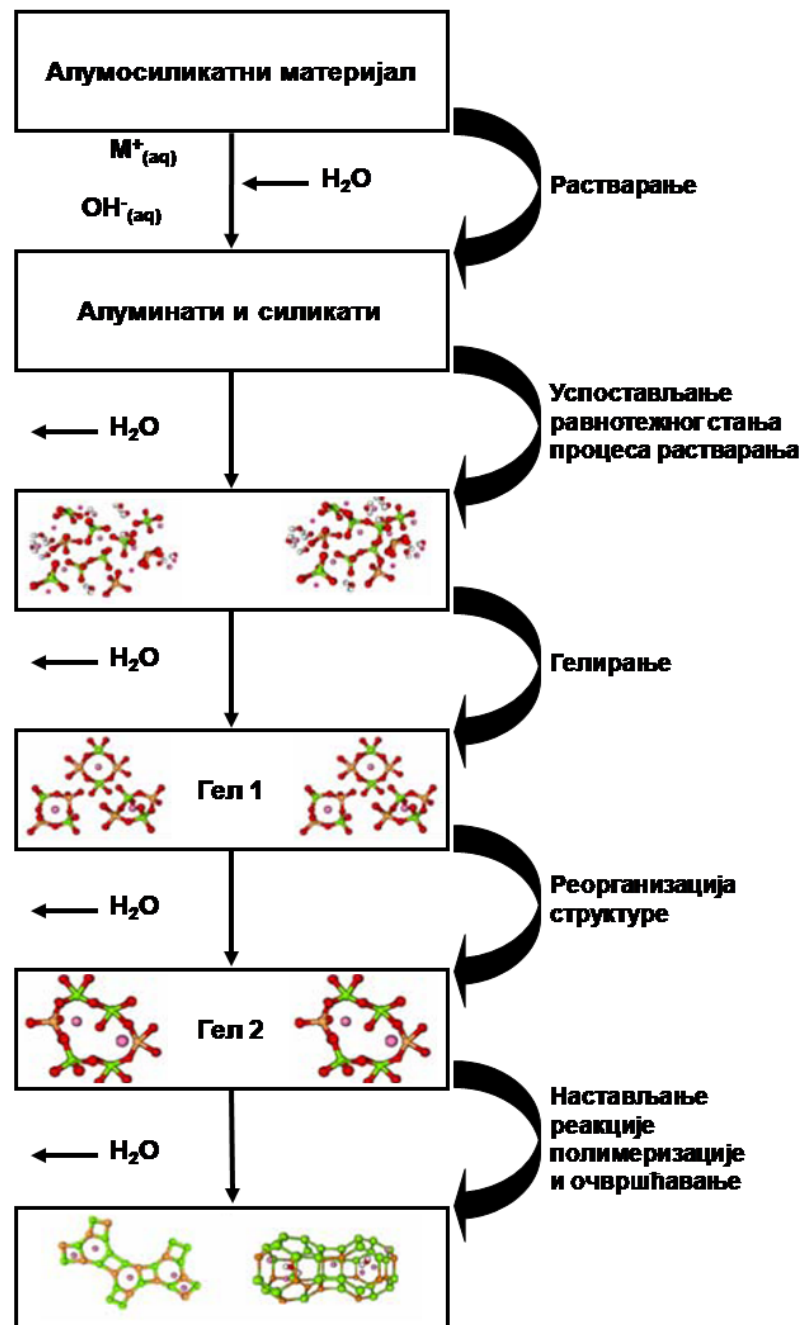
раствора, тј. масеног односа  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , где је М катјон алкалног метала [9, 33, 47]. Са порастом односа  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  у раствору активатора долази до пораста чврстоће добијеног геополимера, све до вредности модула између 1 и 2 [33, 48, 49], при чему оптимална вредност модула зависи од природе полазног материјала [9].

### 2.3.3. Општи модел реакције геополимеризације

Педесетих година двадесетог века Глуковски (*Glukhovsky*) је предложио општи модел реакције алкалне активације материјала који су изграђени претежно од силицијум- и алуминијум-оксида [17, 19]. Модел Глуковског је предвиђао три фазе процеса: (1) разарање – коагулација, (2) коагулација – кондензација и (3) кондензација – кристализација [17, 19]. У циљу што потпунијег објашњења процеса геополимеризације, теорија Глуковског је у новије време проширена [35, 45, 50-52].

На слици 2.3 дат је врло упрошћен модел механизма реакције геополимеризације. Модел приказан на слици 2.3 приказује кључне процесе који се одвијају током трансформације полазног чврстог алумосиликатног материјала у синтетички алкални алумосиликат. Иако су овде представљени редно, ови процеси су међусобно спрегнути и одвијају се истовремено.

Приликом контакта честица чврстог алумосиликатног материјала са раствором алкалног активатора, долази до растварања полазног материјала реакцијом алкалне хидролизе. Сматра се да у реакцији алкалне активације учествује само аморфна фаза из полазног алумосиликатног материјала, а да је трансформација кристалних фаза присутних у материјалу, у оваквим реакционим условима, јако спора [9]. Растварање површине чврстих алумосиликатних честица има за резултат ослобађање алуминатних и силикатних јона у раствор, највероватније у форми мономера [17]. Разумевању ове фазе реакције геополимеризације у великој мери су допринела истраживања Елкерса (*Oelkers*), који се бавио испитивањем растворљивости алумосиликатних материјала у базним условима и на различитим температурама [53-55].



Слика 2.3. Општи модел реакције геополимеризације [17]

Силикатни и алуминатни јони, ослобођени растварањем честица полазног алумосиликатног материјала, прелазе у раствор, у коме се већ могу налазити силикатни јони које потичу из раствора активатора. У систему се стога налазе бројни силикатни, алуминатни и алумосиликатни јони. Интеракцијом силикатних

и алуминатних мономера ослобођених растварањем полазног материјала и силикатних јона из раствора активатора, долази до формирања алумосиликатних олигомера [17]. Постизање равнотежног стања у таквим условима проучавао је Свадл (*Swaddle*) [56]. Процес растварања аморфног алумосиликата се одвија врло брзо при високим вредностима рН, тако да се формира пресићени алумосиликатни раствор. Као резултат, у концентрованом раствору формира се гел, јер се олигомери из воденог раствора повезују у алумосиликатну мрежу. Током овог процеса ослобађа се вода која је утрошена током растварања полазног алумосиликатног материјала. Стога, вода игра улогу реакционог медијума, и заостаје у порама у гелу. Ова врста гела се често назива двофазна, јер се састоји од алумосиликатног гела и воде као две одвојене фазе [17].

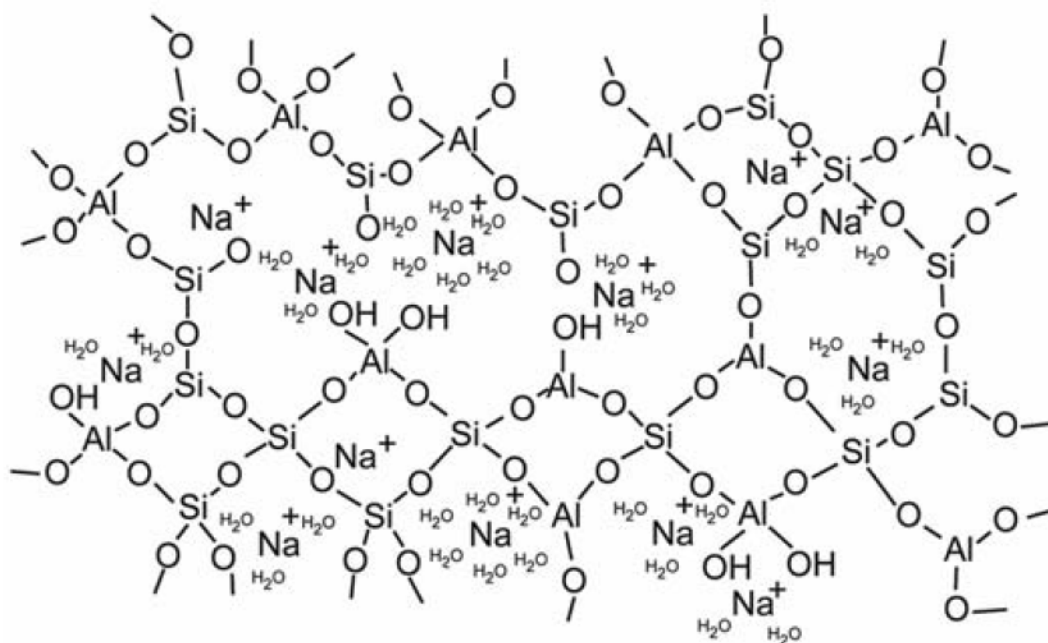
Време потребно да се из пресићеног раствора алумосиликата формира гел значајно варира у зависности од полазних материјала, састава раствора активатора и других услова синтезе. Претходно описани процеси обихватају прве две фазе процеса алкалне активације по моделу који је предложио Глуковски.

Након формирања гела, наставља се преуређивање у систему, повећава се повезаност елемената алумосиликатне структуре, чијом полимеризацијом долази до формирања тродимензионалне алумосиликатне мреже гела геополимера. Ово је на слици 2.3 приказано са више фаза процеса које су означене као „гел“, што је у складу са експерименталним резултатима [35] и нумеричким моделима за синтезу геополимера од метакаолина и од ЕФП [52, 57]. Процеси структурног преуређивања одређују микроструктуру и расподелу величина пора у материјалу, које су од кључног значаја за многа физичка својства материјала [46, 58].

## 2.4. Структура геополимера

Основу структуре геополимера чини врло неуређен, аморфни, алкални алумосиликатни гел [9, 19]. Гел геополимера је добро умрежена тродимензионална алкална алумосиликатна структура настала повезивањем тетраедарски координисаних јона силицијума и алуминијума. Негативно наелектрисање алумосиликатне решетке, настало као последица присуства  $Al^{3+}$

јона у тетраедарској координацији, неутралисано је присуством катјона алкалних метала из раствора активатора у структури гела геополимера [19]. Сматра се да су катјони алкалних метала, који неутралишу негативно наелектрисање структуре, локализовани уз негативно наелектрисане везивне јоне кисеоника у алумосиликатној структури гела геополимера (Слика 2.4) [59]. Катјони алкалних метала који нису укључени у структуру, налазе се у раствору у порама материјала у релативно високим концентрацијама у облику хидроксида [60], чиме је обезбеђена базност раствора у порама.



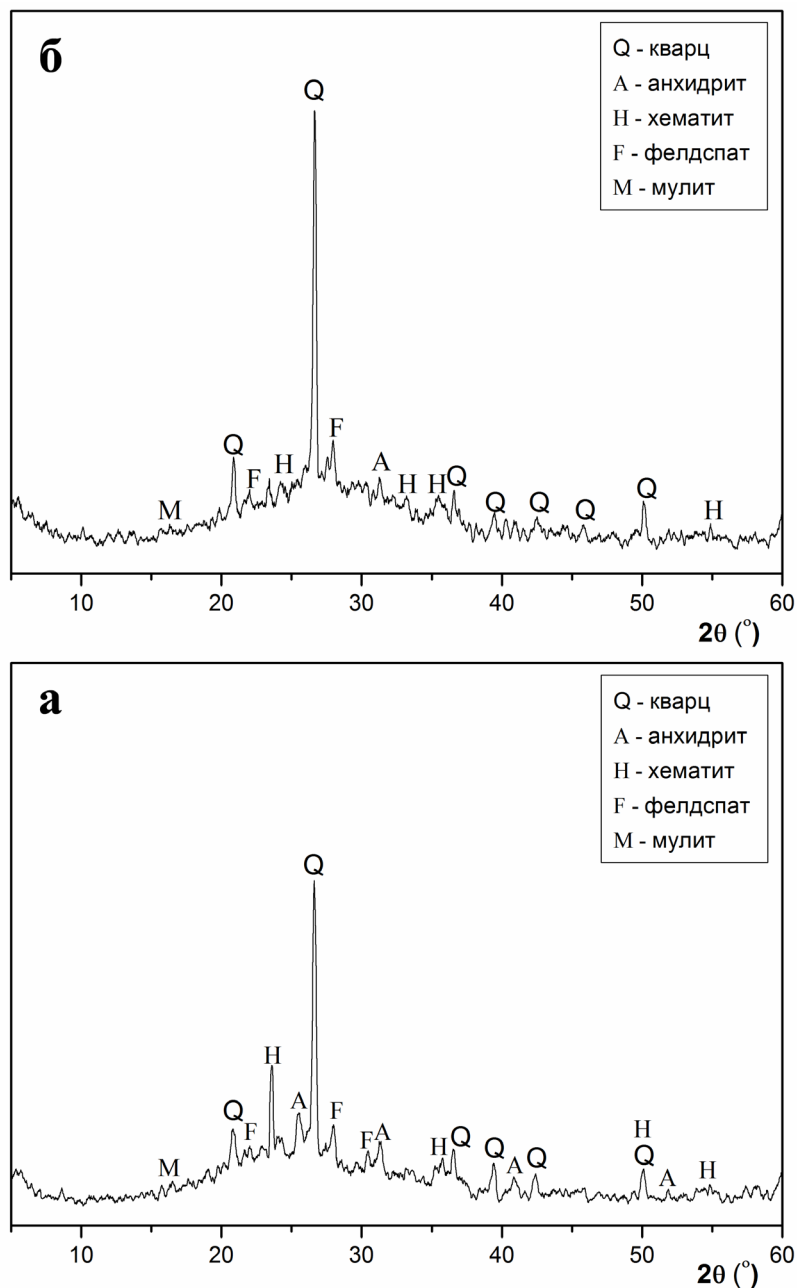
**Слика 2.4.** Упрошћени приказ структуре алкалног алумосиликатног гела геополимера [59]

Од почетка развоја геополимера, истиче се сличност структуре ових материјала и структуре зеолита [10]. Структура гела геополимера слична је структурама које се добијају у раним фазама синтезе зеолита, због чега се структура геополимера неко време називала структуром „прекурсора зеолита“ [37, 50]. Добро је познато да при одређеним условима синтезе геополимера, као што су повишена температура, висок садржај воде и низак атомски однос Si/Al у реакционој мешавини, долази до појаве зеолита као секундарних производа реакције [19, 37, 44, 51].

Врло комплексна, аморфна структура алумосиликатног гела геополимера донекле отежава карактеризацију ових материјала. Рендгенска структурна анализа (РСА) геополимера даје врло ограничену количину информација о њиховој структури. Драгоцени подаци о саставу и структури алумосиликатног гела геополимера добијени су применом инфрацрвене спектрометријске анализе (ИЦ) и скенирајуће електронске микроскопије (СЕМ) [61-63]. Техника која је у последњих десет година највише допринела разумевању структуре алумосиликатног гела геополимера је нуклеарна магнетна резонанца (НМР) [64-66].

#### **2.4.1. Рендгенска структурна анализа геополимера**

Употреба РСА за карактеризацију структуре геополимера ограничена је чињеницом да реакцијом алкалне активације долази до конверзије аморфне фазе присутне у полазном материјалу у аморфни производ реакције, алумосиликатни гел геополимера [17, 67]. Приликом анализе рендгенских дифрактограма полазног алумосиликатног материјала и синтетисаног геополимера, уочава се у оба случаја повишен ниво базне линије између 20 и 40 °2θ, тзв. „брег“, који је показатељ присуства аморфне алумосиликатне фазе у материјалу. У полазном ЕФП, „брег“ указује на присуство аморфне алумосиликатне фазе, одговорне за реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације [36]. Углавном се поређењем рендгенских дифрактограма полазног ЕФП и добијеног геополимера уочава да је „брег“ на дифрактограму геополимера померен ка вишим 2θ угловима (слика 2.5), што указује да је у систему формирана аморфна фаза другачијег састава, алумосиликатни гел геополимера [12, 68-70].



**Слика 2.5.** Рендгенски дифрактограми: а) полазни ЕФП, б) геополимер добијен алкалном активацијом полазног узорка ЕФП раствором натријум-силиката [70]

Према РСА не пружа информације о структури алумосиликатног гела геополимера, примена ове инструменталне методе неопходна је приликом карактеризације геополимера, у циљу идентификације секундарних производа реакције алкалне активације или продуката разградње материјала у агресивним условима.

#### 2.4.2. Микроструктура геополимера

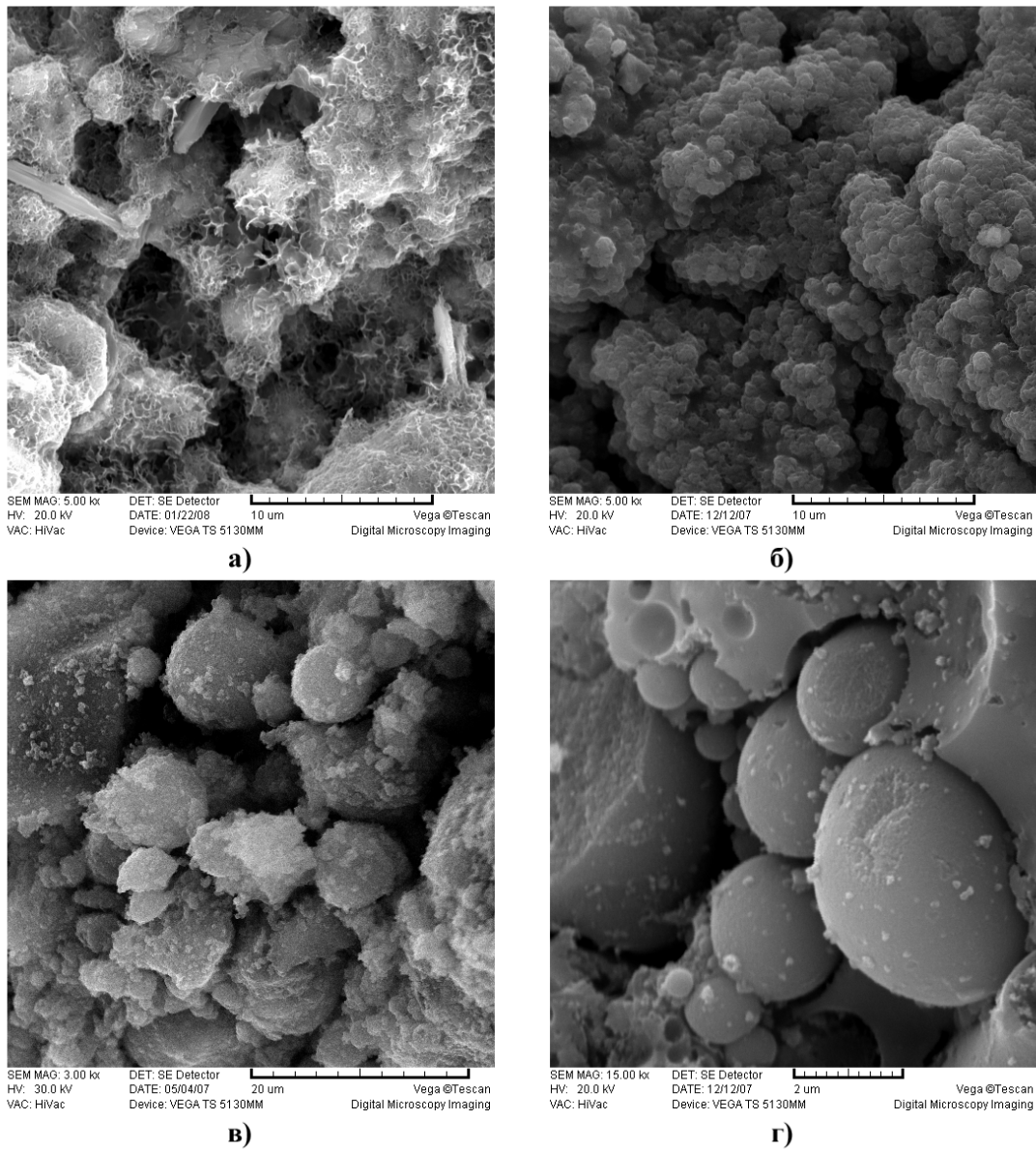
Иако многе макроскопске карактеристике геополимера синтетисаних од различитих алумосиликатних материјала могу изгледати слично, њихова микроструктура, физичка, механичка, хемијска и термичка својства ће се значајно разликовати, пре свега у зависности од тога од ког су полазног материјала синтетисани као и од услова синтезе [17, 19, 50].

На слици 2.6 приказан је типичан изглед микроструктуре геополимера синтетисаних од ЕФП као полазног материјала [33]. У микроструктури алкално активираниог ЕФП уочава се значајно присуство непрореаговале фазе, честица ЕФП. Анализе микроструктуре геополимера синтетисаних од ЕФП показале су да непрореаговали део материјала нису само кристалне фазе, већ и аморфне фазе које су или нерастворљиве у алкалном раствору, захваљујући свом хемијском саставу, или су пак растворљиве, али је њихово растварање било спречено услед отеженог транспорта масе [50, 63, 71, 72]. Током реакције алкалне активације ЕФП, након почетног растварања ЕФП и формирања алумосиликатног гела геополимера, даље растварање ЕФП ограничено је слојем продуката реакције који се формирају на површини делимично прореаговалих и непрореаговалих честица ЕФП [45, 73-75].

Као што се са слике 2.6 може видети, геополимери синтетисани од ЕФП као полазног материјала су врло хетероген материјали у којима су непрораговале честице ЕФП, различите морфологије и састава, уклопљене у производе реакције алкалне активације, гел геополимера [33, 72, 76].

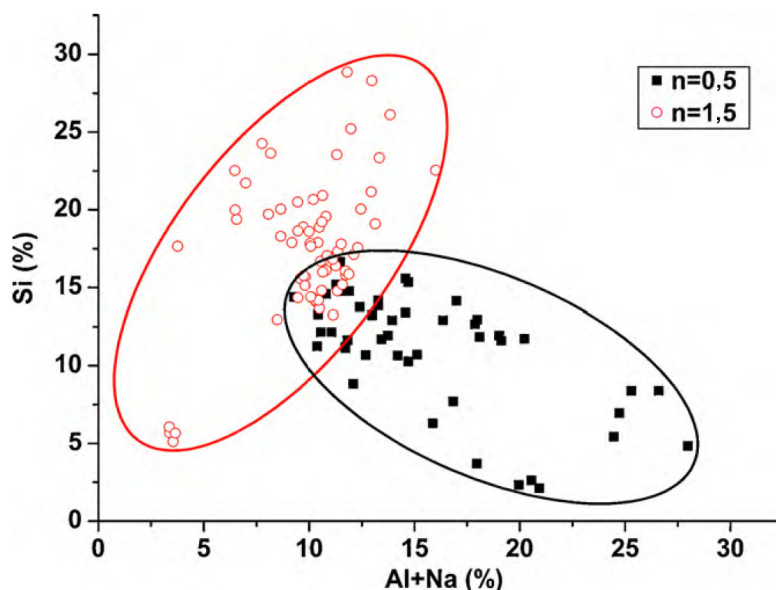
Једна од ретких инструменталних метода којом је могуће анализирати састав алумосиликатног гела, а не састав геополимера као материјала у целини, је метода енергетско дисперзивне спектроскопске анализе (ЕДС) [33, 63, 71]. Кључни резултати ЕДС анализе геополимера су атомски односи главних елемената у структури алумосиликатног гела (слика 2.7). Од састава гела геополимера, односно атомских односа Si, Al и Na, зависе физичка, механичка, хемијска и термичка својства ових материјала [9, 33]. Сматра се да геополимери који имају функционалну вредност као везивни материјали имају атомски однос

Si/Al између 1 и 5 [9, 51]. Атомски однос Na/Al од око 1 неопходан је за одржавање електронеутралности алумосиликатног гела и стабилности структуре [9, 51, 77].



**Слика 2.6.** Микроструктура геополимера синтетисаних од ЕФП применом различитих алкалних активатора: а) раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , б) раствор  $\text{NaOH}$ , в) раствор натријум-силиката модула 0,5 и г) раствор натријум-силиката модула 1,5 [33]





**Слика 2.7.** Удели главних елемената у структури геополимера синтетисаних од ЕФП применом раствора натријум-силиката модула ( $n$ ) 0,5 и 1,5 као алкалних активатора [33]

На слици 2.7 приказани су резултати ЕДС анализе геополимера синтетисаних од истог узорка ЕФП применом раствора алкалног активатора различитог састава, односно односа  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  [33]. Применом раствора натријум-силиката са вишим односом  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  уочен је пораст удела силицијума (слика 2.7), као и пораст атомског односа  $\text{Si}/\text{Al}$  у структури алумосиликатног гела [33].

#### 2.4.3. Повезивање катјона $\text{Si}^{4+}$ и $\text{Al}^{3+}$ у алумосиликатном гелу

Катјони  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  су у алумосиликатној структури гела геополимера присутни у тетраедарској координацији и повезани преко јона кисеоника. Негативно наелектрисање алумосиликатне структуре, које настаје као последица присуства  $\text{Al}^{3+}$  јона у тетраедарској координацији, компензује се катјонима алкалних метала, типично  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ . У структури очврслог алумосиликатног гела геополимера тетраедри  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{AlO}_4^{5-}$  повезују се преко сва четири рога тетраедра и није детектовано присуство невезујућег кисеоника [57, 64]. На површини гела могу бити присутне терминалне хидроксилне групе [19, 58].

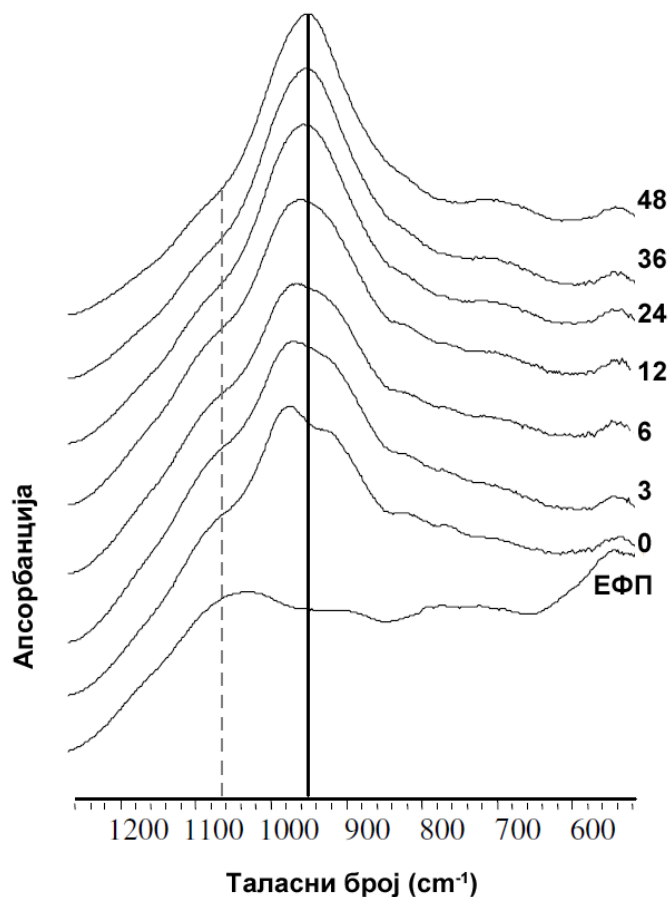
Велики допринос разумевању начина повезивања  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  јона у структури геополимера дала су испитивања структуре ових материјала методама ИЦ и НМР спектроскопије [9, 19].

#### 2.4.3.1. Испитивање структуре геополимера методом инфрацрвене спектроскопије

Фернандез-Хименез (*Fernández-Jiménez*) и Паломо (*Palomo*) [38] су на основу ИЦ спектроскопске анализе геополимера добијеног алкалном активацијом ЕФП раствором натријум-хидроксида установили да се формирање алумосиликатног гела геополимера одвија у две фазе. У првој фази, коју су ови аутори назвали „гел 1“, долази до формирања гела у чијој структури доминирају  $\text{Si-O-Al}$  везе, тј. алумосиликатног гела са високим уделом  $\text{Al}$  у структури. До формирања гела са високим уделом  $\text{Al}$  у структури долази јер је у раним ступњевима реакције алкалне активације концентрација  $\text{Al}^{3+}$  у реакционој мешавини већа од концентрације  $\text{Si}^{4+}$ . Већа концентрација  $\text{Al}^{3+}$  у реакционој мешавини последица је чињенице да су  $\text{Al-O}$  везе слабије у односу на  $\text{Si-O}$  везе те током растварања полазног ЕФП у алкалном активатору прво долази до ослобађања алуминијума [38, 78]. Са продужавањем времена реакције алкалне активације, долази до раскидања и  $\text{Si-O}$  веза, растварања силицијума и пораста концентрације  $\text{Si}^{4+}$  у реакционој мешавини. Као резултат пораста концентрације  $\text{Si}^{4+}$  у реакционој мешавини формира се „гел 2“ са вишим садржајем  $\text{Si}$ . Резултати ових испитивања [38], спрегнути са резултатима испитивања структуре геополимера методом НМР спектроскопије [35], довели су до предложеног модела реакције геополимеризације (слика 2.3).

Рис (*Rees*) је, на основу испитивања структуре алумосиликатног гела геополимера методом ИЦ спектроскопије, показала да, уколико се као алкални активатор користи раствор са високим уделом силицијума, не долази до формирања гела богатог алуминијумом („гел 1“, у коме доминирају  $\text{Si-O-Al}$  везе), већ се врло брзо, углавном у току првих 24 h реакције, формира алумосиликатни гел коначног састава [62, 75]. Осим тога, показано је да је уз помоћ посебно дизајнираног ИЦ спектроскопа могуће пратити релативне промене концентрација

основних функционалних група у почетним фазама реакције алкалне активације [79]. На слици 2.8 приказани су резултати ИЦ спектроскопске анализе структуре геополимера добијеног алкалном активацијом ЕФП раствором натријум-силиката у току првих 48 h одвијања реакције [79].



**Слика 2.8.** Резултати ИЦ спектроскопске анализе структуре геополимера добијеног алкалном активацијом ЕФП раствором натријум-силиката у току првих 48 h одвијања реакције [79]

Широка трака на око  $1000\text{ cm}^{-1}$  представља најважнији пик у ИЦ спектрима геополимера [61, 62, 80, 81]. Ова трака потиче од Si–O–T валенционе асиметричне вибрације, где T представља Al или Si у тетраедарској координацији. У ИЦ спектрима геополимера на бази ЕФП широка трака на око  $1000\text{ cm}^{-1}$  потиче од збирног сигнала различитих силикатних и алумосиликатних компоненти присутних у материјалу: кварца, мулита и непрореаговале алумосиликатне стакласте фазе из полазног ЕФП и алумосиликатног гела геополимера [61,62, 82].

Код аморфног  $\text{SiO}_2$  ( $T = \text{Si}$ ), ова трака налази се на око  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Померање овог вибрационог максимума ка нижим таласним бројевима указује на продужавање  $\text{Si-O-T}$  везе или смањење угла везе. Током процеса алкалне активације ЕФП, положај вибрационог максимума који потиче од  $\text{Si-O-T}$  валенционе асиметричне вибрације помера се ка нижим вредностима таласног броја (слика 2.8), што указује да долази до растварања ЕФП у алкалном активатору, повећања концентрације невезујућих јона кисеоника и укључивања  $\text{Al}$  у силикатну структуру [62, 83-85]. Померање положаја вибрационог максимума  $\text{Si-O-T}$  валенционе асиметричне вибрације у ИЦ спектру геополимера указује на промене релативног односа  $\text{Si/Al}$  у гелу геополимера [62]. Повећање односа  $\text{Si/Al}$  у гелу геополимера доводи до померања овог вибрационог максимума ка вишим вредностима таласног броја и обрнуто.

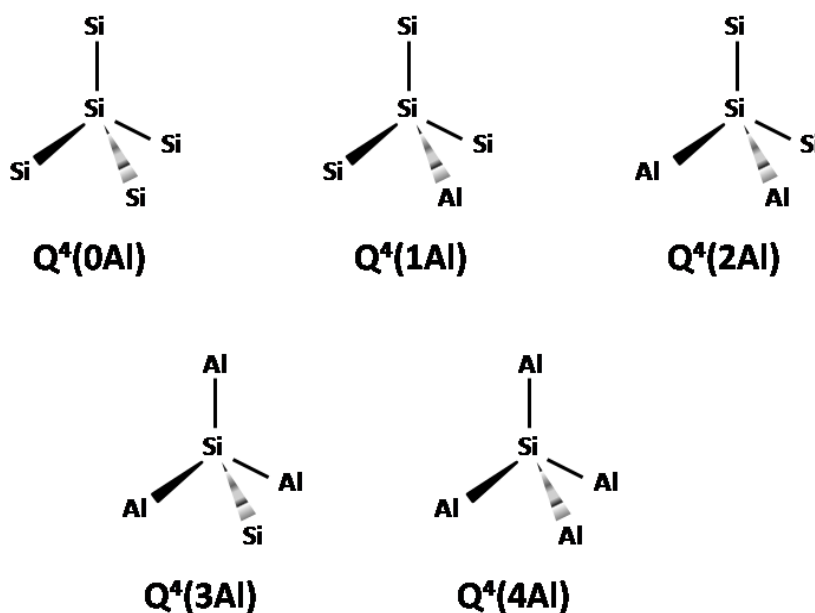
#### 2.4.3.2. Испитивање структуре геополимера методом нуклеарне магнетне резонанце

Развој технике нуклеарне магнетне резонанце за анализирање узорака у чврстом стању, при чему се узорак ротира при „магичном углу“ (*MAS*, од енгл. „*magic angle spinning*“), значајно је допринео разумевању структуре аморфних алумосиликатних материјала, какви су и геополимери [86]. НМР спектар неког материјала чини скуп свих резонантних максимума за испитивано језгро, при чему се положаји резонантних максимума истог атомског језгра у различитим једињењима или различитим групама атома разликују [87]. Померање положаја резонантног максимума језгра услед различитог хемијског окружења назива се хемијски померај. Хемијски померај у  $^{29}\text{Si}$  *MAS* НМР спектру алумосиликатног материјала врло прецизно одражава непосредно атомско окружење атома силицијума у структури [88]. Ова чињеница чини  $^{29}\text{Si}$  *MAS* НМР спектроскопију једном од најдрагоценијих метода за карактеризацију аморфне алумосиликатне структуре геополимера.

Међу првима који су се бавили испитивањем структуре геополимера методом  $^{29}\text{Si}$  *MAS* НМР спектроскопије био је Давидович [89]. Показано је да се  $^{29}\text{Si}$  *MAS* НМР спектроскопском анализом геополимера добија широка спектрална

линија, центрирана између -85 и -95 ppm, која подсећа на широку  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR линију тетраедарски координисаних јона силицијума у геловима зеолита пре кристализације [10, 89]. Широке  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралне линије геополимера указују на слабо уређену (аморфну) структуру, у којој се атоми Si налазе у различитим атомском окружењима [64, 89].

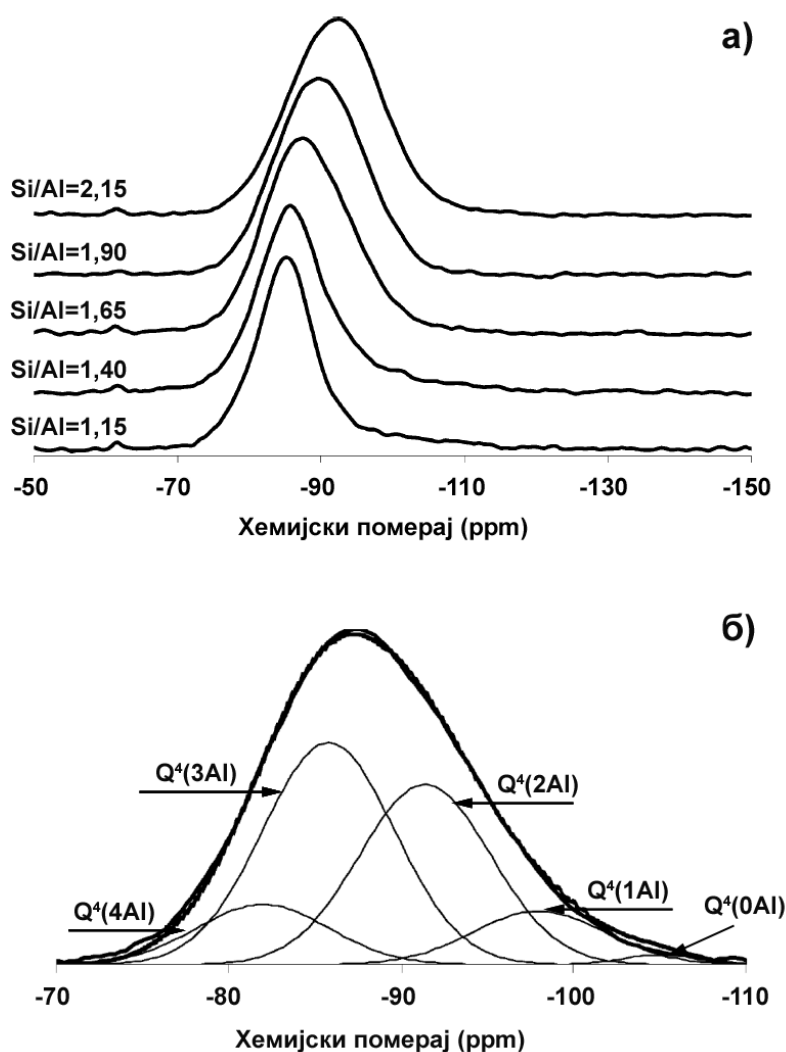
За описивање структуре силикатних и алумосиликатних материјала у широкој употреби је  $Q^n(mAl)$  номенклатура [88]. По овој номенклатури, Q представља  $\text{SiO}_4^{4-}$  тетраедар,  $n$  указује на степен умрежености структуре, тј. показује са колико је других Q група повезан посматрани  $\text{SiO}_4^{4-}$  јон, док  $m$  означава број  $\text{AlO}_4^{5-}$  тетраедара повезаних са централним  $\text{SiO}_4^{4-}$  тетраедром. На слици 2.9 дат је приказ  $Q^4(mAl)$  структурних јединица које се приписују просторно умреженој ( $n = 4$ ) алумосиликатној структури геополимера [86]. Ради прегледности,  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{AlO}_4^{5-}$  јони, који се алумосиликатној структури геополимера повезују преко рогљева тетраедара, приказани су на слици 2.9 као Si и Al.



Слика 2.9. Схематски приказ структурних јединица силицијума описаних  $Q^4(mAl)$  номенклатуром [86]

Давидович је претпоставио да широка спектрална линија добијена  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектроскопском анализом геополимера садржи свих пет  $Q^4(mAl)$

структурних јединица силицијума ( $m = 0, 1, 2, 3, 4$ ; слика 2.9) [89]. Много слабије раздвајање пикова у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима геополимера у поређењу са спектрима кристалних алумосиликатних минерала или зеолита годинама је ограничавало разумевање ових резултата [86]. Испитивање структуре стакла методом  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR показало је да је ипак могуће успешно извршити деконволуцију, раздвајање широке  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралне линије на сигнале који потичу од појединачних атомских група, односно структурних јединица силицијума [90]. Исти приступ је затим примењен на геополимере [35, 37, 39, 64, 65, 91].



Слика 2.10.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализа алкално активiranог метакаолина:

а)  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри геополимера синтетисаних са различитим атомским односом Si/Al у добијеном геополимеру, б) резултати деконволуције геополимера са атомским односом Si/Al 1,65 [64]

Кључне одлике било ког НМР спектра, чијом анализом се добијају релевантни подаци о структури испитиваног материјала, су хемијски померај ( $\delta$ ), интензитет и ширина спектралних линија (резонантних максимума) [87]. У  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектрима силикатних и алумосиликатних материјала хемијски померај је одређен вредностима  $n$  и  $m$ , усвојеним у оквиру  $Q^n(m\text{Al})$  номенклатуре, односно степеном умрежености  $\text{SiO}_4^{4-}$  тетраедара и бројем  $\text{AlO}_4^{5-}$  јона са којима је повезан посматрани  $\text{SiO}_4^{4-}$  јон [88]. Са порастом степена умрежености  $\text{SiO}_4^{4-}$  јона, тј. вредности  $n$ , расте вредност хемијског помераја. С друге стране, са порастом броја  $\text{AlO}_4^{5-}$  јона који окружују посматрани  $\text{SiO}_4^{4-}$  јон ( $m$ ), вредност хемијског помераја опада. Интензитет  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР резонантних максимума директно зависи од броја одговарајућих  $Q^n(m\text{Al})$  јединица. На ширину  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектралне линије највећи утицај имају степен уређености алумосиликатне структуре, број  $\text{AlO}_4^{5-}$  јона са којима је повезан посматрани  $\text{SiO}_4^{4-}$  јон и присуство елемената који имају парамагнетна својства [88, 92].

На слици 2.10а приказани су  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектри геополимера на бази метакаолина синтетисаних са различитим атомским односом Si/Al. Као што се са слике 2.10а може видети, максимум  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектралне линије помера се ка већим, односно негативнијим, вредностима хемијског помераја са порастом атомског односа Si/Al у материјалу [64, 88]. Такође, са порастом атомског односа Si/Al, тј. удела силицијума у материјалу, долази до ширења  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектралне линије (слика 2.10а).

Широке  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектралне линије приказане на слици 2.10а указују на аморфну структуру геополимера. На слици 2.10б приказани су резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектра геополимера на бази метакаолина синтетисаног са атомским односом Si/Al 1,65. Деконволуција, тј. разлагање широке  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектралне линије на сигнале који потичу од појединачних  $Q^4(m\text{Al})$  структурних јединица силицијума, извршена је уз претпоставку да сви пикови имају Гаусовски облик линије. Претпостављено је да  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектрална линија геополимера садржи свих пет  $Q^4(m\text{Al})$  структурних јединица силицијума и да се пикови који потичу од  $Q^4(4\text{Al})$ ,  $Q^4(3\text{Al})$ ,  $Q^4(2\text{Al})$ ,  $Q^4(1\text{Al})$  и  $Q^4(0\text{Al})$  структурних јединица налазе на вредностима хемијског помераја од

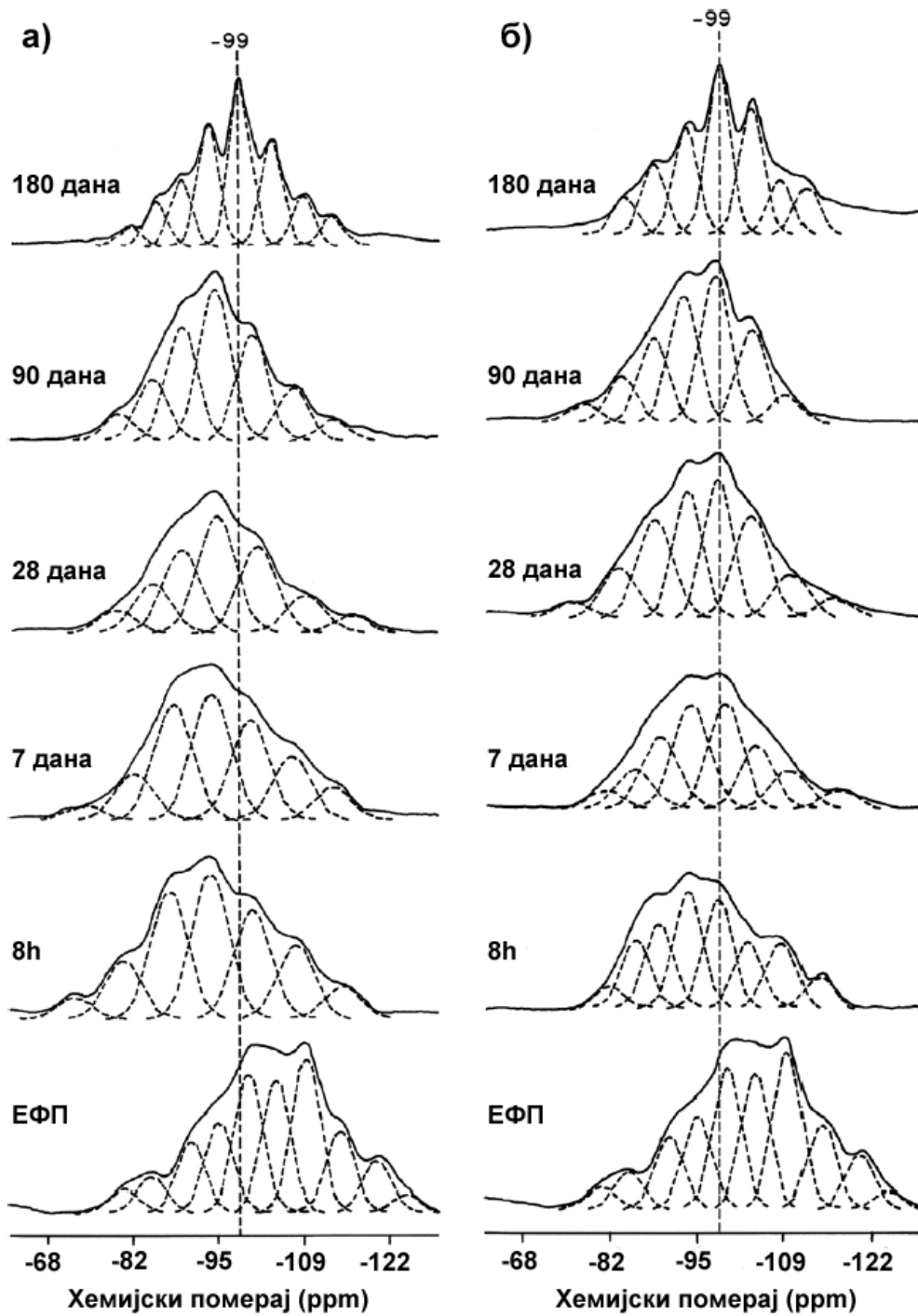
приближно -84, -89, -93, -99 и -108 ppm, редом [64]. Приликом деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра приказаног на слици 2.10б, вредностима хемијског помераја, интензитета и ширине резонантних максимума  $Q^4(\text{mAl})$  структурних јединица силицијума дозвољено је да варирају у складу са атомским односом Si/Al у материјалу, али су биле ограничене вредностима приказаним у литератури [64].

Сличан приступ примењен је и приликом деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра ЕФП и геополимера на бази ЕФП, с том разликом што се претпоставља да су вредности ширине резонантних максимума појединачних  $Q^n(\text{mAl})$  структурних јединица константне [35-37, 39, 65, 66].  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрална линија геополимера на бази ЕФП резултат је преклапања више резонантних максимума језгра Si, који потичу од алумосиликатног гела геополимера, непрореагованих кристалних фаза из полазног ЕФП (кварц, фелдспат, мулит) и непрореаговале стакласте фазе из ЕФП [65, 66]. Присуство кристалних фаза које садрже силицијум у полазном ЕФП узрок је појаве оштрих пикова у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима геополимера синтетисаним од ЕФП [88].

$^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектроскопска анализа геополимера на бази ЕФП додатно је отежана чињеницом да већина ЕФП садржи гвожђе [9]. Присуство елемената који имају парамагнетна својства у алумосиликатном материјалу, у облику атома, јона или молекула, доводи до ширења  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралне линије испитиваног материјала [88, 93]. У циљу смањења удела честица које садрже гвожђе у узорцима ЕФП и геополимера на бази ЕФП, пре  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектроскопске анализе, врши се физичка сепарација ових честица излагањем узорака дејству јаког магнета [35, 36, 65, 94].

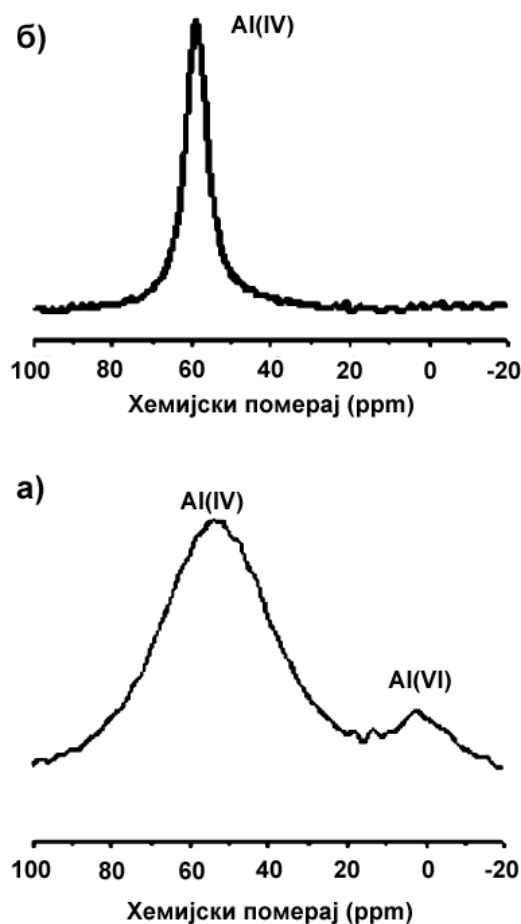
На слици 2.11 приказани су резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра једног узорка ЕФП и геополимера добијених алкалном активацијом полазног узорка ЕФП растворима натријум-силиката различитог састава. Геополимери приказани на слици 2.11а синтетисани су применом раствора натријум-силиката модула 0,69, док је масени однос  $\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  у раствору алкалног активатора употребљеног за синтезу геополимера приказаних на слици 2.11б износио 1,17. Узорци геополимера неговани су на 85 °C [65].





Слика 2.11.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри ЕФП и геополимера синтетисаних применом два раствора натријум-силиката са различитим односом  $\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ :  
а) 0,69 и б) 1,17 [65]

У  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима обе групе узорака геополимера највећи интензитет имају пикови који потичу од  $\text{Q}^4(\text{mAl})$  структурних јединица, на вредностима хемијског помераја од приближно -84, -89, -93, -99 и -108 ppm (слике 2.11a и 2.11б). Пикови чије се вредности хемијског помераја налазе на вредностима мање негативним од -80 ppm приписани су се слабије умреженим структурним јединицама силицијума, док се за пикове на вредностима хемијског помераја од -108 ppm и негативнијим сматра да потичу од кварца и кристобалита [65]. Поређењем  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра приказаних на сликама 2.11a и 2.11б уочено је да је са порастом масеног односа  $\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  у раствору алкалног активатора дошло до пораста интензитета пикова чије се вредности хемијског помераја налазе на негативнијим вредностима и који потичу од  $\text{Q}^4(\text{mAl})$  структурних јединица богатијих силицијумом [9, 65].



Слика 2.12.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR спектри: а) ЕФП и б) геополимера синтетисаног активацијом ЕФП раствором  $\text{NaOH}$ , после 20 h на  $85\text{ }^\circ\text{C}$  [17]

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR спектроскопија такође се често користи за испитивање структуре геополимера [9, 17, 59, 67, 95, 96]. На основу  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR спектроскопске анализе геополимера на бази метакаолина могуће је утврдити удео непрореаговалих фаза у материјалу [17]. Типични  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR спектар метакаолина показује приближно једнаку заступљеност пикова на око 60 ppm, 30 ppm и 0 ppm, који се приписују тетраедарски, Al(IV), пентаедарски, Al(V), и октаедарски, Al(VI), координисаним катјонима алуминијума, редом. Током реакције алкалне активације метакаолина, Al(V) и Al(VI) прелазе у тетраедарски координисане положаје [17, 67, 95, 96]. ЕФП има већи удео алуминијума у тетраедарској координацији него метакаолин. Током реакције алкалне активације ЕФП, широки пик који се приписује Al(IV) постаје оштрији, указујући на виши ниво уређености структуре (слика 2.12), дајући пик који је карактеристичан за тетраедарски координисан алуминијум у структури зеолита [17, 35, 97].

#### **2.4.4. Утицај услова синтезе на структуру геополимера**

##### **2.4.4.1. Време и температура**

За одвијање реакције алкалне активације углавном је неопходна благо повишена температура [17, 19, 98]. Испитивање утицаја температуре на којој се одвија синтеза геополимера од ЕФП као полазног материјала, као и временског периода током кога се одвија неговање на повишеној температури, показало је да са повећањем температуре синтезе и времена неговања долази до пораста чврстоће, али да постоји граница након које је пораст чврстоће са порастом температуре спор [94, 97]. Са порастом температуре на којој се одвија реакција алкалне активације, време потребно да се достигне максимална вредност чврстоће се скраћује [97].

#### **2.4.4.2. Утицај карактеристика раствора алкалног активатора**

Структурна стабилност геополимера расте са порастом концентрације растворљивих силиката у раствору активатора [33, 97, 99]. У узорцима геополимера синтетисаних коришћењем раствора са високом концентрацијом растворљивих силиката чак и после дугог времена неговања не уочава се појава кристалних фаза. Повећање концентрације растворљивих силиката у раствору активатора смањује уређеност структуре на већим растојањима, у смислу изостанка појаве кристалних зеолита као секундарних продуката реакције, али не мења механизам реакције геополимеризације [17, 50].

Структура алумосиликатног гела који се формира током реакције зависи не само од концентрације растворљивих силиката у раствору активатора, већ и од степена полимеризације силикатних јона у раствору, који је одређен рН вредношћу раствора активатора [17, 65]. Уколико се за синтезу геополимера користи раствор у коме је концентрација растворљивих силиката нижа, значајно се убрзава процес уређивања структуре у форме зеолита. Међутим, ако је степен полимеризације силикатних јона у раствору активатора виши, синтетисани гел геополимера показује аморфну структуру [65].

Мењање односа  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  у раствору алкалног силиката значајно утиче на степен полимеризације растворених јона [56], што битно утиче на структуру и својства гела геополимера синтетисаног коришћењем одређеног раствора [46]. Показано је да алуминатни јони најлакше реагују са силикатним јонима нижег степена умрежености, мономерима и димерима. Структуру геополимера више одређује степен полимеризације силикатних јона у раствору активатора, него апсолутна концентрација растворљивих силиката [17].

#### **2.4.4.3. Утицај врсте катјона алкалног метала**

Врста катјона који учествује у изграђивању алумосиликатног гела, као и атомски однос  $\text{Si}/\text{Al}$  у материјалу, утичу на развој микроструктуре геополимера. Хидроксилни јони катализују реакцију алкалне активације, а катјони алкалних

метала учествују у формирању структуре, компензујући негативно наелектрисање алумосиликатног гела које потиче од присуства јона алуминијума у тетраедарској координацији. Прва фаза реакције синтезе геополимера одређена је способношћу раствора алкалног активатора да раствори полазни чврсти материјал, ЕФП, и да у систем ослободи силикатне и алуминатне јоне. Показало се да је раствор NaOH погоднији за синтезу геополимера од раствора KOH [17, 44]. Вероватно је радијус катјона алкалног метала фактор који одређује брзину реакције, због склоности  $K^+$  јона да помаже формирање већих олигомера силицијума, што је од великог значаја када се за синтезу користи раствор активатора са великом концентрацијом силицијума. Такође, уочено је да катјони натријума олакшавају формирање зеолита током синтезе геополимера, што се објашњава мањим јонским радијусом  $Na^+$ , услед чега јони натријума лакше мигрирају кроз алумосиликатну мрежу, или њиховим већим специфичним наелектрисањем [43].

#### **2.4.4.4.        Значај уградње алуминујума у гел геополимера**

Јако концентровани раствори силиката су углавном метастабилни. Стога, присуство само растворених силиката неће довести до формирања чврстог материјала – геополимера. Материјали добијени издвајањем воде из раствора алкалног силиката се растварају у води при поновном контакту са њом. С друге стране, алкални алумосиликати су слабо растворљиви у води [17]. На основу тога, закључено је да је у случају алкалног алумосиликатног система присуство алуминијума кључно за покретање хемијске реакције формирања чврстог, стабилног материјала – геополимера [17, 35, 100]. Показано је да је количина алуминијума у полазном ЕФП, расположивог за реакцију алкалне активације, један од кључних параметара који одређује успешност реакције синтезе геополимера на бази ЕФП [9, 35]. Ослобађање алуминијума у систем, растварањем из чврстог полазног алумосиликатног материјала, одређује степен и стехиометрију реакције алкалне активације и води ка развоју добро умрежене, стабилне алкалне алумосиликатне структуре геополимера [9, 17].

Фернандез-Хименез и сарадници [35-38] су, испитивањем процеса синтезе геополимера од различитих узорака ЕФП, указали на значај удела реактивног

алуминијума у полазном ЕФП и његов утицај на развој стабилног алумосиликатног гела и геополимера добрих механичких својстава. Проучавањем зависности чврстоће од релативног удела  $Q^4(4Al)$  јединице у  $^{29}Si$  MAS NMR спектрима геополимера у односу на збирни удео  $Q^4(3Al)$  и  $Q^4(2Al)$  структурних јединица закључили су да, у првој фази алкалне активације ЕФП, чврстоћа геополимера расте током формирања гела са високим садржајем алуминијума („гел 1“), али је даљи раст чврстоће повезан са порастом удела силицијума у гелу („гел 2“, алумосиликатни гел са вишим садржајем силицијума) [35].

#### **2.4.4.5. Утицај примеса присутних у ЕФП на реакцију синтезе геополимера**

Примесе присутне у ЕФП, као што су калцијум и гвожђе, утичу на механизам реакције синтезе геополимера, у смислу одвијања споредних реакција. Ове споредне реакције доводе до промене тока синтезе и својстава геополимера и утичу на време везивања, чврстоћу и скупљање геополимера [17]. Основни изграђивачки катјони гела геополимера су катјони силицијума и алуминијума. Катјони нечистоћа утичу на реакцију синтезе геополимера тако што мењају производе реакције, тј. доводе до стварања нових производа.

Мешање врло базног раствора алкалног хидроксида са ЕФП који садржи калцијум доводи до брзог растварања калцијума и ослобађања јона калцијума у систем. Растварање калцијума праћено је таложењем калцијум-хидроксида, што утиче на рН вредност система и даље растварање алумосиликатног материјала [50, 101]. Утврђено је и да је, приликом синтезе геополимера од ЕФП као полазног материјала, мали додатак калцијума у облику растворљивих соли скратио време везивања материјала [102]. Такође, улога калцијума у реакцији алкалне активације зависи и од удела растворљивих силиката у раствору алкалног активатора [103].

ЕФП углавном садржи и одређену количину гвожђа, које може бити присутно у стакластој фази пепела, било као катјон изграђивач мреже или као катјон модификатор, или у кристалном облику, најчешће у форми магнетита или магхемита [50]. Не постоје поуздани подаци о улози гвожђа у реакцији синтезе

геополимера [17, 50]. Познато је да је таложење гвожђа раствореног из базалтног стакла које садржи већу количину  $Fe^{3+}$  у благо базним условима значајно брже него таложење силицијума и алуминијума [104]. Претпоставља се да би се гвожђе присутно у реактивном облику (растворено, у облику јона) у току реакције геополимеризације понашало слично, тј. брзо таложило у облику хидроксида и оксохидроксида [50]. Везивањем хидроксилних јона у нерастворни хидроксид гвожђа, снижава се рН вредност реакционе мешавине што утиче на време везивања и својства синтетисаног геополимера.

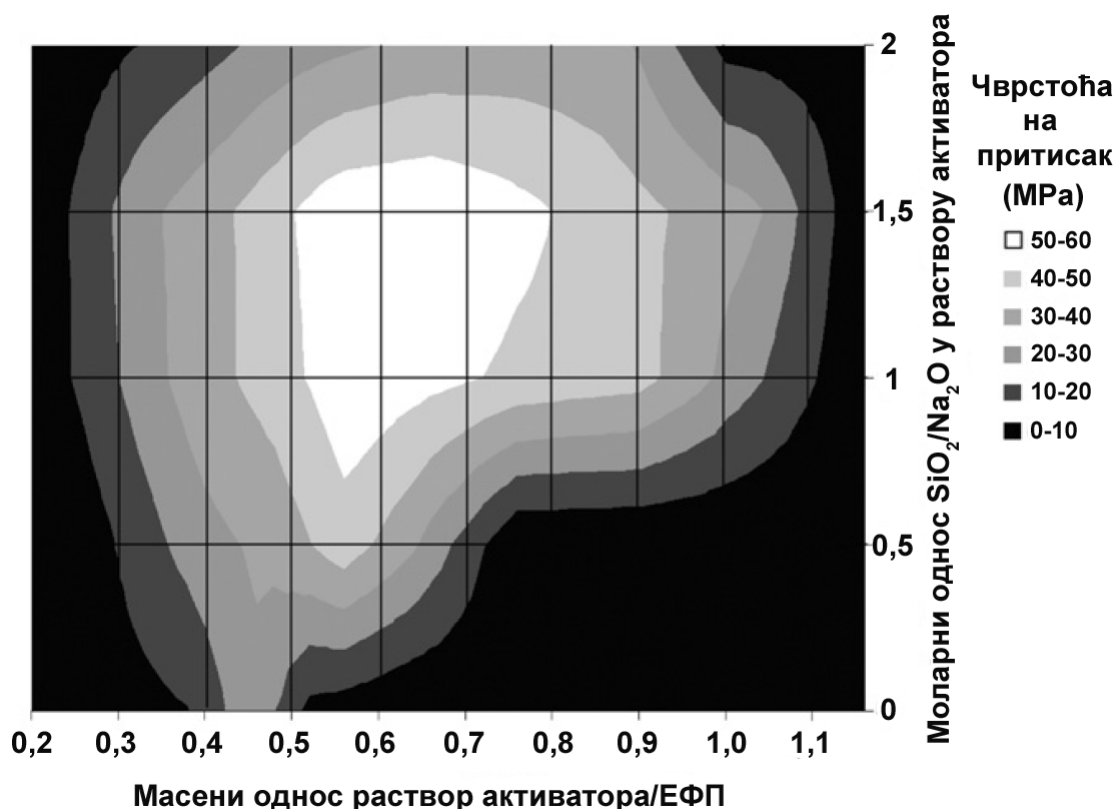
## **2.5. Својства геополимера на бази ЕФП**

Геополимери на бази ЕФП имају одлична механичка својстава, велику отпорност на дејство различитих агресивних средина и релативно добра термичка својстава [17, 69, 105-108]. Захваљујући овим dobrим својствима, геополимери су већ примењени у мањим грађевинским пројектима [1, 3].

### **2.5.1. Механичка својства геополимера на бази ЕФП**

Стандардом SRPS EN 197-1:2013 прописани су услови квалитета у погледу механичких својстава које малтери на бази портланд-цемента треба да задовоље [109]. На основу ових критеријума, чврстоћа на притисак малтера на бази портланд-цемента након 28 дана неговања не сме бити нижа од 35 МПа. Подаци приказани у доступној научној литератури показали су да је алкалном активацијом ЕФП могуће добити малтере чије су чврстоће на притисак износиле и до 100 МПа [1, 9, 71], као и бетоне чврстоће преко 50 МПа [9, 110-112]. За разлику од малтера на бази портланд-цемента, за које је прописана вредност чврстоће на притисак после 28 дана неговања, алкалном активацијом ЕФП могуће је добити малтере чије су вредности чврстоће на притисак исте или чак и више од вредности прописаних за портланд-цемент, након врло кратког времена неговања на благо повишеној температури [19, 71, 113]. На слици 2.13 приказане су вредности

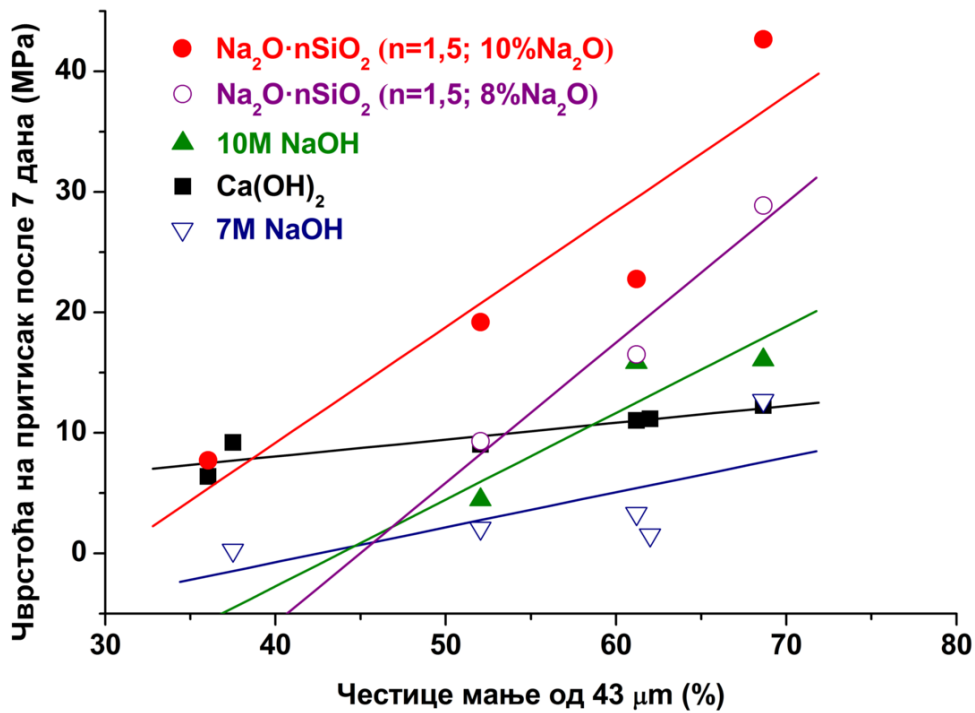
чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП након 3 дана неговања на температури од 40 °C у зависности од односа активатор / ЕФП и састава раствора активатора (моларни однос  $\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ) [49]. Као што се са слике 2.13 може видети, у циљу постизања добрих мехнаичких својстава, за одређени узорак ЕФП неопходно је извршити оптимизацију услова синтезе, у зависности од физичких и хемијских својстава ЕФП [49].



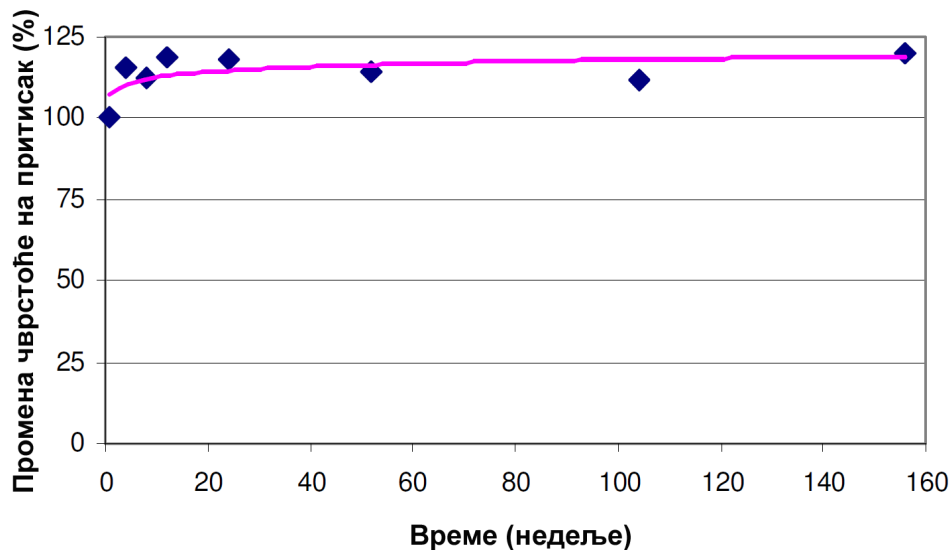
**Слика 2.13.** Чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП након 3 дана неговања на 40 °C у зависности од односа активатор / ЕФП и састава раствора активатора (моларни однос  $\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ) [49]

Алкалном активацијом узорка ЕФП из термоелектрана у Србији добијени су малтери геополимера чије су чврстоће на притисак после 7 дана неговања (првих 24 h на 20 °C и потом 6 дана на 55 °C) износиле и преко 40 МПа [33]. Показано је да чврстоћа на притисак малтера геополимера зависи од врсте и концентрације раствора алкалног активатора, као и од својстава узорка ЕФП, пре свега расподеле величине честица ЕФП, односно удела честица мањих од 43  $\mu\text{m}$  (слика 2.14) [33].





Слика 2.14. Зависност чврстоће на притисак малтера геополимера од врсте активатора и удела честица мањих од 43 μm у полазном узорку ЕФП [33]



Слика 2.15. Промена чврстоће на притисак бетона на бази геополимера са временом [112]

У доступној научној и стручној литератури врло је мало података о променама чврстоће геополимера на бази ЕФП током времена [19]. На слици 2.15 приказане су промене чврстоће на притисак бетона на бази алкално активираниог ЕФП током три године [112]. Промене чврстоће приказане на слици 2.15 приказане су у односу на чврстоће на притисак које су бетони на бази алкално активираниог ЕФП имали после 7 дана неговања (првих 24 h на 60 °C и 6 дана на ваздуху) [112]. Као што се са слике 2.15 може видети, током три године неговања на ваздуху, уочено је повећање чврстоће од 10 до 20 %. Релативно мале промене чврстоће на притисак геополимера током времена приписују се врло брзој полимеризацији алумосиликатног гела геополимера током почетног неговања на повишеној температури [111, 112, 114].

## **2.6. Трајност геополимера (отпорност на хемијску корозију)**

Иако су геополимери детаљно проучавани [1, 6, 9, 19, 50, 115], сматра се да ширу примену ових материјала успорава недостатак података о трајности, пре свега о својствима и понашању материјала при дужој експлоатацији и у агресивним условима. У том циљу врше се различити тестови у лабораторијским условима, најчешће у концентрованим растворима соли [1, 77]. Досадашња испитивања показала су различит ниво отпорности на дејство раствора натријум-и магнезијум-сулфата и морске воде [69, 116-118], различитих киселих [69, 118-125] и базних раствора [69, 125, 126]. С друге стране, примена портланд-цемента, осим што доводи до еколошког проблема (емисија CO<sub>2</sub>) има одређене проблеме и кад је у питању трајност [127]. Трајност грађевинских елемената на бази хидратисаног портланд-цемента је широко проучавана [24, 128]. Подаци добијени испитивањем отпорности геополимера у условима у којима долази до корозије хидратисаног портланд-цемента могу бити од великог значаја за примену геополимера у индустрији грађевинских материјала.

### 2.6.1. Хемијска корозија грађевинских материјала

Под корозијом се подразумева разарање материјала под утицајем спољашње средине, које углавном почиње на површини, а затим се може наставити према унутрашњости материјала. Корозија материјала је последица деструктивних реакција које узрокују различити фактори међу којима су најзначајнији: хемијски, физичко-мехнички и биолошки [129]. Ови фактори су многобројни и могу деловати појединачно, али и заједно, што је чешћи случај, и при томе се степен корозије повећава, с обзиром на то да синергетске деструкције имају јаче дејство.

Грађевински материјали уграђени у различите грађевинске елементе у процесу експлоатације трпе не само оптерећења већ и разорно деловање разних чинилаца хемијске и физичке природе. Хемијску корозију грађевинских материјала могу изазвати вода и водени раствори разних супстанци, органске супстанце у течном и чврстом стању и гасови.

На основу резултата изучавања корозионих процеса и карактера разарања бетона на бази хидратисаног портланд-цемента у експлоатационим условима, дефинисане су следеће основне врсте корозије [130]:

- корозија услед излуживања, која се одиграва под дејством вода мале тврдоће и доводи до растварања састојака очврслог цемента и њиховог излуживања,
- киселинска корозија,
- корозија под дејством агресивне угљене киселине ( $H_2CO_3$ ),
- сулфатна корозија која настаје при деловању сулфатних јона,
- магнезијумска корозија, која се јавља при деловању јона магнезијума без присуства сулфатних јона или са њиховим учешћем.

Ове врсте корозије могу настати при деловању природних, индустријских и комуналних отпадних вода.

Вода готово увек учествује у процесима хемијске корозије грађевинских материјала, јер служи за растварање агресивних материја и олакшава њихов транспорт и транспорт продуката хемијске корозије [24]. Притом и сама вода може довести до пропадања бетона на бази хидратисаног портланд-цемента.

Корозија бетона на бази хидратисаног портланд-цемента, изазвана дејством дуготрајног излагања дејству воде, може довести до пропадања врло важних конструкција, као што су бране, водоводне или канализационе цеви и тунели. Отпорност на корозију изазвану излуживањем од огромног је значаја за неке специфичне примене бетона, као што је одлагање нуклеарног отпада [127, 131].

Корозија изазвана дејством киселих раствора све чешће је узрок пропадања бетона на бази хидратисаног портланд-цемента [24]. Кисели раствори најчешће потичу из индустријских процеса, али могу бити и резултат загађења животне средине или пак природног порекла. До пропадања услед киселинске корозије долази код бетонских конструкција које се користе у пољопривреди [132] или у фабрикама за третман отпадних вода [133], као и код бетона изложеног дејству киселих киша [134].

Сулфатни јони присутни у води или земљишту које окружује неку бетонску конструкцију могу озбиљно угрозити њену структуру. Сулфатна корозија бетона на бази хидратисаног портланд-цемента обухвата низ хемијских реакција између сулфатних јона и компоненти очврслог портланд-цемента, које могу довести до потпуног пропадања бетонске конструкције [24].

Независно од врсте агресивног воденог раствора коме су изложене, најчешћи узрок пропадања конструкција на бази хидратисаног портланд-цемента су структурне промене при којима долази до излуживања портландита,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , из раствора у порама материјала и декалцификације калцијум-силикохидрата,  $\text{C-S-H}$  [24, 25, 127]. У случају сулфатне корозије хидратисаног портланд-цемента, до нарушавања структурне стабилности материјала долази услед реакције сулфатних јона са портландитом и алуминатним фазама присутним у очврслном портланд-цементу и формирања нових фаза које доводе до повећања запремине и појаве напона у материјалу [127].

Хемијски састав раствора у порама ААМ [60], као и састав везивне фазе (слика 2.1), значајно се разликују од раствора у порама и структуре везивне фазе у хидратисаном портланд-цементу [18, 19]. Стога се очекује да ће и утицај хемијске корозије на својства и структуру ААМ бити значајно другачији, те да би ови материјали могли показати повишену отпорност на дејство агресивних водених раствора у поређењу са портланд-цементом [19, 25, 69].

## 2.6.2. Корозија услед излуживања

### 2.6.2.1. Корозија портланд-цемента услед излуживања

Излуживање хидратисаног калцијум-оксида,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , из очврслог цемента представља један од најраспрострањенијих видова хемијске корозије бетона на бази портланд-цемента [24, 130]. Хидратисани портланд-цемент је базни материјал и компоненте очврстлог цемента стабилне су само у растворима у којима су концентрације  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$  јона више од равнотежних концентрација за посматрану компоненту [24, 130, 133]. Основна везивна фаза хидратисаног портланд-цемента, калцијум-силикохидрат, постојан је у воденим растворима у којима је концентрација калцијум-оксида виша од  $0,05 \text{ g/dm}^3$  [130], односно у растворима чија је рН вредност виша од 11 [133]. При нижим концентрацијама калцијум-оксида у води, долази до разлагања калцијум-силикохидрата на  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и силикатни гел,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Други минерали хидратисаног портланд-цемента су у воденим растворима постојани при знатно вишим концентрацијама калцијум-оксида у води [130], услед чега су још склонији излуживању  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Приликом контакта хидратисаног портланд-цемента са водом или киселим растворима долази до излуживања портландита из структуре. Излуживање портландита за последицу има повећање порозности и смањење чврстоће цементног материјала, што олакшава хидролизу и разарање једињења насталих хидратацијом калцијум-силиката.

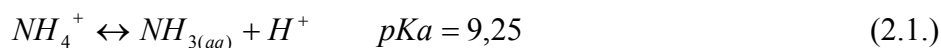
Процес хемијске корозије очврслог портланд-цемента при коме, под утицајем воде, долази до излуживања портландита, што за последицу има разлагање других минерала хидратисаног портланд-цемента и погоршање физичко-механичких својстава везива, назива се и декалцификација. Отпорност цементног материјала на дејство процеса декалцификације зависи од бројних параметара, као што су врста цемента, однос вода / везиво приликом припреме цементног производа, температура итд. [135]. До декалцификације структуре очврслог цемента углавном долази у бетонским конструкцијама које су изложене

води у дужем временском периоду, као што су бране, тунели и цеви [127]. Отпорност на дуготрајно излагање води од великог је значаја и за бетоне који се користе у процесу одлагања нуклеарног отпада [25, 127, 131, 136].

Испитивања утицаја процеса декалцификације на својства и структуру хидратисаног портланд-цемента најчешће су спровођена потапањем узорака у воду или дејонизовану воду [127]. Међутим, процес излуживања  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из структуре очврслог портланд-цемента је релативно спор. У циљу скраћивања времена тестирања, испитивања отпорности хидратисаног портланд-цемента на корозију услед излуживања изводе се у различитим киселим растворима, као што су раствори органских киселина или раствор амонијум-нитрата,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [127, 137-141].

Раствори амонијачних соли су међу најагресивнијим за бетон на бази портланд-цемента [24, 142].  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  је често коришћено минерално ђубриво које доводи до озбиљних оштећења бетонских елемената, нарочито у фабрикама ђубрива, силосима и конструкцијама изложеним површинским водама са обрађиваних земљишта [142].

Установљено је да се излуживање  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у концентрованом (6 М) раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  одвија и до 300 пута брже него у дејонизованој води, при чему су продукти реакције, односно процеси који се одвијају током излуживања  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , исти као кад се процес одвија у води [138, 140, 143]. Процес разлагања и излуживања портландита из структуре хидратисаног портланд-цемента се у концентрованом раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , завршава у току неколико дана при чему се чврстоћа узорака смањује и до ~90 % [138, 139]. Ефикасност процеса (присутност реагенса) је једноставно пратити, контролисањем и одржавањем рН вредности раствора испод 9,25 [138, 141, 142]. У базној средини, амонијум јон,  $\text{NH}_4^+$ , се разлаже по следећој једначини:



У присуству хидратисаног портланд-цемента (рН вредност раствора у пораме између 12 и 13,5), равнотежа 2.1 је јако померена на десно:  $\text{NH}_{3(aq)}$  је доминантно присутан, уз ослобађање хидронијум јона, што снижава рН вредност

и убрзава реакцију декалцификације [142]. У првим данима испитивања рН вредност раствора брзо расте након чега достиже квази-равнотежну вредност [138, 142]. Након успостављања квази-равнотежног стања, рН вредност раствора се незнатно мења [142], као и садржај калцијума у цементном материјалу [138], али се процес деградације и даље одвија.

#### 2.6.2.2. *Корозија геополимера услед излуживања*

Утицај дуготрајног излагања дејству воде на структуру геополимера на бази ЕФП испитивали су Фернандез-Хименез и сарадници [69]. Установљено је да је пораст чврстоће малтера геополимера у дејонизованој води био исти као и код узорака малтера који су неговани на ваздуху, на основу чега је закључено да су геополимери отпорни на дуготрајно излагање дејству воде [69].

Сматра се да су ААМ генерално отпорнији на дејство киселих раствора, као што је раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , него хидратисани портланд-цемент [18]. Испитивање утицаја процеса декалцификације у концентрованом раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на структуру алкално активираних згуре високе пећи показало је да, осим већ поменутих процеса, долази и до излуживања натријума, излуживања алуминијума који је присутан у облику везивног тетраедра у структури C-S-H и мањих промена у секундарном производу реакције алкалне активације згуре високе пећи, хидроталкитном гелу [136].

До сада је у испитивањима везаним за геополимере раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  коришћен углавном за реакције јонске измене. Познато је да се раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  користи за екстракцију изменљивих и слабо везаних катјона, пре свега у хемији земљишта [144]. Екстракција 1 М раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  прихваћена је као стандардна метода у Немачкој [145]. Ова метода сматра се врло погодном за одређивање концентрације катјона који су у земљишту слабо адсорбовани, везани slabим електростатичким силама, катјона који се могу ослободити реакцијом јонске измене итд.

Бортновски (*Bortnovsky*) је третирао спрашени узорак геополимера на бази метакаолина разблаженим раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (0,1 М) у циљу уклањања катјона  $\text{Na}^+$  и припреме узорака за реакције јонске измене [146]. Закључено је да

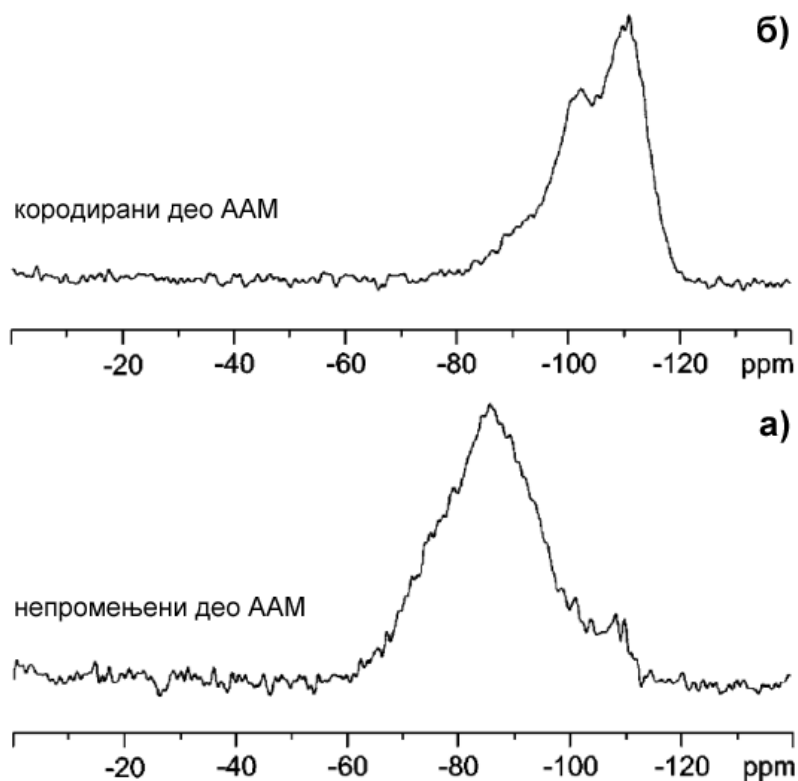
структура геополимера лако ступа у интеракцију са спољашњом средином и да се катјони који неутралишу негативно наелектрисање услед присуства тетраедарски координисаног јона алуминијума у алумосиликатном гелу могу лако изменити другим катјонима, те да су у овом смислу својства геополимера слична својствима зеолита. Исти узорак геополимера и узорак добијен активацијом мешавине метакаолина и згуре високе пећи раствором калијум-силиката третиран је нешто концентрованијим раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (0,5 М) у циљу примене геополимера као катализатора [147]. Показано је да је третманом  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  уклоњено 80–98 % јона  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  из структуре полазних узорака. До потпуног уклањања катјона  $\text{Na}^+$  из структуре геополимера синтетисаног од метакаолина дошло је и третирањем спрашеног узорка геополимера 0,1 М раствором амонијум-хлорида,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [148].

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  је со слабе базе и јаке киселине. Концентровани раствор (6 М)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  има рН вредност од око 4, која је приближна рН вредности киселих киша [105]. Ранија испитивања утицаја јако киселих раствора (рН = 1–3) на структуру геополимера показала су да приликом излагања геополимера дејству киселог раствора долази до деалуминације алумосиликатног гела [69, 120, 122, 125]. Процесу деалуминације претходи излуживање катјона алкалног метала и његова замена хидронијум јоном [120, 122]. Уклањање алуминијума из структуре гела геополимера услед дејства киселих раствора доводи до прогресивног смањења чврстоће узорака геополимера [122, 125].

Механизам киселинске корозије ААМ предложили су Алахверди (*Allahverdi*) и Шквара (*Škvára*) [120]. Ови аутори испитивали су утицај раствора азотне киселине на структуру ААМ добијеног алкалном активацијом мешавине ЕФП и згуре високе пећи [119, 120]. На основу НМР анализе ААМ, утврђено је да је током излагања материјала дејству киселине дошло до деалуминације структуре (слике 2.16 и 2.17). Померање максимума  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектралне линије кородираног дела материјала (слика 2.16б) ка негативнијим вредностима хемијског помераја, у поређењу са  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектром непромењеног дела узорка (слика 2.16а), указало је да је услед киселинске корозије дошло до повећања атомског односа Si/Al у материјалу. Пораст односа Si/Al у материјалу последица је раскидања Si–O–Al веза и излуживања Al из структуре алумосиликатног гела. Структурне дефекте, који настају као последица раскидања

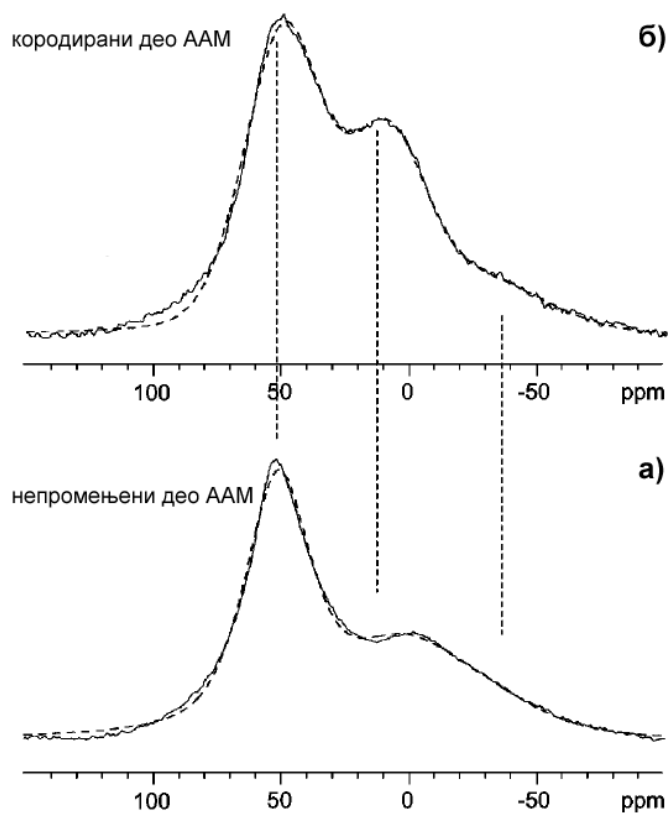


Si–O–Al веза и излуживања Al, углавном попуњавају јони Si, што доводи до формирања структуре богате силицијумом. Порекло силицијума који попуњава дефекте у структури није објашњено [105, 120].



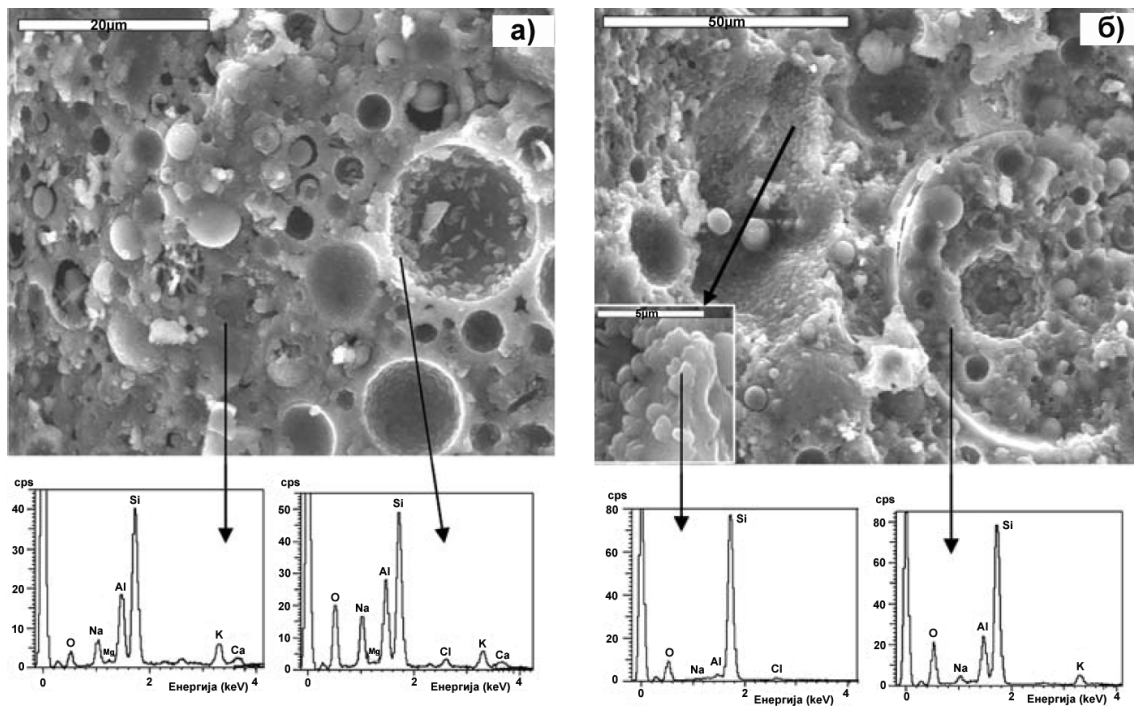
**Слика 2.16.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализа геополимера изложених дејству раствора киселине: а) непромењени део ААМ и б) кородирани део узорка [120]

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR спектроскопском анализом контролног и кородираног дела узорка ААМ (слика 2.17), примећен је пораст интензитета пика који се приписује октаедарски координисаном јону Al, на основу чега су аутори закључили да је излужени Al заостао у структури у порама алумосиликатног гела, највероватније у форми алуминијум-хидроксида,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



**Слика 2.17.**  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR анализа геополимера изложених дејству раствора киселине: а) непромењени део ААМ и б) кородирани део узорка [120]

Испитивањем утицаја раствора хлороводоничне киселине ( $\text{pH} = 1$ ) на својства и структуру геополимера на бази ЕФП [69], потврђен је механизам киселинске корозије ААМ који су предложили Алахверди и Шквара [120]. Анализирањем структуре геополимера методом ЕДС анализе показано је да је након третмана киселим раствором дошло до излуживања катјона алкалног метала ( $\text{Na}^+$ ) и деалуминације алумосиликатног гела (слика 2.18).



**Слика 2.18.** СЕМ/ЕДС анализа геополимера након излагања дејству хлороводоничне киселине: а) контролни узорак и б) узорак геополимера након 90 дана у HCl [69]

Као последице излуживања  $\text{Na}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$  из структуре геополимера, након 90 дана у раствору HCl уочени су губитак масе малтера геополимера од 4,2 % и смањење чврстоће на притисак од 25 %. Губитак масе малтера припремљених са портланд-цементом и подвргнутих истом третману износио је 9,8 %, док је чврстоћа ових малтера након 90 дана у раствору HCl смањена за 47 % [69].

### 2.6.3. Сулфатна корозија

#### 2.6.3.1. Сулфатна корозија портланд-цемента

Добро је познато да услед дејства раствора сулфата из природних или отпадних вода може доћи до пропадања грађевинских елемената на бази хидратисаног портланд-цемента. Током контакта раствора сулфата са хидратисаним портланд-цементом долази до дифузије сулфатних јона у структуру очврслог цемента и реакције са неком од фаза које су присутне у структури. Главни производи реакције раствора сулфата са очврслим портланд-цементом су гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), еtringит ( $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и таумазит ( $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{CO}_3) \cdot \text{SO}_4$ ) или мешавине ових фаза [127]. Формирање ових фаза може довести до повећања запремине и појаве напона, ширења (експанзије) и коначно пропадања материјала. Сулфатна корозија хидратисаног портланд цемента је углавном спор процес. Да ли ће и у којој мери доћи до пропадања грађевинских материјала у контакту са растворима сулфата зависи од бројних фактора, као што су: врста портланд-цемента, однос вода / везиво, рН вредност раствора сулфата, концентрација сулфатних јона, врста катјона, температура итд. [149-151]. Иако постоје бројна испитивања утицаја раствора сулфата на грађевинске елементе на бази портланд-цемента [149] (или баш управо због тога), тренутно у Европи не постоји стандардна метода за испитивање отпорности цементних материјала на дејство раствора сулфата [152].

Вероватно најчешће коришћена метода за оцену отпорности портланд-цемента и портланд-цемента са додацима на сулфатну корозију је амерички стандард ASTM C1012 [153]. Ова метода оцењује отпорност везивног материјала на основу мерења промене димензија (ширења) малтерних призми димензија  $25 \times 25 \times 285 \text{ mm}$  након излагања дејству раствора натријум-сулфата,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , концентрације  $50 \text{ g/dm}^3$  [153]. ASTM C1012 је често критикована процедура, пре свега због разматрања само промене димензија узорка [152].

Европски технички извештај SRPS CEN/TR 15697 „Цемент – Испитивање отпорности према сулфатима- Најновији извештај“ објављен је 2009. године

[152]. У овом документу дат је преглед метода које су до сада коришћене за испитивање сулфатне корозије цемента и дискутоване су њихове предности и недостаци. На крају, дате су препоруке у вези процедуре испитивања и критеријума за оцену отпорности цемента према сулфатима. Кључне препоруке односе се на:

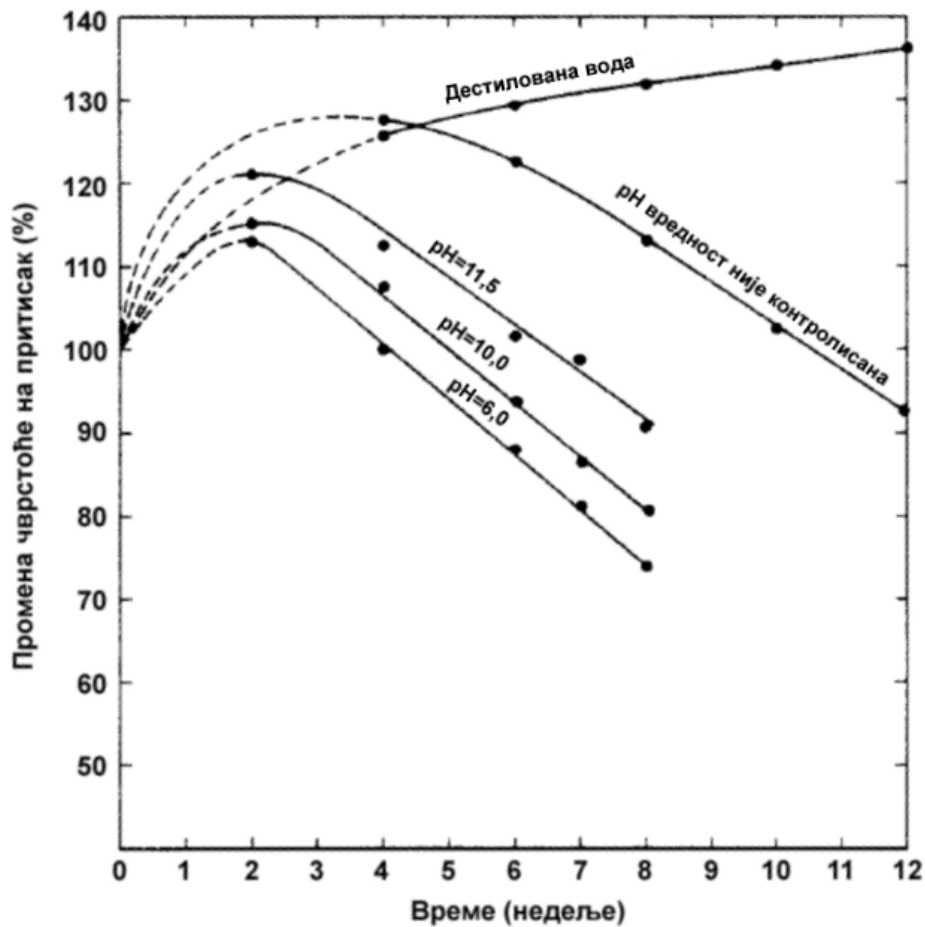
1. врсту узорака на којима ће се вршити испитивање, начин припреме узорака и услове неговања пре тестирања;
2. услове тестирања, у смислу концентрације и рН вредности раствора сулфата;
3. критеријуме за оцену отпорности на дејство раствора сулфата.

У оквиру прве групе препорука, препоручено је да се испитивање врши на малтерним призмама димензија  $40 \times 40 \times 160$  mm, припремљеним у складу са европским стандардом EN 196-1 [154]. Малтере би требало припремати са вишим односом вода / везиво (0,6), како би се добили малтери веће порозности и убрзало испитивање. Однос стандарни песак / цемент требало би да буде 3,375. Пре испитивања отпорности на дејство раствора сулфата, малтере би требало неговати 28 дана на 20 °C у zasiћеном раствору калцијум-хидроксида. Такође, пожељно је спречити карбонатизацију (формирање калцијум-карбоната) узорака на којима ће се вршити испитивање отпорности на дејство раствора сулфата у било којој фази испитивања. Познато је да су узроци код којих је дошло до карбонатизације показали повећану отпорност на сулфатну корозију [155, 156]. Усвајањем ових препорука приликом испитивања отпорности цемента на дејство сулфата требало би да се превазиђе неусаглашеност резултата добијених у различитим лабораторијама, настала као последица испитивања узорака различите врсте (паста, малтер, бетон). Такође, адекватном припремом и неговањем узорака малтера за испитивање сулфатне корозије у лабораторијским условима, добила би се реалистичнија предвиђања отпорности цемента на дејство раствора сулфата у реалним условима, тј. током експлоатације.

Друга група препорука односи се на усклађивање услова у којима се изводи испитивање отпорности на сулфатну корозију у лабораторији са условима

који доводе до појаве сулфатне корозије грађевинских материјала током експлоатације у реалним условима. Препоручено је да се испитивање изводи у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , при чему максимална концентрација  $\text{SO}_4^{2-}$  треба да износи  $10 \text{ g/dm}^3$ . Узорци треба да буду потпуно потопљени у раствор сулфата. Током испитивања, пожељно је обезбедити мешање и периодично измењивање раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и одржавати концентрацију  $\text{SO}_4^{2-}$  јона и рН вредност раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на  $8 \pm 0,5$  аутоматском титрацијом раствором сумпорне киселине,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сматра се да се одржавањем рН вредности раствора сулфата на око 8 током испитивања сулфатне корозије цемента боље опонашају услови којима су грађевински материјали изложени у реалним условима. Приликом тестирања цемента у лабораторијским условима, након потапања узорка у раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , рН вредност раствора врло брзо расте од почетне вредности од  $\sim 7$  на  $\sim 12$ , као последица излуживања хидроксилних јона из раствора у порам цемента метаријала [24, 157, 158]. Уколико се врши периодично измењивање раствора сулфата, рН вредност раствора достиже вредност од око 12 већ неколико дана након замене раствора [157, 158].

Процес сулфатне корозије портланд-цемента може се убрзати уколико се рН вредност раствора контролише додавањем сумпорне киселине [159, 160]. Међутим, неки аутори сматрају да такав начин тестирања представља комбинацију киселинско-сулфатне корозије [150]. Такође, установљено је да, осим скраћивања времена до појаве почетне експанзије и смањења чврстоће на притисак узорка хидратисаног портланд-цемента, даље промене својстава узорка показују слабу зависност од рН вредности раствора сулфата (слика 2.19) [159]. Резултати новијег истраживања у коме је поређена сулфатна корозија цемента у лабораторијским и у реалним условима, при чему су током лабораторијских испитивања примењени различити екпериментални услови, показали су да су резултати добијени у условима у којима је рН вредност раствора сулфата одржавана на  $7,5 \pm 0,5$  показали слабије слагање са сулфатном корозијом у реалним условима, у поређењу са резултатима добијеним у условима када рН вредност раствора није контролисана [157].



Слика 2.19. Промене чврстоће на притисак малтера на бази портланд-цемента током испитивања отпорности на дејство сулфата при различитим условима [159]

Трећа група препорука односи се на критеријуме за оцену отпорности на сулфатну корозију. Препоручено је да се утицај раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на својства цемента процењује на основу поређења чврстоће на притисак малтера који су били изложени дејству раствора са чврстоћом контролних узорака, који су у истом временском периоду неговани у засићеном раствору калцијум-хидроксида. Смањење чврстоће на притисак узорака који су дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  били изложени 2 године, не сме бити веће од 20 % у односу на чврстоћу контролних узорака [152].

### 2.6.3.2. Утицај раствора сулфата на својства и структуру геополимера

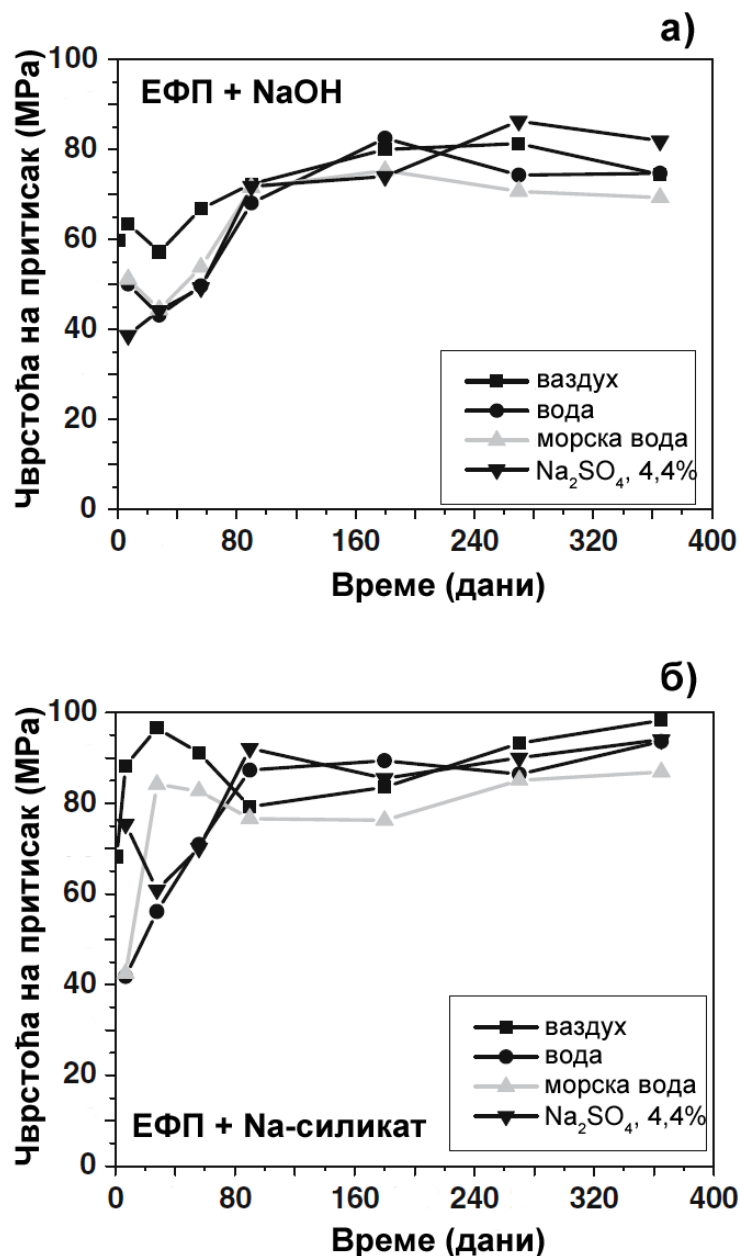
Алкално активирани материјали имају нижи садржај калцијума у структури, у поређењу са портланд-цементом (слика 2.1). Стога је и механизам сулфатне корозије ових материјала другачији у односу на сулфатну корозију портланд-цемента [9, 19, 161]. Сходно томе, неки од експерименталних услова препоручених приликом испитивања отпорности портланд-цемента на дејство раствора сулфата не могу се применити приликом испитивања сулфатне корозије ААМ [9, 25, 161-163]. Тренутно је у току рад на доношењу препорука у вези са одговарајућим методологијама тестирања трајности ААМ [164]. Једна од области којој ће се посебно посветити пажња је и тестирање утицаја сулфатних раствора на ААМ.

Досадашња испитивања дејства раствора сулфата на својства ААМ вршена су углавном у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрације 44 – 50  $\text{g/dm}^3$  [69, 116-118, 165-167]. У неколико истраживања коришћени су и раствори магнезијум-сулфата,  $\text{MgSO}_4$ , [117, 165, 167, 168]. Остали експериментални услови, као што су димензије и врста узорака ААМ (паста, малтер или бетон), однос раствор сулфата / материјал, трајање тестирања, услови тестирања (измењивање раствора сулфата, контролисање рН вредности раствора) разликовали су се од једног испитивања до другог.

Резултати већине претходних испитивања показали су да су ААМ прилично отпорни на дејство раствора сулфата, нарочито раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [69, 118, 165-167]. Конкретно, испитивања дејства раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на алумосиликатне ААМ, геополимере, показала су да ови раствори имају мало утицаја на механичка својства геополимера [19, 69, 165, 166].

Фернандез-Хименез и сарадници установили су да је трајност малтера припремљених од геополимера већа од трајности малтера на бази хидратисаног портланд-цемента [69]. На слици 2.20 приказане су промене чврстоће малтера геополимера који су добијени алкалном активацијом ЕФП растворима натријум-хидроксида и натријум-силиката и који су у периоду од годину дана неговани у различитим условима [69].

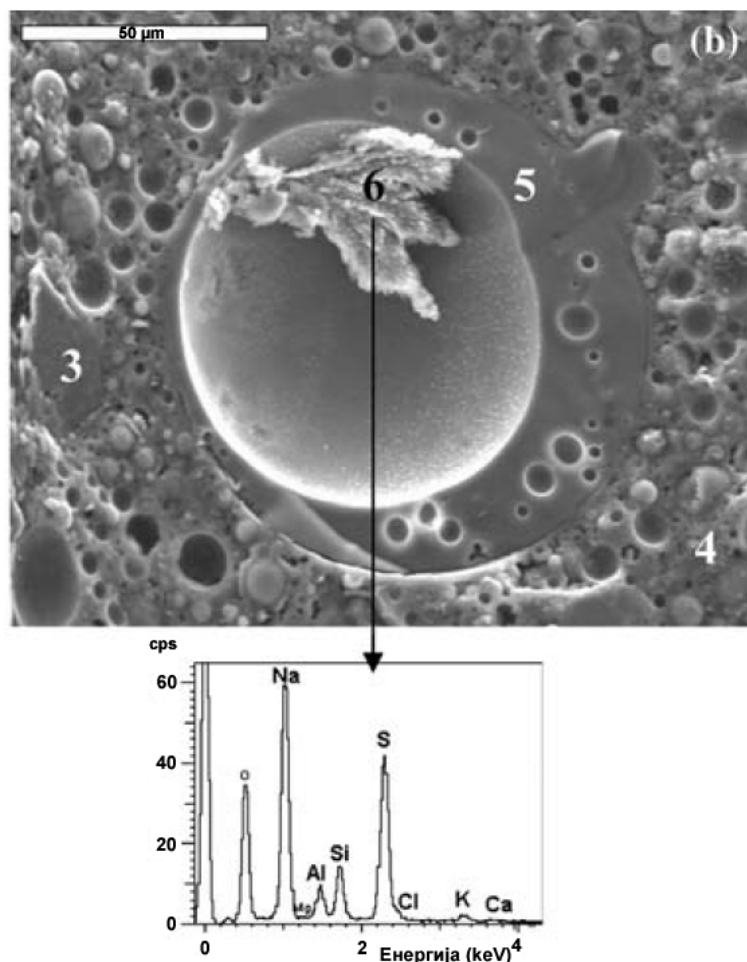




**Слика 2.20.** Чврстоће малтера геополимера током неговања у различитим срединама: а) геополимери добијени активацијом ЕФП раствором NaOH и б) геополимери добијени активацијом ЕФП раствором натријум-силиката [69]

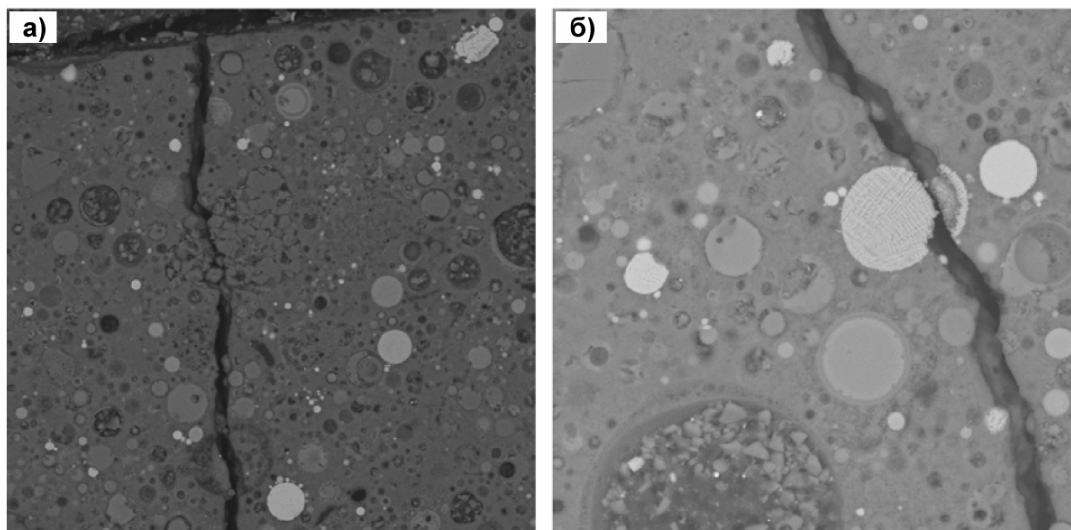
Узорци геополимера су током годину дана испитивања неговани на ваздуху (контролни узорци) и били изложени дејству дејонизоване воде, морске воде и раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4,4 %). Као што се са слике 2.20 види, није било значајних разлика у механичким својствима узорака који су неговани на ваздуху и

узорака који су били изложени дејству раствора сулфата. Није примећена разлика у трајности геополимера који су припремљени коришћењем раствора натријум-силиката као алкалног активатора и геополимерима код којих је као активатор коришћен натријум-хидроксид. Аутори су приметили да је у раним фазама испитивања, у периоду до 28 дана, дошло до оцилација вредности чврстоће на притисак малтера геополимера (слика 2.20), али нису имали објашњење за ову појаву [69]. Није примећена појава нових кристалних фаза у материјалу као последица реакције са сулфатним јонима. Тек након годину дана испитивања, уочена је појава кристала  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у порима геополимера (слика 2.21).



**Слика 2.21.** Микроструктура геополимера на бази ЕФП након годину дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , таложење кристала  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у пори геополимера [69]

Међутим, у неколико испитивања, примећено је да је у раствору сулфата дошло до благог смањења или осцилације вредности чврстоће [117, 165], Уочене промене механичких својстава геополимера приписане су дифузији јона алкалних метала из структуре геополимера у раствор сулфата [117, 165].



**Слика 2.22.** Пукотине у структури геополимера добијеног алкалном активацијом ЕФП раствором КОН након 150 дана:  
а) у раствору  $MgSO_4$  и б) у раствору  $Na_2SO_4$  [117]

Бакхарев (*Bakharev*) је испитивала дејство раствора натријум-сулфата (5 %), магнезијум-сулфата (5 %) и комбинације натријум- (5 %) и магнезијум-сулфата (5 %) на геополимере добијене коришћењем ЕФП као полазног материјала и различитих раствора алкалних активатора: натријум-хидроксида, натријум-силиката и комбинације натријум- и калијум-хидроксида [117]. Током 150 дана испитивања дошло је до значајних колебања, флукуација, механичких својстава испитиваних геополимера. Једино је геополимер синтетисан са раствором натријум-хидроксида као алкалним активатором показао пораст чврстоће од 4 до 12 % у испитиваном периоду, у сва три раствора сулфата. Чврстоћа геополимера који је добијен алкалном активацијом ЕФП раствором калијум-хидроксида, након 150 дана у раствору натријум-сулфата, била је за 65 % нижа од почетне. Рендгенска структурна анализа испитиваних узорака није показала да је дошло до формирања нових фаза у структури. Ипак, испитивање

микроструктуре указало је на појаву пукотина у материјалу (слика 2.22). Испитивањем раствора сулфата у којима су узорци неговани методом оптичке емисионе спектрометрије утврђен је пораст концентрације јона алкалних метала. Присуство пукотина у структури појединих испитиваних узорака објашњено је дифузијом катјона  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  из узорака геополимера у раствор сулфата.

На основу пораста интензитета траке која потиче од Si–O–T валенционе асиметричне вибрације у ИЦ спектрима геополимера који су били изложени дејству раствора сулфата, Бакхарев је закључила да је у растворима сулфата дошло до повећања дужине ланца алумосиликатног гела [117]. Осим тога, на основу померања положаја траке Si–O–T вибрације ка вишим вредностима таласног броја у ИЦ спектрима геополимера где је као алкални активатор коришћен раствор натријум-силиката, закључено је да је после излагања дејству раствора сулфата дошло до повећања атомског односа Si/Al у алумосиликатном гелу [117]. Ипак, иако је раствор сулфата анализиран методом оптичке емисионе спектрометрије, чиме је потврђена дифузија алкалија из структуре геополимера у раствор сулфата, у раствору нису детектовани јони алиминијума (или нису анализирани), што би потврдило налазе ИЦ анализе [117].

Једно од ранијих испитивања показало је да, после излагања алкално активираног метакаолина различитим агресивним растворима (дејонизована вода, морска вода, сумпорна киселина, раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), на основу резултата ИЦ спектроскопске анализе није било могуће закључити да ли је дошло до значајнијих промена у структури узорака [165].

## 2.7. Основни циљеви докторске дисертације

Предмет истраживања ове докторске дисертације је испитивање утицаја концентрованог раствора амонијум-нитрата и раствора натријум-сулфата на механичка својства и структуру геополимера на бази ЕФП из три термоелектране у Србији, у току дужег временског периода (до 18 месеци).

Познато је да мера у којој ће излагање грађевинског материјала дејству агресивног раствора довести до промена механичких својстава и структуре материјала зависи од квалитета везива [127, 149, 150, 152]. Отпорност грађевинских материјала на било коју врсту хемијске корозије значајно зависи, између осталог, од њихове пермеабилности, односно порозности [127]. У овом истраживању, утицај раствора амонијум-нитрата и раствора натријум-сулфата на механичка својства и структуру геополимера испитиван је на узорцима геополимера на бази три различита узорка алкално активираних ЕФП. Избор узорка ЕФП заснован је на резултатима претходних испитивања, која су показала да се алкалном активацијом узорка ЕФП из термоелектрана у Србији добијају геополимери различитих механичких својстава, као последица различите реактивности узорка ЕФП [33]. Избором три различита узорка ЕФП за синтезу геополимера омогућено је да се утицај раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на својства и структуру геополимера испита на геополимерима различитих физичко-механичких својстава, тј. различите почетне чврстоће и порозности.

У доступној научној литератури, нема података о испитивању утицаја концентрованог раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на својства и структуру геополимера на бази ЕФП. С друге стране, на основу претходних испитивања утицаја раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на механичка својства и структуру геополимера добијени су опречни резултати. Иако су резултати већине претходних испитивања показали да су геополимери отпорни на дејство раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , у неколико случајева примећено је смањење или осцилације вредности чврстоће на притисак малтера геополимера током испитивања сулфатне корозије [117, 165]. До сада је испитивање утицаја раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на структуру геополимера вршено методама електронске микроскопије и инфрацрвене спектроскопије. У овој докторској дисертацији, посебна пажња

посвећена је испитивању промена у структури геополимера изазваних дуготрајним излагањем дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и структурне промене испитиване су и методом НМР.

Основни научни циљеви ове докторске дисертације били су:

- утврђивања оптималних услова синтезе геополимера на бази ЕФП из три термоелектране у Србији
- утврђивање утицаја дуготрајног излагања дејству концентрованог раствора амонијум-нитрата на својства и структуру геополимера на бази ЕФП,
- утврђивање утицаја дуготрајног излагања дејству раствора натријум-сулфата на својства и структуру геополимера на бази ЕФП,
- дефинисања механизма дејства концентрованог раствора амонијум-нитрата на структуру синтетисаних геополимера,
- дефинисања механизма дејства раствора натријум-сулфата на структуру синтетисаних геополимера.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРОЦЕДУРА

#### 3.1. Материјали

У овом истраживању коришћени су узорци ЕФП из три термоелектране (ТЕ) у Србији:

1. ЕФП Колубара, ТЕ Колубара, Велики Црљани
2. ЕФП Костолац, ТЕ Костолац Б2, Костолац
3. ЕФП Свилајнац, ТЕ Морава, Свилајнац

Као алкални активатор коришћен је раствор натријум-силиката модула (масени однос  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) 3,04 (произвођач: Галеника-Магмасил, Београд, Србија) следећег састава: 8,72 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 26,50 %  $\text{SiO}_2$ , 64,78 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Модул раствора алкалног активатора подешаван је додавањем гранула  $\text{NaOH}$  (произвођач: Зорка Фарм, Шабац, Србија, чистоће 98 %).

За припрему раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  коришћен је  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  чистоће 99 %, (Суперлаб, Београд, Србија).

За припрему раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  коришћен је  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  чистоће 99 %, (Суперлаб, Београд, Србија).

#### 3.2. Методе

##### 3.2.1. Оптимизација услова синтезе геополимера

Претходна испитивања реактивности ЕФП из ТЕ у Србији показала су да су највеће чврстоће малтера геополимера добијене алкалном активацијом узорка ЕФП са највећим уделом честица ситнијих од 43  $\mu\text{m}$  [33]. У поменутом истраживању [33], синтеза геополимера изведена је у складу са условима датим у стандарду SRPS B.C1.018:2001 [169] и узорци геополимера неговани су првих 24 h на 20 °C и потом 6 дана на 55 °C.

У оквиру ове докторске дисертације извршена је оптимизација услова синтезе геополимера, с циљем да се процес синтезе геополимера на бази ЕФП убрза. Малтери геополимера неговани су у складу са препорукама датим у стандарду SRPS B.C1.018:2001 (24 h на 20 °C и потом 6 дана на 55 °C) [169], као и 24 h на 55 °C и 24 h на 95 °C. У циљу повећања удела реактивнијих честица ЕФП, осим полазних узорака ЕФП, коришћена је и фракција добијена просејавањем узорака на ситу отвора 63  $\mu\text{m}$ .

Узорци ЕФП активирани су раствором натријум-силиката модула 1,5. Концентрација активатора је била иста за све узорке ЕФП (10 %  $\text{Na}_2\text{O}$  у односу на масу ЕФП) [33]. Малтери су припремани додавањем раствора активатора у претходно одређену количину воде и мешањем са ЕФП и стандардним песком. За испитиване узорке ЕФП била је потребна различита количина воде да би се постигла једнака конзистенција, односно уградљивост малтера (распростирање малтера на потресном столу је износило  $125 \pm 5 \text{ mm}$ ). Масени однос стандардни песак / ЕФП био је 3/1. Малтерне мешавине уграђене су у калупе на вибростолу. Калупи са по три малтерне призме ( $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ ) увијени су у пластичне вреће како би се избегао губитак влаге током неговања.

### **3.2.2. Синтеза геополимера (малтер и паста)**

За синтезу геополимера на бази ЕФП на којима је извршено испитивање утицаја раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  коришћена је фракција узорака ЕФП добијена просејавањем на ситу отвора 63  $\mu\text{m}$ . Као активатор коришћен је раствор натријум-силиката модула 1,5 (10 %  $\text{Na}_2\text{O}$  у односу на масу ЕФП). Малтери геополимера припремани су на начин описан у делу 3.2.1 и неговани су 24 h на 95 °C.

За испитивање структуре геополимера коришћене су пасте геополимера, тј. узорци геополимера припремљени без стандардног песка. Пасте геополимера су припремане мешањем ЕФП са раствором активатора у истом односу као и при припреми малтера. Узорци пасти били су димензија  $25 \times 25 \times 30 \text{ mm}$ . Услови неговања пасти су били исти као и услови неговања малтера.



За сваки термин испитивања припремљен је по један калуп са три малтерне призме и један узорак пасте од сва три узорка ЕФП. Први узорак геополимера тестиран је после 24 h реакције на 95 °C (у даљем тексту полазни узорци, односно полазна својства). Преостали узорци су подељени у три групе. Прва група узорака негована је у влажном простору (температура  $20 \pm 2$  °C, влажност ~98 %) и у даљем тексту ће бити називани референтни узорци. Друга група узорака подвргнута је дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , а трећа дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Тестирање сваке групе узорака је обављено у 5 термина, односно након истека 28, 90, 180, 365 и 540 дана. У табелама 3.1-3.3 дате су ознаке узорака геополимера коришћених у овом раду.

**Табела 3.1.** Ознаке узорака геополимера припремљених од ЕФП Колубара

Време (дани)	Услови неговања		
	Влажан простор	Раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$	Раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4$
0*	Г-Кол-0		
28	Г-Кол-Реф-28	Г-Кол-Н-28	Г-Кол-С-28
90	Г-Кол-Реф-90	Г-Кол-Н-90	Г-Кол-С-90
180	Г-Кол-Реф-180	Г-Кол-Н-180	Г-Кол-С-180
365	Г-Кол-Реф-365	Г-Кол-Н-365	Г-Кол-С-365
540	Г-Кол-Реф-540	Г-Кол-Н-540	Г-Кол-С-540

\* Основни (полазни) узорак геополимера, након 24 h реакције на 95 °C

**Табела 3.2.** Ознаке узорака геополимера припремљених од ЕФП Костолац

Време (дани)	Услови неговања		
	Влажан простор	Раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$	Раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4$
0*	Г-Кост-0		
28	Г-Кост-Реф-28	Г-Кост-Н-28	Г-Кост-С-28
90	Г-Кост-Реф-90	Г-Кост-Н-90	Г-Кост-С-90
180	Г-Кост-Реф-180	Г-Кост-Н-180	Г-Кост-С-180
365	Г-Кост-Реф-365	Г-Кост-Н-365	Г-Кост-С-365
540	Г-Кост-Реф-540	Г-Кост-Н-540	Г-Кост-С-540

\* Основни (полазни) узорак геополимера, након 24 h реакције на 95 °C

**Табела 3.3.** Ознаке узорака геополимера припремљених од ЕФП Свилајнац

Време (дани)	Услови неговања		
	Влажан простор	Раствор $\text{NH}_4\text{NO}_3$	Раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4$
0*	Г-Свил-0		
28	Г-Свил-Реф-28	Г-Свил-Н-28	Г-Свил-С-28
90	Г-Свил-Реф-90	Г-Свил-Н-90	Г-Свил-С-90
180	Г-Свил-Реф-180	Г-Свил-Н-180	Г-Свил-С-180
365	Г-Свил-Реф-365	Г-Свил-Н-365	Г-Свил-С-365
540	Г-Свил-Реф-540	Г-Свил-Н-540	Г-Свил-С-540

\* Основни (полазни) узорак геополимера, након 24 h реакције на 95 °C

Након истека одређеног времена неговања (у влажном простору или у растворима), да би се зауставила евентуална даља реакција, узорци пасти су уситњени у авану и млевени у млину 15 минута (Netzsch Pulverisette, Немачка), затим је доливен изопропанол и настављено са мљењем још 60 минута. После мљења, узорци су профилирани и испрани ацетоном. Затим су узорци сушени

у сушници на 50 °С у трајању од 1 h и спаковани у пластичне врећице. Узорци пасте за испитивање скенирајућом електронском микроскопијом припремани су потапањем комада пасте у изопропанол. Након 24 h у изопропанолу, узорци су сушени у сушници на 50 °С у трајању од 1 h и спаковани у пластичне врећице.

### 3.2.3. Испитивање утицаја раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ на својства геополимера

Концентровани ( $480 \text{ g/dm}^3$ ) раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  припреман је растварањем  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у дестилованој води. По три малтерне призме и одговарајући узорак пасте смештени су у пластичне контејнере са раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  у периоду до 540 дана. Узорци малтера и пасти су били постављени на пластичне носаче у контејнерима са раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  како би цела површина узорака била у контакту са раствором. Масени однос раствор / материјал био је 4/1. Током тестирања, раствори  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  нису мешани. Периодично, у истим терминима у којима је вршено одређивање чврстоће малтера геополимера (28, 90, 180, 365 и 540 дана) мерена је рН вредност раствора и у складу са једначином 2.1 вршена процена о потреби измењивања раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [138, 141, 142].

### 3.2.4. Испитивање утицаја раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ на својства геополимера

Раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , концентрације  $50 \text{ g/dm}^3$ , припреман је растварањем  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у дестилованој води. По три малтерне призме и одговарајући узорак пасте постављени су на пластичне носаче у контејнерима са раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  како би цела површина узорака била у контакту са раствором. Узорци геополимера су у контејнерима са раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  неговани у периоду до 540 дана на температури од  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Масени однос раствор / материјал био је 4/1.

У овом истраживању раствори сулфата нису периодично измењивани, чиме су успостављени статични услови испитивања. Статични услови испитивања одабрани су са циљем да се испитивање изврши у истим или сличним условима под којима су вршена претходна испитивања сулфатне корозије геополимера на бази ЕФП [69, 117, 165]. Уместо тога, обезбеђене су висока концентрација

сулфатних јона ( $50 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ), релативно висок однос раствор / материјал (4/1) и испитивање је вршено у дужем временском периоду (540 дана). Између осталог, овакав план експеримента омогућио је да се детаљно анализира састав раствора сулфата и испита размена јона између материјала и раствора сулфата методом оптичке емисионе спектрометрије.

### 3.2.5. Инструменталне методе испитивања

Хемијски састав ЕФП одређен је на основу резултата добијених енергетско дисперзивном рендгенско флуоресцентном спектрофотометријом, уређајем типа ED2000, OXFORD Instruments, Енглеска.

Гранулометријски састав (удео фракције мање од  $43 \mu\text{m}$ ) одређен је просејавањем узорака ЕФП на ситу.

Испитивање чврстоће малтера геополимера вршено је у складу са стандардом SRPS EN 196-1 [154], уређајем Tony Technic TONINORM, Немачка. Резултат испитивања је аритметичка средина 6 одређивања чврстоће на притисак из серије од 3 малтерне призме [154].

Порозност узорка малтера одређивана је методом адсорпције-десорпције азота уређајем Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics, САД). Репрезантативни узорци малтера су пре испитивања уситњени тако да пролазе кроз сито отвора  $100 \mu\text{m}$ . Узорци су загревани на  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  током 10 h у условима сниженог притиска. Укупна запремина пора ( $V_{\text{tot}}$ ) дата је на  $p/p_0 = 0,998$ .

рН вредност свеже припремљених раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и након излагања узорака геополимера њиховом дејству у одређеном временском периоду мерена је рН-метром (рН Testr30, Eutech Instruments, Холандија).

Састав свеже припремљених раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и састав раствора након излагања узорака геополимера њиховом дејству у одређеном временском периоду анализирани су оптичким емисионим спектрометром са индукованом спрегнутом плазмом (ОЕС/ИСП; Spectro Analytical Instruments GmbH, Kleve, Немачка). Пре анализе раствори су разблажени дестилованом водом у односу 1:100 како би концентрације одређиваних елемената биле у мерном оспегу уређаја. Концентрације одређеног елемената израчунаване су као разлика између

концентрације елемента измерене у раствору након што узорци геополимера били изложени његовом дејству у одређеном временском периоду и концентрације тог елемента у свеже припремљеном раствору. Састав раствора испитиван је у истим терминима када и чврстоће на притисак малтера геополимера (28, 90, 180, 365 и 540 дана). Раствори  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у којима су одлежавали малтери од ЕФП Свилајнац су, осим у овим терминима, тестирани и после 7 и 60 дана, како би се са већом прецизношћу пратиле промене састава раствора у почетном периоду испитивања.

Минералозна карактеризација ЕФП и пасти геополимера извршена је дифрактометром за прах PHILIPS PW 1710, Холандија, под следећим условима: употребљено је зрачење са антикатоде бакра таласне дужине  $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$  и графитни монохроматор. Радни напон на цеви је износио 40 kV, а јачина струје 30 mA. Сви узорци су испитивани у опсегу  $5\text{--}50^\circ 2\theta$ , са кораком  $0,02^\circ 2\theta$  и временским задржавањем од 0,5 s на сваком кораку. За идентификацију кристалних фаза коришћен је софтвер PCPDFWIN v. 2.4 и постојећа PDF база података (JCPDS-ICDD Powder Diffraction Files).

Испитивање микроструктуре пасти геополимера извршено је скенирајућим електронским микроскопом VEGA TS 5130 MM, Tescan, Чешка Република. ЕДС анализа обављена је уређајем типа INCAPentaFET-x3, OXFORD Instruments, Енглеска. Пре анализе узорци су направани смешом злата и паладијума. Узорци за ЕДС анализу припремљени су полирањем узорака пасте на уређају UNIPOL-810 (MTI Corporation, САД). Узорци су затопљени у епокси смолу и полирани у трајању од по 3 минута силицијум-карбидним абразивним папирима ознаке 300, 600, 1200 и 2000 уз коришћење ацетона за квашење узорка. Финално полирање извршено је коришћењем дијамантских пасти финоће 0,5 и 0,25  $\mu\text{m}$  (MTI Corp.) на плишаном платну, такође у трајању од по 3 минута.

Инфрацрвена спектроскопска анализа пасти геополимера извршена је спектрометром са Фуријеовом трансформацијом и пригушеном тоталном рефлексијом са дијамантским кристалом (FTIR-ATR Nicolet 6700 / Smart iTR, Thermo Scientific, САД) у опсегу од 700 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ , са резолуцијом од 2  $\text{cm}^{-1}$  и 64 понављања. За идентификацију положаја вибрационих максимума у ИЦ спектрима геополимера коришћен је софтвер OriginPro8 SR2.

Пре НМР анализе, садржај магнетних материјала у спрашеним узорцима пасте геополимера снижен је излагањем узорака дејству јаког магнета. Затим су овако припремељени узорци паковани у цирконијумске роторе, који су током снимања спектра ротирани на различитим брзинама при магичном углу.  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектри су снимани на Ларморовој фреквенци од 79,49 MHz (MSL 400, Bruker, Немачка; Apollo конзола, Тесмаг, САД), коришћењем једнопулсне секвенце, са пулсом у трајању  $\tau$  (што представља величину  $\tau/2$  пулса при задатој вредности излазне снаге појачивача), са 4096 понављања и брзином понављања од 20 s. Брзина ротације цирконијумског ротора пречника 7 mm износила је 5 kHz. Хемијски помак линија је одређиван у односу на 2,2-диметил-2-силапентан-5-сулфонску киселину као екстерни стандард.

Деконволуција  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектра је вршена коришћењем апликације DMFIT [170] уобичајеним поступком за анализу дистрибуције пикова, уз претпоставку да су сви пикови имали Гаусовски облик. Претпостављено је да  $^{29}\text{Si}$  MAS НМР спектрална линија геополимера садржи свих пет  $Q^4(mAl)$  структурних јединица силицијума и да се пикови који потичу од  $Q^4(4Al)$ ,  $Q^4(3Al)$ ,  $Q^4(2Al)$ ,  $Q^4(1Al)$  и  $Q^4(0Al)$  структурних јединица налазе на вредностима хемијског помераја од приближно -84, -89, -93, -99 и -108 ppm, редом [88]. Вредности хемијског помераја, интензитета и ширине резонантних максимума  $Q^4(mAl)$  структурних јединица силицијума биле су ограничене вредностима приказаним у литератури [35-37, 39, 64-66, 86, 88, 89]. Претпостављено је да су вредности ширине резонантних максимума појединачних  $Q^n(mAl)$  структурних јединица константне.

За снимање  $^{27}\text{Al}$  MAS НМР спектра коришћен је уређај Bruker Avance 300, САД.  $^{27}\text{Al}$  MAS НМР спектри су снимани на фреквенцији од 300,13 MHz, коришћењем једнопулсне секвенце, са трајањем пулса од 0,4  $\mu\text{s}$ , 512 понављања и брзином понављања од 3 s. Брзина ротације цирконијумског ротора (пречника 2,5 mm) износила је 25 kHz, а спектрална ширина 75 kHz. Хемијски помак линија је одређиван у односу на  $\text{AlCl}_3$ .

## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 4.1. Избор оптималних услова синтезе геополимера

Претходно испитивање својстава геополимера на бази ЕФП из термоелектрана у Србији (хемијски састав и расподела величина честица узорака ЕФП коришћених у том истраживању приказани су у табели 2.1) показало је су највише чврстоће на притисак малтера геополимера добијене када је као активатор коришћен раствор натријум-силиката модула 1,5, при чему је концентрација активатора, рачуната као удео  $\text{Na}_2\text{O}$  у односу на масу ЕФП износила 10 мас % (слика 2.14) [33]. Чврстоће на притисак малтера геополимера на бази различитих узорака ЕФП доминантно су зависиле од удела честица ситнијих од  $43 \mu\text{m}$  у полазном узорку ЕФП (слика 2.14) [33]. Алкалном активацијом узорка ЕФП са највишим уделом честица ситнијих од  $43 \mu\text{m}$  (ЕФП из ТЕ „Морава“, табела 2.1) раствором натријум-силиката модула 1,5 (10 %  $\text{Na}_2\text{O}$  у односу на масу ЕФП) након 7 дана неговања (првих 24 h на  $20^\circ\text{C}$  и потом 6 дана на  $55^\circ\text{C}$ ) добијени су малтери чије су чврстоће на притисак износиле 43,2 МПа [33].

Дуготрајно неговање узорака геополимера на повишеној температури непогодно је из разлога техничке и економске природе. У оквиру ове докторске дисертације извршена је оптимизација услова синтезе геополимера, са циљем да се скрати временски период током кога је потребно неговати геополимере на повишеној температури (табела 4.1). Коришћена су три узорка ЕФП која су у оквиру претходних испитивања показала највећу реактивност (узорци из ТЕ „Морава“, ТЕ „Колубара“ и ТЕ „Костолац Б2“, табела 2.1, поглавље 3.1) [33]. Алкална активација одабраних узорака ЕФП извршена је истим раствором алкалног активатора, исте концентрације као и у претходном испитивању (поглавље 3.2.1) [33]. Узорци геополимера неговани су 7 дана (24 h на  $20^\circ\text{C}$  и 6 дана на  $55^\circ\text{C}$  [33]), као и 24 h на  $55^\circ\text{C}$  и 24 h на  $95^\circ\text{C}$ . За синтезу геополимера, осим полазних узорака ЕФП, коришћена је и фракција добијена просејавањем

ових узорака ЕФП на сити отвора 63  $\mu\text{m}$ . У табели 4.1. дати су резултати оптимизације услова синтезе геополимера на бази ЕФП.

**Табела 4.1.** Резултати оптимизације услова синтезе геополимера

ЕФП	Услови реакције	Фракција	Однос вода / ЕФП*	Чврстоћа на притисак (МПа)
Колубара	24 h на 20 °C + 6 дана на 55 °C	све	0,72	18,5±0,35**
		< 63 $\mu\text{m}$	0,84	16,0±0,31
	24 h на 95 °C	све	0,75	12,8±0,16
		< 63 $\mu\text{m}$	0,76	21,4±0,49
Костолац	24 h на 20 °C + 6 дана на 55 °C	све	0,62	22,8±0,42
		< 63 $\mu\text{m}$	0,58	31,5±0,83
	24 h на 95 °C	све	0,63	18,8±0,33
		< 63 $\mu\text{m}$	0,58	30,0±0,60
Свилајнац	24 h на 20 °C + 6 дана на 55 °C	све	0,58	44,6±1,25
		< 63 $\mu\text{m}$	0,54	47,0±1,47
	24 h на 55 °C	све	0,58	28,6±0,84
		< 63 $\mu\text{m}$	0,55	31,8±0,55
	24 h на 95 °C	све	0,57	37,1±0,76
		< 63 $\mu\text{m}$	0,54	40,5±1,58

\* однос вода / ЕФП рачунат је тако што је рачуната укупна вода, тј. вода додата за постизање обрадивости малтера и вода из раствора натријум-силиката

\*\* стандардна девијација

Испитивање чврстоће на притисак геополимера на бази ЕФП Свилајнац после 24 h на 55 °C и 24 h 95 °C, показало је да се повишењем температуре



реакције на 95 °C може убрзати процес синтезе геополимера, јер су после само 24 h на 95 °C постигнуте чврстоће чије су вредности износиле око 75 – 80 % вредности чврстоћа после 7 дана неговања (табела 4.1).

Осим тога, када је за синтезу геополимера коришћена фракција ЕФП ситнија од 63  $\mu\text{m}$ , након 24 h на 95 °C, од сва три узорка ЕФП добијени су малтери чије су чврстоће на притисак биле упоредиве са чврстоћама постигнутим након 7 дана неговања (24 h на 20 °C и 6 дана на 55 °C) (табела 4.1.).

На основу добијених резултата, закључено је да су, имајући у виду дужину неговања на повишеној температури и механичка својства геополимера, оптимални услови неговања геополимера на бази испитиваних ЕФП 24 h на 95 °C, уколико се као полазни материјал користи фракција ЕФП ситнија од 63  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2. Својства полазних узорака ЕФП

На основу резултата оптимизације услова синтезе геополимера, као полазни материјали за синтезу геополимера у овом истраживању коришћене су фракције узорака ЕФП добијене након просејавања на ситну отвора 63  $\mu\text{m}$ . Хемијски састав полазних ЕФП и удео честица мањих од 43  $\mu\text{m}$  дати су у табели 4.2, а резултати минералоске анализе на слици 4.1.

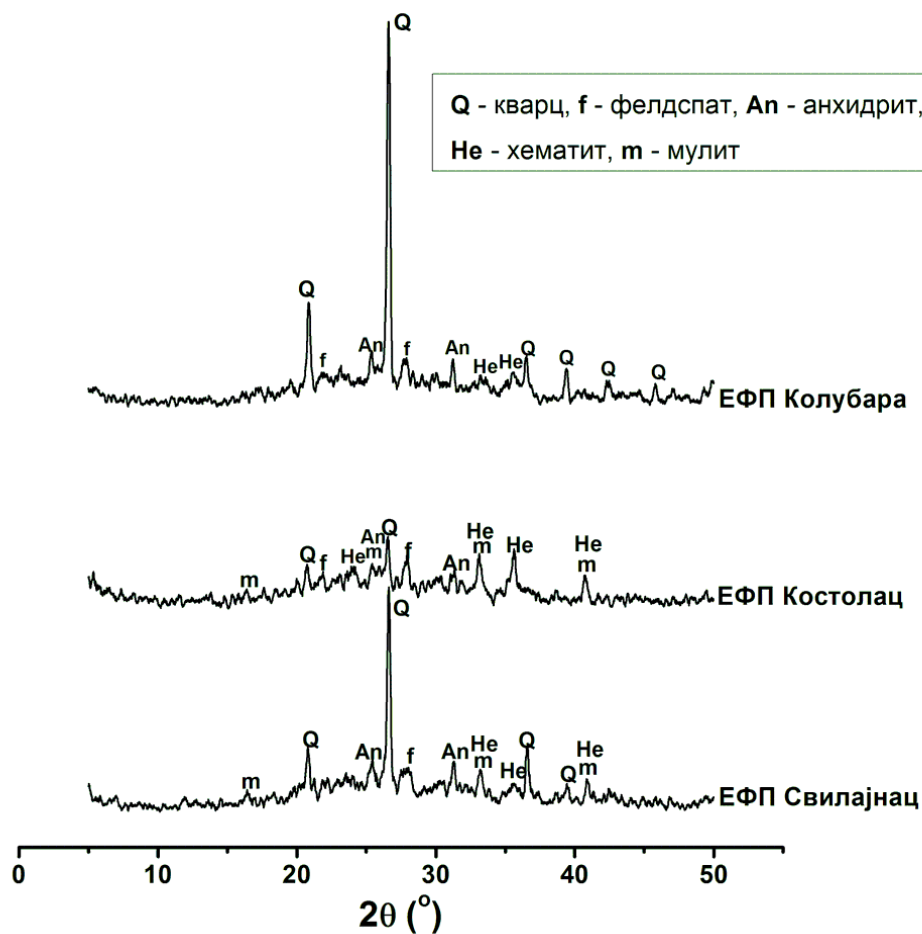
Према америчком стандарду ASTM C618-12 [29] испитивани ЕФП се могу сврстати у класу Ф, јер је збир масених процената  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у сва три узорка ЕФП био је већи од 70 %. Удео  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у сва три узорка ЕФП кретао се у врло уском опсегу (20,77 – 21,66 мас. %). Садржај  $\text{SiO}_2$  био је највиши у ЕФП Колубара, док је у ЕФП Костолац удео  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  био значајно виши него у друга два узорка ЕФП (табела 4.1). Удео  $\text{CaO}$  у сва три узорка ЕФП био је нижи од 10 мас. %. Највећи удео честица мањих од 43  $\mu\text{m}$  имао је ЕФП Свилајнац.

РСА анализом узорака ЕФП утврђено је присуство кристалних фаза типичних за ЕФП, као што су кварц ( $\text{SiO}_2$ ; PDF 89-8934), фелдспат ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; PDF 89-6423), анхидрит ( $\text{CaSO}_4$ ; PDF 72-0916), хематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; PDF 89-0598) и мулит ( $\text{Al}_{4,868}\text{Si}_{1,132}\text{O}_{9,566}$ ; PDF 79-1452). На присуство аморфне фазе у узорцима ЕФП указао је повишен ниво базне линије (тзв. „брег“) између 15 и 40 °2 $\theta$ .

**Табела 4.2.** Хемијски састав и физичка својства (удео честица мањих од 43  $\mu\text{m}$ ) полазних ЕФП

Хемијски састав (мас. %)	Узорак ЕФП		
	Колубара	Костолац	Свилајнац
Губитак жарењем на 1000 °C	2,08	2,53	1,51
SiO <sub>2</sub>	55,51	48,70	49,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,59	20,77	21,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,30	11,81	6,87
CaO	8,05	9,42	9,71
MgO	2,87	2,77	2,88
SO <sub>3</sub>	0,76	1,87	1,12
MnO	0,20	0,27	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,14	-
Na <sub>2</sub> O	0,55	0,48	0,63
K <sub>2</sub> O	0,94	0,67	1,21
<b>Укупно</b>	<b>98,90</b>	<b>99,43</b>	<b>95,48</b>
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	83,40	81,28	78,42
<b>Удео честица мањих од 43 <math>\mu\text{m}</math> (мас. %)</b>	<b>29,85</b>	<b>42,60</b>	<b>52,65</b>

\* Према [29]: SiO<sub>2</sub>+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\geq$  70 % за ЕФП класе Ф



Слика 4.1. РСА полазних ЕФП [171]

Приметно је да су постојале разлике у минералном саставу полазних узорака ЕФП (слика 4.1). ЕФП Колубара имао је висок садржај кварца, док је РСА анализа ЕФП Костолац указала на повишен удео хематита. Овакви налази РСА у складу су са резултатима хемијске анализе ЕФП, који су показали да је ЕФП Колубара имао највиши удео  $\text{SiO}_2$ , док је у садржај  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  био највиши у ЕФП Костолац (табела 4.2).

### 4.3. Својства полазних узорка геополимера на бази ЕФП

У табели 4.3 приказани су резултати испитивања чврстоће на притисак и порозности малтера на бази три испитивана узорка ЕФП након 24 h реакције на температури од 95 °C. Одређивање чврстоће на притисак малтера геополимера представља једноставан и практичан начин за процену реактивности ЕФП, као и процену применљивости новог везивног материјала добијеног алкалном активацијом одређеног узорка ЕФП [19]. Реактивност одређеног узорка ЕФП у реакцији алкалне активације и механичка својства добијених геополимера зависе од бројних фактора (физичких својстава, хемијског и минералног састава, удела и састава аморфне фазе у ЕФП итд.) [33, 39].

**Табела 4.3.** Својства полазних узорка малтера геополимера

Узорак малтера	Чврстоћа на притисак (24 h на 95 °C)	Порозност (укупна запремина пора, cm <sup>3</sup> /g)	Средњи пречник пора (nm)
ЕФП Колубара	21,4±0,49*	0,160	22,05
ЕФП Костолац	32,4±0,78	0,066	15,60
ЕФП Свилајнац	43,1±0,75	0,055	14,18

\* стандардна девијација

Као што се из табеле 4.3 може видети, малтери геополимера добијени алкалном активацијом три различита узорка ЕФП имали су различита механичка својства. Алкалном активацијом ЕФП Свилајнац добијени су малтери чија је вредност чврстоће на притисак после 24 h неговања на 95 °C упоредива са чврстоћама које малтери на бази портланд-цемента имају после 28 дана неговања [109].

Различита својства малтера геополимера припремљених од испитиваних узорка ЕФП (табела 4.3), могу се објаснити разликама у својствима полазних узорка ЕФП. Услед слабије реактивности узорка који имају висок садржај

кристалних фаза, односно нижи удео реактивне, аморфне фазе (слика 4.1), алкалном активацијом три испитивана узорка ЕФП добијени су геополимери различитих механичких својстава.

Такође, порозност малтера геополимера на бази ЕФП Костолац и ЕФП Свилајнац значајно је нижа у поређењу са малтерима од ЕФП Колубара (табела 4.3). Различита порозност последица је, између осталог, различитог удела честица ситнијих од 43  $\mu\text{m}$  у овим узорцима ЕФП (табела 4.2).

Услед различите расподеле величине честица ова три узорка ЕФП, приликом припреме малтера и пасти биле су потребне различите количине воде да би се постигла подједнака конзистенција, односно обрадивост малтера. Однос вода / ЕФП износио је 0,76, 0,60 и 0,56 за малтере на бази ЕФП Колубара, ЕФП Костолац и ЕФП Свилајнац, редом. Приликом припреме пасти, однос вода / ЕФП износио је 0,69 за пасте на бази ЕФП Колубара и ЕФП Костолац, а 0,49 при припреми пасти од ЕФП Свилајнац.

Већа порозност и нижа вредност чврстоће малтера од ЕФП Колубара последица су веће количине додате воде, као и релативно високог садржаја кристалне фазе (кварца) у ЕФП Колубара.

#### **4.4. Утицај раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ на механичка својства и структуру геополимера на бази ЕФП**

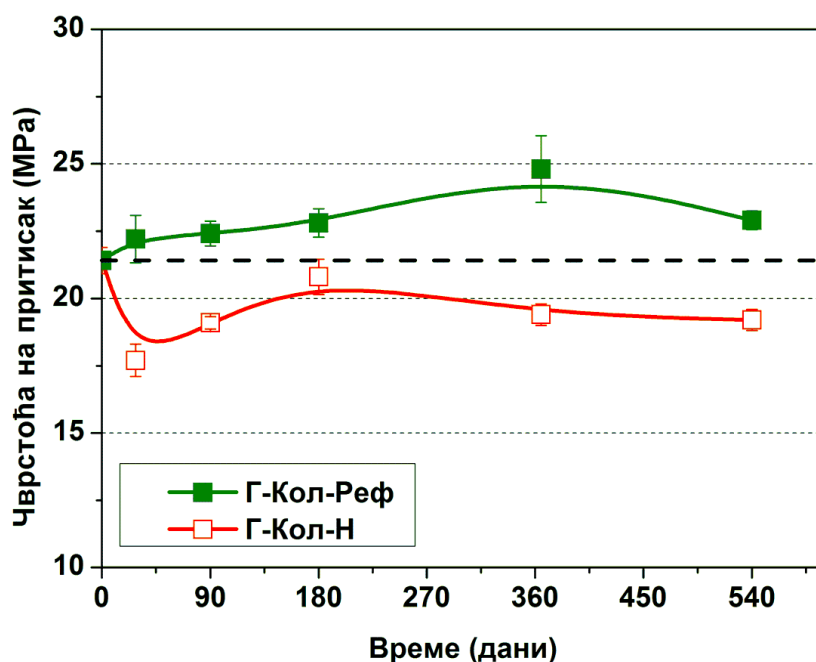
##### **4.4.1. Механичка својства геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$**

На сликама 4.2-4.4 приказане су промене чврстоће на притисак испитиваних малтера геополимера током времена неговања у влажном простору и излагања раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Вредности чврстоће на притисак за сваки термин испитивања приказане су са вредностима стандардне девијације одређеног мерења. Током неговања у влажном простору дошло је до благог пораста чврстоће на притисак малтера геополимера припремљених са ЕФП Колубара и ЕФП Свилајнац (око 10 %, слике 4.2 и 4.4), док се чврстоћа на притисак референтних узорака геополимера на бази ЕФП Костолац није значајно мењала са временом (слика 4.3). Зависност чврстоће на притисак референтних узорака геополимера на бази ЕФП од времена неговања (слике 4.2-4.4) у складу је са резултатима претходних испитивања механичких својстава геополимера на бази ЕФП у дужем временском периоду [111, 114]. Сматра се да је разлог за мали пораст чврстоће геополимера са временом врло брза полимеризација алумосиликатног гела у току процеса синтезе геополимера [114]. Другим речима, сматра се да се процес алкалне активације ЕФП завршава, или се одвија врло споро, након почетног неговања геополимера на повишеној температури.

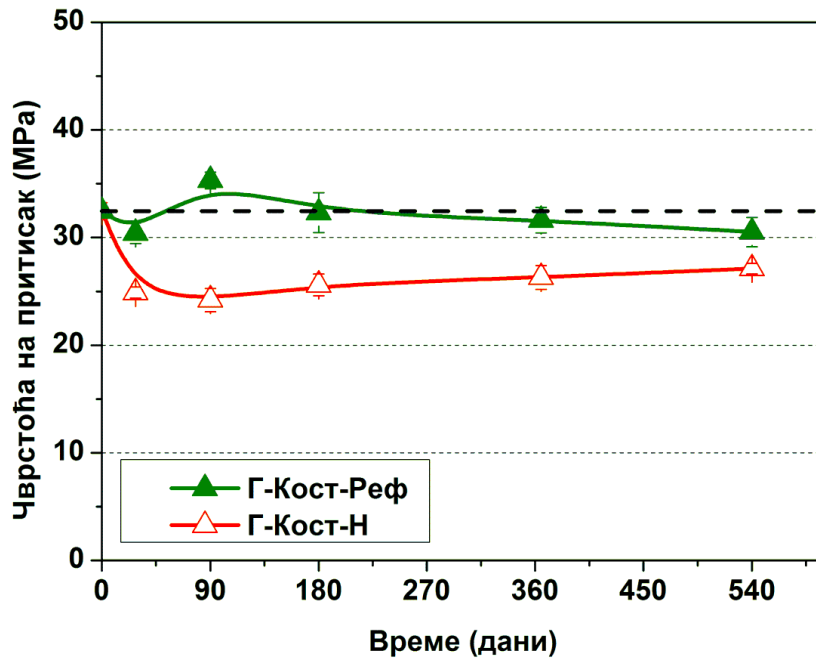
Излагање геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  довело је до смањења чврстоће на притисак малтера на бази сва три ЕФП, како у односу на почетне вредности чврстоће, тако и у односу на чврстоће референтних узорака (слике 4.2-4.4). До највећег смањења вредности чврстоће на притисак дошло је након првих 28 дана испитивања. Након 28 дана у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , чврстоћа на притисак малтера на бази ЕФП Колубара била је за 17 % нижа у односу на почетну вредност чврстоће. Чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Костолац и ЕФП Свилајнац након 28 дана у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  биле су ниже у односу на почетне

вредности чврстоћа за 23 % и 14 %, редом. Након почетног смањења чврстоће, код малтера геополимера на бази сва три ЕФП дошло је до стагнације или благог пораста вредности чврстоћа на притисак (слике 4.2-4.4).

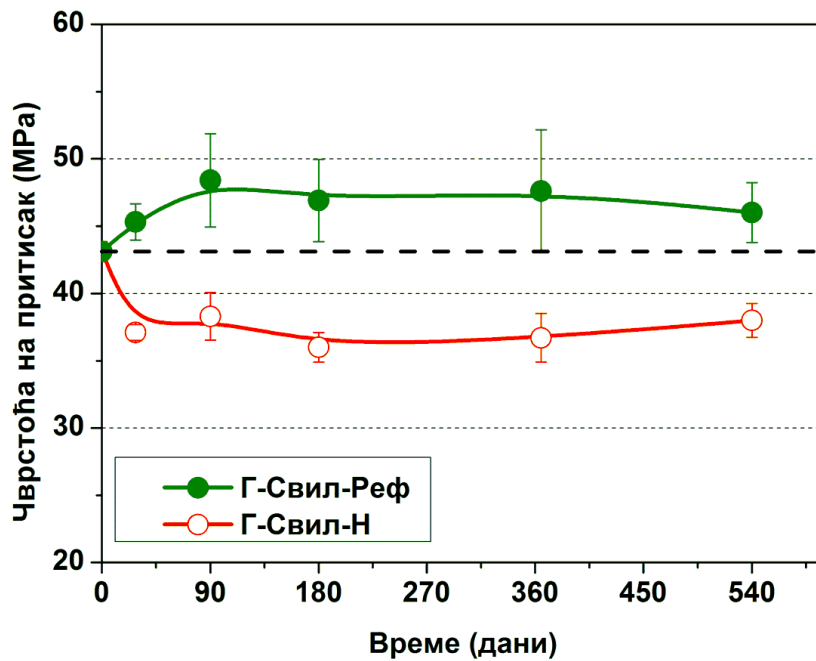
Као што се са слика 4.2-4.4 може видети, упркос различитим полазним механичким својствима геополимера синтетисаних од три различита узорка ЕФП (табела 4.3), показало се да је утицај концентрованог раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на механичка својства сва три узорка веома сличан. Услед излагања дејству концентрованог раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  код свих испитиваних малтера геополимера дошло је до смањења чврстоћа. Највеће смањење чврстоће у односу на почетне вредности чврстоће (14 – 23 %) забележено је након првих 28 дана испитивања (слике 4.2-4.4).



Слика 4.2. Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Колубара током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



Слика 4.3. Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Костолац током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



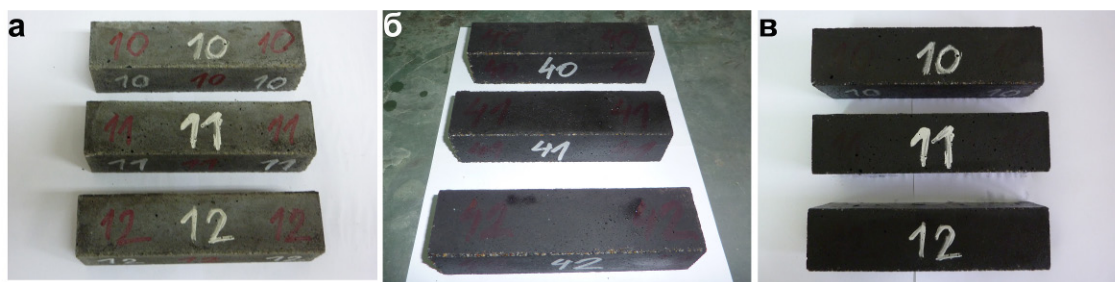
Слика 4.4. Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Свилајнац током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



За разлику од малтера геополимера, малтери и пасте на бази хидратисаног портланд-цемента убрзано пропадају током излагања дејству концентрованог раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , уз драстично смањење чврстоће (60 – 90 %) већ током првих 28 дана испитивања [136, 138, 139]. Иако су својства геополимера изложених дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  далеко боља од својстава хидратисаног портланд-цемента изложених истом утицају, очигледно је да је раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  утицао на структурну стабилност геополимера. Ипак, приметно је да је, након почетног смањења чврстоће, код свих испитиваних узорака малтера геополимера дошло до стагнације или благог повећања вредности чврстоће на притисак, тј. опоравка структуре. Структурне промене до којих је довело излагање узорака геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ће бити детаљно анализирани у поглављу 4.4.4.

#### 4.4.2. Визуелна оцена геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$

На узорцима геополимера после излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  нису уочене видљиве промене (слике 4.5-4.7).



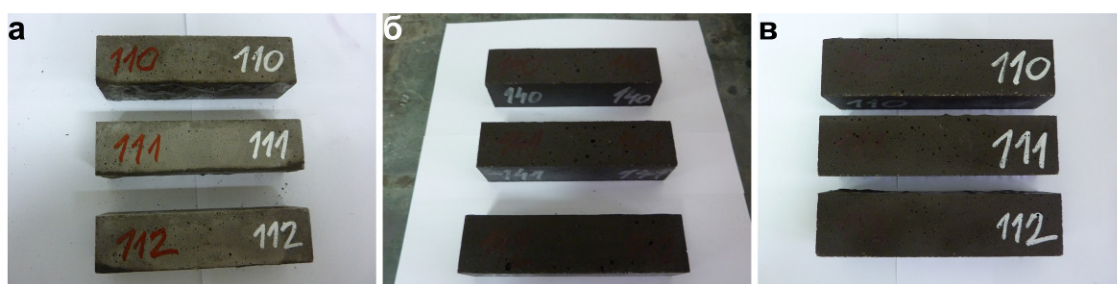
Слика 4.5. Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Колубара:

- а) пре излагања дејству раствора, б) после 28 дана у раствору  
и в) после 540 дана у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



**Слика 4.6.** Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Костолац:

а) пре излагања дејству раствора, б) после 28 дана у раствору  
и в) после 540 дана у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



**Слика 4.7.** Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Свилајнац:

а) пре излагања дејству раствора, б) после 28 дана у раствору  
и в) после 540 дана у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Након сушења малтерних призми које су биле изложене дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , уочена је појава белих кристала на ивицама и површинама призми (слика 4.8). Кристали су се додиром лако уклањали и нису остављали видљиве промене на малтерима. Појава кристала може се објаснити кристаллизацијом соли  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  током сушења узорака.



**Слика 4.8.** Изглед геополимера на бази ЕФП после 540 дана у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и сушења: а) малтер на бази ЕФП Колубара, б) малтер на бази ЕФП Костолац  
и в) малтер на бази ЕФП Свилајнац

#### 4.4.3. Анализа раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Током целог испитивања, рН вредности раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  су биле ниже од 9,25 (табела 4.4), што је указивало да је у растворима виша концентрација амонијум јона у односу на амонијак (једначина 2.1) и да није било потребе за мењањем раствора [138, 141, 142]. Највећи пораст рН вредности раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  забележен је након првих 28 дана испитивања. Одсуство значајнијих промена рН вредности раствора у периоду после 28 дана испитивања указује да је дошло до успостављања квази-равнотежног стања реакција које се одвијају између материјала и раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ова појава уочена је и приликом тестирања утицаја раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на својства портланд-цемента [138, 142].

Табела 4.4. рН вредности раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  током испитивања

Време (дани)	Геополимери на бази ЕФП:		
	Колубара	Костолац	Свилајнац
0	4,16	4,14	4,21
28	8,27	8,23	8,31
90	8,32	8,30	8,40
180	8,34	8,30	8,44
365	7,98	8,30	8,47
540	8,24	8,40	8,59

ОЕС/ИСП анализом раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (табеле 4.5-4.7) утврђено је да су из геополимера излужени алкални (Na, K) и земноалкални елементи (Ca, Mg), као и сумпор (S).

Основни елементи алумосиликатног гела, Si и Al, нису детектовани, што је указало да услед дејства концентрованог раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  није дошло до њиховог излуживања.

Табела 4.5. Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Колубара ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

Време (дани)	Елемент														
	Na			K			Ca			Mg			S		
	$C_0^*$	$C_t^{**}$	$\Delta C^{***}$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$
28	0****	2751,3	2751,3	3,6	355,0	351,4	0****	1055,5	1055,5	0****	28,1	28,1	0****	286,8	286,8
90	15,9	2743,1	2727,2	24,3	433,8	409,5	0****	1425,2	1425,2	0****	47,3	47,3	0****	365,4	365,4
180	34,5	2752,1	2717,6	12,6	340,8	328,2	0****	1499,6	1499,6	0****	49,8	49,8	22,9	391,3	368,4
365	24,0	2749,2	2725,2	7,6	309,1	301,5	0****	1487,1	1487,1	0****	57,7	57,7	159,3	274,8	115,5
540	39,9	2702,1	2662,2	7,0	257,3	250,3	0****	1330,3	1330,3	0****	53,3	53,3	206,0	228,3	22,3

\*  $C_0$  = концентрација датог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*  $C_t$  = концентрација датог елемента у раствору након излагања узорка геополимера његовом дејству у одређеном временском периоду

\*\*\*  $\Delta C$  = разлика између концентрације елемента измерене у раствору након што су узорци геополимера били изложени његовом дејству у одређеном временском периоду и концентрације тог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*\*\* измерена концентрација била је испод границе детекције за посматрани елемент

Табела 4.6. Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Костолац ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

Време (дани)	Елемент														
	Na			K			Ca			Mg			S		
	$C_0^*$	$C_t^{**}$	$\Delta C^{***}$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$
28	22,7	2730,9	2708,2	8,9	301,9	293,0	0****	989,5	989,5	0****	7,4	7,4	249,5	863,6	614,1
90	37,0	2706,1	2669,1	18,6	342,4	323,8	0****	1725,0	1725,0	0****	24,5	24,5	254,3	1088,7	834,4
180	53,6	2752,3	2698,7	24,2	277,5	253,3	0****	1676,8	1676,8	0****	26,9	26,9	292,8	984,1	691,3
365	46,4	2751,8	2705,4	8,7	230,4	221,7	0****	1640,6	1640,6	0****	32,7	32,7	85,9	968,8	882,9
540	45,2	2726,4	2681,2	6,7	204,1	197,4	0****	1573,4	1573,4	0****	26,7	26,7	201,5	851,8	650,3

\*  $C_0$  = концентрација датог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*  $C_t$  = концентрација датог елемента у раствору након излагања узорка геополимера његовом дејству у одређеном временском периоду

\*\*\*  $\Delta C$  = разлика између концентрације елемента измерене у раствору након што су узорци геополимера били изложени његовом дејству у одређеном временском периоду и концентрације тог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*\*\* измерена концентрација била је испод границе детекције за посматрани елемент

Табела 4.7. Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Свилајнац ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

Време (дани)	Елемент														
	Na			K			Ca			Mg			S		
	$C_0^*$	$C_t^{**}$	$\Delta C^{***}$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$
7	12,5	1974,2	1961,7	8,0	239,9	231,9	16,3	383,8	367,5	4,4	4,4	0,0	0****	198,6	198,6
28	12,5	2676,9	2664,4	8,0	364,4	356,4	16,3	686,9	670,6	4,4	6,7	2,3	0****	414,6	414,6
60	12,5	2603,5	2591,0	8,0	327,6	319,6	16,3	883,8	867,5	4,4	8,2	3,8	0****	433,2	433,2
90	12,5	2673,60	2661,1	8,0	356,3	348,3	16,3	1120,6	1104,3	4,4	10,8	6,4	0****	529,4	529,4
180	53,5	2736,2	2682,7	14,5	457,8	443,3	0****	1675,0	1675,0	0****	12,6	12,6	145,7	696,5	550,8
365	45,1	2750,5	2705,4	8,1	459,0	450,9	0****	2025,5	2025,5	0****	24,0	24,0	147,9	742,2	594,3
540	54,4	2738,5	2684,1	7,98	457,3	449,3	0****	1920,0	1920,0	0****	23,5	23,5	205,8	764,7	558,9

\*  $C_0$  = концентрација датог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*  $C_t$  = концентрација датог елемента у раствору након излагања узорак геополимера његовом дејству у одређеном временском периоду

\*\*\*  $\Delta C$  = разлика између концентрације елемента измерене у раствору након што су узорци геополимера били изложени његовом дејству у одређеном временском периоду и концентрације тог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*\*\* измерена концентрација била је испод границе детекције за посматрани елемент

Очигледно је да се алкални и земноалкални елементи и сумпор у структури геополимера налазе у облику у коме ће при реакцији са  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  доћи до њиховог излуживања (табеле 4.5-4.7). Излуживање алкалних и земноалкалних елемената из структуре геополимера при контакту са раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у складу је са резултатима претходних истраживањима, у којима је раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (значајно ниже концентрације у односу на концентрацију коришћену у овом истраживању) коришћен за реакције јонске измене [146, 147].

Излуживање алкалних елемената је очекивано. Велике концентрације натријума унете су у систем са раствором активатора и раствор у порама геополимера садржи јоне  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Концентрација натријума излуженог раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  достигла је максималну вредност већ после 28 дана, док је концентрација калијума расла у првих 90 дана испитивања (табеле 4.5-4.7). Разлог за брже излуживање натријума, осим више концентрације (унет са раствором активатора) и тиме веће доступности, може бити и мањи јонски радијус  $\text{Na}^+$  (97 pm) у поређењу са јонским радијусом  $\text{K}^+$  (133 pm). Такође, сматра се да се  $\text{K}^+$  преферентно уграђује у структуру алумосиликатног гела [60, 172].

Концентрације земноалкалних елемената углавном су расле у току првих 180 дана испитивања, док су после тога стагнирале или благо опадале, зависно од узорка геополимера (табеле 4.5-4.7). Облик у коме се катјони земноалкалних метала налазе у структури геополимера на бази ЕФП још увек није у потпуности објашњен [1, 115]. Сматра се да би калцијум у структури ААМ могао имати улогу катјона који неутралише негативно наелектрисање алумосиликатног гела, или се налазити у облику  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{C-S-H}$ , али су ови закључци изведени на основу испитивања у којима полазни материјал за синтезу ААМ није био ЕФП класе Ф, већ различити материјали или комбинације материјала са вишим садржајем калцијума, најчешће згура високе пећи, ЕФП класе Ц и сл. [63, 173, 174]. Новија истраживања показала су да, зависно од врсте алкалног активатора, постоји разлика у реактивности Са и заступљености овог елемента у структури геополимера на бази ЕФП [101]. Током активације ЕФП алкалним хидроксидом у структури алумосиликатног гела долази до формирања региона са повишеним садржајем калцијума, вероватно у облику  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Насупрот томе, у структури геополимера добијеног активацијом ЕФП раствором алкалног силиката калцијум

је хомогено распоређен, али његова форма и улога у структури још увек нису јасно дефинисане [101]. Било да се калцијум у структури геополимера налази као катјон који неутралише вишак негативног наелектрисања алумосиликатне структуре,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{C-S-H}$ , по аналогији са механизмом реакције хидратисаног портланд-цемента и раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [127, 138, 141], приликом излагања геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  може доћи до излуживања  $\text{Ca}$  из структуре.

Магнезијум је у ЕФП углавном присутан у мањим количинама. У испитиваним узорцима ЕФП садржај  $\text{MgO}$  био је око 2,8 % (табела 4.2). Улога и облик  $\text{Mg}$  у структури геополимера још увек нису објашњени [63].

Излужени сумпор вероватно потиче из анхидрита који је идентификован рендгенском структурном анализом полазних пепела (слика 4.1). Анхидрит, као кристална фаза, не учествује у реакцији алкалне активације и у контакту  $\text{CaSO}_4$  са  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  могло је доћи до растварања и излуживања  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  јона. У раствору у порам алкално активираниог ЕФП и раније је констатовано присуство  $\text{SO}_4^{2-}$  јона [175]. Приметно је снижавање концентрације сумпора у растворима  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у којима су испитивани малтери геополимера на бази ЕФП Колубара у периоду од 365 и 540 дана (табела 4.5). У истим терминима уочено је и снижавање рН вредности раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  којима су ови узорци били изложени (табела 4.4), као и мало смањење вредности чврстоће на притисак (слика 4.2). До снижавања концентрације одређеног елемента у раствору може доћи услед достизања границе растворљивости у датим условима и формирања нерастворних једињења. Могуће је да сумпор, односно сулфатни јони, учествују у формирању неког нерастворног једињења, услед чега долази до снижавања рН вредности раствора (померања равнотеже 2.1 у десно) и новог напада на структуру геополимера.

#### **4.4.4. Промене у структури геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$**

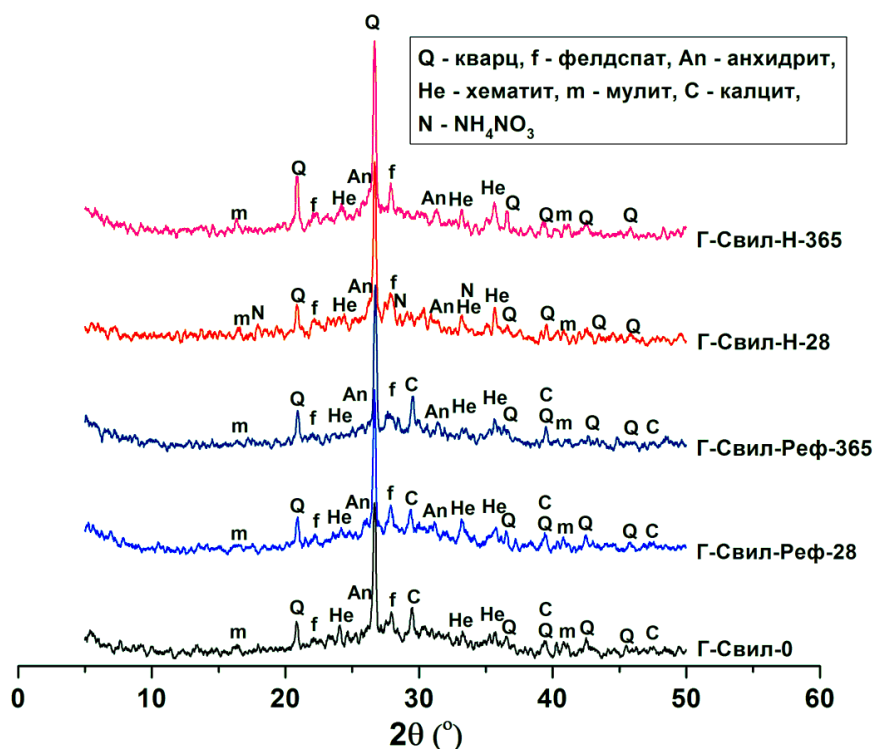
С обзиром на то да је установљено да је утицај раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на механичка својства геополимера синетисаних од сва три узорка ЕФП веома сличан (слике 4.2-4.4), структурне промене до којих је дошло услед излагања



дејству поменутог раствора детаљно су анализирани само на узорцима геополимера на бази ЕФП Свилајнац, који су показали највише чврстоће, односно највећу могућност примене. Резултати структурне карактеризације геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Костолац након излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  дати су у Прилогу 1.

#### 4.4.4.1. Рендгенска структурна анализа геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$

На слици 4.9 приказани су резултати РСА узорка геополимера припремљених од ЕФП Свилајнац. Приказани су полазни узорак и узорци неговани у влажном простору и изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у периоду од 28 и 365 дана.



Слика 4.9. РСА полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

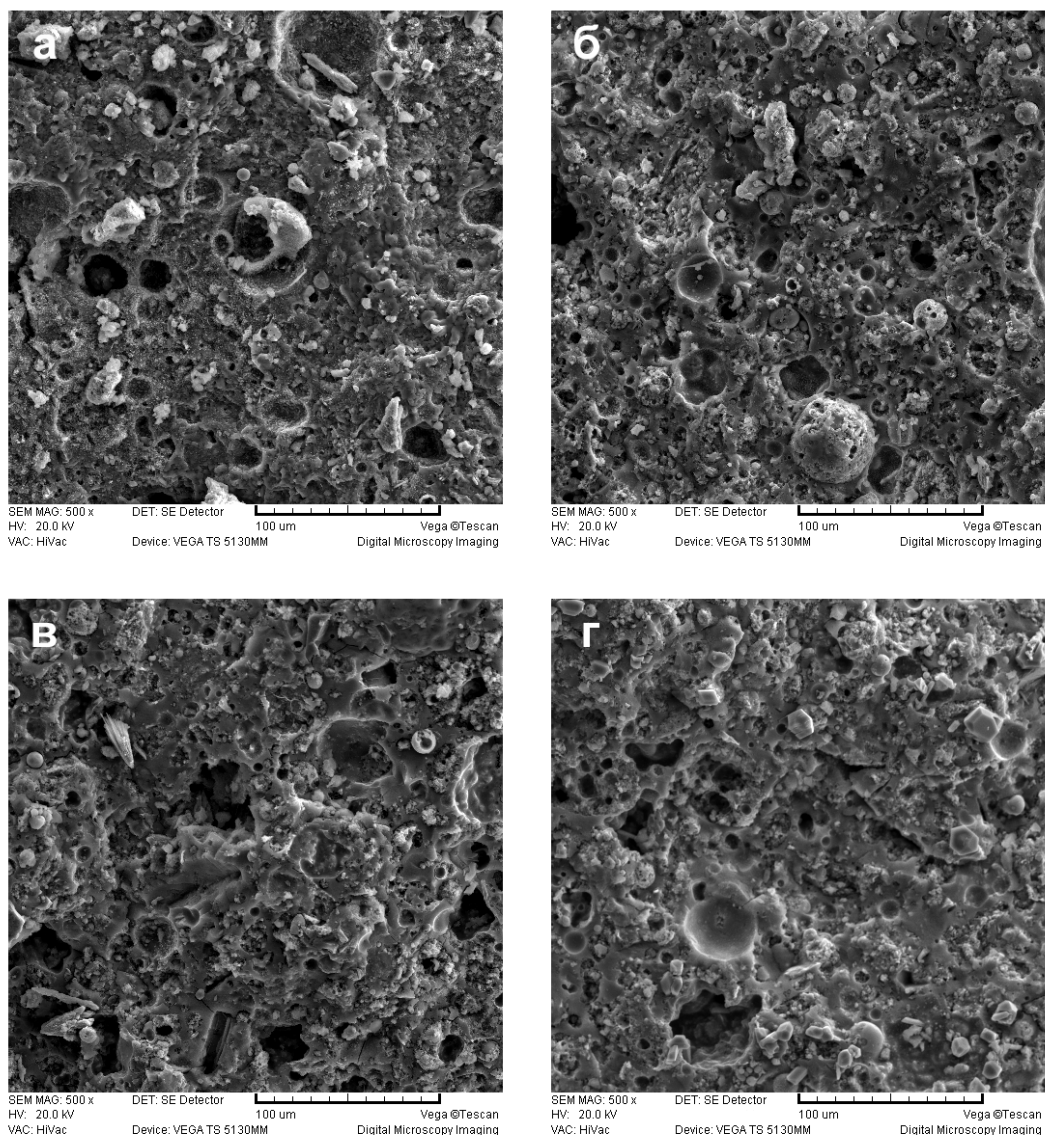
Осим фаза које потичу из полазног ЕФП (кварц, хематит, мулит, анхидрит и фелдспат), примећена је појава две нове фазе: калцита ( $\text{CaCO}_3$ , PDF 72-1937) у узорцима негованим у влажном простору и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (PDF 85-0600) у узорку који је био изложен дејству истог раствора (слика 4.9). Појава калцита последица је карбонатизације узорака геополимера негованих у влажном простору. Узрок за појаву  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у узорцима геополимера који су били изложени дејству раствора је вероватно кристализација ове соли током сушења узорака. Слични резултати добијени су и РСА геополимера на бази ЕФП Колубара и Костолац (Прилог 1).

#### **4.4.4.2.        *Резултати испитивања микроструктуре геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$***

Испитивање микроструктуре геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  није показало значајне разлике у односу на микроструктуру референтних узорака у смислу појаве микропукотина или уочљиве промене порозности. Код обе групе узорака уочена је типична микроструктура геополимера, матрикс – алумосиликатни гел и непрореаговале честице ЕФП (слика 4.10).

У микроструктури узорака геополимера који су неговани у влажном простору примећена је појава кристала калцита (слика 4.11). Ови налази у складу су са резултатима РСА референтних узорака геополимера (слика 4.9), који су показали да је током неговања узорака геополимера у влажном простору дошло до карбонатизације.

РСА узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  указала је и на присуство  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у структури (слика 4.9). СЕМ анализом појединих узорака геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  примећена је појава врло крупних кристала ове соли на површини узорака (слика 4.12). Појава кристала  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на површини узорака пасти геополимера вероватно је последица кристализације ове соли током сушења узорака након тестирања. Претходно је и на површини малтера геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  након сушења уочена појава кристала  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (слика 4.8).

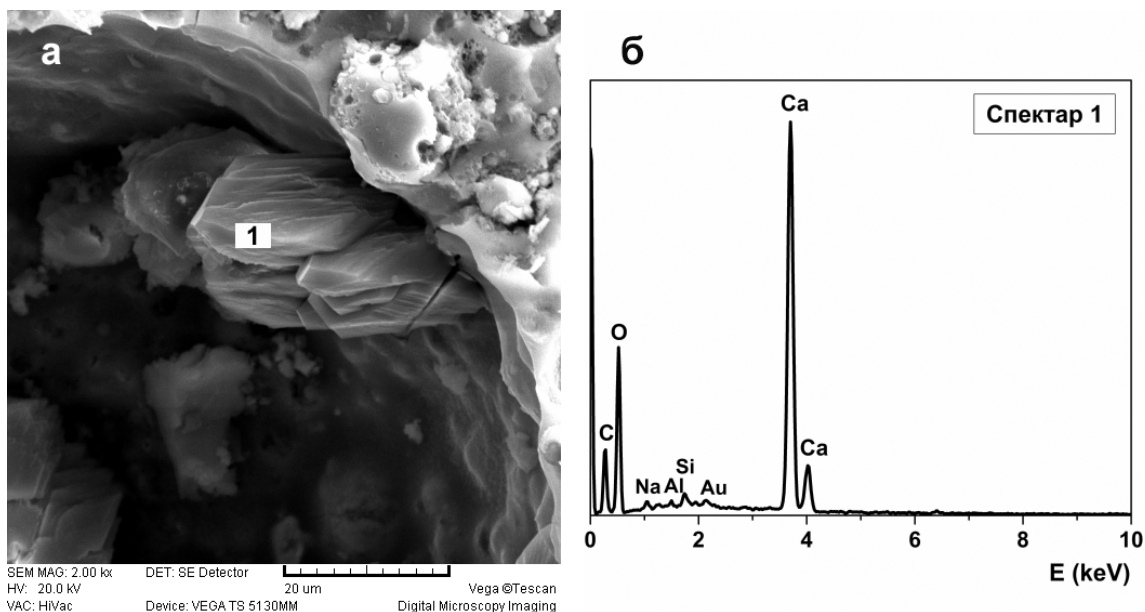


**Слика 4.10.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац:

а) Г-Свил-Реф-28, б) Г-Свил-Н-28, в) Г-Свил-Реф-365 и г) Г-Свил-Н-365

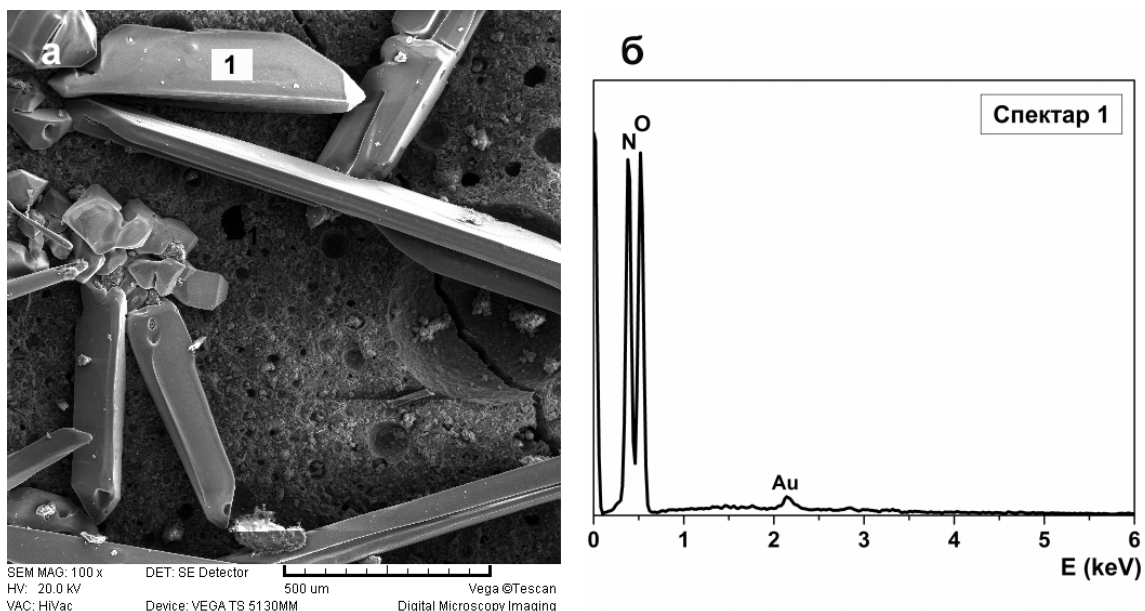
Осим кристала  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на површини узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , у порама узорка уочена је и појава кристала гипса (слика 4.13). Кристализација гипса у порама материјала могла би бити разлог због кога је дошло до смањења концентрације сумпора у растворима  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (табеле 4.5-4.7). Међутим, у растворима  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у којима су тестирани геополимери на бази ЕФП Свилајнац до благог пада концентрација Са и S дошло је тек након 540 дана испитивања (табела 4.7), док су кристали гипса у порама материјала уочени и након краћег времена тестирања

(180 дана, слика 4.13). Могуће је да је до кристализације гипса дошло током сушења узорка након тестирања у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , као и у случају појаве  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (слика 4.12). Слични резултати добијени су и испитивањем микроструктуре геополимера на бази ЕФП Колубара и Костолац (Прилог 1).



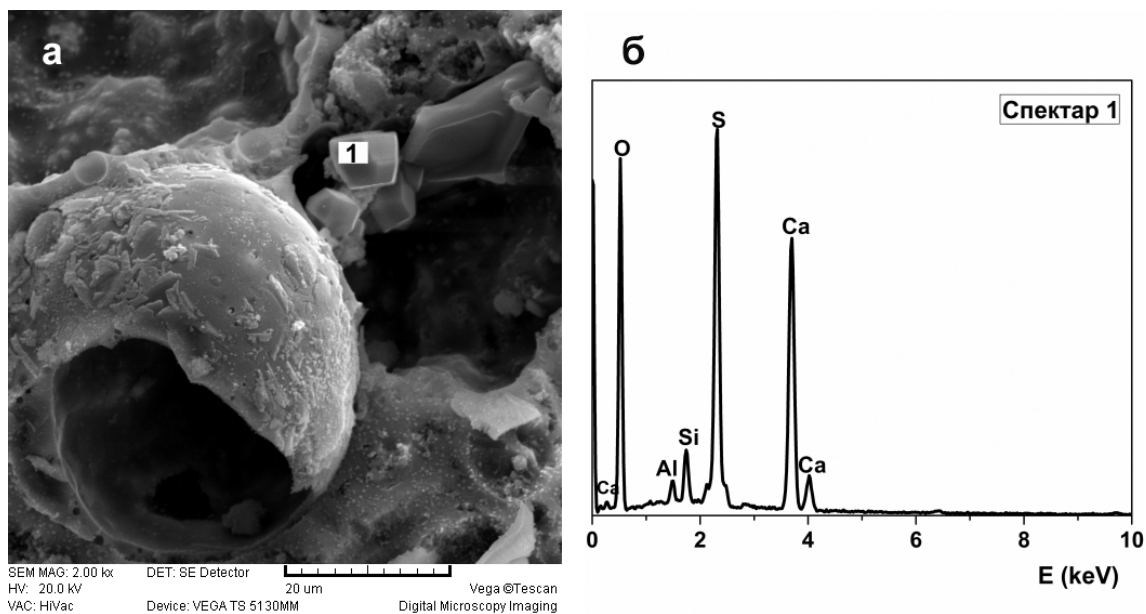
Слика 4.11. Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац:

а) кристали калцита у узорку Г-Свил-Реф-90, б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а)



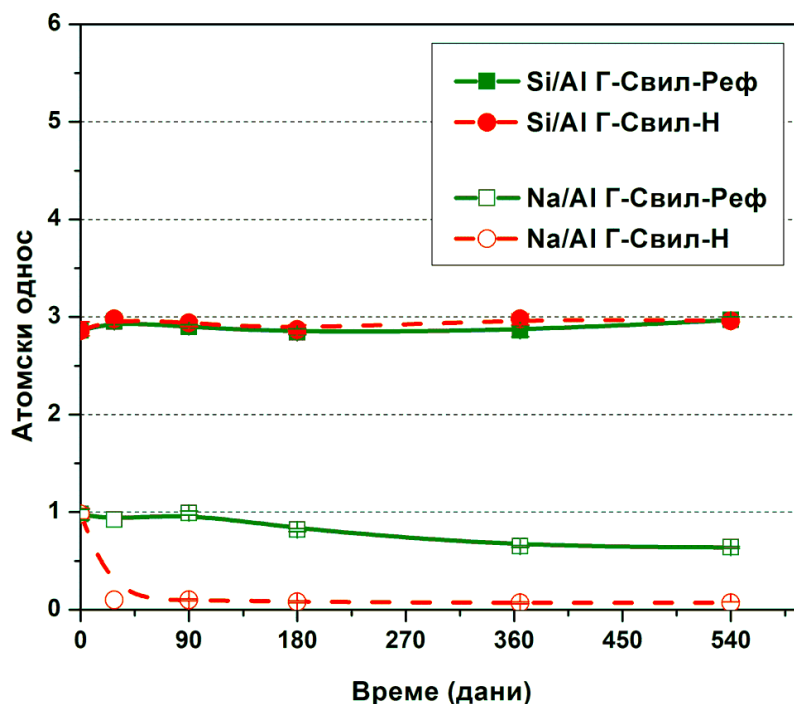
Слика 4.12. Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац:

а) кристали  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на површини узорка Г-Свил-Н-90, б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а)



**Слика 4.13.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац:  
а) кристали гипса у порама узорка Г-Свил-Н-180, б) ЕДС анализа детаља  
означеног на слици а)

Детаљном ЕДС анализом полираних узорка пасти геополимера потврђено је излуживање натријума из структуре геополимера (слика 4.14). Већ после 28 дана у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  атомски однос  $\text{Na}/\text{Al}$  у структури узорка геополимера смањено се на око 0,1. Атомски однос  $\text{Na}/\text{Al}$  од око 1 неопходан је за одржавање електронеутралности алумосиликатног гела и стабилности структуре [51, 57, 77, 176]. ЕДС анализом геополимера на бази ЕФП Свилајнац који су неговани у влажном простору (Г-Свил-Реф, слика 2.14) утврђено је да је  $\text{Na}/\text{Al}$  у првих 90 дана био око 1, док је у току даљег неговања дошло до смањења атомског односа  $\text{Na}/\text{Al}$  на  $0,65 \pm 0,01$  (вредности за стандардне девијације резултата приказаних на слици 2.14 мање су од величине симбола). У доступној научној литератури приказани су атомски односи  $\text{Na}/\text{Al}$ , добијени ЕДС анализом геополимера на бази ЕФП, у опсегу од 0,4 до 0,9 [71, 80, 113, 177]. Међутим, нема података како се атомски однос  $\text{Na}/\text{Al}$  мења током дужег неговања геополимера на бази ЕФП. Разлог за уочено смањивање вредности атомског односа  $\text{Na}/\text{Al}$  у референтим узорцима геополимера на бази ЕФП Свилајнац могло би бити излуживање  $\text{Na}$  током припреме узорка за СЕМ/ЕДС анализе [176].



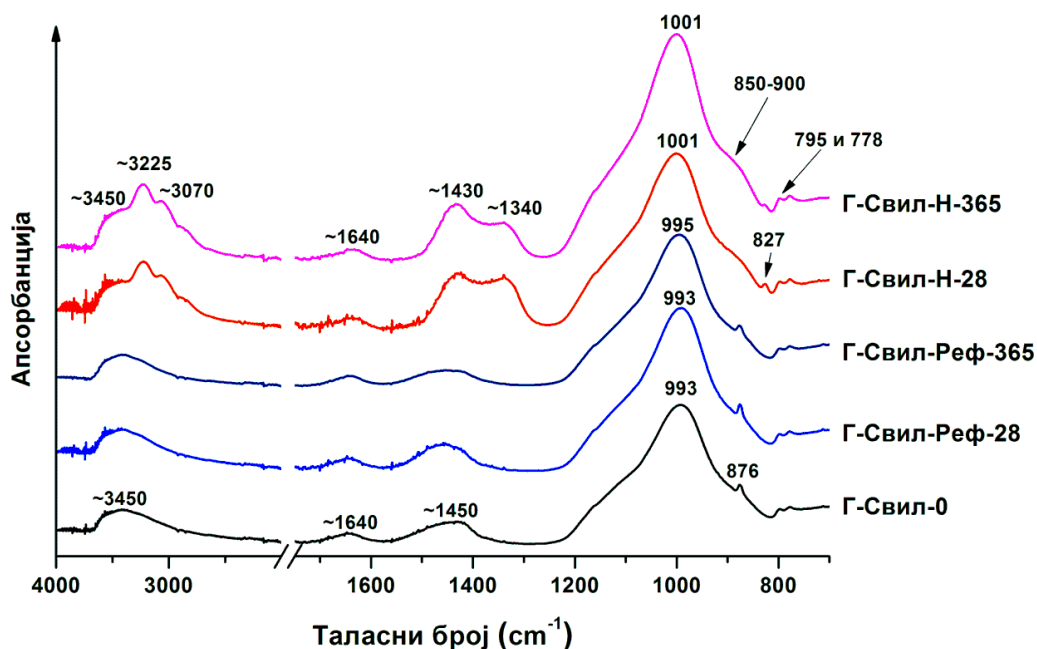
Слика 4.14. Резултати ЕДС анализе узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац након испитивања отпорности на дејство раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Након излуживања  $\text{Na}^+$  из структуре узорка геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Г-Свил-Н, слика 4.14) улогу катјона који неутралише негативно наелектрисање структуре услед присуства алуминијума у тетраедарској координацији у алумосиликатном гелу вероватно преузима  $\text{NH}_4^+$  - јон [146-148] или хидронијум јон настао дисоцијацијом амонијум јона (једначина 2.1). ЕДС анализом није утврђено присуство азота као индикација да су јони  $\text{NH}_4^+$  укључени или на било који начин присутни у структури алумосиликатног гела.

Атомски однос  $\text{Si}/\text{Al}$  у узорцима геополимера обе групе узорка (референтних и изложених дејству  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) варирао је око вредности 3 (слика 4.14). Приближно исти атомски односи  $\text{Si}/\text{Al}$  у алумосиликатном гелу референтних узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац (Г-Свил-Реф) и узорка који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Г-Свил-Н) у сагласности су са резултатима ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (табела 4.7), који су показали да излагање узорка геополимера овом раствору није довело до излуживања  $\text{Si}$  и  $\text{Al}$ .

**4.4.4.3. Резултати инфрацрвене спектроскопске анализе  
геополимера након испитивања отпорности на дејство  
раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**

На слици 4.15 дати су ИЦ спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорка геополимера негованих у влажном простору и излаганих дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у трајању од 28 и 365 дана.



**Слика 4.15.** ИЦ спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

У ИЦ спектрима полазног (Г-Свил-0) и референтних узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац (Г-Свил-Реф) идентификовани су вибрациони максимуми који се могу приписати: кварцу, дублет на 795 и 778  $\text{cm}^{-1}$  [12, 61, 99], карбонатима, траке на ~1430 и 876  $\text{cm}^{-1}$  [12, 148, 178-180] и води, траке на ~3450 и ~1640  $\text{cm}^{-1}$  [148, 178, 180]). У ИЦ спектрима узорка који су били изложени

дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Г-Свил-Н) су, осим вибрационих максимума кварца, који потиче од полазног ЕФП, и воде, уочене и траке које потичу од  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : на  $\sim 3230$ ,  $\sim 3070$ ,  $1430$ ,  $1340$  и  $827 \text{ cm}^{-1}$  [141, 148, 181]). ИЦ спектроскопском анализом геополимера на бази ЕФП Колубара и Костолац добијени су слични резултати (Прилог 1).

Најзначајнији пик у ИЦ спектрима геополимера представља широка трака на око  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , која потиче од Si–O–T валенционе асиметричне вибрације [61, 62, 80, 81]. Промене положаја овог вибрационог максимума указују на промене односа Si/Al у алумосиликатном гелу геополимера [62].

У ИЦ спектру полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац (Г-Свил-0) положај најјаче вибрације био је на  $993 \text{ cm}^{-1}$ . Током неговања узорка геополимера у влажном простору положај овог вибрационог максимума у ИЦ спектрима остао је на приближно истом таласном броју, тако да се после 28 и 365 дана налазио на  $993$  и  $995 \text{ cm}^{-1}$ , редом. У ИЦ спектрима узорка геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  пик који потиче од Si–O–T валенционе асиметричне вибрације уочен је на  $1001 \text{ cm}^{-1}$ . Померање положаја вибрационог максимума Si–O–T валенционе вибрације у ИЦ спектрима узорка геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ка вишим вредностима таласног броја указало је на промену односа Si/Al у овим узорцима у односу на референтне узорке. Резултати ИЦ анализе показали су да је у узорцима који су били изложени дејству раствора смањен удео Si–O–Al веза у структури.

У растворима  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  којима су узорци геополимера били изложени, није детактован Al (табела 4.7). Такође, ни резултати ЕДС анализе нису указали да је дошло до значајнијих промена атомског односа Si/Al у алумосиликатном гелу узорка геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (слика 4.14). До пораста атомског односа Si/Al, на који су указали резултати ИЦ анализе, могло је доћи уколико је излагање узорка геополимера раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  довело до раскидања Si–O–Al веза у алумосиликатном гелу геополимера или до деалуминације структуре. Концентровани раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  имао је на почетку испитивања рН вредност од око 4 (табела 4.4). Претходна испитивања утицаја јако киселих раствора (рН = 1÷3) на структуру геополимера показала су да у киселој



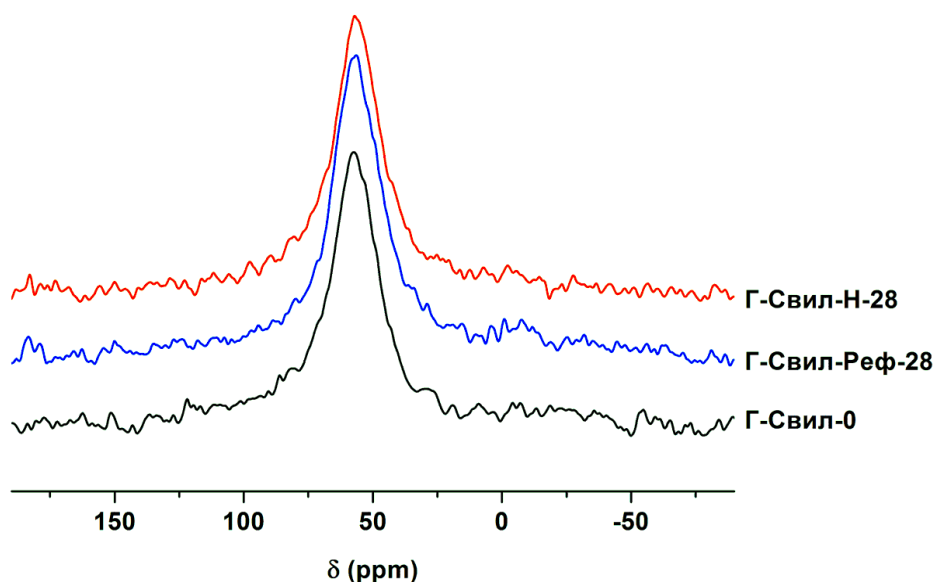
средини долази до деалуминације алумосиликатног гела геополимера [69, 120, 122, 125].

Механизам реакције киселинске корозије геополимера врло је сличан механизму реакције деалуминације зеолита [88, 182, 183]. На основу предложеног механизма реакције деалуминације зеолита, излуживање катјона алкалних и земноалкалних метала претходи раскидању Si–O–Al веза и деалуминацији структуре зеолита, односно излуживању Al из структуре. Структурне дефекте који настају услед деалуминације углавном попуњавају јони Si, што доводи до формирања структуре богате силицијумом. Алуминијум заостаје у материјалу, у порама зеолита, најчешће у облику алуминијум-хидроксида  $Al(OH)_3(H_2O)$  [182, 183].

Деалуминација алумосиликатног гела доводи до појаве структурних OH група, тј. Si–OH група у структури геополимера [120, 122]. Претходна испитивања утицаја јако киселих раствора на структуру геополимера показала су да је услед деалуминације структуре, осим померања положаја Si–O–T валенционе асиметричне вибрације у ИЦ спектрима геополимера ка вишим вредностима таласног броја, дошло и до повећања интензитета пикова на  $850 - 900 \text{ cm}^{-1}$  који потичу од Si–OH и Al–OH валенционих симетричних вибрација [122]. У ИЦ спектрима узорака геополимера који су били изложени дејству раствора  $NH_4NO_3$  (Г-Свил-Н) није уочен оштар пик на овим вредностима таласног броја, али је уочена промена облика широке траке главног пика (Si–O–T валенционе вибрације) у тој области фреквенције (слика 4.15). Промена облика широке траке Si–O–T валенционе асиметричне вибрације у области  $850 - 900 \text{ cm}^{-1}$  у ИЦ спектрима геополимера који су били изложени дејству раствора  $NH_4NO_3$  (појава тзв. „рамена“ у овој области таласног броја, слика 4.15) указала је да је у структури ових узорака дошло до појаве Si–OH и Al–OH група, односно до раскидања Si–O–Al веза.

**4.4.4.4. Резултати испитивања структуре геополимера методом нуклеарне магнетне резонанце чврстог стања након испитивања отпорности на дејство раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**

Детаљнији увид у структурне промене у алумосиликатном гелу изазване дејством концентрованог раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  дали су резултати НМР анализе геополимера. Познато је да се процес деалуминације алумосиликатних материјала, нарочито зеолита, може пратити методом  $^{27}\text{Al}$  MAS НМР спектроскопије [182]. У  $^{27}\text{Al}$  MAS НМР спектру алумосиликатног материјала код кога је дошло до деалуминације структуре, пик на  $\sim 0$  ppm указује на присуство Al у пораматеријала у октаедарској координацији у облику  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [88, 182].



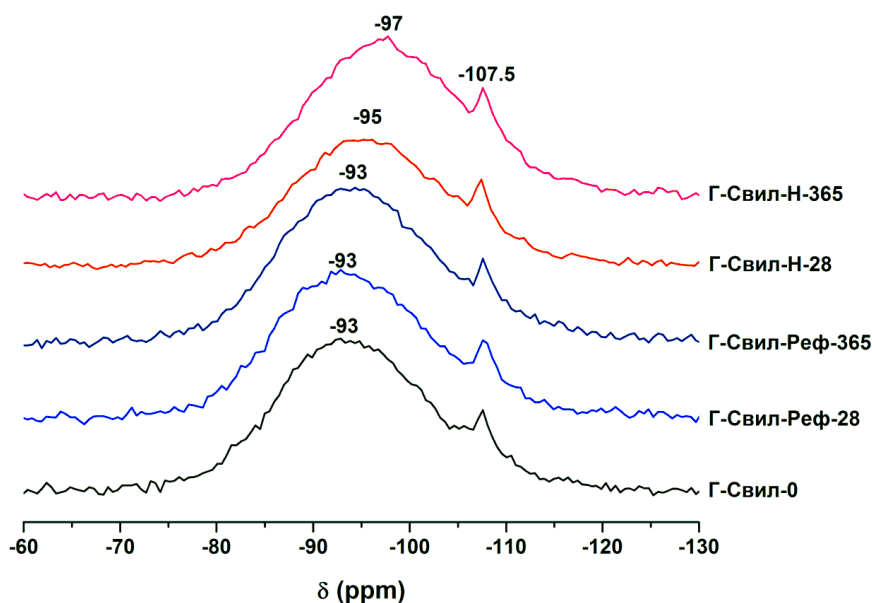
**Слика 4.16.**  $^{27}\text{Al}$  MAS НМР спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорка геополимера после 28 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [171]

На слици 4.16 приказани су  $^{27}\text{Al}$  MAS НМР спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорка негованих 28 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Није уочена значајна разлика у изгледу  $^{27}\text{Al}$  MAS НМР спектра ова три узорка. У  $^{27}\text{Al}$  MAS НМР спектрима сва три узорка уочен је само пик на  $\sim 57$  ppm који се приписује Al у тетраедарској координацији. Иако је

снижавање чврстоће на притисак малтера геополимера (слика 4.4) јасно показало да је дошло до нарушавања стабилности структуре геополимера и иако су резултати ИЦ спектроскопије (слика 4.15) указали да је дошло до смањења удела Si–O–Al веза у алумосиликатном гелу геополимера, резултати  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR спектроскопије нису указали на промене у структури геополимера (слика 4.16).

Могуће је да је излагање геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  довело до раскидања Si–O–Al веза, при чему је Al остао у структури алумосиликатног гела. Деалуминација алумосиликатне структуре подразумева да је, услед излагања материјала дејству агресивне средине, дошло до раскидања све четири Si–O–Al везе којима је јон алуминијума везан у структури и излуживања  $\text{Al}^{3+}$ . Литературни подаци показали су да је деалуминацију алумосиликатног гела, насталу услед излагања геополимера дејству јако киселих раствора, могуће доказати на основу анализе раствора [125], или ЕДС анализе структуре геополимера [69].

Имајући у виду резултате ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (табела 4.7), ЕДС анализе (слика 4.14) и  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR анализе узорка геополимера (слика 4.16), може се закључити да у условима у којима је испитиван утицај раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на својства и структуру геополимера ( $\text{pH} = \sim 4$  на почетку испитивања) није дошло до потпуног одвијања реакције деалуминације алумосиликатног гела. Много је вероватније да је током излагања узорка геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  дошло до раскидања Si–O–Al веза у алумосиликатном гелу, тј. завршен је само први ступањ реакције деалуминације. Раскидање Si–O–Al веза у алумосиликатном гелу довело је до нарушавања континуалности структуре, тј. појаве структурних дефеката и смањења чврстоће на притисак геополимера (слика 4.4). Такође, услед раскидања Si–O–Al веза дошло је до промене у локалном окружењу јона  $\text{Si}^{4+}$  у алумосиликатном гелу геополимера и пораста релативног удела Si–O–Si веза у структури геополимера (смањења удела Si–O–Al веза), на који су указали резултати ИЦ спектроскопије (слика 4.15).

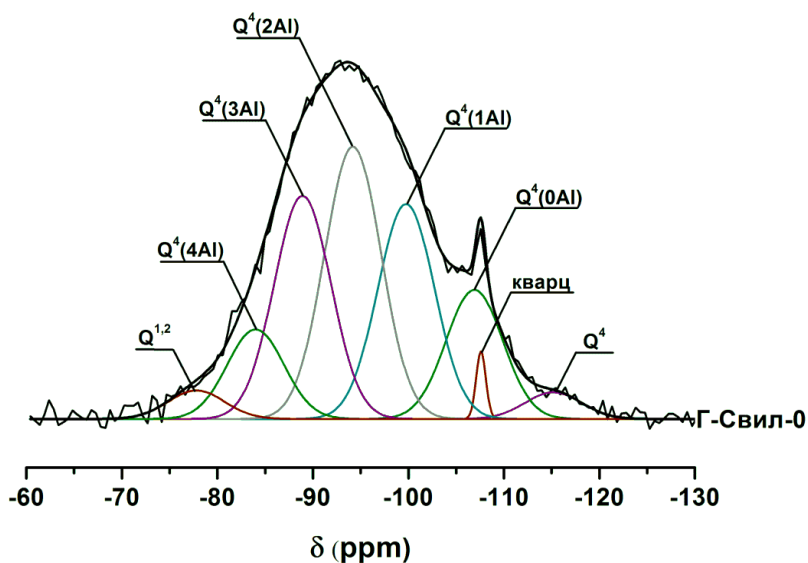


**Слика 4.17.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

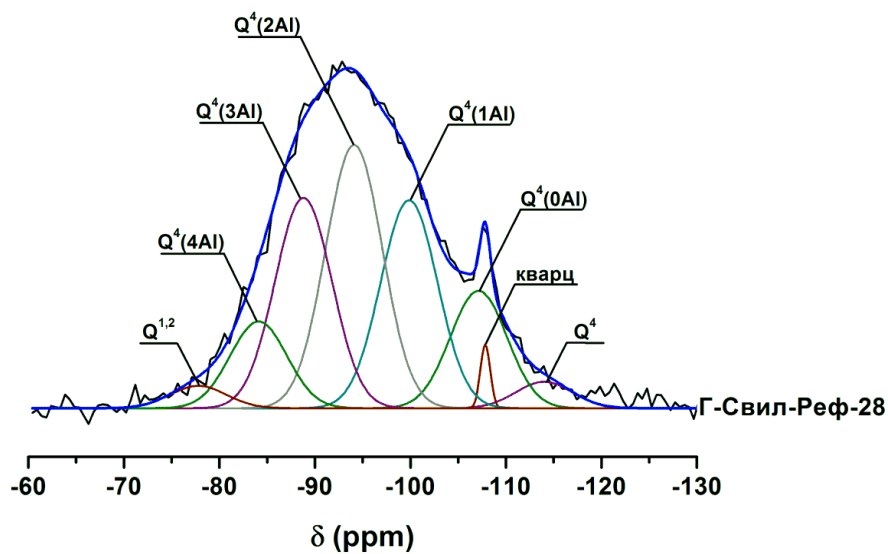
У циљу детаљнијег испитивања промена у структури алумосиликатног гела геополимера услед излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , извршена је  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализа узорка геополимера. На слици 4.17 су приказани  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализом узорка геополимера добијене су широке спектралне линије центриране између -90 и -100 ppm, типичне за геополимере [64, 65, 89]. Познато је да са порастом атомског односа Si/Al у материјалу долази до померања максимума  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралне линије ка негативнијим вредностима хемијског помераја [64, 88]. Поређењем  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра Г-Свил-Реф и Г-Свил-Н узорка (слика 4.17), уочено је да су максимуми  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралних линија узорка који су били изложени дејству раствора померени ка негативнијим вредностима хемијског помераја, тј. да у структури ових узорка доминирају структурне јединице богатије силицијумом. До сличних резултата

дошло се и након  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализе геополимера на бази ЕФП Колубара и Костолац (Прилог 1).

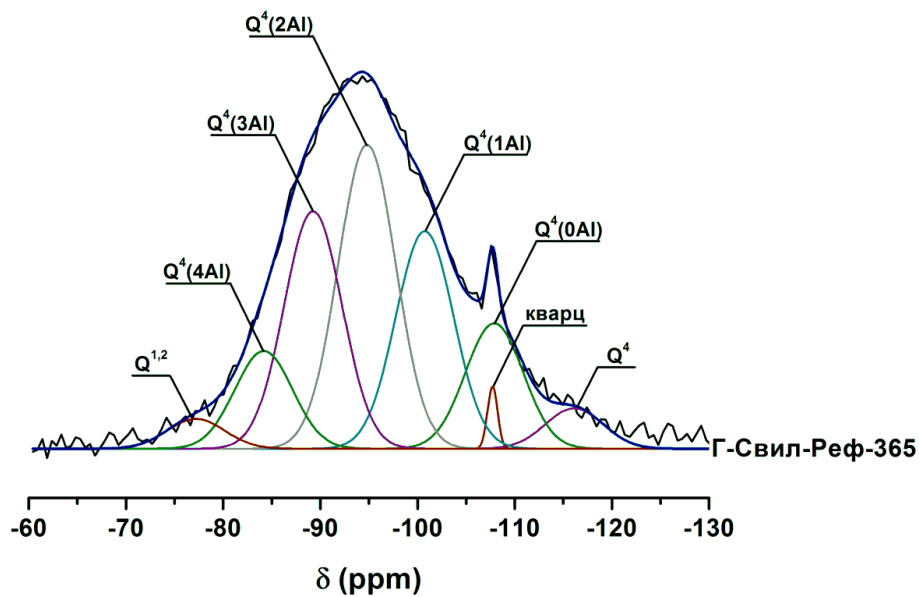
Резултати деконволуције, тј. разлагања широких  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралних линија узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац на сигнале који потичу од појединачних  $Q^n(m\text{Al})$  структурних јединица силицијума, приказани су на сликама 4.18-4.22. Осим  $Q^4(m\text{Al})$  структурних јединица, у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима свих испитиваних узорка геополимера уочени су мањи пикови на око -78, 107,5 и -115 ppm (слике 4.18-4.22). Пик на око -78 ppm вероватно потиче од слабије умрежених структурних јединица силицијума,  $Q^1$  и  $Q^2$  [35, 65, 66, 88], док се пик на око -115 ppm у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима геополимера на бази ЕФП углавном приписује различитим  $\text{SiO}_2$  фазама из непрореаговалог ЕФП [36, 39] или  $Q^4(0\text{Al})$  структурним јединицама из продукта реакције алкалне активације [66]. Оштра резонанца уочена на око -107,5 ppm указује на уређену структуру и може се приписати кварцу из полазног узорка ЕФП (слика 4.1) [88, 171].



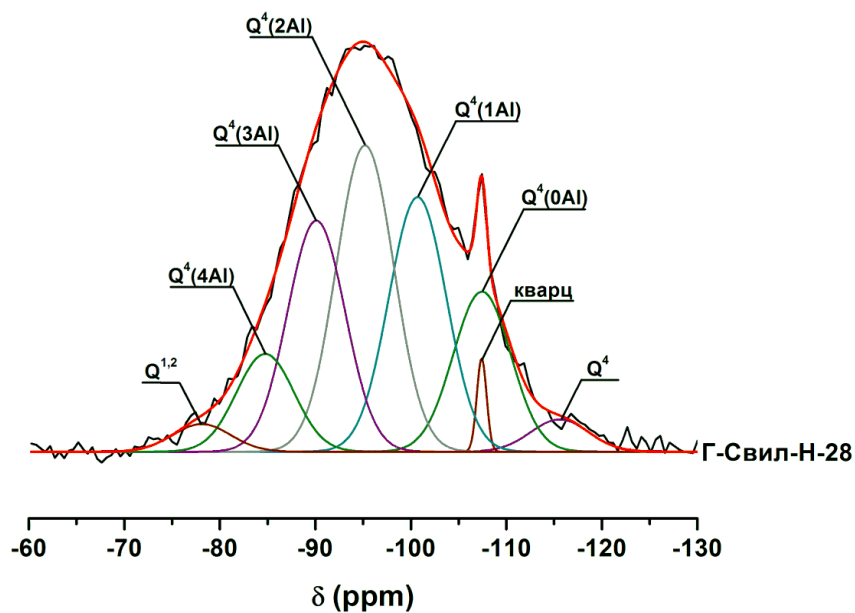
**Слика 4.18.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац



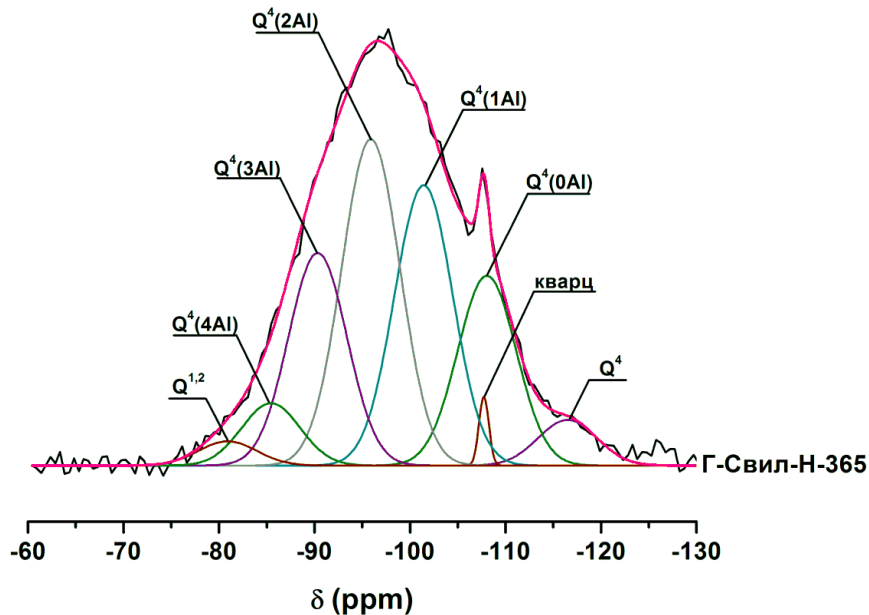
Слика 4.19. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац негованог у влажном простору 28 дана



Слика 4.20. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац негованог у влажном простору 365 дана



Слика 4.21. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац после 28 дана излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



Слика 4.22. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац после 365 дана излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

**Табела 4.8.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра референтних узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац (слике 4.18-4.20)

Узорак		Q <sup>1,2</sup> *	Q <sup>4</sup> (4Al)	Q <sup>4</sup> (3Al)	Q <sup>4</sup> (2Al)	Q <sup>4</sup> (1Al)	Q <sup>4</sup> (0Al)	кварц	Q <sup>4</sup> **
<b>Г-Свил-0</b>	δ (ppm)	-77,8	-84,0	-88,9	-94,2	-99,8	-106,9	-107,6	-115,2
	полуширина (ppm)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	1,2	7,0
	удео површине (%)	2,9	9,0	22,4	27,4	21,6	13,0	1,2	2,7
<b>Г-Свил-Реф-28</b>	δ (ppm)	-77,8	-84,1	-88,8	-94,1	-99,9	-107,1	-107,8	-114,0
	полуширина (ppm)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	1,2	7,0
	удео површине (%)	2,4	9,2	22,3	27,9	22,0	12,4	1,2	2,8
<b>Г-Свил-Реф-365</b>	δ (ppm)	-77,2	-84,2	-89,3	-94,8	-100,7	-107,9	-107,7	-116,1
	полуширина (ppm)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	1,2	7,0
	удео површине (%)	2,8	9,2	22,3	28,6	20,5	11,8	1,0	3,8

\* – слабије умрежене структурне јединице силицијума [35, 65, 66, 88]

\*\* – друге Q<sup>4</sup> структурне јединице силицијума (-115 ppm) [36, 37, 39, 66, 88]



**Табела 4.9.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац након излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (слике 4.21-4.22)

Узорак		$\text{Q}^{1,2}$ *	$\text{Q}^4(4\text{Al})$	$\text{Q}^4(3\text{Al})$	$\text{Q}^4(2\text{Al})$	$\text{Q}^4(1\text{Al})$	$\text{Q}^4(0\text{Al})$	кварц	$\text{Q}^4$ **
<b>Г-Свил-Н-28</b>	$\delta$ (ppm)	-78,1	-84,8	-90,1	-95,2	-100,7	-107,5	-107,4	-115,6
	полуширина (ppm)	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1	7,1	1,2	7,1
	удео површине (%)	2,5	8,7	20,5	27,2	22,6	14,2	1,4	2,9
<b>Г-Свил-Н-365</b>	$\delta$ (ppm)	-80,9	-85,4	-90,3	-95,9	-101,4	-108,1	-107,7	-116,5
	полуширина (ppm)	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	1,2	7,2
	удео површине (%)	2,1	5,4	18,4	28,3	24,3	16,5	1,00	4,0

\* – слабије умрежене структурне јединице силицијума [35, 65, 66, 88]

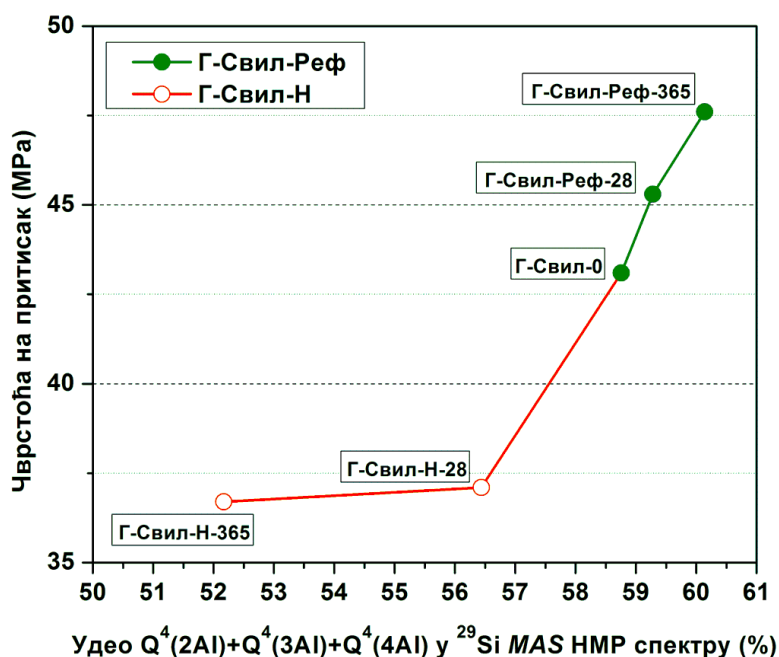
\*\* – друге  $\text{Q}^4$  структурне јединице силицијума (-115 ppm) [36, 37, 39, 66, 88]

Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра (табеле 4.8 и 4.9) показали су да је алумосиликатни гел у свим испитиваним узорцима геополимера претежно изграђен од  $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,  $m = 1, 2, 3$  структурних јединица. Поређењем резултата деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра Г-Свил-Реф и Г-Свил-Н узорака уочено је да је у спектрима узорака који су били изложени дејству раствора дошло до смањења удела структурних јединица богатих алуминијумом ( $\text{Q}^4(4\text{Al})$  и  $\text{Q}^4(3\text{Al})$ ) и пораста удела структурних јединица богатих силицијумом ( $\text{Q}^4(1\text{Al})$  и  $\text{Q}^4(0\text{Al})$ , табеле 4.8 и 4.9). Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорака геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  потврдили су да је услед излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  дошло до раскидања Si–O–Al веза у структури алумосиликатног гела геополимера.

#### **4.4.5. Корелација чврстоће на притисак малтера геополимера и структурних промена изазаваних дејством раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ детектованих методом $^{29}\text{Si}$ MAS NMR**

На сликама 4.23 и 4.24 приказана је зависност чврстоће на притисак узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац од удела  $\text{Q}^4(m\text{Al})$  структурних јединица у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака. Као што се са слике 4.23 види, са порастом удела  $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,  $m = 2, 3, 4$  структурних јединица у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима, дошло је до пораста чврстоће референтних узорака геополимера (Г-Свил-Реф). Пораст удела структурних јединица богатих алуминијумим ( $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,  $m = 2, 3, 4$ ) у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима Г-Свил-Реф узорака вероватно је резултат настављања реакције алкалне активације ЕФП, односно реорганизације структуре алумосиликатног гела геополимера током дужег времена неговања.

С друге стране, раскидање Si–O–Al веза у структури алумосиликатног гела, тј. смањење удела структурних јединица богатих алуминијумом у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Г-Свил-Н), довело је до смањења чврстоће на притисак малтера геополимера (слика 4.23).

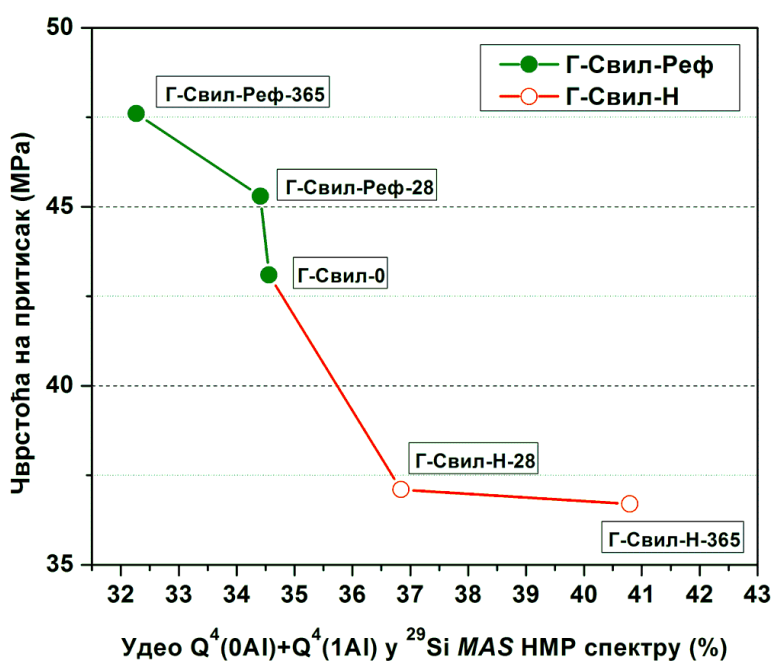


**Слика 4.23.** Зависност чврстоће на притисак геополимера на бази ЕФП Свилајнац од удела  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 2, 3, 4$  структурних јединица у  $^{29}Si$  MAS NMR спектрима узорка геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора  $NH_4NO_3$

Са порастом удела структурних јединица богатих силицијумом ( $Q^4(mAl)$ ,  $m = 0, 1$ ) у  $^{29}Si$  MAS NMR спектрима узорка који су били изложени дејству раствора  $NH_4NO_3$  дошло је до смањења чврстоће на притисак малтера геополимера (слика 4.24), при чему је до значајнијег смањења чврстоће дошло код узорка који су дејству раствора били изложени у трајању од 28 дана (Г-Свил-Н-28). Даљи пораст удела  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 0, 1$  структурних јединица у  $^{29}Si$  MAS NMR спектру узорка који је дејству раствора  $NH_4NO_3$  био изложен током 365 дана (Г-Свил-Н-365) довео је до мањих промена чврстоће (слика 4.24).

Приказани резултати у складу су са литературним подацима у којима је показано да након раскидања Si–O–Al веза и деалуминације алумосиликатне структуре, долази до попуњавања структурних дефеката силицијумом, односно до формирања структуре богатије силицијумом [69, 88, 105, 120]. Раскидање Si–O–Al веза у гелу геополимера довело је до појаве структурних дефеката, што је за последицу имало смањење чврстоће узорка. До највећег смањења чврстоће малтера геополимера услед излагања дејству раствора  $NH_4NO_3$  дошло је у току

првих 28 дана испитивања (слика 4.4). Пораст удела  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 0, 1$  структурних јединица у  $^{29}Si$  MAS NMR спектру узорка геополимера који је био изложен дејству раствора  $NH_4NO_3$  у току 365 дана (Г-Свил-Н-365) (слика 4.22, табела 4.9) указао је да је након формирања структурних дефеката дошло до њиховог попуњавања јонима силицијума и формирања структуре богатије силицијумом.



**Слика 4.24.** Зависност чврстоће на притисак геополимера на бази ЕФП Свилајнац од удела  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 0, 1$  структурних јединица у  $^{29}Si$  MAS NMR спектрима узорка геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора  $NH_4NO_3$

Порекло силицијума који попуњава дефекте у алумосиликатној структури гела геополимера настале излуживањем алуминијума још увек није сасвим јасно [105, 120]. Постоје две претпоставке о механизму миграције силицијума кроз зеолитну структуру при процесу деалуминације зеолита [88]. Прва претпоставка је да долази до разарања дела зеолитне структуре при чему ослобођени јони силицијума мигрирају ка ваканцијама у структури насталим излуживањем алуминијума. Други механизам претпоставља да долази до тзв. „Т-скока“ (енгл.

„*T-jump*“), где Т представља Si или Al, при чему долази до миграције ваканција кроз структуру заменом места са суседним Т јонима.

#### 4.4.6. Кратак преглед резултата испитивања утицаја раствора $\text{NH}_4\text{NO}_3$ на механичка својства и структуру геополимера

Излагање геополимера на бази ЕФП Свилајнац дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  довело је до смањења чврстоће на притисак малтера, како у односу на почетне вредности чврстоће, тако и у односу на чврстоће на притисак референтних узорак геополимера (слика 4.4). До највећег смањења чврстоће на притисак малтера геополимера дошло је након првих 28 дана испитивања.

Испитивање промена у саставу раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  током тестирања узорак геополимера на бази ЕФП Свилајнац (табела 4.7) показало је да је излагање геополимера дејству раствора довело до излуживања катјона алкалних и земноалкалних метала и сумпора. Основни елементи алумосиликатног гела геополимера, алуминијум и силицијум, нису детектовани у растворима  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Током испитивања геополимера, рН вредност раствора порасла је на око 8 (табела 4.4).

Испитивањем структуре геополимера установљено је да излагање геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  није довело до формирања нових фаза у структури (резултати РСА, слика 4.9 и СЕМ анализе, слика 4.10). Резултати ЕДС анализе показали су да током излагања геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  није дошло до промене атомског односа Si/Al у структури геополимера, док је атомски однос Na/Al смањен већ након првих 28 дана испитивања (слика 4.14). ИЦ спектроскопском анализом узорак геополимера утврђено је да је у структури геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  дошло до смањења удела Si–O–Al веза (слика 4.15). Испитивањем структуре геополимера методом  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR спектроскопије нису уочене разлике у координацији јона алуминијума у структури референтних и узорак геополимера који је био изложен дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (слика 4.16). Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорак геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (слике 4.21 и 4.22, табела 4.9) показали су да је у спектрима ових узорак дошло

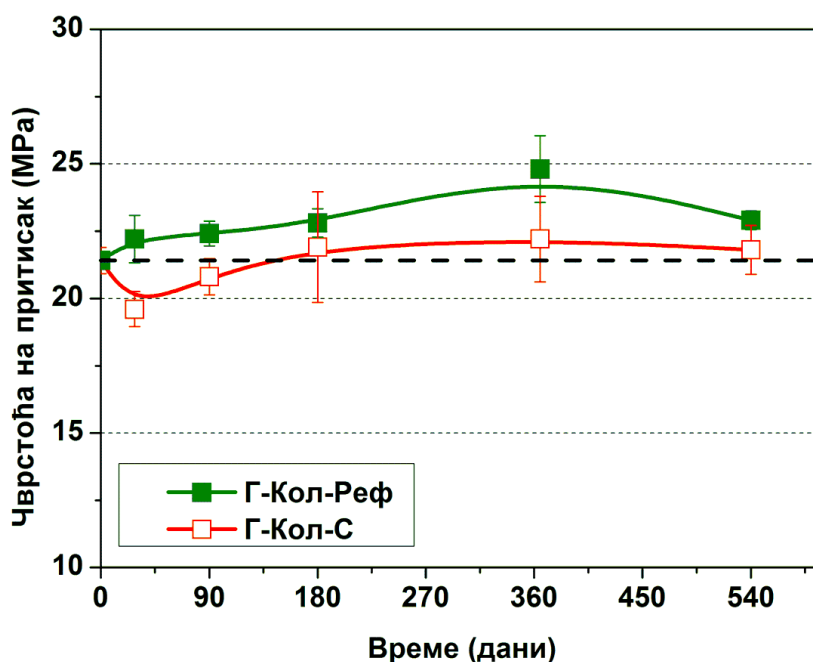
до смањења удела структурних јединица богатих алуминијумом и пораста удела структурних јединица богатих силицијумом.

Закључено је да је излагање узорка геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  довело до раскидања  $\text{Si-O-Al}$  веза у структури алумосиликатног гела геополимера, али је алуминијум остао у структури гела. Након раскидања  $\text{Si-O-Al}$  веза у структури геополимера долази до њиховог попуњавања јонима силицијума и формирања структуре богатије силицијумом. Смањење чврстоће на притисак малтера геополимера на бази ЕФП услед излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  последица је раскидања  $\text{Si-O-Al}$  веза у структури геополимера и формирања структурних дефеката.

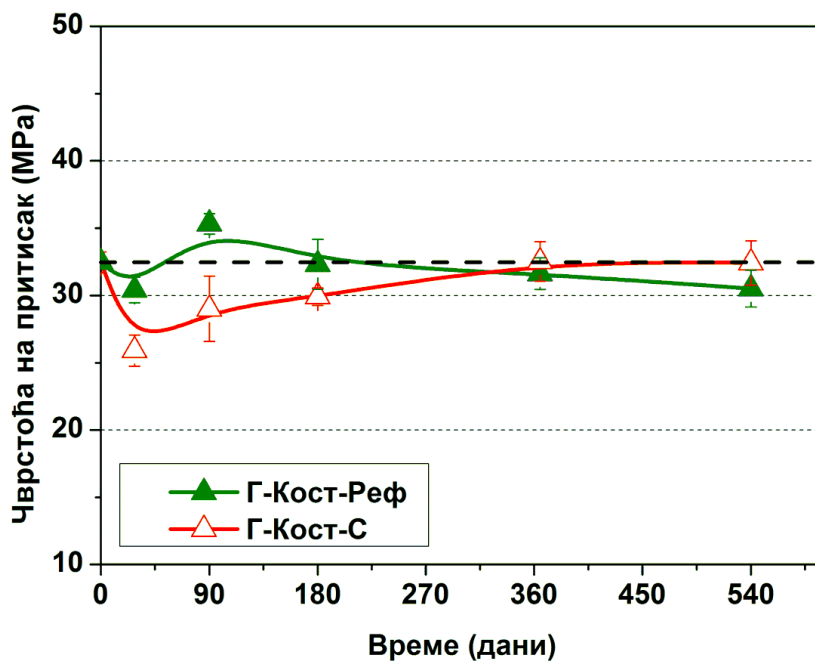
#### 4.5. Утицај раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ на механичка својства и структуру геополимера на бази ЕФП

##### 4.5.1. Механичка својства геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$

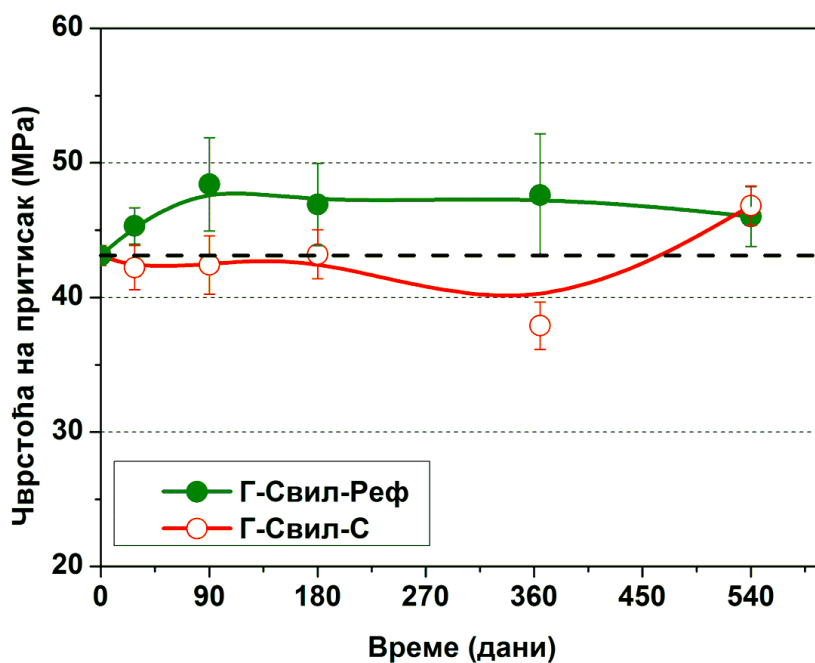
На сликама 4.25-4.27 приказане су промене чврстоће на притисак малтера геополимера на бази ЕФП током 540 дана тестирања у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Резултати испитивања чврстоће на притисак геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  приказани су упоредно са резултатима испитивања чврстоће референтних узорака, који су већ приказани и на сликама 4.2-4.4 и дискутовани у поглављу 4.4.1.



Слика 4.25. Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Колубара током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



Слика 4.26. Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Костолац током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



Слика 4.27. Промене чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Свилајнац током 540 дана неговања у влажном простору и излагања раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

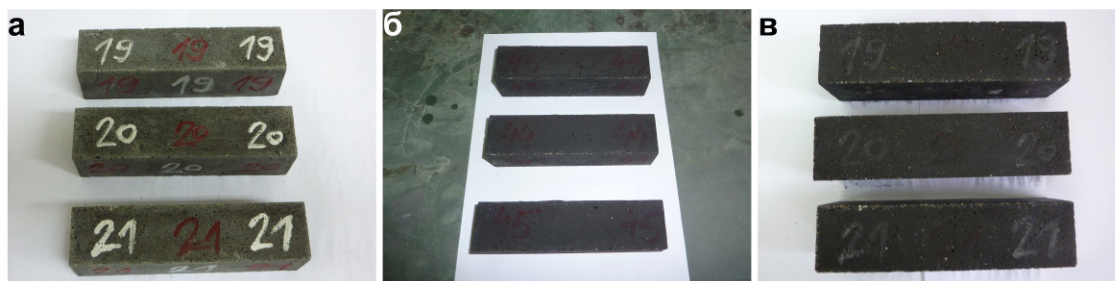


Током излагања дејству раствора сулфата, највеће смањење чврстоће на притисак малтера геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Костолац уочено је већ после првих 28 дана испитивања (слике 4.25 и 4.26). Након почетног смањења чврстоће, у даљем току испитивања уочен је пораст чврстоће малтера који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , што је указивало да је дошло до опоравка структуре. С друге стране, чврстоће малтера на бази ЕФП Свилајнац су се незнатно мењале током првих 180 дана испитивања, да би након тога дошло до осетнијег смањења чврстоће на притисак (за око 12 % после 365 дана, слика 4.27).

Може се претпоставити да су разлике у променама чврстоће малтера геополимера, добијених алкалном активацијом три различита узорка ЕФП, током излагања дејству раствора сулфата резултат различите порозности полазних узорка малтера (табела 4.3). Услед више порозности малтера од ЕФП Колубара и ЕФП Костолац, код ових узорка дошло је до бржег продора раствора сулфата у структуру материјала.

#### 4.5.2. Визуелна оцена геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$

На сликама 4.28-4.30 приказан је изглед малтера геополимера на бази ЕФП пре излагања дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , у термину у коме је уочено највеће смањење чврстоће и након 540 дана тестирања. На узорцима геополимера после излагања дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  нису уочене видљиве промене.



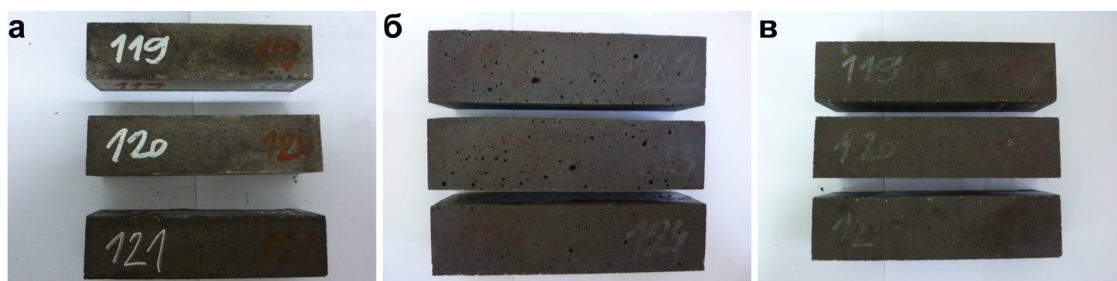
**Слика 4.28.** Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Колубара:

- а) пре излагања дејству раствора, б) после 28 дана у раствору  
и в) после 540 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



**Слика 4.29.** Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Костолац:

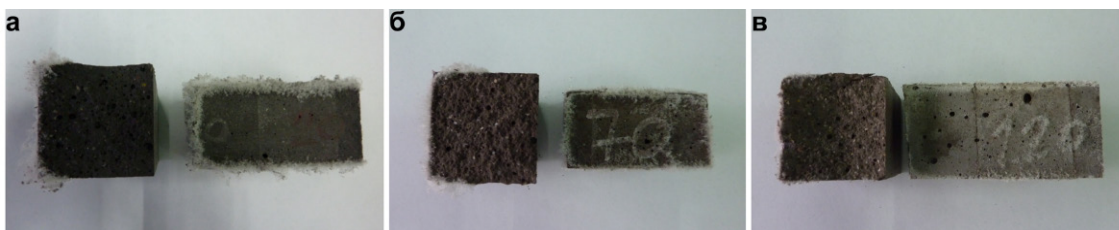
а) пре излагања дејству раствора, б) после 28 дана у раствору  
и в) после 540 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



**Слика 4.30.** Изглед малтера геополимера на бази ЕФП Свилајнац:

а) пре излагања дејству раствора, б) после 365 дана у раствору  
и в) после 540 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Након сушења малтерних призми које су биле изложене дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , на ивицама призми уочена је појава кристала  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (слика 4.31), који су се лако уклањали и нису остављали трагове.



**Слика 4.31.** Изглед геополимера на бази ЕФП после 540 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и сушења: а) малтер на бази ЕФП Колубара, б) малтер на бази ЕФП Костолац  
и в) малтер на бази ЕФП Свилајнац

### 4.5.3. Анализа раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Почетне рН вредности раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  коришћених у овом испитивању биле су око 6 (табела 4.10). У току испитивања, у контакту са узорцима геополимера, дошло је до пораста рН вредности раствора сулфата и после 28 дана испитивања измерена је рН вредност од око 12 (табела 4.10).

Уочени пораст рН вредности раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у којима су неговани узорци геополимера последица је дифузије хидроксилних јона из раствора у порама материјала у раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [60, 117, 165].

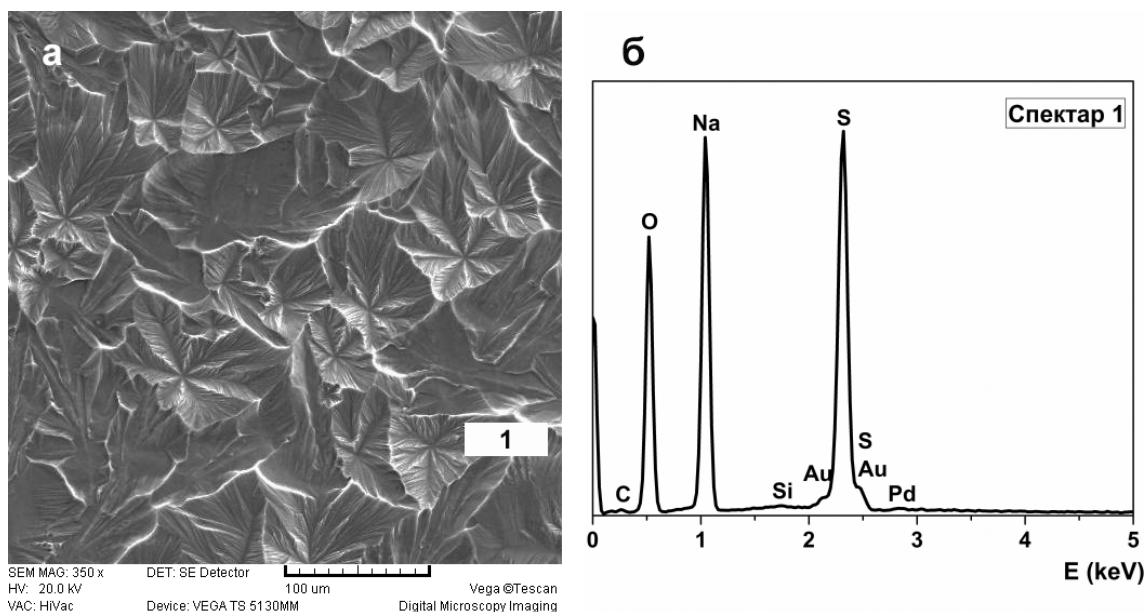
Пораст рН вредности раствора сулфата, такође на вредности од око 12, дешава се и приликом тестирања отпорности хидратисаног портланд-цемента на дејство раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [150, 152, 157-160, 184, 185]. Приликом излагања очврслог цемента раствору сулфата долази до дифузије јона  $\text{SO}_4^{2-}$  у материјал. Хидроксилни јони дифундују из раствора у порама цементног материјала у раствор сулфата, што проузрокује пораст рН вредности раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Табела 4.10.** рН вредности раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  током испитивања

Време (дани)	Геополимери на бази ЕФП:		
	Колубара	Костолац	Свилајнац
0	5,64	5,58	5,90
28	11,90	11,72	11,90
90	12,11	11,93	12,13
180	11,86	11,63	12,06
365	11,68	11,41	11,67
540	12,25	11,52	12,34

У табелама 4.11-4.13 приказани су резултати ОЕС/ИСП анализе раствора сулфата. У растворима у којима су 90 дана одлежавали узорци геополимера од

ЕФП Колубара и ЕФП Костолац уочена је појава талога / замућења и раствори су филтрирани пре ОЕС/ИСП анализе. Измерене вредности концентрација детектованих елемената значајно су одступале од осталих резултата тако да је одлучено да се ови резултати занемаре при анализи ОЕС/ИСП резултата. ЕДС анализом талога из ових раствора детектовани су O, Na, S и Si (слика 4.32).



**Слика 4.32.** Талог из раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у коме су узорци геополимера на бази ЕФП Колубара тестирани у току 90 дана: а) СЕМ анализа талога након сушења, б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а)

У растворима  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у којима су тестирани узорци геополимера на бази сва три узорка ЕФП (табеле 4.11-4.13) уочене су високе и променљиве концентрације Na и S. Негативна разлика између концентрације S измерене у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  након што су узорци геополимера били изложени дејству раствора у одређеном временском периоду и концентрације тог елемента у свеже припремљеном раствору означава смањење концентрације овог елемента у растворима  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , тј. показује да је дошло до дифузије сулфатних јона из раствора у материјал. Овакав резултат у складу је са налазима претходних истраживања која су показала да приликом излагања геополимера раствору сулфата долази до дифузије сулфатних јона у материјал [69, 117, 165]. Такође, у

складу са резултатима претходних истраживања је и измерени пораст концентрације јона Na у растворима Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (табеле 4.11-4.13) [117, 165]. Пораст концентрације Na указује да је у растворима Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> дошло до излуживања јона Na из структуре геополимера у раствор. Концентрација Na у растворима сулфата је променљива (опада) током испитивања, вероватно услед таложења Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Резултати ОЕС/ИСП анализе такође су показали да је током излагања узорака геополимера раствору Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> дошло и до дифузије јона калијума из структуре геополимера у раствор (табеле 4.11-4.13).

Осим дифузије сулфатних јона у материјал и дифузије јона алкалних метала из структуре геополимера у раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, резултати ОЕС/ИСП анализе показали су да је у раствору сулфата дошло до излуживања силицијума (табеле 4.11-4.13). Други елемент алумосиликатне структуре геополимера, алуминијум, није детектован.

Излуживање Si из геополимера вероватно је пре последица високе рН вредности раствора којима су узорци геополимера били изложени (табела 4.10), него интеракције са сулфатним јонима.

Познато је да током излагања зеолита и алумосиликатних стакала базним растворима долази до нуклеофилног напада хидроксилних јона на јоне силицијума и хидролизе силоксанских (Si–O–Si) веза у структури ових материјала [186, 187]. Захваљујући овој појави, третман базним растворима користи се у хемији и технологији зеолита за процес десиликације алумосиликатне структуре зеолита са високим односом Si/Al [188-191].

Табела 4.11. Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Колубара ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

Време (дани)	Елемент											
	Na			K			S****			Si		
	$C_0^*$	$C_t^{**}$	$\Delta C^{***}$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$
28	0****	884,2	884,2	35,9	115,1	79,2	>16886,6	>13856,3	-3030,3	0****	157,6	157,6
180	800,5	815,8	15,3	17,0	158,8	114,8	>15065,6	>14596,3	-469,3	0****	138,2	138,2
365	889,3	974,6	85,3	15,5	130,3	114,8	>14441,8	>13927,8	-514,0	0****	154,3	154,3
540	784,9	1519,2	734,3	15,9	109,6	93,7	>15376,1	>13021,1	-2355,0	0****	79,3	79,3

\*  $C_0$  = концентрација датог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*  $C_t$  = концентрација датог елемента у раствору након излагања узорка геополимера његовом дејству у одређеном временском периоду

\*\*\*  $\Delta C$  = разлика између концентрације елемента измерене у раствору након што су узорци геополимера били изложени његовом дејству у одређеном временском периоду и концентрације тог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*\*\* измерена концентрација била је изван границе детекције за посматрани елемент

Табела 4.12. Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Костолац ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

Време (дани)	Елемент											
	Na			K			S****			Si		
	$C_0^*$	$C_t^{**}$	$\Delta C^{***}$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$
28	732,2	931,7	199,5	15,8	76,9	61,1	>15952,8	>14458,3	-1494,5	0****	110,5	110,5
180	849,1	649,8	-199,3	19,3	96,2	76,9	>15434,7	>16696,5	1261,8	0****	94,5	94,5
365	944,3	785,5	-158,8	15,8	94,7	78,9	>15314,6	>15800,2	485,6	0****	69,8	69,8
540	0****	1583,9	1583,9	29,8	77,5	47,7	>16886,6	>13856,2	-3030,4	0****	18,4	18,4

\*  $C_0$  = концентрација датог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*  $C_t$  = концентрација датог елемента у раствору након излагања узорка геополимера његовом дејству у одређеном временском периоду

\*\*\*  $\Delta C$  = разлика између концентрације елемента измерене у раствору након што су узорци геополимера били изложени његовом дејству у одређеном временском периоду и концентрације тог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*\*\* измерена концентрација била је изван границе детекције за посматрани елемент

Табела 4.13. Резултати ОЕС/ИСП анализе раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Свилајнац ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

Време (дани)	Елемент											
	Na			K			S****			Si		
	$C_0^*$	$C_t^{**}$	$\Delta C^{***}$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$	$C_0$	$C_t$	$\Delta C$
7	1330,4	2346,80	1016,4	9,2	72,6	63,4	>14767,1	>13879,8	-887,3	0****	11,4	11,4
28	1330,4	2153,9	823,5	9,2	107,0	97,8	>14767,1	>13883,8	-883,3	0****	44,9	44,9
60	1330,4	1882,9	552,5	9,2	128,6	119,4	>14767,1	>14010,2	-756,9	0****	37,7	37,7
90	1330,4	2162,2	831,8	9,2	132,2	123,0	>14767,1	>13812,4	-954,7	0****	38,0	38,0
180	811,7	915,7	104,0	13,8	200,1	186,3	>16405,7	>15405,2	-1000,5	0****	28,3	28,3
365	853,7	778,5	-75,2	14,1	217,0	202,9	>15892,3	>15793,6	-98,7	0****	163,5	163,5
540	760,5	1596,3	835,8	14,2	184,7	170,5	>16725,6	>14166,7	-2558,9	0****	94,9	94,9

\*  $C_0$  = концентрација датог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*  $C_t$  = концентрација датог елемента у раствору након излагања узорак геополимера његовом дејству у одређеном временском периоду

\*\*\*  $\Delta C$  = разлика између концентрације елемента измерене у раствору након што су узорци геополимера били изложени његовом дејству у одређеном временском периоду и концентрације тог елемента у свеже припремљеном раствору

\*\*\*\* измерена концентрација била је изван границе детекције за посматрани елемент



Испитивање утицаја базних раствора на структуру и својства геополимера на бази ЕФП показало је да је излагање геополимера дејству врло базног раствора (14 М NaOH) довело до излуживања оба елемента алумосиликатног гела (Si и Al) из структуре геополимера, с тим да су концентрације излуженог Si биле вишеструко више од концентрација излуженог Al [125]. Слични резултати добијени су и када су геополимери на бази ЕФП излагани дејству раствора хидроксида алкалних метала ниже концентрације (5 М KOH, 1 М, 5 М и 8 М NaOH) и базних раствора ниже рН вредности, као што су засићен раствор натријум-карбоната, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (рН = ~11) и вода, чија је рН вредност порасла на око 12 услед излуживања раствора у порама геополимера [126]. Отпорност геополимера на бази ЕФП на дејство базних раствора, односно концентрација силицијума излуженог из структуре геополимера, зависиле су од рН вредности и врсте раствора коме су узорци геополимера били изложени, као и од својстава испитиваних узорака геополимера [125, 126, 192]. У растворима више рН вредности, као што су концентровани раствори хидроксида алкалних метала, концентрације силицијума излуженог из структуре геополимера биле су око 10 пута веће од концентрација силицијума излужених из структуре геополимера током излагања дејству раствора ниже рН вредности (засићен раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и вода) [126]. Испитивање утицаја својстава геополимера на бази ЕФП на дејство базних раствора извршено је синтетисањем узорака геополимера применом раствора алкалних активатора са различитим уделом силицијума у раствору (односи SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O у растворима активатора били су 0,0, 0,2 и 0,79) [126]. Са порастом односа SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O у растворима активатора који су коришћени за синтезу геополимера, расла је и концентрација силицијума излуженог из структуре геополимера током њиховог излагања дејству базних раствора. Узорци геополимера који су синтетисани са вишим уделом силицијума у раствору активатора (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 2,0) су прелиминарно тестирани и показали су врло малу отпорност на дејство базних раствора [126].

У оквиру ове докторске дисертације је као алкални активатор коришћен раствор натријум-силиката модула 1,5. Висок удео силицијума у раствору активатора коришћеном у овом истраживању вероватно је разлог што је излагање

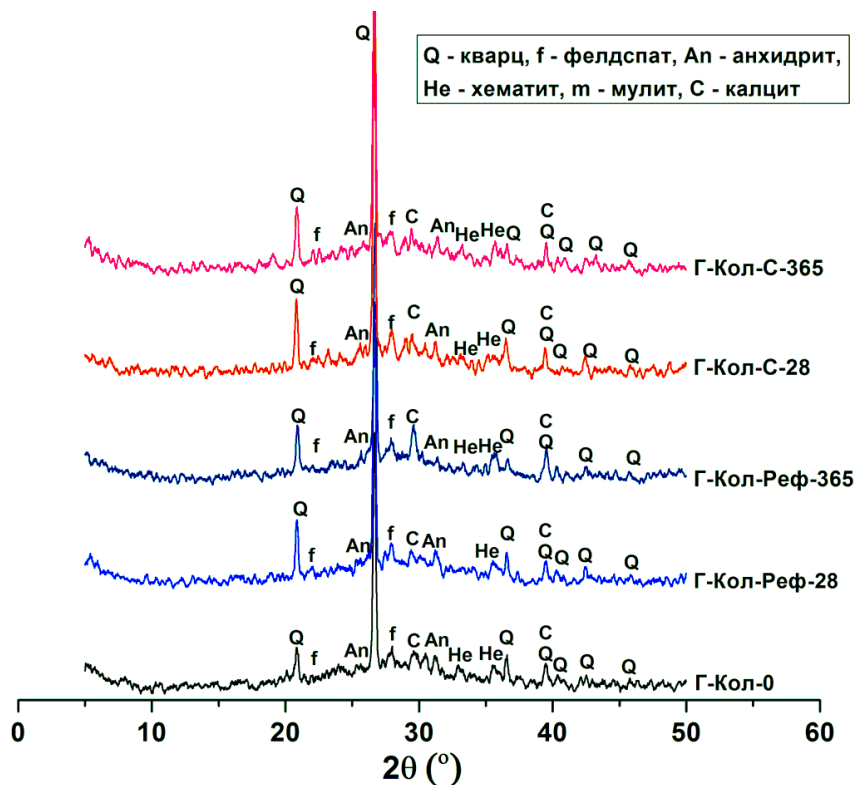
геополимера дејству раствора чија је рН вредност током испитивања била око 12 (табела 4.10) довело до излуживања Si из структуре. Максималне концентрације Si у раствору сулфата (табеле 4.11-4.13) детектоване су у истим терминима када је уочено и највеће смањење чврстоће малтера геополимера (слике 4.25-4.27). Ови резултати указују да узлужени Si вероватно потиче из алумосиликатног гела геополимера. Вероватно је раскидање Si–O–Si веза у структури геополимера и излуживање Si довело до појаве дефеката у структури и смањења чврстоће на притисак.

#### **4.5.4. Промене у структури геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

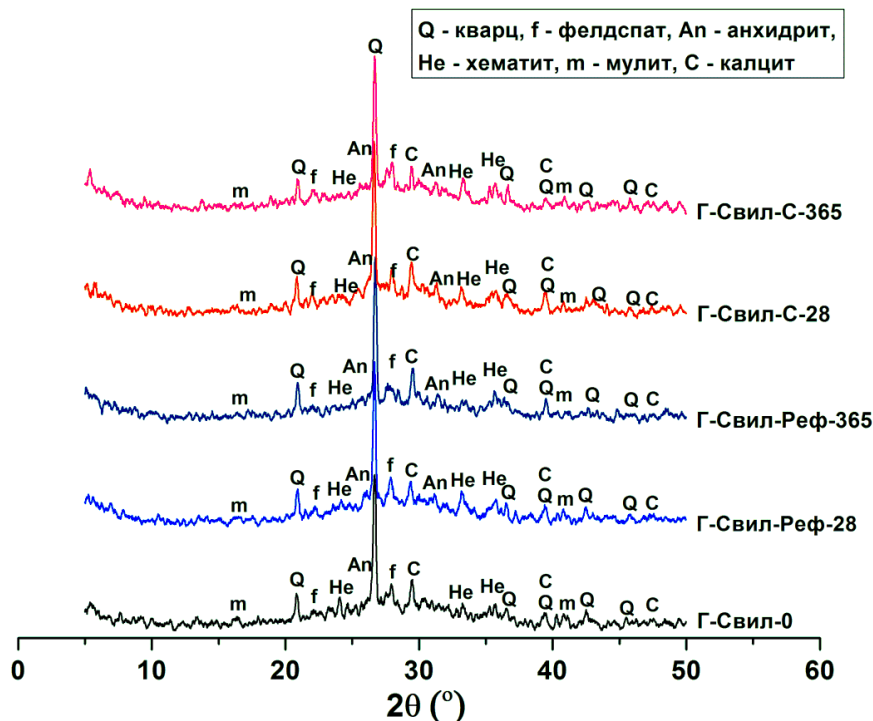
Као што се са слика 4.25-4.27 може видети, излагање малтера геополимера припремљених од три различита узорка ЕФП дејству раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, имало је двојако дејство на механичка својства узорака. У случају малтера на бази ЕФП Свилајнац, који су на почетку испитивања имали највећу чврстоћу на притисак и најмању порозност (табела 4.3), до значајнијег смањења чврстоће дошло је тек после 365 дана излагања дејству раствора сулфата (слика 4.27). С друге стране, код малтера геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Костолац, највеће смањење чврстоће на притисак уочено је већ после првих 28 дана испитивања у раствору сулфата, након чега је дошло до пораста чврстоће, односно опоравка структуре (слике 4.25 и 4.26). Структурне промене до којих је довело излагање дејству раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> детаљно су проучене на примерима геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Свилајнац. Резултати структурне карактеризације узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац који су били изложени дејству раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приказани су упоредо са резултатима испитивања структуре референтних узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац (Г-Свил-Реф) који су дискутовани у поглављу 4.4.4. Резултати испитивања промена у структури геополимера на бази ЕФП Костолац након излагања дејству раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> дати су у Прилогу 2.

#### 4.5.4.1. Рендгенска структурна анализа геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$

РСА узорака геополимера није указала на појаву нових фаза услед реакције са раствором сулфата (слике 4.33 и 4.34). Анализом рендгенских дифрактограма узорака геополимера који су неговани у влажном простору у току 28 и 365 дана и узорака геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у истом временском периоду, није уочена разлика у минералном саставу узорака. У структури обе групе узорака геополимера (референтних и изложених дејству раствора сулфата) детектовано је присуство кристалних фаза које потичу из полазних узорака ЕФП: кварц, фелдспат, анхидрит, хематит и мулит (слика 4.1), као и калцит настао као последица карбонатизације током неговања референтних узорака у влажном простору. Слични резултати добијени су и РСА геополимера на бази ЕФП Костолац (Прилог 2).



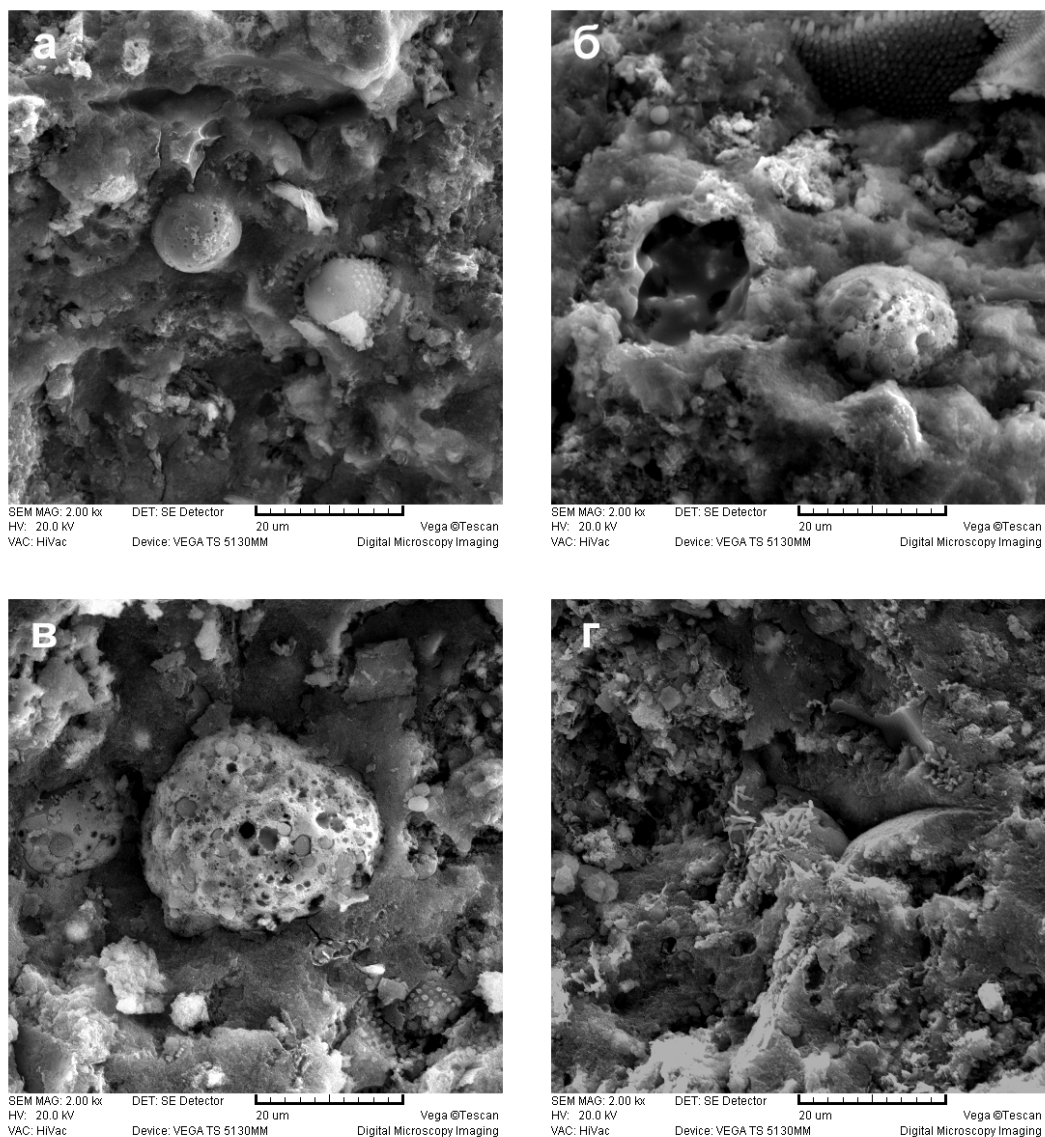
Слика 4.33. РСА полазног узорка геополимера на бази ЕФП Колубара и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [193]



Слика 4.34. РСА полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [193]

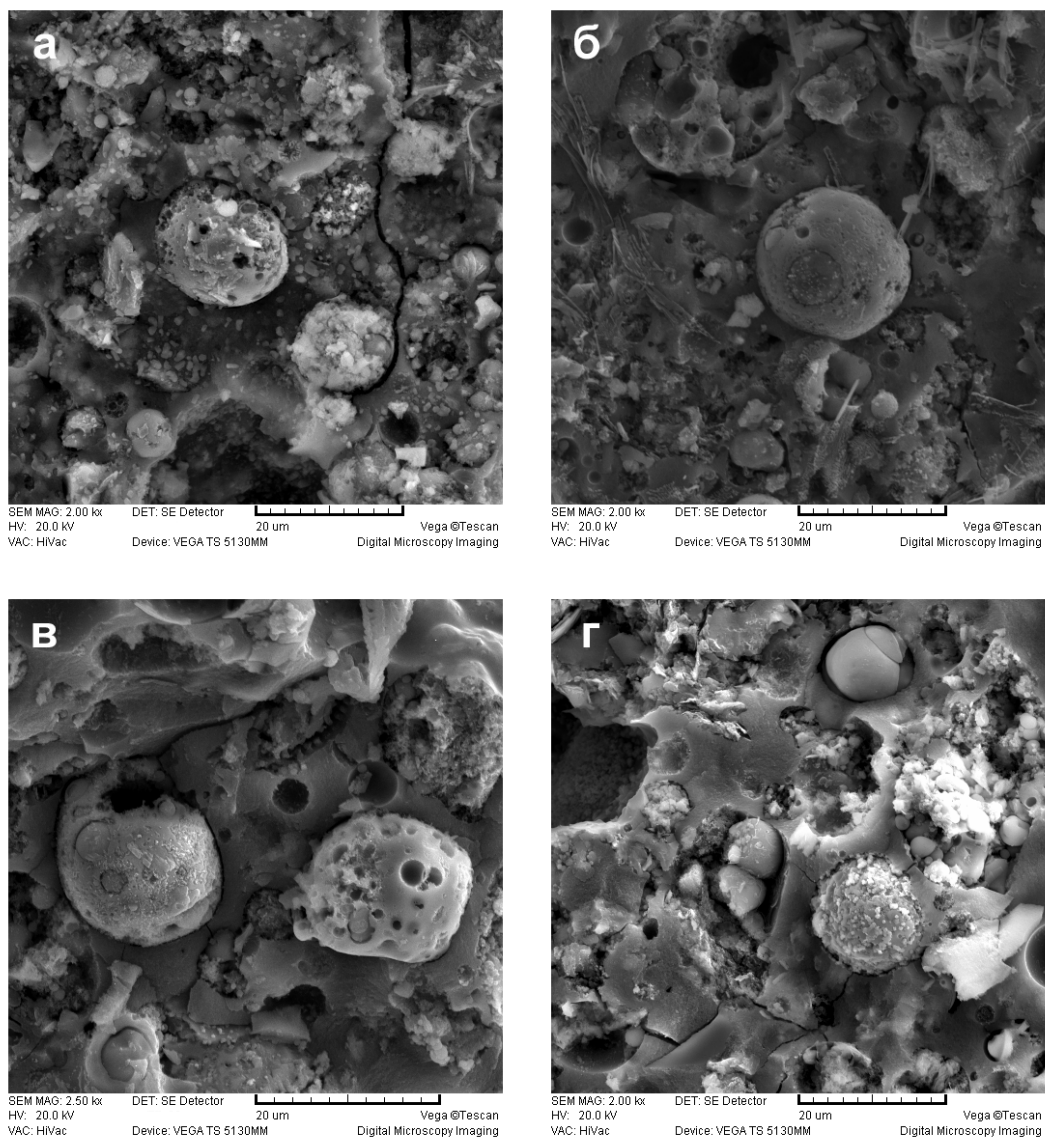
#### 4.5.4.2. Резултати испитивања микроструктуре геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$

На сликама 4.35 и 4.36 приказани су резултати СЕМ анализе узорака геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Свилајнац који су били изложени дејству раствора сулфата током 28 и 365 дана и референтних узорака геополимера на бази ова два ЕФП који су у истом периоду неговани у влажном простору.



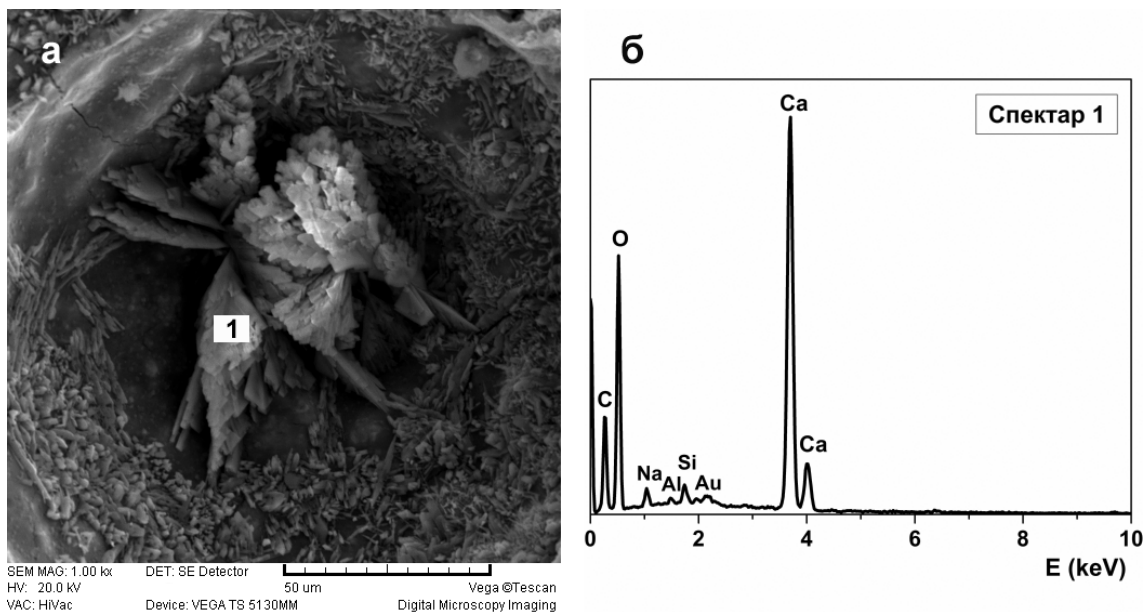
**Слика 4.35.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Колубара:  
а) Г-Кол-Реф-28, б) Г-Кол-С-28, в) Г-Кол-Реф-365 и г) Г-Кол-С-365

Као што се са слика 4.35 и 4.36 може видети, излагање геополимера на бази ЕФП дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  није довело до значајних промена у микроструктури геополимера. До сличних резултата дошло се и након испитивања микроструктуре геополимера на бази ЕФП Костолац (Прилог 2).

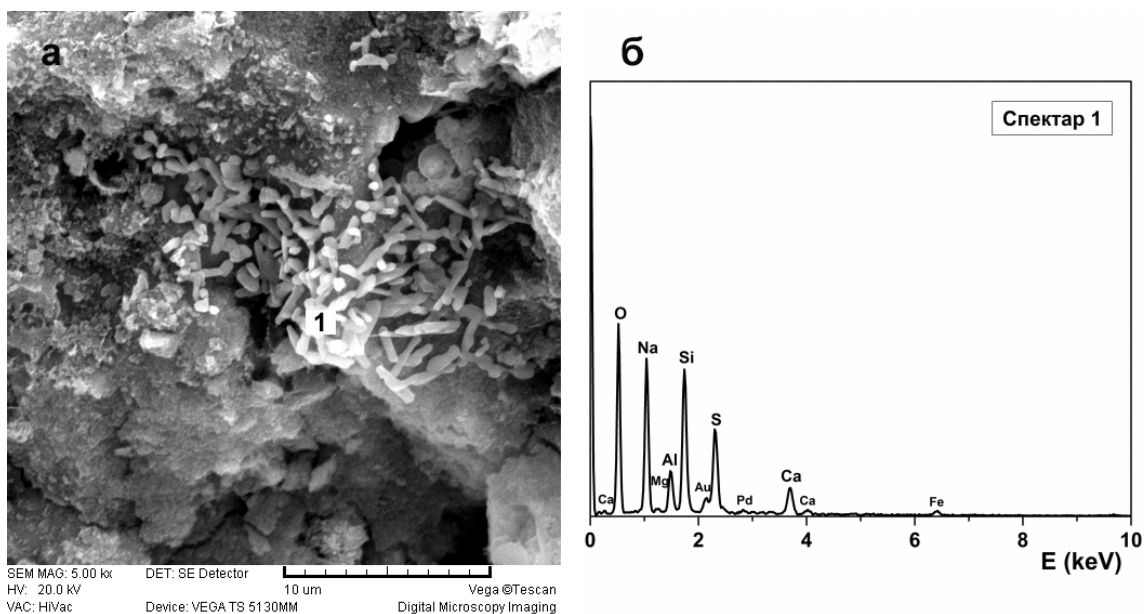


**Слика 4.36.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац:  
а) Г-Свил-Реф-28, б) Г-Свил-С-28, в) Г-Свил-Реф-365 и г) Г-Свил-С-365

Као и у случају референтних узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац (Г-Свил-Реф, слика 4.11), у микроструктури узорка геополимера на бази ЕФП Колубара који су неговани у влажном простору уочена је појава калцита (слика 4.37).



**Слика 4.37.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Колубара:  
 а) кристали калцита у узорку Г-Кол-Реф-90, б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а)



**Слика 4.38.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Колубара:  
 а) кристали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на површини узорка Г-Кол-С-365, б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а)

На површини прелома узорка геополимера на бази ЕФП Колубара који је био изложен дејству раствора сулфата током 365 дана уочена је појава кристала

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  (слика 4.38). Појава кристала  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у структури геополимера вероватно је последица миграције јона из раствора у структуру геополимера [69]. Кристали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  уочени су на површини прелома узорка геополимера, а не само у порама. Присуство кристала  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на површини узорка указује да је до кристализације соли дошло током сушења узорка и припреме за СЕМ анализу [193].

**Табела 4.14.** ЕДС анализа узорка геополимера

Време (дани)	Геополимери на бази ЕФП Колубара				Геополимери на бази ЕФП Свилајнац			
	Г-Кол-Реф		Г-Кол-С		Г-Свил-Реф		Г-Свил-С	
	Si/Al	Na/Al	Si/Al	Na/Al	Si/Al	Na/Al	Si/Al	Na/Al
0	2,97 (0,011)*	1,03 (0,017)	2,97 (0,011)	1,03 (0,017)	2,86 (0,058)	0,98 (0,043)	2,86 (0,058)	0,98 (0,043)
28	3,00 (0,053)	1,17 (0,034)	2,87 (0,033)	0,95 (0,015)	2,95 (0,034)	0,92 (0,003)	2,92 (0,039)	0,81 (0,015)
365	2,99 (0,042)	0,95 (0,027)	2,87 (0,021)	0,96 (0,018)	2,86 (0,051)	0,65 (0,008)	2,80 (0,041)	0,70 (0,012)

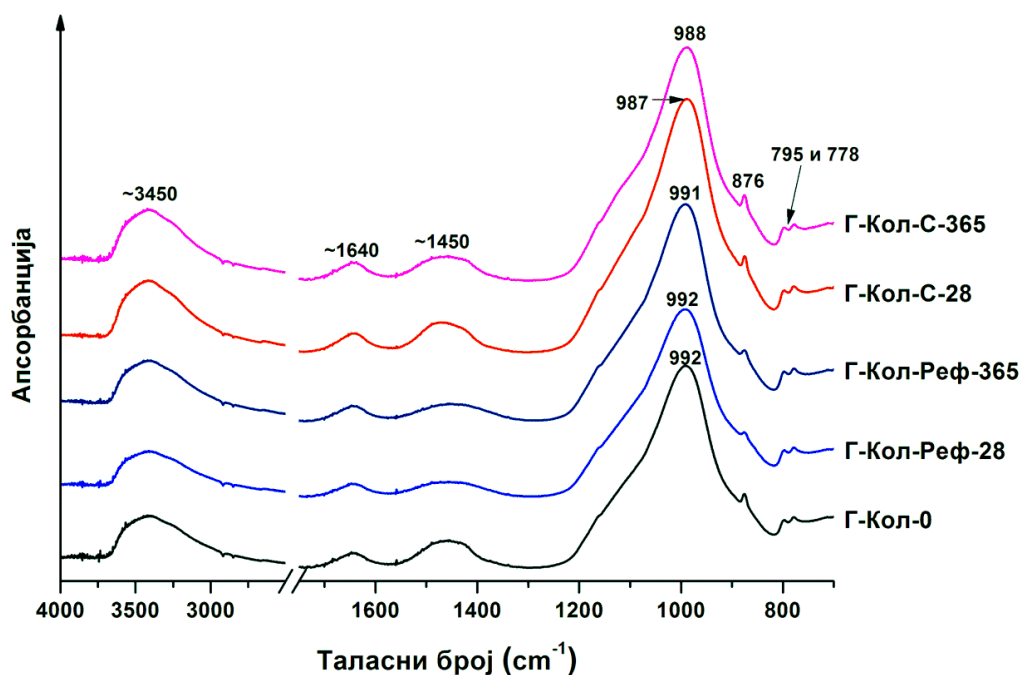
\* стандардна девијација

ЕДС анализом узорка геополимера утврђено је да су атомски односи Si/Al и Na/Al у гелу геополимера узорка који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  нешто нижи него у гелу референтних узорка (табела 4.14), што је последица излуживања Na и Si (резултати ОЕС/ИСП анализе, табеле 4.11 и 4.13). Међутим, разлике у атомским односима Si/Al и Na/Al у структури референтних и узорка на којима је испитиван утицај раствора сулфата биле су врло мале (унутар вредности стандардних девијација), што је указивало да је неопходна опсежнија карактеризација структуре геополимера и примена других инструменталних метода.



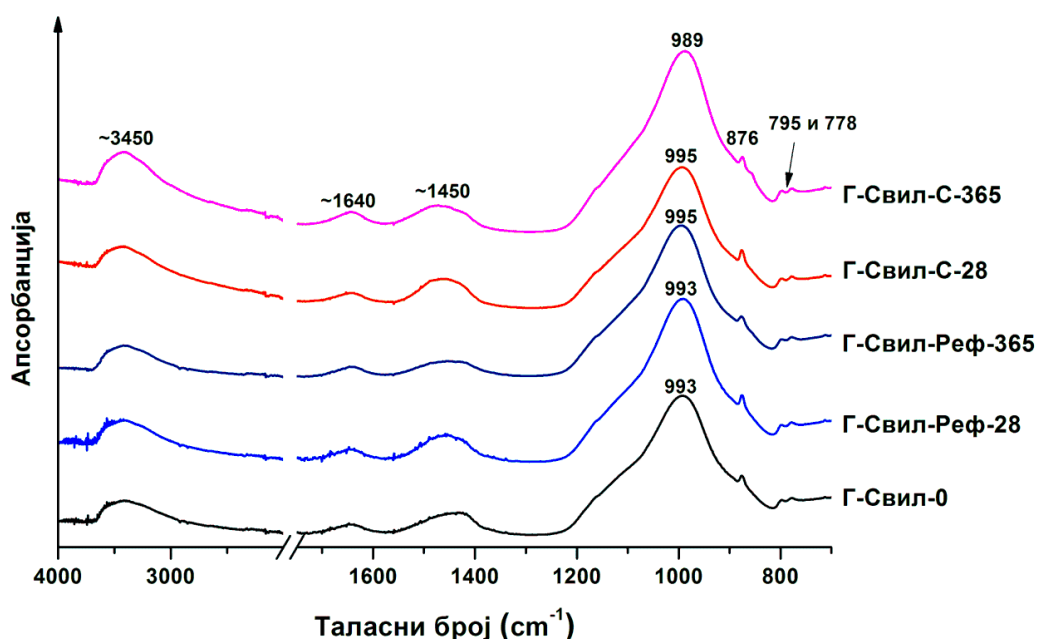
**4.5.4.3. Резултати инфрацрвене спектроскопске анализе геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$**

На сликама 4.39 и 4.40 дати су резултати ИЦ спектроскопске анализе полазних узорака геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Свилајнац и узорака геополимера на бази ова два ЕФП негованих у влажном простору и изложених дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у трајању од 28 и 365 дана. У ИЦ спектрима свих узорака геополимера уочени су вибрациони максимуми које се могу приписати: кварцу, дублет на  $795$  и  $778\text{ cm}^{-1}$  [12, 61, 99], карбонатима, траке на  $\sim 1450$  и  $876\text{ cm}^{-1}$  [12, 148, 178-180] и води, траке на  $\sim 3450$  и  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$  [148, 178, 180]. Слични резултати добијени су и ИЦ спектроскопском анализом геополимера на бази ЕФП Костолац (Прилог 2).



**Слика 4.39.** ИЦ спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Колубара и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

У ИЦ спектрима узорака геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  није уочена појава нових вибрационих максимума који би указивали да је, услед реакције са раствором сулфата, дошло до формирања нових једињења. Ови резултати у складу су са налазима РСА узорака геополимера (слике 4.33 и 4.34). Једина уочена промена у ИЦ спектрима узорака геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Свилајнац који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  је померање положаја вибрационог максимума  $\text{Si-O-T}$  валенционе асиметричне вибрације ка нижим вредностима таласног броја (слике 4.39 и 4.40).



**Слика 4.40.** ИЦ спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Вибрациони максимум  $\text{Si-O-T}$  вибрације у ИЦ спектрима Г-Кол-0 и Г-Кол-Реф узорака налазио се на 992, односно 991  $\text{cm}^{-1}$  (слика 4.39). У ИЦ спектрима Г-Кол-С-28 и Г-Кол-С-365 узорака овај вибрациони максимум налазио се на 987 и 988  $\text{cm}^{-1}$ , редом. Померање положаја пика који потиче од  $\text{Si-O-T}$  валенционе асиметричне вибрације ка нешто нижим вредностима таласног броја у ИЦ спектрима Г-Кол-С узорака указало је на смањење удела  $\text{Si-O-Si}$  веза у структури, односно снижавање атомског односа  $\text{Si/Al}$  у алумосиликатном гелу

геополимера, што је складу са резултатима ОЕС/ИСП и ЕДС анализа (табеле 4.11 и 4.14).

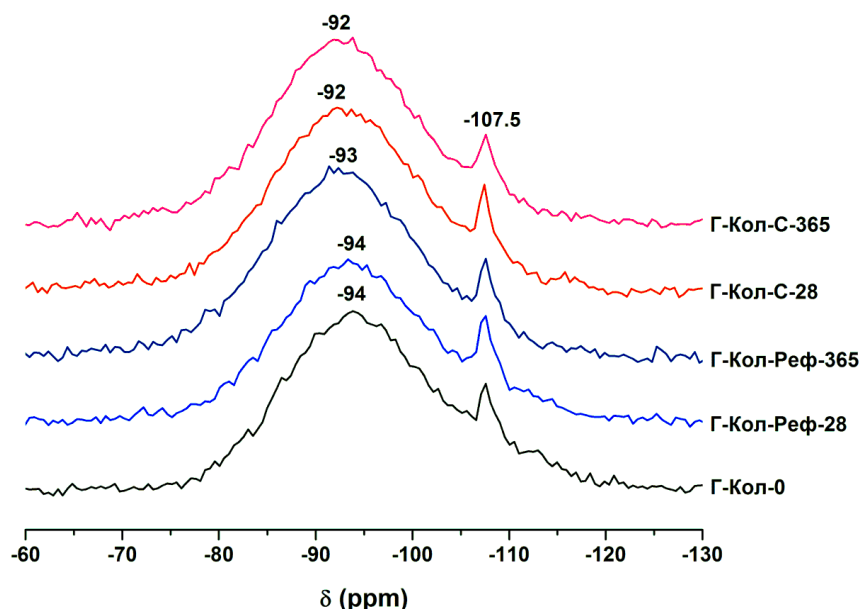
ИЦ спектроскопском анализом узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  уочено је померање положаја Si–O–T валенционе асиметричне вибрације у ИЦ спектру Г-Свил-С-365 узорка ка нижим вредностима таласног броја у поређењу са ИЦ спектрима референтних узорака (слика 4.40). Померање положаја Si–O–T вибрације у ИЦ спектру ка нижим вредностима таласног броја, односно смањење удела Si–O–Si веза у алумосиликатном гелу узорка Г-Свил-С, уочено је у истом термину у коме је детектована максимална концентрација излуженог силицијума у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (табела 4.13) и смањење чврстоће на притисак малтера геополимера (слика 4.27).

Резултати ИЦ спектроскопске анализе геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (слике 4.39 и 4.40) показали су добро слагање са резултатима ОЕС/ИСП анализе раствора сулфата (табеле 4.11 и 4.13). Смањење удела Si–O–Si веза у структури геополимера, на које је указало померање максимума Si–O–T валенционе асиметричне вибрације у ИЦ спектрима Г-Кол-С и Г-Свил-С узорака ка нижим вредностима таласног броја, у сагласности је са налазима ОЕС/ИСП анализе раствора сулфата, који су показали да је излагање геополимера дејству раствора сулфата довело до излуживања силицијума из структуре геополимера.

#### **4.5.4.4. Резултати испитивања структуре геополимера методом нуклеарне магнетне резонанце чврстог стања након испитивања отпорности на дејство раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$**

Резултати  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализе узорака геополимера приказани су на сликама 4.41 и 4.42. Положај максимума  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралне линије узорка Г-Кол-0 налазио се на око -94 ppm (слика 4.41). Током неговања узорака геополимера у влажном простору, положај максимума  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралне линије померио се ка мање негативној вредности хемијског помераја и после 365 дана детектован је на приближно -93 ppm. Уочена промена положаја максимума

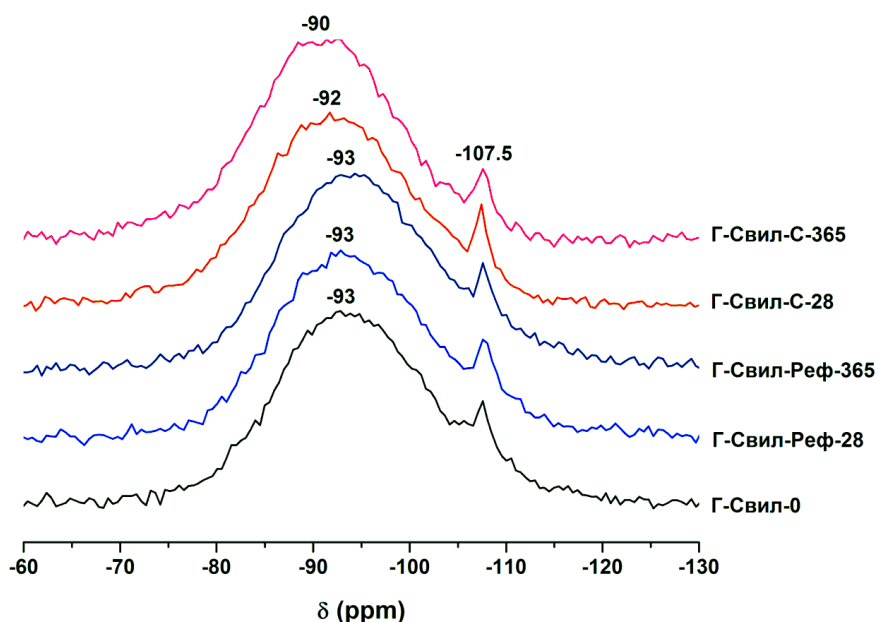
$^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралне линије Г-Кол-Реф-365 узорка вероватно је последица настављања реакције алкалне активације, тј. растварања ЕФП, што је довело до мањих промена у саставу алумосиликатног гела геополимера. Померање максимума  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралне линије није уочено у спектрима референтних узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац (слике 4.17 и 4.42). Међутим, анализа резултата деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра референтних узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац показала је да је током неговања узорка геополимера у влажном простору дошло до пораста удела структурних јединица богатијих алуминијумом,  $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,  $m = 2, 3, 4$ , чији се пикови налазе на мање негативним вредностима хемијског помераја (слике 4.18-4.20, табела 4.8).



**Слика 4.41.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Колубара и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [193]

Померање положаја максимума  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралних линија геополимера на бази ЕФП Колубара који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ка мање негативним вредностима хемијског помераја у односу на максимуме  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра полазног и референтних узорка геополимера (слика 4.41) указало је на снижавање атомског односа  $\text{Si}/\text{Al}$  у овим узорцима, тј.

потврдило је да је код ових узорака дошло до излуживања Si из структуре (резултати ОЕС/ИСП анализе, табела 4.11). Максимуми  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралних линија узорака Г-Кол-С-28 и Г-Кол-С-365 налазили су се на истој вредности хемијског помераја (-92 ppm, слика 4.41). Ови резултати у складу су са резултатима ОЕС/ИСП анализе, која је показала да се вредност концентрације Si излуженог из структуре геополимера на бази ЕФП Колубара у раствор сулфата слабо мењала после првих 28 дана испитивања (табела 4.11). Слични резултати добијени су и  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализом геополимера на бази ЕФП Костолац (Прилог 2).

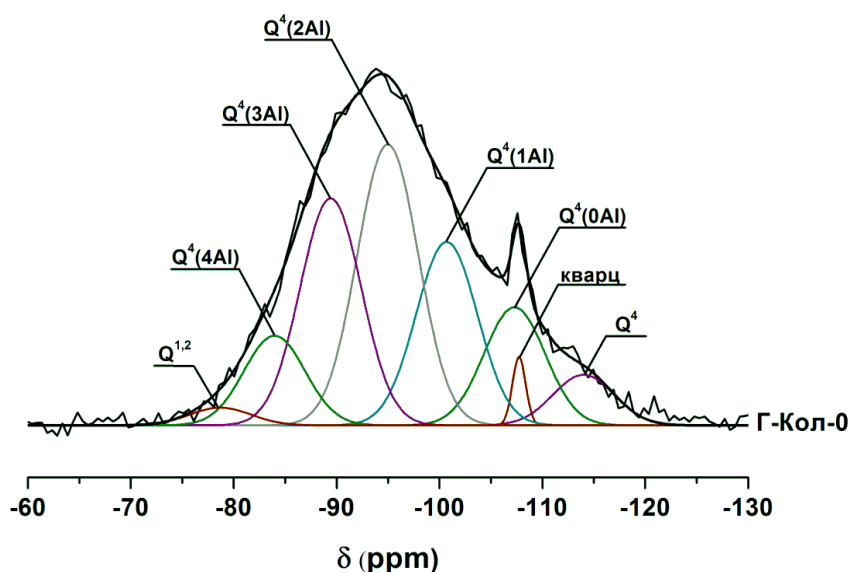


**Слика 4.42.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [193]

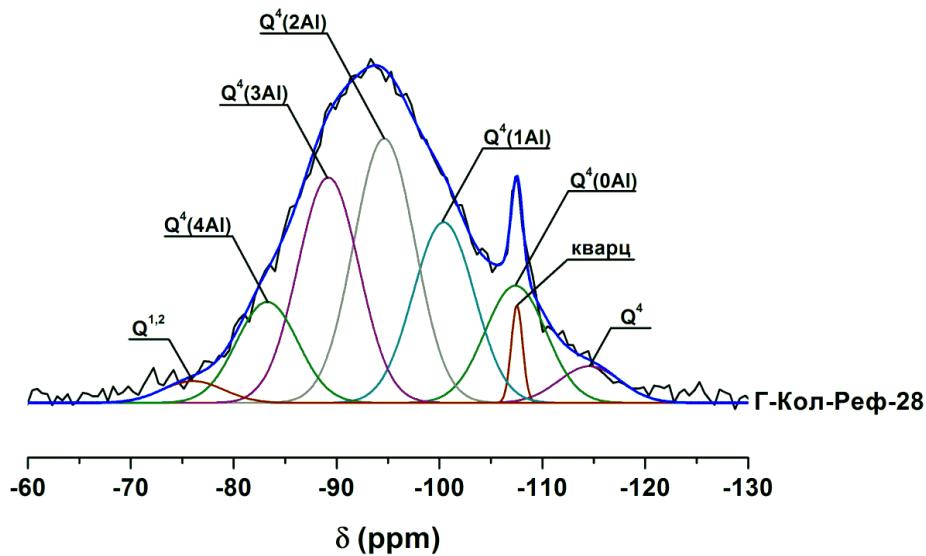
Максимуми  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралних линија Г-Свил-С узорака налазили су се на мање негативним вредностима хемијског помераја у поређењу са максимумима  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралних линија референтних узорака геополимера (слика 4.42), што је указало на снижавање атомског односа Si/Al у узорцима који су били изложени дејству раствора. Резултати  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализе показали су добро слагање са резултатима ОЕС/ИСП анализе (табела

4.13). Анализом раствора сулфата у којима су неговани геополимери на бази ЕФП Свилајнац утврђено је да је, са продужавањем времена излагања геополимера дејству раствора сулфата, расла концентрација Si излуженог у раствор. Померање максимума  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектралних линија узорка геополимера, са -92 ppm после 28 дана на -90 ppm после 365 дана у раствору сулфата, потврдило је да је атомски однос Si/Al у материјалу константно опадао током излагања раствору сулфата (слика 4.42).

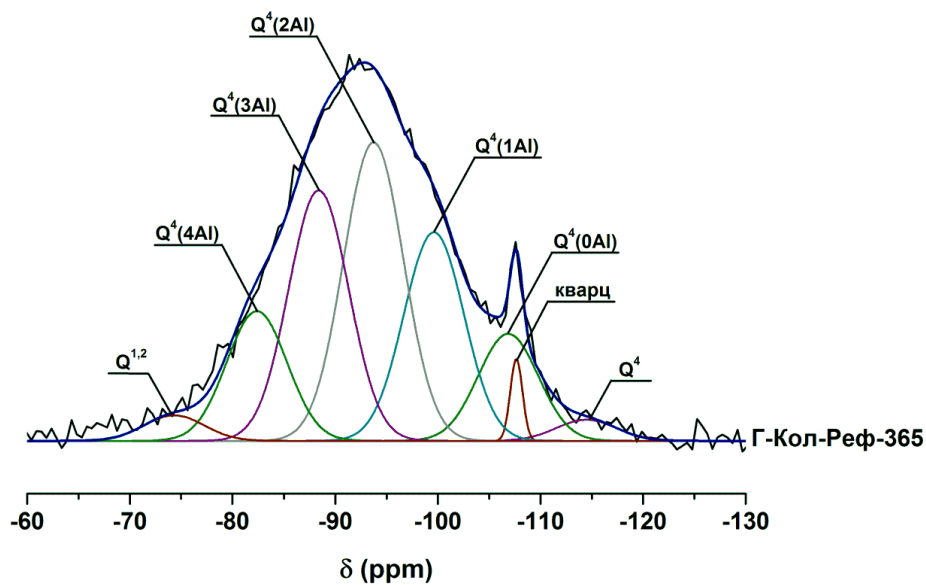
Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Колубара приказани су на сликама 4.43-4.47. Деконволуцијом  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра полазног и референтних узорка геополимера на бази ЕФП Колубара утврђено је да је у влажном простору дошло до значајнијег пораста удела структурних јединица богатих алуминијумом,  $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,  $m = 2, 3, 4$  (табела 4.15), у поређењу са резултатима деконволуције геополимера на бази ЕФП Свилајнац (табела 4.8).



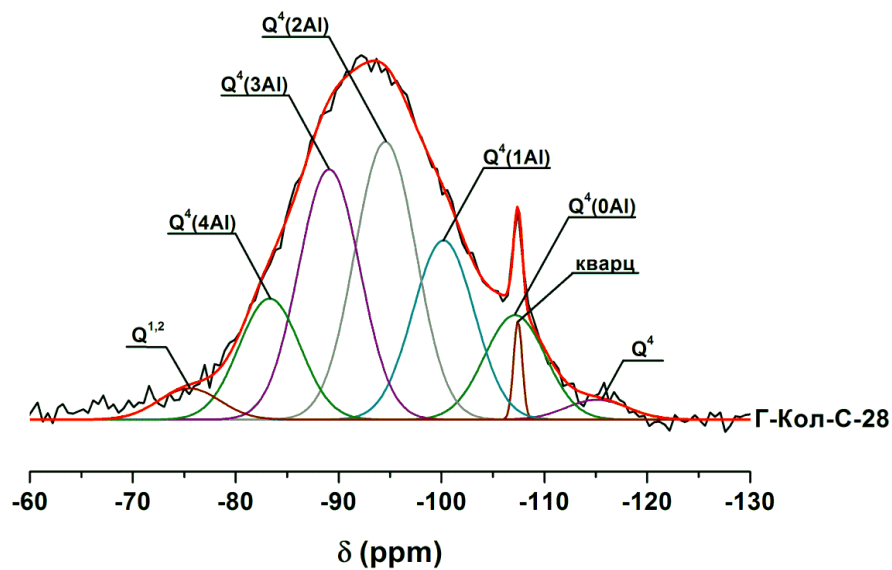
Слика 4.43. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра полазног узорка геополимера на бази ЕФП Колубара



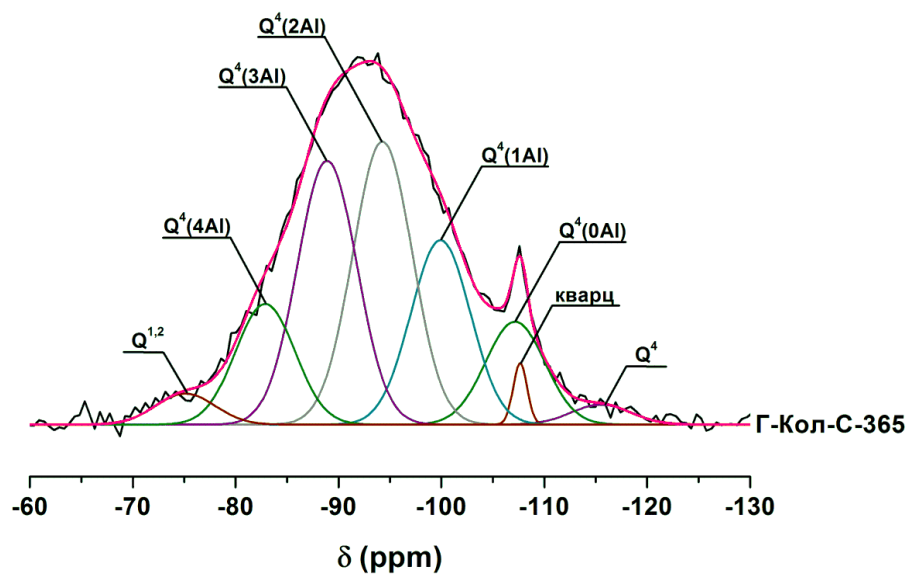
Слика 4.44. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Колубара негованог у влажном простору 28 дана



Слика 4.45. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра геополимера на бази ЕФП Колубара негованог у влажном простору 365 дана



Слика 4.46. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Колубара после 28 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



Слика 4.47. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Колубара после 365 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



**Табела 4.15.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра референтних узорак геополимера на бази ЕФП Колубара (слике 4.43-4.45)

Узорак		Q <sup>1,2</sup> *	Q <sup>4</sup> (4Al)	Q <sup>4</sup> (3Al)	Q <sup>4</sup> (2Al)	Q <sup>4</sup> (1Al)	Q <sup>4</sup> (0Al)	кварц	Q <sup>4</sup> **
<b>Г-Кол-0</b>	δ (ppm)	-78,7	-84,0	-89,4	-95,0	-100,7	-107,3	-107,7	-114,0
	полуширина (ppm)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	1,5	7,0
	удео површине (%)	1,8	9,1	23,1	28,6	18,7	12,0	1,5	5,2
<b>Г-Кол-Реф-28</b>	δ (ppm)	-76,0	-83,3	-89,2	-94,6	-100,4	-107,4	-107,5	-114,6
	полуширина (ppm)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	1,3	7,0
	удео површине (%)	2,3	10,5	23,3	27,4	18,7	12,2	1,9	3,8
<b>Г-Кол-Реф-365</b>	δ (ppm)	-74,3	-82,4	-88,4	-93,7	-99,6	-106,9	-107,7	-114,5
	полуширина (ppm)	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	1,4	6,9
	удео површине (%)	2,4	12,3	23,7	28,2	19,7	10,1	1,6	2,0

\* – слабије умрежене структурне јединице силицијума [35, 65, 66, 88]

\*\* – друге Q<sup>4</sup> структурне јединице силицијума (-115 ppm) [36, 37, 39, 66, 88]

**Табела 4.16.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Колубара након излагања дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (слике 4.46-4.47)

Узорак		$\text{Q}^{1,2}$ *	$\text{Q}^4(4\text{Al})$	$\text{Q}^4(3\text{Al})$	$\text{Q}^4(2\text{Al})$	$\text{Q}^4(1\text{Al})$	$\text{Q}^4(0\text{Al})$	кварц	$\text{Q}^{4**}$
<b>Г-Кол-С-28</b>	$\delta$ (ppm)	-75,5	-83,3	-89,1	-94,5	-100,2	-107,2	-107,4	-115,1
	полуширина (ppm)	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	1,0	6,8
	удео површине (%)	3,2	12,2	24,8	27,7	18,2	10,6	1,4	2,0
<b>Г-Кол-С-365</b>	$\delta$ (ppm)	-75,1	-82,9	-88,9	-94,3	-99,9	-107,2	-107,7	-115,5
	полуширина (ppm)	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	1,6	6,8
	удео површине (%)	3,0	11,8	25,9	27,7	18,1	10,1	1,4	2,0

\* – слабије умрежене структурне јединице силицијума [35, 65, 66, 88]

\*\* – друге  $\text{Q}^4$  структурне јединице силицијума (-115 ppm) [36, 37, 39, 66, 88]

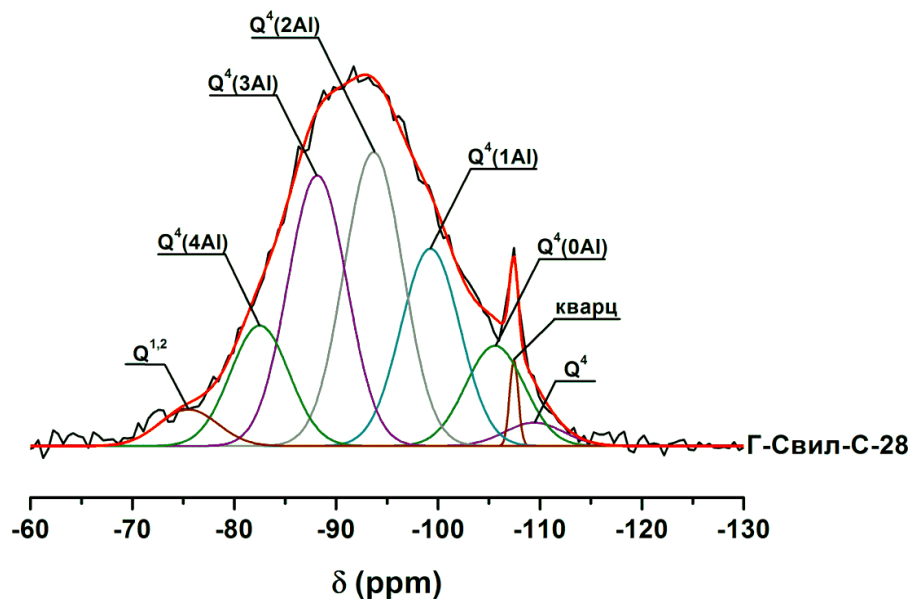
Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорака геополимера на бази ЕФП Колубара који су били изложени дејству раствора сулфата (слике 4.46 и 4.47, табела 4.16) показали су да је дошло до значајнијег смањења удела структурних јединица богатих силицијумом,  $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$ . Излагање геополимера дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  довело је до раскидања  $\text{Si-O-Si}$  веза у структури и излуживања  $\text{Si}$ . На основу резултата деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорака Г-Кол-С може се закључити да се раскидање  $\text{Si-O-Si}$  веза у структури геополимера дешавало претежно у деловима структуре богатијим силицијумом. Овакви резултати у складу су са литературним подацима. Смањење удела  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  и  $\text{Q}^4(0\text{Al})$  структурних јединица уочено је и у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима зеолита након третмана алкалним раствором у циљу десиликације структуре [190]. Смањење удела структурних јединица богатих силицијумом у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима зеолита након излагања дејству неког базног раствора последица је преферентног излуживања јона силицијума који у алумосиликатној структури нису окружени јонима алуминијума [189, 190].

Осим приметног смањења удела  $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$  структурних јединица, у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  уочен је пораст удела структурних јединица силицијума које су приписане слабије умреженим елементима структуре ( $\text{Q}^1$  и  $\text{Q}^2$ , табела 4.16). Услед раскидања  $\text{Si-O-Si}$  веза и излуживања  $\text{Si}$ , повећан је удео  $\text{SiO}_4^{4-}$  јона који нису повезани у тродимензионалну мрежу алумосиликатног гела. Уочено смањење чврстоће узорака геополимера у раствору сулфата (слика 4.25) последица је формирања структурних дефеката услед излуживања  $\text{Si}$  и фрагментације алумосиликатне структуре.

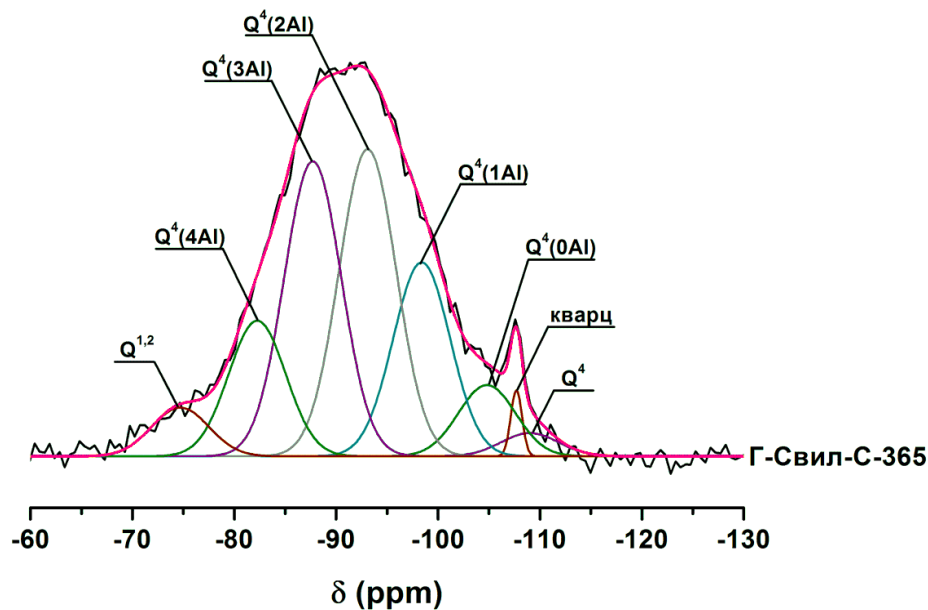
Код узорака геополимера Г-Кол-С након 28 дана дошло је до смањења чврстоће на притисак, док је у даљем току испитивања уочен пораст чврстоће (слика 4.25). Међутим, поређењем резултата деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорака Г-Кол-С-28 и Г-Кол-С-365 не уочавају се значајније разлике (табела 4.16). Удео структурних јединица богатих силицијумом,  $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$ , није се значајно променио у периоду испитивања од 28 до 365 дана, што је у складу са резултатима ОЕС/ИСП анализе, који су показали да се концентрација  $\text{Si}$  излуженог из структуре геополимера није значајно мењала после првих 28 дана

испитивања (табела 4.11). Међутим, приметан је благи пораст удела  $Q^4(3Al)$  структурних јединица у  $^{29}Si$  MAS NMR спектру узорка Г-Кол-С-365, у односу на удео ових јединица у  $^{29}Si$  MAS NMR спектру узорка Г-Кол-С-28 (табела 4.16). Претходно је показано да је у  $^{29}Si$  MAS NMR спектрима референтних узорака геополимера дошло до значајнијег пораста удела структурних јединица богатијих алуминијумом,  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 2, 3, 4$ , са продужавањем времена неговања узорака геополимера у влажном простору (табела 4.15). Пораст удела структурних јединица богатих алуминијумом у  $^{29}Si$  MAS NMR спектрима референтних узорака геополимера приписан је наставку реакције алкалне активације ЕФП и реорганизацији структуре геополимера током неговања у влажном простору.

Пораст чврстоће геополимера на бази ЕФП Колубара у периоду од 28 до 365 дана излагања дејству раствора сулфата вероватно је последица настављања реакције алкалне активације ЕФП. Услови којима су били изложени узорци геополимера током тестирања отпорности на дејство раствора  $Na_2SO_4$ , висока рН вредност раствора (табела 4.10) и висока концентрација Na у раствору (табела 4.11), погодни су за настављање реакције алкалне активације ЕФП. Након делимичног растварања алумосиликатног гела геополимера, тј. хидролизе Si–O–Si веза и излуживања Si, олакшан је контакт непрореаговалих честица ЕФП са раствором [194]. Након почетног смањења чврстоће геополимера, насталог услед раскидања Si–O–Si веза у алумосиликатном гелу, даље промене чврстоће резултат су конкурентног одвијања две реакције: разградње алумосиликатног гела, тј. хидролизе Si–O–Si веза и настављања реакције алкалне активације ЕФП [194].



Слика 4.48. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац после 28 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



Слика 4.49. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка геополимера на бази ЕФП Свилајнац после 365 дана у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Уочени пораст чврстоће геополимера на бази ЕФП Колубара у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у складу је са претпоставкама аутора који су испитивали утицај овог

раствора на микроструктуру алкално активираних мешавина ЕФП и згуре високе пећи, да се гел геополимера у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  стабилизује и наставља да се развија [167]. Слична појава уочена је и приликом излагања алкално активираних згуре високе пећи дејству раствора сулфата, када је благи пораст чврстоће у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  приписан наставку реакције алкалне активације [195]. Раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  коришћен је као алкални активатор приликом синтезе везива на бази згуре високе пећи, али су чврстоће на притисак добијеног ААМ биле врло ниске [196]. Такође, раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  се користи као активатор приликом синтезе композитних везива, као што су портланд-цемент са додатком ЕФП [197] и портланд-цемент са додатком згуре високе пећи [18]. Додатак мале количине  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2,5 мас.%) растворима алкалних активатора приликом синтезе геополимера на бази ЕФП имао је негативан ефекат на брзину формирања алумосиликатног гела геополимера [198]. Међутим, у случају када је као активатор коришћен раствор натријум-силиката са високим уделом силицијума у раствору, присуство  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  имало је позитиван утицај на чврстоће на притисак геополимера [198].

На сликама 4.48 и 4.49 приказани су резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац који су били изложени дејству раствора сулфата. Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра полазног и референтних узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац приказани су на сликама 4.18-4.20 и у табели 4.8 и дискутовани у поглављу 4.4.4.

Као и у случају геополимера на бази ЕФП Колубара, излагање геополимера на бази ЕФП Свилајнац дејству раствора сулфата довело је до смањења удела  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 0, 1$  структурних јединица и пораста удела слабије умрежених структурних јединица ( $Q^1$  и  $Q^2$ ) у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима ових узорака (слике 4.48 и 4.49 и табела 4.17), у поређењу са  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима референтних узорака (табела 4.8).

**Табела 4.17.** Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац након излагања дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (слике 4.48 и 4.49)

Узорак		$\text{Q}^{1,2}$ *	$\text{Q}^4(4\text{Al})$	$\text{Q}^4(3\text{Al})$	$\text{Q}^4(2\text{Al})$	$\text{Q}^4(1\text{Al})$	$\text{Q}^4(0\text{Al})$	кварц	$\text{Q}^4$ **
<b>Г-Свил-С-28</b>	$\delta$ (ppm)	-75,5	-82,5	-88,2	-93,7	-99,3	-105,6	-107,5	-110,0
	полуширина (ppm)	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	1,0	6,8
	удео површине (%)	3,5	11,4	25,6	27,8	18,7	9,7	1,2	2,1
<b>Г-Свил-С-365</b>	$\delta$ (ppm)	-74,7	-82,3	-87,7	-93,1	-98,4	-104,8	-107,7	-109,0
	полуширина (ppm)	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	1,3	6,6
	удео површине (%)	4,5	12,5	27,1	28,2	17,8	6,6	1,2	2,1

\* – слабије умрежене структурне јединице силицијума [35, 65, 66, 88]

\*\* – друге  $\text{Q}^4$  структурне јединице силицијума (-115 ppm) [36, 37, 39, 66, 88]

#### 4.5.5. Корелација чврстоће на притисак малтера геополимера и структурних промена изазваних дејством раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ детектованих методом $^{29}\text{Si}$ MAS NMR

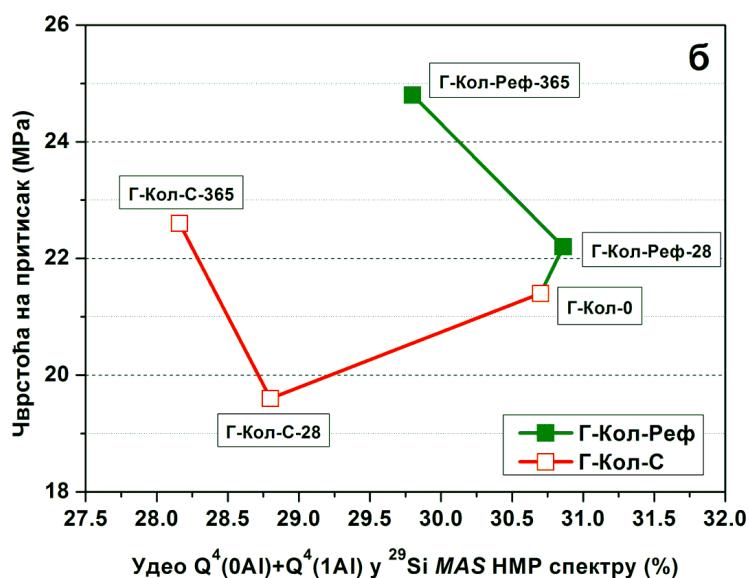
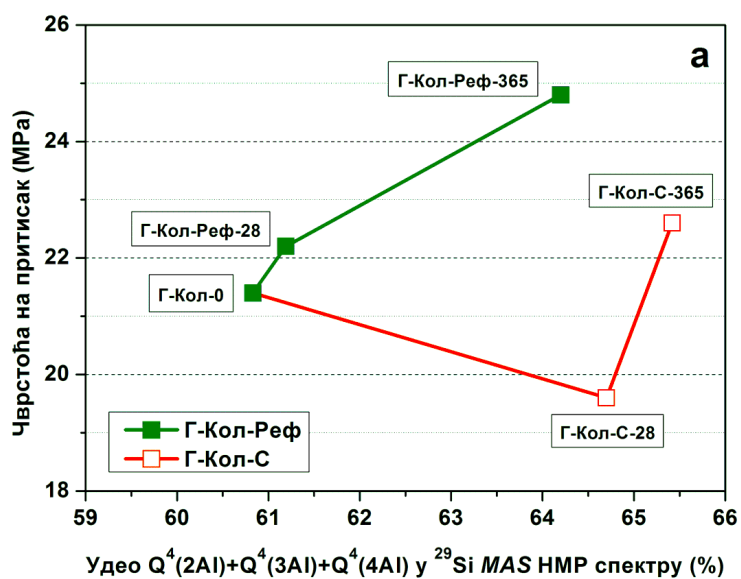
На сликама 4.50 и 4.51 приказана је зависност чврстоће на притисак малтера геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Свилајнац од удела  $Q^4(mAl)$  структурних јединица у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака геополимера након испитивања отпорности на дејство раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Претходно је показано да је пораст чврстоће референтних узорака геополимера на бази ЕФП Свилајнац био повезан са порастом удела структурних јединица богатијих алуминијумом  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 2, 3, 4$  и опадањем удела структурних јединица богатијих силицијумом  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 0, 1$  у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака геополимера (слике 4.23 и 4.24). Као што се са слика 4.50 и 4.51 може видети, са порастом удела  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 2, 3, 4$ , односно опадањем удела  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 0, 1$  структурних јединица у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима референтних узорака геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Свилајнац, дошло је до пораста чврстоће на притисак геополимера на бази оба ЕФП.

У доступној научној литератури постоји још само један покушај корелације чврстоће на притисак малтера геополимера на бази ЕФП и структурних промена детектованих методом  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR [35]. Показано је да је током неговања геополимера на бази ЕФП на повишеној температури дошло до повећања збирног удела  $Q^4(2Al)$  и  $Q^4(3Al)$  структурних јединица и смањења удела  $Q^4(4Al)$  структурних јединица у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима геополимера и да је пораст чврстоће на притисак малтера геополимера повезан са порастом удела силицијума у гелу („гел 2“, у коме доминирају  $Q^4(2Al)$  и  $Q^4(3Al)$  структурне јединице). У поменутом истраживању као алкални активатор коришћен је раствор натријум-хидроксида и узорци су неговани на повишеној температури (85 °C) у дужем временском интервалу (до 7 дана). Испитивани су геополимери на бази три различита узорка ЕФП. Иако је уочени тренд пораста чврстоће на притисак геополимера са порастом збирног удела  $Q^4(2Al)$  и  $Q^4(3Al)$  структурних јединица и опадањем удела  $Q^4(4Al)$  структурних јединица у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима важио

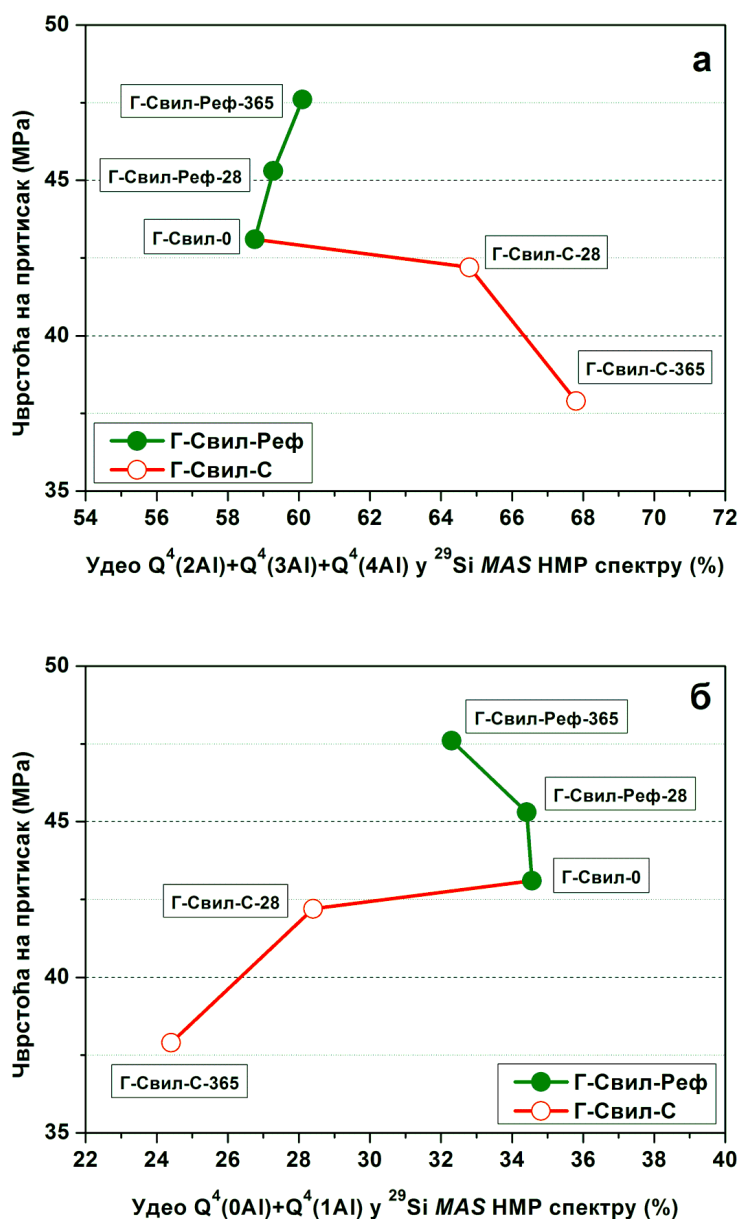


за геополимере на бази сва три ЕФП, промене удела појединих  $Q^4(mAl)$  структурних јединица током времена неговања зависиле су од својстава полазног ЕФП, као што су удео аморфне фазе и удео реактивног  $Al_2O_3$  [35]. Једно касније испитивање структуре геополимера на бази ЕФП методом  $^{29}Si$  MAS НМР спектроскопије показало је да су промене удела  $Q^4(mAl)$  структурних јединица у  $^{29}Si$  MAS НМР спектрима узорака геополимера током 180 дана неговања на повишеној температури ( $85\text{ }^\circ\text{C}$ ) зависиле од састава раствора алкалног активатора, пре свега од удела силицијума у раствору [65]. На основу доступних литературних података може се закључити да промене удела  $Q^4(mAl)$  структурних јединица у  $^{29}Si$  MAS НМР спектрима узорака геополимера током времена зависе како од својстава полазног узорка ЕФП, тако и од услова реакције, односно састава раствора алкалног активатора [35, 65].

Узорци геополимера испитивани у оквиру ове докторске дисертације синтетисани су применом раствора активатора са високим уделом силицијума у раствору. Као што се са слика 4.50 и 4.51 може видети, наставак реакције алкалне активације и реорганизација структуре гела геополимера током неговања узорака у влажном простору, у  $^{29}Si$  MAS НМР спектрима референтних узорака геополимера манифестовале су се порастом удела структурних јединица богатијих алуминијумом,  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 2, 3, 4$  и смањењем удела структурних јединица богатијих силицијумом,  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 0, 1$ . Промене збирног удела структурних јединица богатијих алуминијумом,  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 2, 3, 4$ , у  $^{29}Si$  MAS НМР спектрима референтних узорака геополимера током 365 дана неговања узорака у влажном простору су релативно мале,  $\sim 3\%$  у спектрима узорака геополимера на бази ЕФП Колубара и  $\sim 1\%$  у случају геополимера на бази ЕФП Свилајнац (слике 4.50а и 4.51а). Истовремено је и смањење збирног удела структурних јединица богатијих силицијумом,  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 0, 1$ , у  $^{29}Si$  MAS НМР спектрима референтних узорака геополимера такође било мало и после 365 дана испитивања износило је  $\sim 1\%$  у  $^{29}Si$  MAS НМР спектрима геополимера на бази ЕФП Колубара и  $\sim 2\%$  у  $^{29}Si$  MAS НМР спектрима геополимера на бази ЕФП Свилајнац (слике 4.50б и 4.51б).



Слика 4.50. Зависност чврстоће на притисак геополимера на бази ЕФП Колубара од удела  $Q^4(mAl)$  структурних јединица у  $^{29}Si$  MAS NMP спектрима узорка геополимера: а)  $m = 2, 3, 4$ , структурне јединице богатије Al, б)  $m = 0, 1$ , структурне јединице богатије Si



**Слика 4.51.** Зависност чврстоће на притисак геополимера на бази ЕФП Свилајнац од удела Q<sup>4</sup>(mAl) структурних јединица у <sup>29</sup>Si MAS НМР спектрима узорка геополимера: а) m = 2, 3, 4, структурне јединице богатије Al, б) m = 0, 1, структурне јединице богатије Si

Релативно мале промене у саставу алумосиликатног гела испитиваних узорак геополимера током неговања у влажном простору, детектоване методом  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, вероватно су последица брзе полимеризације алумосиликатног гела геополимера током почетног неговања на повишеној температури. Као последица брзе полимеризације алумосиликатног гела геополимера у току реакције на повишеној температури (24 h на 95 °C), током неговања узорак у влажном простору у периоду до 365 дана, уочен је и релативно мали пораст чврстоће на притисак (~10 %, слике 4.2, 4.4, 4.25, 4.27, 4.50 и 4.51). Добијени резултати у складу су са литературним подацима који су показали да се састав алумосиликатног гела геополимера, уколико се као алкални активатор користи раствор са високим уделом силицијума, незнатно мења након првих 24 h реакције [62, 75], као и да током даљег неговања геополимера долази до релативно мал их промена чврстоће на притисак са временом [111, 112, 114].

Излагање геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Свилајнац дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  довело је до раскидања Si–O–Si веза и излуживања силицијума из структуре (табеле 4.11 и 4.13). Резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорак геополимера на бази ЕФП Колубара и Свилајнац који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показали су да је до раскидања Si–O–Si веза дошло у структурним елементима богатим силицијумом ( $\text{Q}^4(0\text{Al})$  и  $\text{Q}^4(1\text{Al})$ ) структурне јединице, табеле 4.16 и 4.17). Као последица раскидања Si–O–Si веза, дошло је до формирања дефеката у структури алумосиликатног гела геополимера и смањења чврстоће на притисак геополимера на бази ЕФП (слике 4.25 и 4.27).

Као што се са слика 4.50б и 4.51б може видети, раскидања Si–O–Si веза и смањење удела структурних јединица богатијих силицијумом,  $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$ , у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорак геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  довело је до смањења чврстоће на притисак геополимера. Исте промене у структури алумосиликатног гела геополимера, смањење удела структурних јединица богатијих силицијумом,  $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$ , које су узроковале повећање чврстоће референтних узорак геополимера на бази оба ЕФП, уочене су и у структури геополимера који су били изложени дејству раствора сулфата и код којих је дошло до смањења чврстоће на притисак. Међутим, смањење удела структурних јединица богатијих силицијумом,  $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,

$m = 0, 1$ , у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  далеко је веће од смањења удела  $Q^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$ , структурних јединица у спектрима референтних узорака геополимера (слике 4.50б и 4.51б). У  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака Г-Кол-С, збирни удео  $Q^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$  структурних јединица смањен је за  $\sim 2\%$  већ након 28 дана излагања дејству раствора (слика 4.50б). Смањење удела структурних јединица богатијих силицијумом,  $Q^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$ , било је још веће у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака Г-Свил-С и након 365 дана испитивања износило је  $\sim 10\%$  (слика 4.51б).

Као последица раскидања Si–O–Si веза и смањења удела структурних јединица богатијих силицијумом,  $Q^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$ , у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , дошло је до пораста збирног удела структурних јединица богатијих алуминијумом,  $Q^4(m\text{Al})$ ,  $m = 2, 3, 4$  (слике 4.50а и 4.51а). Посебно су занимљиви резултати деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорка Г-Кол-С-365 (слика 4.50а). Као што се са слике 4.50а може видети, код овог узорка уочено је повећање чврстоће на притисак, док је збирни удео  $Q^4(m\text{Al})$ ,  $m = 2, 3, 4$  структурних јединица врло мало порастао у односу на резултате деконволуције узорка Г-Кол-С-28. Пораст збирног удела  $Q^4(m\text{Al})$ ,  $m = 2, 3, 4$  структурних јединица последица је пораста удела  $Q^4(3\text{Al})$  структурних јединица (табела 4.16) и, као што је претходно дискутовано, вероватно је резултат наставка реакције алкалне активације ЕФП.

Као што се са слика 4.50 и 4.51 може видети, промене у алумосиликатном гелу геополимера на бази оба ЕФП детектоване методом  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR сличне су и код референтних и код узорака који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , с том разликом што су промене збирних удела  $Q^4(m\text{Al})$  структурних јединица у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака који су били изложени дејству раствора израженије. Мало смањење удела структурних јединица богатијих силицијумом,  $Q^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$  у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима референтних узорака геополимера (до  $2\%$ ) довело је до пораста чврстоће на притисак референтних узорака геополимера (слике 4.50б и 4.51б). Раскидање Si–O–Si веза довело је до већег смањења удела структурних јединица богатијих силицијумом,  $Q^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$ , у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектрима узорака геополимера који су били изложени дејству

раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (до 10 %) и до смањења чврстоће на притисак узорака геополимера.

Одсуство корелације чврстоће на притисак и промена у структури алумосиликатног гела геополимера детектованих методом  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR у случају геополимера који су били изложени дејству раствора сулфата (слике 4.50 и 4.51) последица је ограничења примењене методе  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализе и примењеног приступа деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра геополимера. Наиме, приликом деконволуције  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра претпостављено је да је алумосиликатни гел геополимера потпуно умрежен, тј. да су сви јони  $\text{SiO}_4^{4-}$  међусобно повезани и да нема дефеката у структури. Међутим, до смањења чврстоће на притисак геополимера који су били изложени дејству раствора сулфата дошло је услед раскидања Si–O–Si веза и формирања дефеката у структури алумосиликатног гела геополимера. На местима појаве дефеката у алумосиликатној структури, долази до формирања Si–OH група [88, 191]. Вредност хемијског помераја на коме се у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектру налази пик који потиче од структурних дефеката, односно од Si–OH групе, зависи од непосредног атомског окружења јона силицијума код кога је дошло до формирања дефекта, и најчешће износи око -100 ppm [88, 191]. На истој вредности хемијског помераја налазе се и пикови који потичу од потпуно умрежених јона силицијума, тј.  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  или  $\text{Q}^4(2\text{Al})$  структурних јединица, зависно од састава алумосиликатног материјала, и немогуће је извршити њихово раздвајање, односно одређивање удела појединих атомских група у  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектру [88, 191, 199].

Ипак,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR анализа узорака геополимера пружила је корисне информације о механизму деградације алумосиликатног гела у раствору сулфата, показујући да је у примењеним условима испитивања дошло до раскидања Si–O–Si веза и излуживања Si из структуре, при чему се раскидање Si–O–Si веза дешавало преферентно у елементима структуре богатим силицијумом ( $\text{Q}^4(0\text{Al})$  и  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  структурне јединице, табеле 4.16 и 4.17). Међутим, уочени механизам деградације геополимерног материјала није последица реакције са сулфатним јонима, већ примењених услова испитивања, тј. рН вредности раствора сулфата (табела 4.10). У условима високе рН вредности раствора, дошло је до раскидања Si–O–Si веза у алумосиликатном гелу геополимера, формирања структурних

дефеката и стога смањења чврстоће испитиваних узорака геополимера (слике 4.25 и 4.27).

#### **4.5.6. Кратак преглед резултата испитивања утицаја раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ на механичка својства и структуру геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Свилајнац**

Излагање геополимера на бази ЕФП дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  довело је до малог смањења чврстоће на притисак малтера геополимера (~10 %). Највеће смањење чврстоће на притисак малтера геополимера на бази ЕФП Колубара уочено је већ након првих 28 дана (слика 4.25). До значајнијег смањења чврстоће на притисак малтера геополимера на бази ЕФП Свилајнац дошло је тек после 365 дана излагања дејству раствора сулфата (слика 4.27).

Анализе раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показале су да је током испитивања узорака геополимера дошло до пораста рН вредности раствора на око 12 (табела 4.10). Испитивање промена у саставу раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показало је да је током испитивања дошло до дифузије сулфатних јона у структуру и излуживања натријума, калијума и силицијума из структуре геополимера у раствор (табеле 4.11 и 4.13). Други елемент алумосиликатне структуре геополимера, алуминијум, није детектован у растворима  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

РСА узорака геополимера који су били изложени дејству раствора сулфата није указала на формирање нових фаза у структури (слике 4.33 и 4.34). Испитивањем микроструктуре геополимера уочена је појава кристала  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на површини прелома узорка геополимера на бази ЕФП Колубара који је дејству раствора сулфата био изложен током 365 дана (слика 4.38). ЕДС анализом узорака геополимера показано је да су атомски односи главних елемената, Si/Al и Na/Al, у структури узорака геополимера који су били изложени дејству раствора сулфата били нешто нижи него у структури референтних узорака (табела 4.14). ИЦ спектроскопском анализом утврђено је да је у структури узорака геополимера који су били изложени дејству раствора сулфата дошло до смањења удела Si–O–Si веза (слике 4.39 и 4.40). Деконволуцијом  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорака геополимера који су били изложени дејству раствора сулфата утврђено је да је

дошло до смањења удела структурних јединица богатијих силицијумом  $Q^4(mAl)$ ,  $m = 0, 1$  и повећања удела структурних јединица које се приписују слабије умреженим елементима структуре,  $Q^1$  и  $Q^2$  (табеле 4.8, 4.15 - 4.17).

Закључено је да је до смањења чврстоће геополимера током излагања дејству раствора  $Na_2SO_4$  дошло је услед формирања дефеката у структури насталих раскидањем  $Si-O-Si$  веза и излуживањем  $Si$ .

#### **4.6. Упоредна анализа утицаја раствора $NH_4NO_3$ и $Na_2SO_4$ на механичка својства и структуру геополимера на бази ЕФП**

У оквиру ове докторске дисертације испитиваан је утицај раствора  $NH_4NO_3$  и  $Na_2SO_4$  на својства и структуру геополимера на бази ЕФП. Утврђено је да је током излагања дејству оба раствора дошло до смањења чврстоће на притисак малтера геополимера (слике 4.2-4.4 и 4.25-4.27). Смањење чврстоће геополимера на бази ЕФП током излагања дејству раствора  $NH_4NO_3$  приписано је формирању структурних дефеката насталих услед раскидања  $Si-O-Al$  веза у структури геополимера. С друге стране, показано је да је до смањења чврстоће геополимера током излагања дејству раствора  $Na_2SO_4$  дошло је услед формирања дефеката у структури насталих раскидањем  $Si-O-Si$  веза и излуживањем  $Si$ .

Структурне промене до којих је дошло приликом излагања геополимера дејству раствора  $NH_4NO_3$  и  $Na_2SO_4$  приписане су различитим рН вредностима ових раствора током испитивања.  $NH_4NO_3$  је со слабе базе и јаке киселине. рН вредност раствора  $NH_4NO_3$  на почетку испитивања износила је око 4 (табела 4.4). Пораст рН вредности раствора током контакта са узорцима геополимера, односно јако базним раствором у порамма овог материјала, ограничен је одвијањем реакције 2.1. Током испитивања утицаја раствора  $NH_4NO_3$  на својства и структуру геополимера на бази ЕФП, рН вредност раствора порасла је на ~8 (табела 4.4). С друге стране,  $Na_2SO_4$  је со јаке базе и јаке киселине и рН вредност раствора ове соли је на почетку испитивања износила око 6 (табела 4.10). Током испитивања узорка геополимера на бази ЕФП у раствору  $Na_2SO_4$ , рН вредност раствора порасла је на ~12 (табела 4.10).



Механизам утицаја концентрованог раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на структуру геополимера на бази ЕФП, дефинисан у оквиру овог истраживања, врло је сличан механизму киселинске корозије геополимера [69, 120, 122, 125]. Основна разлика између ова два механизма је што током излагања геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  није дошло до излуживања алуминијума из структуре алумосиликатног гела геополимера. Механизам киселинске корозије геополимера дефинисан је на основу испитивања у јако киселим растворима ( $\text{pH} = 1\div 3$ ), док су услови којима су геополимери на бази ЕФП били изложени током овог истраживања били далеко мање агресивни ( $\text{pH} = \sim 4$  на почетку испитивања и  $\text{pH} = \sim 8$  већ после 28 дана, табела 4.4).

С друге стране, утврђено је да су структурне промене одговорне за смањење чврстоће геополимера на бази ЕФП током излагања дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  последица пораста  $\text{pH}$  вредности раствора током испитивања ( $\text{pH} = \sim 12$ , већ после 28 дана испитивања, табела 4.10). Резултати добијени у оквиру овог истраживања у сагласности су са литературним подацима о испитивању промена у структури геополимера изазаваних дејством раствора сличне  $\text{pH}$  вредности, као што су засићен раствор натријум-карбоната,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ( $\text{pH} = \sim 11$ ) и вода, чија је  $\text{pH}$  вредност током испитивања била  $\sim 12$  услед излуживања раствора у порама геополимера [126, 192].

Неопходно је истаћи да је у оквиру ових истраживања утврђено да излагање геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  није довело до формирања нових фаза у структури (резултати РСА, слике 4.9, 4.33 и 4.34). У литератури нема података о претходним испитивањима утицаја концентрованог раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на својства и структуру геополимера. Резултати претходних испитивања сулфатне корозије геополимера на бази ЕФП такође су показали да током испитивања није дошло до формирања нових фаза у структури [69, 165].

На основу свега наведеног, може се закључити да је алумосиликатни гел геополимера отпоран на дејство раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , тј. да не ступа у реакцију ни са једним од јона који настају дисоцијацијом ових соли. Промене у алумосиликатном гелу геополимера, уочене у оквиру овог истраживања, последица су  $\text{pH}$  вредности раствора којима су узорци геополимера били изложени.

Имајући у виду закључке до којих су довела истраживања у оквиру ове дисертације, у будућим испитивањима хемијске корозије геополимера, посебну пажњу би требало посветити рН вредностима раствора у којима се испитивања врше.

## 5. ЗАКЉУЧЦИ

Предмет истраживања ове докторске дисертације било је дефинисање оптималних услова синтезе геополимера на бази ЕФП из три ТЕ у Србији (ЕФП Колубара, ЕФП Костолац и ЕФП Свилајнац) и испитивање утицаја концентрованог раствора амонијум-нитрата и раствора натријум-сулфата на механичка својства и структуру синтетисаних геополимера.

Утврђено је да су, имајући у виду дужину неговања на повишеној температури и механичка својства геополимера, оптимални услови неговања геополимера на бази испитиваних ЕФП 24 h на 95 °C, уколико се као полазни материјал користи фракција ЕФП ситнија од 63  $\mu\text{m}$ .

Малтери и пасте геополимера на бази ЕФП изложени су дејству концентрованог (480  $\text{g}/\text{dm}^3$ ) раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (50  $\text{g}/\text{dm}^3$ ) у периоду од 18 месеци. Промене механичких својстава и структурне промене испитиване су након 5 термина: 28, 90, 180, 365 и 540 дана. Промене у структури геополимера на бази ЕФП испитиване су методама рендгенске структурне анализе, електронске микроскопије, инфрацрвене спектроскопије и нуклеарне магнетне резонанце. Састав свеже припремљених раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и састав раствора након излагања узорка геополимера њиховом дејству у одређеном временском периоду анализиран је оптичким емисионим спектрометром са индукованом спрегнутом плазмом.

На основу резултата испитивања утицаја раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на својства и структуру геополимера на бази ЕФП изведени су следећи закључци:

- Утврђено је да је приликом излагања узорка геополимера дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до највећег смањења чврстоће на притисак (14–23 %) дошло након 28 дана испитивања, после чега је уочена стагнација или чак благо побољшање чврстоће малтера геополимера. Утицај раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на механичка својства геополимера припремљених од три различита узорка ЕФП био је врло сличан.
- Услед излагања дејству концентрованог раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  дошло је до излуживања катјона алкалних и земноалкалних елемената из структуре геополимера. Улогу катјона који неутралише негативно наелектрисање

алуминијума у тетраедарској координацији у алумосиликатном гелу геополимера вероватно су преузели амонијум или хидронијум јони.

- Узрок смањивања чврстоће геополимера је раскидање Si–O–Al веза у структури алумосиликатног гела геополимера. Раскидање Si–O–Al веза довело је до појаве дефеката у структури и смањења степена умрежености алумосиликатног гела.
- Дефекти у структури, настали раскидањем Si–O–Al веза попуњавали су се јонима силицијума, услед чега је дошло до формирање структуре богате силицијумом. Попуњавање дефеката у структури алумосиликатног гела геополимера заслужно је за уочену стагнацију, или благи пораст вредности чврстоће на притисак геополимера током тестирања у дужем временском периоду.

На основу испитивања утицаја раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на механичка својства и структуру геополимера на бази ЕФП изведени су следећи закључци:

- Излагање узорка геополимера дејству раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> довело је до малог смањења чврстоће на притисак малтера геополимера (око 10 %). До највећег смањења чврстоће на притисак малтера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Костолац дошло је већ после првих 28 дана испитивања, док је у даљем току тестирања уочено повећање чврстоће. У случају малтера геополимера ниже порозности, припремљених од ЕФП Свилајнац, до смањења чврстоће дошло је после 365 дана испитивања.
- Испитивањем састава раствора сулфата утврђено је да је током тестирања узорка геополимера дошло до дифузије сулфатних јона у структуру испитиваног материјала и излуживања јона Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Si<sup>4+</sup> из структуре геополимера. Установљено је да током излагања узорка геополимера дејству раствора сулфата дошло до пораста рН вредности раствора на ~12 услед излуживања хидроксилних јона из раствора у порама геополимера. Излуживање Si из структуре геополимера вероватно је последица високе рН вредности раствора којима су узорци геополимера били изложени, тј. нуклеофилног напада хидроксилних јона на јоне силицијума у алумосиликатном гелу геополимера и хидролизе Si–O–Si веза у структури геополимера. Максималне концентрације Si излуженог у раствор сулфата

уочене су у истим терминима у којима је дошло и до највећег смањења чврстоће на притисак малтера геополимера, на основу чега је претпостављено да излужени Si потиче из алумосиликатног гела геополимера.

- Рендгенском структурном анализом није детектовано формирање нових фаза услед реакције геополимерног материјала са сулфатним јонима. Појава кристала  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на површини прелома узорак геополимера, уочена СЕМ анализом узорак геополимера, приписана је дифузији сулфатних јона у структуру геополимера.
- $^{29}\text{Si}$  MAS NMR и ИЦ спектроскопском анализом узорак геополимера потврђено је да је, у испитиваним условима, у раствору сулфата дошло до раскидања Si–O–Si веза и излуживања Si из алумосиликатног гела геополимера. Деконволуцијом  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектра узорак геополимера који су били изложени дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  утврђено је да се раскидање Si–O–Si веза дешавало преферентно у елементима структуре богатим силицијумом,  $\text{Q}^4(m\text{Al})$ ,  $m = 0, 1$  структурне јединице. Закључено је да је излуживање Si последица пораста рН вредности раствора сулфата, тј. примењених услова испитивања. Претпостављено је да су примењени услови тестирања заслужни и за уочено повећање чврстоће на притисак малтера геополимера током тестирања у дужем временском периоду.

## **6. ЛИТЕРАТУРА**

1. J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson: “Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement”, *Minerals Engineering*, Vol 29, 2011, pp 89-104
2. M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio: “Sustainable cement production—present and future”, *Cement and Concrete Research*, Vol 41, 2011, pp 642-650
3. J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P.Duxson, D.G. Brice: “Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials”, *Waste and Biomass Valorization*, Vol 1, Issue 1, 2010, pp 145-155
4. K.L. Scrivener, R.J. Kirkpatrick: “Innovation in use and research on cementitious material”, *Cement and Concrete Research*, Vol 38, 2008, pp 128-136
5. J.S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, E.M. Gartner: “Sustainable development and climate change initiatives”, *Cement and Concrete Research*, Vol 38, 2008, pp 115-127
6. 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, pp 750-763
7. 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, 2011, pp 1080-1090
8. J.L. Provis: “Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?”, *Materials and Structures*, Vol 47, Issue 1-2, 2014, pp 11-25
9. J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Editors) (2014) *Alkali Activated Materials*, State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM, Springer, ISSN 2213-2031 (electronic)

10. J. Davidovits, (2008) Geopolymer, Chemistry & Applications, Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France
11. H. Rahier, W. Simons, B. van Mele, M. Biesemans: “Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses, Part III Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties”, Journal of Materials Science, Vol 32, 1997, pp 2237-2247
12. A. Palomo, J.I. Lopez 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, pp 281-288
13. P. V. Krivenko, G. Yu. Kovalchuk: “Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix”, Journal of Materials Science, Vol 42, 2007, pp 2944-2952
14. M. Gordon, J. Bell, W.M. Kriven: “Thermal conversion and microstructural evaluation of geopolymers or "Alkali Bonded Ceramics" (ABCs)”, Ceramic Transactions, Vol 175, 2006, pp 215-224
15. M. Sofi, J.S.J. van Deventer, P.A. Mendis, G.C. Lukey: “Bond performance of reinforcing bars in inorganic polymer concrete (IPC)”, Journal of Materials Science, Vol 42, 2007, pp 3107-3116
16. Y. Bao, M.W. Grutzeck, C.M Jantzen: “Preparation and Properties of Hydroceramic Waste Forms Made with Simulated Hanford Low-Activity Waste”, Journal of American Ceramic Society, Vol 88 [12], 2005, pp 3287-3302
17. P. 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, pp 2917-2933
18. C. Shi, P.V. Krivenko, D. Roy (2006) Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis 2006, ISBN10: 0-415-70004-3

19. J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Editors) (2009) Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications, Woodhead Publishing, ISBN 978-1-84569-449-4
20. П. Брзаковић (2000) Приручник за производњу и примену грађевинских материјала неметаличног порекла, Књ. 1, Грађевински камен, агрегати, цемент, креч, гипс, пуцолани, топионичке згуре, Орион Арт, Београд
21. E. Gartner: "Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>" cements", Cement and Concrete Research, Vol 34, 2004, pp 1489-1498
22. Љ. Крстић-Вулићевић (1973) Технологија малтерних везива, Виша технолошка школа за неметале и грађевинске материјале, Аранђеловац
23. F.H.W. Taylor (1990) Cement Chemistry, Academic Press London, ISBN 0-12-683900-X
24. M. Alexander, A. Bertron, N. De Belie (Editors) (2013) Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments, State-of-the-Art Report, RILEM TC 211 – PAE, Springer ISSN 2213-2031 (electronic)
25. Z. Bašćarević, Chapter 14 - The resistance of alkali-activated cement-based binders to chemical attack, in: F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindaprasit (Editors) Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes, Woodhead Publishing, 2015, ISBN 978-1-78242-276-1, pp 373-396
26. D. Kisić, S. Miletić, S. Jovanović S, I. Grzetic: "Fly Ash Radioactivity Measurements in Electric Power Industry of Serbia Thermal Power Plants", Proceedings of the EUROCOALASH 2012 Conference, Thessaloniki Greece, September 25-27 2012, [http:// www.evipar.org/](http://www.evipar.org/)
27. М. Гаврић, А. Влајчић, Б. Чеперковић, Зелена књига Електропривреде Србије, Електропривреда Србије 2009, <http://www.eps.rs/>



28. H. Xu, J.S.J. Van Deventer: “The geopolymerisation of alumino-silicate minerals”, *International Journal of Mineral Processing*, Vol 59, 2000, pp 247-266
29. ASTM C618 - 12 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete
30. S.V. Vassilev, R. Menendez, D. Alvarez, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona: “Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes”, *Fuel*, Vol 82, 2003, pp 1793-1811
31. S.V. Vassilev, G.M. Eskenazy, C.G. Vassileva, “Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal, Bulgaria”, *Fuel Processing Technology*, Vol 72, 2001, pp 103-129
32. B.G. Kutchko, A.G. Kim: “Fly ash characterization by SEM–EDS”, *Fuel*, Vol 85, 2006, pp 2537-2544
33. M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Bradić: “Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers“, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 181, 2010, pp 35-42
34. Z. Baščarević, Lj. Petrašinović-Stojkanović, N. Jovanović, V. Bradić, Characterization of Fly Ash from Serbian Power Plants: Morphology of the fly ash particles, *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Serbian Congress for Microscopy*, Belgrade, Serbia, 25-28. September 2007, pp. 49-50
35. 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 and Mesoporous Materials*, Vol 91, 2006, pp 111-119
36. A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-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, pp 625-634

37. A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López -Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda: “Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction”, *Fuel*, Vol 85, 2006, pp 1960-1969
38. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol 86, 2005, pp 207-214
39. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements”, *Fuel*, Vol 82, 2003, pp 2259-2265
40. N.W. Chen-Tan, A. van Reisen, 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 [4], 2009, pp 881-887
41. R.P. Williams, A. van Riessen: “Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD”, *Fuel*, Vol 89, 2010, pp 3683-3692
42. 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 [6], 2011, pp 1773-1778
43. P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer: “The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers”, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 292, 2007, pp 8-20
44. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado: “Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators”, *Materiales de Construcción*, Vol 56, 2006, pp 51-65
45. 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, pp 1204-1209

46. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer: “Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 269, 2005, 47-58
47. M. Komljenović, Chapter 7 – Mechanical strength and Young’s modulus of alkali-activated cement-based binders”, in: F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindaprasit (Editors) *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*, Woodhead Publishing, 2015, ISBN 978-1-78242-276-1, pp 171-215
48. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda, A. Palomo: “An XRD study of the effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash”, *Cement and Concrete Research* 37, 2007, pp 671-679
49. J.L. Provis, C.Z. Yong, P. Duxson, J.S.J. van Deventer: “Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 336, 2009, pp 57-63
50. J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey: “Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products”, *Journal of Hazardous Materials A*, Vol 139, 2007, pp 506-513
51. 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, pp 3075-3085
52. J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey: “The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology”, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol 83(A7), 2005, pp 853-860
53. E.H. Oelkers, J. Schott, J-L. Devidal: “The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 58, Issue 9, 1994, pp 2011-2024

54. E.H. Oelkers: “General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 65, Issue 21, 2001, 3703-3719
55. D. Wolff-Boenisch, S. Gislason, E.H. Oelkers, C.V. Putins: “The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 68, Issue 23, 2004, pp 4843-4858
56. T.W. Swaddle: “Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems”, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol 219–221, 2001, pp 665-686
57. J.L. Provis (2006) PhD Thesis, “Modeling the Formation of Geopolymers”, The University of Melbourne, Melbourne
58. P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: “Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C”, *Journal of Materials Science*, Vol 42, 2007, pp 3044-3054
59. M.R. Rowles, J.V. Hanna, K.J. Pike, M.E. Smith, B.H.O’Connor: “<sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>1</sup>H and <sup>23</sup>Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers”, *Applied Magnetic Resonance*, Vol 32, 2007, 663-689
60. R.R. Lloyd, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer: “Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement”, *Cement and Concrete Research*, Vol 40, 2010, pp 1386-1392
61. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio Part I: FTIR study”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol 106, 2007, pp 180-191
62. 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, Issue 15, 2007, pp 8170-8179

63. R.R. Lloyd, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer: “Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements 2: the gel binder”, *Journal of Materials Science*, Vol 44, 2009, pp 620-631
64. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer: “<sup>29</sup>Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels”, *Langmuir*, Vol 21, Issue 7, 2005, pp 3028-3036
65. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz: “Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: <sup>29</sup>Si MAS-NMR Survey”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol 109, 2008, pp 525-534
66. C. Ruiz-Santaquiteria, J. Skibsted, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates”, *Cement and Concrete Research*, Vol 42, 2012, pp 1242-1251
67. V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo: “Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers”, *International Journal of Inorganic Materials*, Vol 2, 2000, pp 309-317
68. A.M. Fernandez Jimenez, E.E. Lachowski, A. Palomo, D.E. Macphee: “Microstructural characterization of alkali-activated PFA matrices for waste immobilization”, *Cement & Concrete Composites*, Vol 26, 2004, pp 1001-1006
69. A. Fernandez-Jimenez, I. García-Lodeiro, A. Palomo: “Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials”, *Journal of Materials Science*, Vol 42, 2007, pp 3055-3065
70. N. Marjanović, M. Komljenović, Z. Bašćarević, V. Nikolić: “Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation”, *Construction and Building Materials*, Vol 57, 2014, pp 151-1623

71. 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, pp 1984-1992
72. R.R. Lloyd, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer: “Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: remnant fly ash particles”, *Journal of Materials Science*, Vol 44, 2009, pp 608-619
73. C. Chen, W. Gong, W. Lutze, I.L. Pegg: “Kinetics of fly ash geopolymerization”, *Journal of Materials Science*, Vol 46, 2011, pp 3073-3083
74. F. Škvára, L. Kopecký, V. Šmilauer, Z. Bittnar: “Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 168, 2009, pp 711-720
75. C.A. Rees (2007) PhD Thesis, “Mechanisms and kinetics of gel formation in geopolymers”, The University of Melbourne, Melbourne
76. F. Škvára, L. Kopecký, J. Němeček, Z. Bittnar: “Microstructure of geopolymer materials based on fly ash”, *Ceramics – Silikáty*, Vol 50, Issue 4, 2006, pp 208-215
77. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: “The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’”, *Cement and Concrete Research*, Vol 37, 2007, pp 1590-1597
78. E.M. Gartner, D.E. Macphee: “A physico-chemical basis for novel cementitious binders”, *Cement and Concrete Research*, Vol 41, 2011, pp 736-749
79. C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: “In Situ ATR-FTIR Study of the Early Stages of Fly Ash Geopolymer Gel Formation”, *Langmuir*, Vol 23, Issue 17, 2007, pp 9076-9082
80. 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

81. W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer: "Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates", *Langmuir*, Vol 19, Issue 21, 2003, pp 8726-8734
82. Z. Zhang , H. Wang, J.L. Provis: "Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR", *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, Vol 1, No 4, 2012, pp 154-166
83. A. Hajimohammadi, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer: "One-Part Geopolymer Mixes from Geothermal Silica and Sodium Aluminate", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 47, 2008, pp 9396-9405
84. 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, pp 5199-5208
85. 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, pp 210-216
86. P. Duxon (2006) PhD Thesis, "The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers", The University of Melbourne, Melbourne
87. A.A. Јовановић (2006) Молекулска спектроскопија: спектрохемијски аспект, Факултет за физичку хемију, Београд
88. G. Engelhardt, D. Michel (Editors) (1987) *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, New York, ISBN 0 471 91597 1
89. J. Davidovits: "Geopolymers: inorganic polymeric new materials", *Journal of Thermal Analysis*, Vol 37, 1991, pp 1633-165
90. S.K. Lee, J.F. Stebbins: „The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses", *American Mineralogist*, Vol 84, 1999, pp 937-945

91. J. Brus, L. Kobera, M. Urbanová, D. Koloušek, J. Kotek: “Insights into the Structural Transformations of Aluminosilicate Inorganic Polymers: A Comprehensive Solid-State NMR Study”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol 116, 2012, 14627-14637
92. J. Klinowski: “Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites”, *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol 16, 1984, pp 237-309
93. M.G. Mortuza, R. Dupree, D. Holland: “Studies of the effect of paramagnetic impurity in the structure of sodium disilicate glass”, *Journal of Materials Science*, Vol 35, 2000, pp 2829-2832
94. G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “Review. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II”, *Fuel*, Vol 86, 2007, pp 315-322
95. P.S. Singh, T. Bastow, M. Trigg: “Structural Studies of Geopolymers by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR.”, *Journal of Materials Science*, Vol 40, 2005, pp 3951-61
96. P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer: “Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol 44, Issue 4, 2005, pp 832-839
97. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-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, pp 1141-1145
98. T. Bakharev: “Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing”, *Cement and Concrete Research*, Vol 35, 2005, pp 1224-1232
99. W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer: “Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions”, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 211, 2002, pp 49-66



100. L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, S. Song: “Effects of aluminates on the formation of geopolymers”, *Materials Science and Engineering B*, Vol 117, 2005, pp 163-168
101. 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, 2009, pp 11897-11904
102. W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer: “The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements”, *Cement and Concrete Research*, Vol 32, 2002, pp 577-584
103. C.K. Yip, J.S.J. van Deventer: “Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder”, *Journal of Materials Science*, Vol 38, 2003, pp 3851-3860
104. V. Daux, C. Guy, T. Advocat, J-L. Crovisier, P. Stille: “Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium”, *Chemical Geology*, Vol 142, 1997, pp 109-126
105. A. Fernández-Jiménez: “Durability of alkali activated aluminosilicate binders” in: Pre-congress specialisation courses, Course: 5. Alkali activated aluminosilicate binders, ICCO XIII Madrid, Spain, 2011
106. A. Fernández-Jiménez, J.Y. Pastor, A. Martín, A. Palomo: “High-Temperature Resistance in Alkali-Activated Cement”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 93 [10], 2010, pp 3411-3417
107. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, J.Y. Pastor, A. Martín: “New Cementitious Materials Based on Alkali-Activated Fly Ash: Performance at High Temperatures”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 91 [10], 2008, pp 3308-3314
108. W.D.A. Rickard, A. van Riessen, P. Walls: “Thermal Character of Geopolymers Synthesized from Class F Fly Ash Containing High Concentrations of Iron and a-

- Quartz”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol 7, 2010, pp 81-88
109. SRPS EN 197-1:2013 Cement– Deo 1: Sastav, specifikacije i kriterijumi usaglašenosti za obične cemente
110. M. Sofi, J.S.J. van Deventer, P.A. Mendis, G.C. Lukey: “Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs)”, *Cement and Concrete Research*, Vol 37, 2007, pp 251–257
111. D. Hardjito (2005) PhD Thesis, “Studies on Fly Ash-Based Geopolymer Concrete”, Curtin University of Technology, Perth
112. S.E. Wallah, B.V. Rangan (2006): Low-calcium fly ash based geopolymer concrete: long term properties. Curtin University of Technology. Permanent link: [http://espace.library.curtin.edu.au/R?func=dbin-jump-full&local\\_base=gen01-era02&object\\_id=19464](http://espace.library.curtin.edu.au/R?func=dbin-jump-full&local_base=gen01-era02&object_id=19464)
113. A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco: “Alkali-activated fly ashes. A cement for the future”, *Cement and Concrete Research*, Vol 29, 1999, pp 1323-1329
114. D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M.J. Sumajouw, B.V. Rangan: “Fly ash-based geopolymer concrete”, *Australian Journal of Structural Engineering*, Vol 6, No 1, 2005, pp 1-10
115. M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker: “Advances in alternative cementitious binders”, *Cement and Concrete Research*, Vol 41, 2011, pp 1232-1243
116. F. Puertas, R. de Gutierrez, A. Fernández-Jiménez, S. Delvasto, J. Maldonado: “Alkaline cement mortars. Chemical resistance to sulfate and seawater attack”, *Materiales de Construcción*, Vol 52, No 267, 2002, pp 55-71
117. T. Bakharev: “Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions”, *Cement and Concrete Research*, Vol 35, 2005, pp 1233-1246

118. V. Sata, A. Sathonsaowaphak, P. Chindaprasirt: “Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack”, *Cement & Concrete Composites*, Vol 34, 2012, pp 700-708
119. A. Allahverdi, F. Škvára: “Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements, Part 1”, *Ceramics Silikáty*, Vol 45, Issue 3, 2001, 81-88
120. A. Allahverdi, F. Škvára: “Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements, Part 2”, *Ceramics Silikáty*, Vol 45, Issue 4, 2001, pp 143-149
121. H. Rostami, W. Brendley: “Alkali Ash Material: A Novel Fly Ash-Based Cement”, *Environmental Science and Technology*, Vol 37, 2003, pp 3454-3457
122. T. Bakharev: “Resistance of geopolymer materials to acid attack”, *Cement and Concrete Research*, Vol 35, 2005, pp 658-670
123. A. Buchwald, K. Dombrowsky, M. Weil: “The influence of calcium content on the performance of geopolymeric binder especially the resistance against acids”, 4<sup>th</sup> International conference on Geopolymers, 29.6.-1.07.2005. St. Quentin, France
124. R.R. Lloyd, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer: “Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate”, *Materials and Structures*, Vol 45, 2012, pp 1-14
125. J. Temuujin, A. Minjigmaa, M. Lee, N. Chen-Tan, A. van Riessen: “Characterisation of class F fly ash geopolymer pastes immersed in acid and alkaline solutions”, *Cement & Concrete Composites*, Vol 33, 2011, pp 1086-1091
126. 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, pp 2991-2999
127. F.P. Glasser, J. Marchand, E. Samson: “Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions”, *Cement and Concrete Research*, Vol 38, 2008, pp 226-246

128. C.L. Page, M.M. Page (Editors) (2007) Durability of cement and concrete composites, Woodhead Publishing, ISBN 978-1-85573-940-6
129. Д.М. Крижан, Изучавање процеса корозије комплексних силикатних материјала, Магистарска теза, Универзитет у Београду, 1996.
130. С. Младеновић, М. Павловић, Д. Станојевић, Корозија и заштита бетона и армираног бетона, СИСЗАМ; Београд, 2008, ISBN 978-86-82343-09-7
131. C. Shi, J.A. Stegemann: "Acid corrosion resistance of different cementing materials", Cement and Concrete Research, Vol 30, 2000, pp 803-808
132. N. De Belie, M. Debruyckere, D. Van Nieuwenburg, B. De Blaere: "Attack of Concrete Floors in Pig Houses by Feed Acids: Influence of Fly Ash Addition and Cement-bound Surface Layers", Journal of Agricultural Engineering Research, Vol 68, 1997, pp 101-108
133. R.E. Beddoe, H.W. Dorner: "Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanism", Cement and Concrete Research, Vol 35, 2005, pp 2333-2339
134. S. Xie, Q. Li, D. Zhou: "Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of cement concrete using accelerated tests established in laboratory", Atmospheric Environment, Vol 38, 2004, pp 4457-4466
135. S. Kamali, M. Moranville, S. Leclercq: "Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: Experiments and modelling", Cement and Concrete Research, Vol 38, 2008, pp 575-585
136. M. Komljenović, Z. Baščarević, N. Marjanović, V. Nikolić: "Decalcification resistance of alkali-activated slag", Journal of Hazardous Materials, Vol 233-234, 2012, pp 112-121
137. C. Carde, R. Franqois: "Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties", Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 4, 1997, pp 539-550

138. F.H. Heukamp, F.-J. Ulm, J.T. Germaine: “Mechanical properties of calcium-leached cement pastes Triaxial stress states and the influence of the pore pressures”, *Cement and Concrete Research*, Vol 31, 2001, pp 767-774
139. F. Agostini, Z. Lafhaj, F. Skoczylas, H. Loodsveldt: “Experimental study of accelerated leaching on hollow cylinders of mortar”, *Cement and Concrete Research*, Vol 37, 2007, pp 71-78
140. J.J. Chen, J.J. Thomas, H.M. Jennings: “Decalcification shrinkage of cement paste”, *Cement and Concrete Research*, Vol 36, 2006, pp 801-809
141. F. Puertas, S. Goñi, M.S. Hernández, C. Varga, A. Guerrero: “Comparative study of accelerated decalcification process among C3S, grey and white cement pastes”, *Cement & Concrete Composites*, Vol 34, 2012, pp 384-391
142. G. Escadeillas: “Ammonium Nitrate Attack on Cementitious Materials”, in: *Concrete Durability: Aspects of Degradation in Aggressive Aqueous Environments*, Summarised Report of Part I RILEM Technical Committee TC211-PAE: “Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments”, Prepared for 13<sup>th</sup> International Conference on Chemistry of Cement, Madrid, July 2011
143. N. Burlion, D. Bernard, D. Chen: “X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process”, *Cement and Concrete Research*, Vol 36, 2006, pp 346-357
144. C.R.M. Rao, A. Sahuquillo, J.F. Lopez Sanchez: “A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials”, *Water Air and Soil Pollution*, Vol 189, 2008, 291-333
145. DIN 19730 2009: Extraction of trace elements in soils using ammonium nitrate solution (Bodenbeschaffenheit - Extraktion von Spurenelementen aus Böden mit Ammoniumnitratlösung (equivalent with ISO 19730:2008))

146. O. Bortnovsky, J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Sobalik, J. Subrt: "Metal Ions as Probes for Characterization of Geopolymer Materials", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 91 [9], 2008, pp 3052-3057
147. P. Sazama, O. Bortnovsky, J. Dedecek, Z. Tvaruzková, Z. Sobalik: "Geopolymer based catalysts - New group of catalytic materials", *Catalysis Today*, Vol 164, 2011, pp 92-99
148. S.J. O'Connor, K.J.D. MacKenzie, M.E. Smith, J.V. Hanna: "Ion exchange in the charge-balancing sites of aluminosilicate inorganic polymers", *Journal of Materials Chemistry*, Vol 20, 2010, pp 10234-1240
149. A. Neville: "The confused world of sulfate attack on concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol 34, 2004, pp 1275-1296
150. M. Santhanam, M. D. Cohen, J. Olek: "Sulfate attack research – whither now?" *Cement and Concrete Research*, Vol 31, 2001, pp 845-851
151. S. Messad, M. Carcasses, L. Linger: "Design of an accelerated test method for external sulfate attack", RILEM TC 211-PAE Final Conference on Concrete in Aggressive Aqueous Environments - Performance, Testing and Modeling, 3-5 June 2009, Toulouse, France, Proceedings, Edited by M.G. Alexander and A. Bertron, e-ISBN: 978-2-35158-082-0
152. SRPS CEN/TR 15697:2009 Cement – Performance testing for sulfate resistance – State of the art report
153. ASTM C1012/C1012M-13 Standard Test Method for Length Change of Hydraulic–Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution
154. SRPS EN 196-1:2008, Metode ispitivanja cementa - Deo 1: Ispitivanje čvrstoće
155. P.S. Mangat, J.M. El-Khatib: "Influence of initial curing on sulphate resistance of blended cement concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol 22, 1992, pp 1089-1100

156. D.D. Higgins: “Increased sulfate resistance of ggbs concrete in the presence of carbonate”, *Cement & Concrete Composites*, Vol 25, 2003, pp 913-919
157. A. Chabrelie (2010) PhD Thesis: “Mechanisms of degradation of concrete by external sulfate ions under laboratory and field conditions”, Ecole Polytechnique Federale De Lausanne, Lausanne
158. B. Lothenbach, B. Bary, P. Le Bescop, T. Schmidt, N. Leterrier: “Sulfate ingress in Portland cement”, *Cement and Concrete Research*, Vol 40, 2010, pp 1211-1225
159. P.W. Brown: “An evaluation of the sulfate resistance of cements in a controlled environment”, *Cement and Concrete Research*, Vol 11, 1981, pp 719-727
160. C.F. Ferraris, J.R. Clifton, P.E. Stutzman, E.J. Garboczi: “Mechanisms of degradation of Portland cement-based systems by sulfate attack”, in: K.L. Scrivener, J.F. Young (Eds.), *Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-based systems*, E & FN Spon, London, 1997, pp. 185-192
161. S.A. Bernal, J.L. Provis: “Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 97 [4], 2014, pp 997-1008
162. M. Komljenović, Z. Bašćarević, N. Marjanović, V. Nikolić: “External sulfate attack on alkali-activated slag”, *Construction and Building Materials*, Vol 49, 2013, pp 31-39
163. M. Komljenović, Z. Bašćarević, N. Marjanović, V. Nikolić: “Alkali-activated systems – durability aspects and testing procedures”, NTCC2014: International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, June 16–19, 2014, Brno, Czech Republic, pp 105-108
164. RILEM Technical Committee DTA: Durability testing of alkali-activated materials, [http://www.rilem.org/gene/main.php?base=8750&gp\\_id=290](http://www.rilem.org/gene/main.php?base=8750&gp_id=290), страници приступљено 28. децембра 2014.

165. A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck: “Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin”, *Cement and Concrete Research*, Vol 29, 1999, pp 997-1004
166. F. Škvára, T. Jilek, L. Kopecky: “Geopolymer materials based on fly ash”, *Ceramics-Silikaty*, Vol 49, Issue 3, 2005, pp 195-204
167. I. Ismail, S.A. Bernal, J.L. Provis, S. Hamdan, J.S.J. van Deventer: “Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure”, *Materials and Structures*, Vol 46, 2013, pp 361-373
168. P. Chindapasirt, U. Rattanasak, S. Taebuanhuad: “Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer”, *Materials and Structures*, Vol 46, 2013, pp 375-381
169. SRPS B.C1.018: 2001 Nemetalne mineralne sirovine – Pucolanski materijali – sastojci za proizvodnju cementa – Klasifikacija, tehnički uslovi i metode ispitivanja
170. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le 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, Issue 1, 2002, pp 70-76
171. Z. Bašcarević, M. Komljenović, Z. Miladinović, V. Nikolić, N. Marjanović, Z. Žujović, R. Petrović: “Effects of the concentrated  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers”, *Construction and Building Materials*, Vol 41, 2013, pp 570-579
172. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, J. S. J. van Deventer, F. Separovic, Z. H. Gan: “ $^{39}\text{K}$  NMR of Free Potassium in Geopolymers”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 45, 2006, pp 9208-9210
173. C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer: “The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation”, *Cement and Concrete Research*, Vol 35, 2005, pp 1688-1697



174. X. Guo, H. Shi, L. Chen, W.A. Dick: “Alkali-activated complex binders from class C fly ash and Ca-containing admixtures”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 173, 2010, pp 480-486
175. D.M. Roy, W. Jiang, M.R. Silsbee: “Chloride diffusion in ordinary, blended, and alkali-activated cement pastes and its relation to other properties”, *Cement and Concrete Research*, Vol 30, 2000, pp 1879-1884
176. M. Rowles, B. O’Connor: “Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol 13, 2003, pp 1161-1165
177. 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, pp 1086-1093
178. B. Stuart (2004) *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, eISBN: 9780470011133
179. M.A. Legodi, D. de Waal, J.H. Potgieter, S.S. Potgieter: “Rapid determination of CaCO<sub>3</sub> in mixtures utilising FT-IR spectroscopy”, *Minerals Engineering*, Vol 14, No 9, 2001, pp 1107-1111
180. D. Papias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki: “Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers”, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 301, 2007, pp 246-254
181. H.B. Wu, M.N. Chan, C.K. Chan: “FTIR Characterization of Polymorphic Transformation of Ammonium Nitrate”, *Aerosol Science and Technology*, Vol 41, 2007, pp 581-588
182. H.K. Beyer: “Dealumination Techniques for Zeolites”, in: H.G. Karge, J. Weitkamp, (Editors) *Molecular Sieves Vol. 3. Post-Synthesis Modification I*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2002, pp 203-255

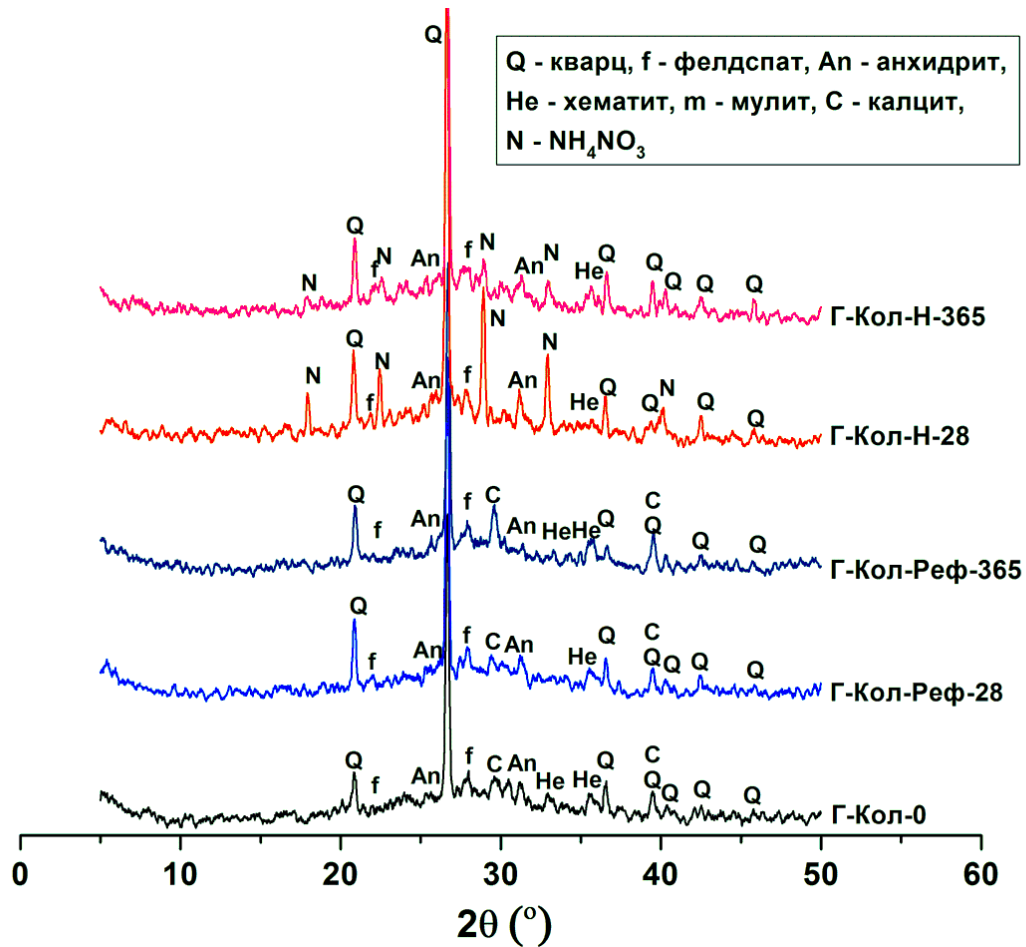
183. S. Malola, S. Svelle, F. Lønstad Bleken, O. Swang: “Detailed Reaction Paths for Zeolite Dealumination and Desilication From Density Functional Calculations”, *Angewandte Chemie*, Vol 51, 2012, pp 652-655
184. H.T. Cao, L. Bucea, A. Ray, S. Yozghatlian: “The Effect of Cement Composition and pH of Environment on Sulfate Resistance of Portland Cements and Blended Cements”, *Cement and Concrete Composites*, Vol 19, 1997, pp 161-171
185. F.P. Glasser: “The thermodynamics of attack on portland cement with special reference to sulfate”, RILEM TC 211-PAE Final Conference on Concrete in Aggressive Aqueous Environments - Performance, Testing and Modeling, 3-5 June 2009, Toulouse, France, Proceedings, Edited by M.G. Alexander and A. Bertron, e-ISBN: 978-2-35158-082-0
186. J.P. Hamilton, S.L. Brantley, C.G. Pantano, L.J. Criscenti, J.D. Kubicki: “Dissolution of nepheline, jadeite and albite glasses: Toward better models for aluminosilicate dissolution”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 65, No 21, 2001, pp 3683-3702
187. R.M. Ravenelle, F. Schüßler, A. D’Amico, N. Danilina, J.A. van Bokhoven, J.A. Lercher, C.W. Jones, C. Sievers: “Stability of Zeolites in Hot Liquid Water”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol 114, 2010, pp 19582-19595
188. J.C. Groen, S. Abelló, L.A. Villaescusa, J. Pérez-Ramírez: “Mesoporous beta zeolite obtained by desilication”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol 114, 2008, 93-102
189. J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez: “Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent”, *Chemistry - A European Journal*, Vol 11, 2005, pp 4983-4994

190. A. Bonilla, D. Baudouin, J. Pérez-Ramírez: “Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis”, *Journal of Catalysis*, Vol 265, 2009, pp 170-180
191. B. Gil, Ł. Mokrzycki, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, S. Walas: “Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: Impact on textural, acidic and catalytic properties”, *Catalysis Today*, Vol 152, 2010, pp 24-32
192. L.E. Gordon, R. San Nicolas, J.L. Provis: “Chemical characterisation of metakaolin and fly ash based geopolymers during exposure to solvents used in carbon capture”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol 27, 2014, pp 255-266
193. Z. Baščarević, M. 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, pp 683-697
194. R. Redden, N. Neithalath: “Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders”, *Cement & Concrete Composites*, Vol 45, 2014, pp 46–56
195. T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng: “Sulfate attack on alkali-activated slag concrete”, *Cement and Concrete Research*, Vol 32, 2002, pp 211-216
196. S.D. Wang, K.L. Scrivener, P.L. Pratt: “Factors affecting the strength of alkali-activated slag”, *Cement and Concrete Research*, Vol 24, 1994, pp 1033-43
197. C.Y. Lee, H.K. Lee, K.M. Lee: “Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash-cement systems”, *Cement and Concrete Research*, Vol 33, 2003, pp 425-431
198. M. Criado, A. Fernández Jiménez, A. Palomo: “Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash”, *Cement & Concrete Composites*, Vol 32, 2010, pp 589-594

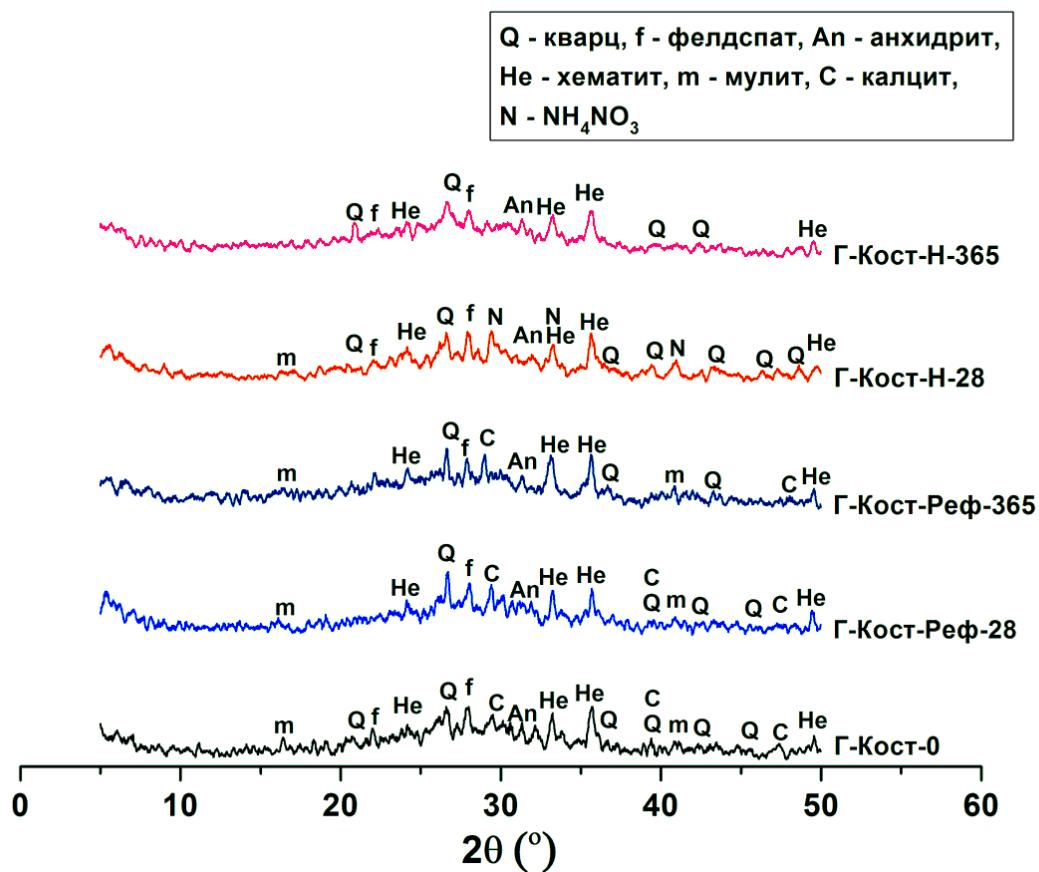
199. J. Dědeček, S. Sklenak, C. Li, F. Gao, J. Brus, Q. Zhu, T. Tatsumi: “Effect of Al/Si Substitutions and Silanol Nests on the Local Geometry of Si and Al Framework Sites in Silicone-Rich Zeolites: A Combined High Resolution  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR and Density Functional Theory/Molecular Mechanics Study”, The Journal of Physical Chemistry C, Vol 113, 2009, pp 14454-14466

## Прилог 1.

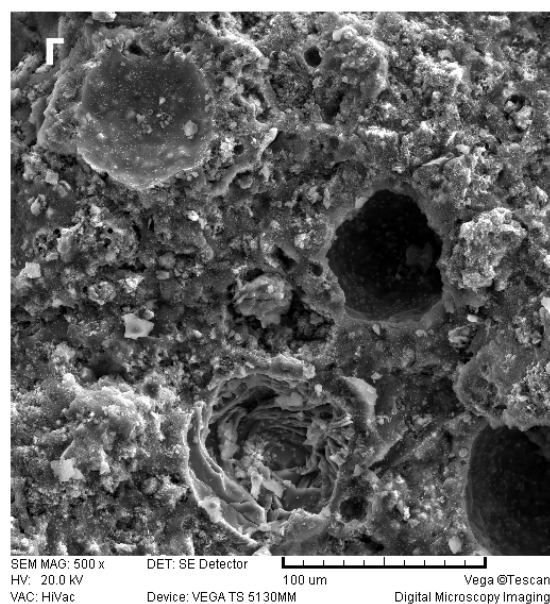
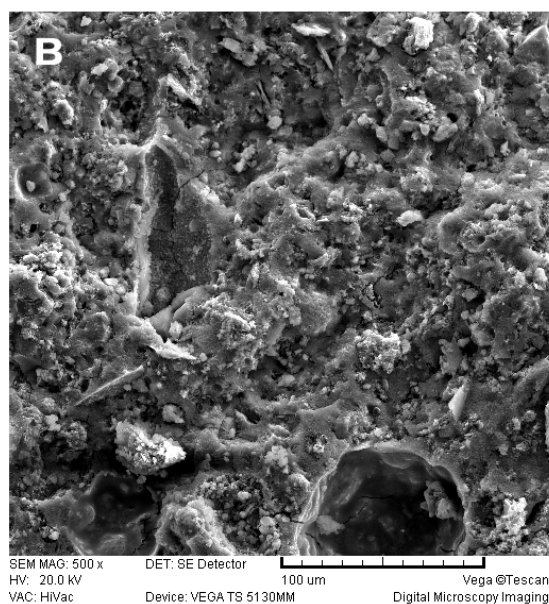
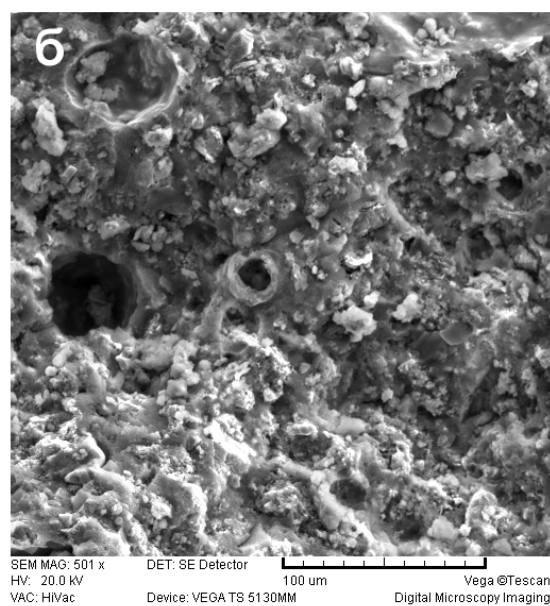
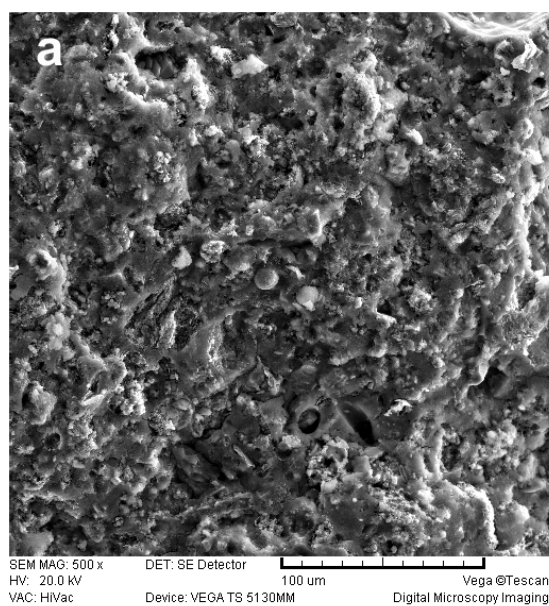
Резултати испитивања промена у структури геополимера на бази ЕФП Колубара и ЕФП Костолац након излагања дејству раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



Слика П1.1. РСА полазног узорка геополимера на бази ЕФП Колубара и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

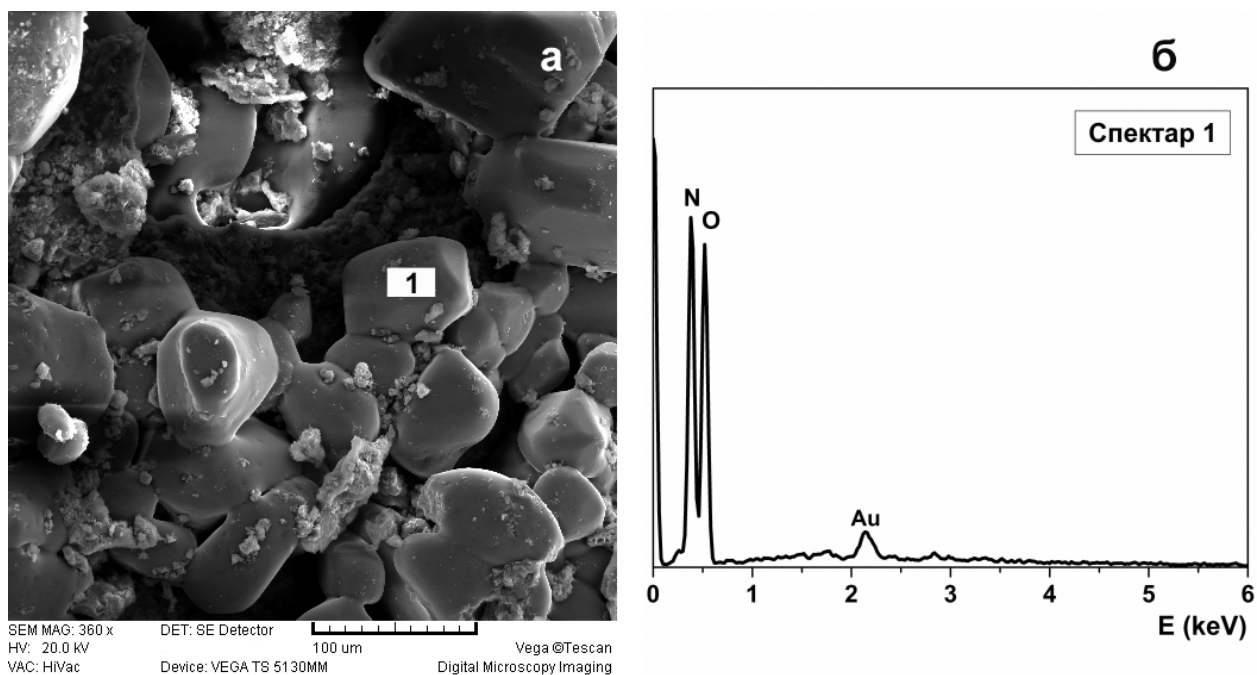


Слика П1.2. РСА полазног узорка геополимера на бази ЕФП Костолац и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

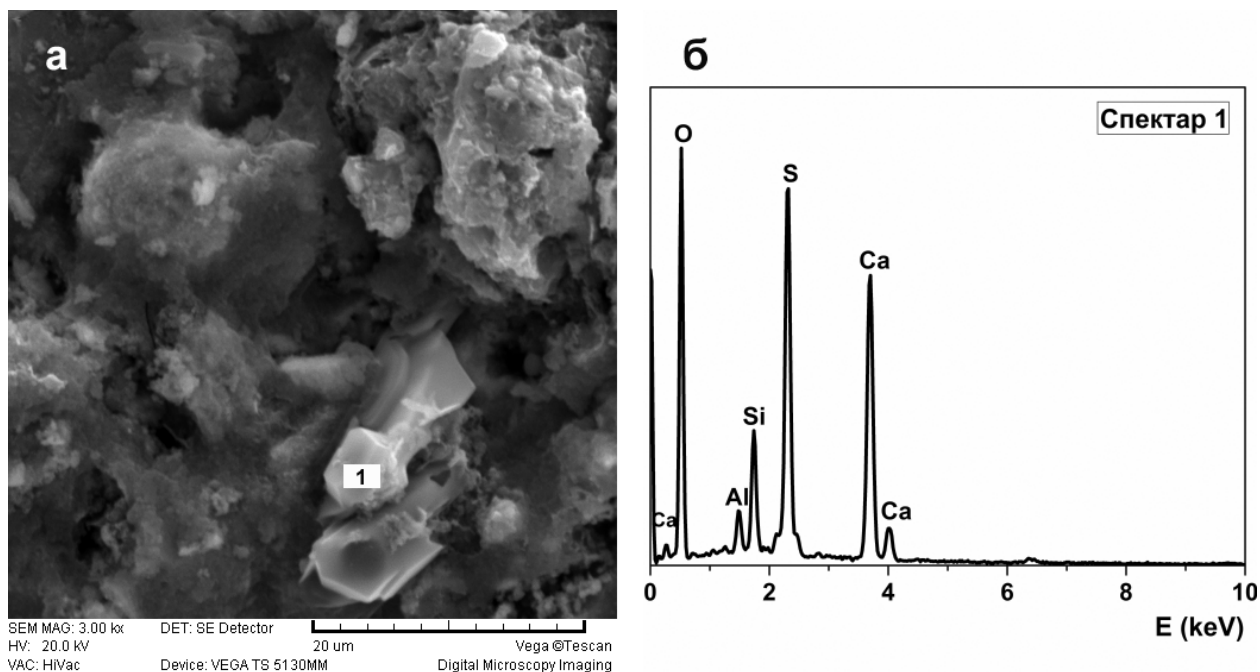


**Слика III.3.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Колубара:

а) Г-Кол-Реф-28, б) Г-Кол-Н-28, в) Г-Кол-Реф-365 и г) Г-Кол-Н-365

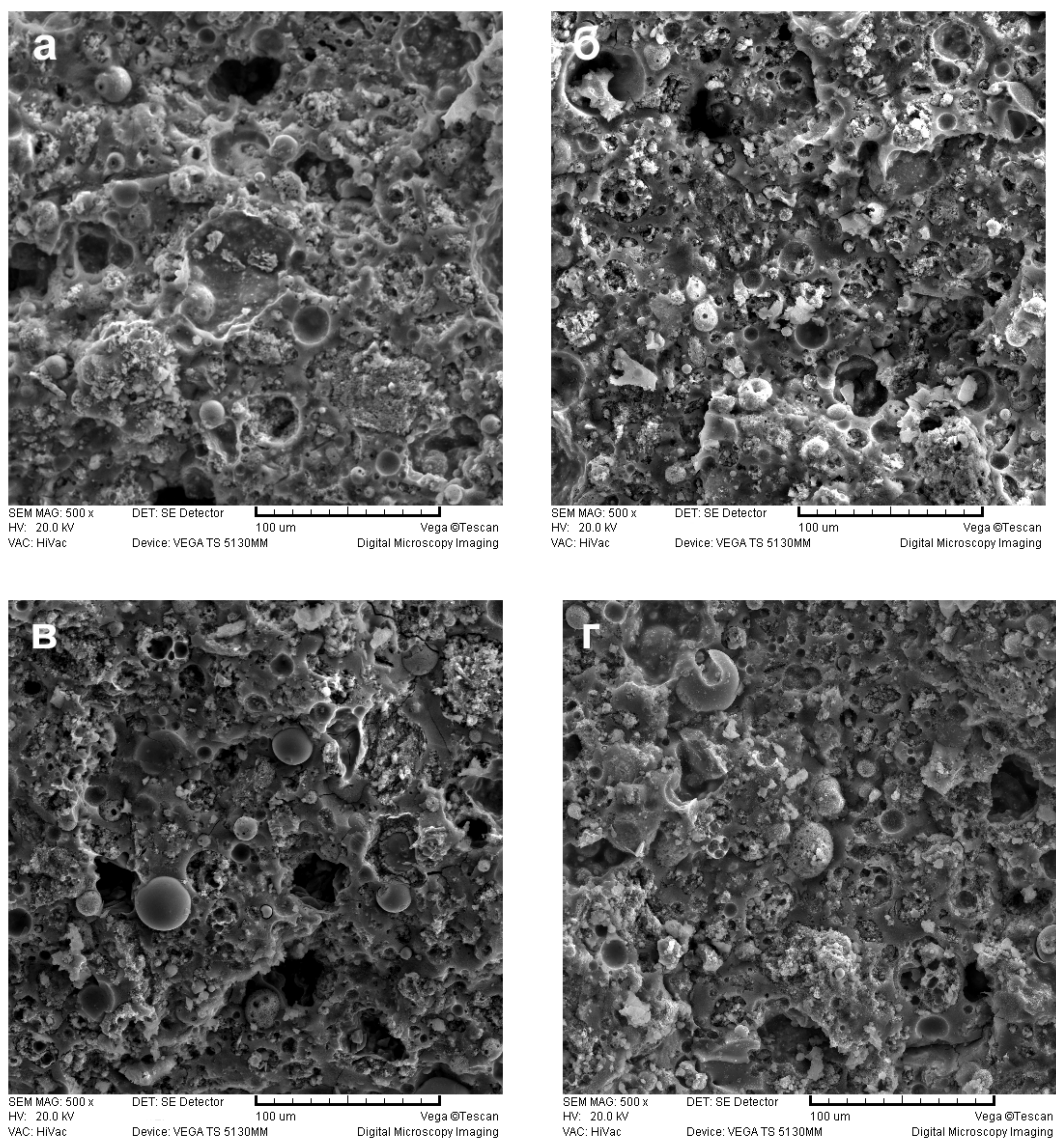


**Слика П4.4.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Колубара:  
 а) Г-Кол-Н-90 и б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а), кристали  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   
 на површини узорка

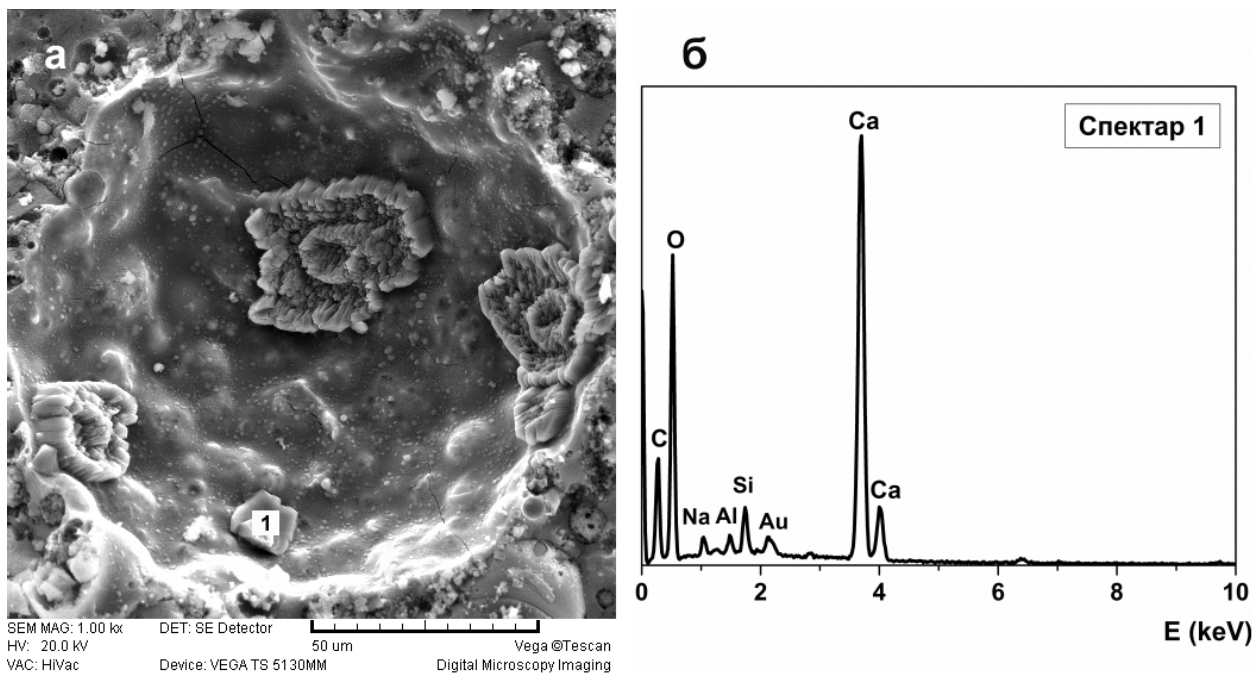


**Слика П1.5.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Колубара:  
 а) Г-Кол-Н-90 и б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а), гипс



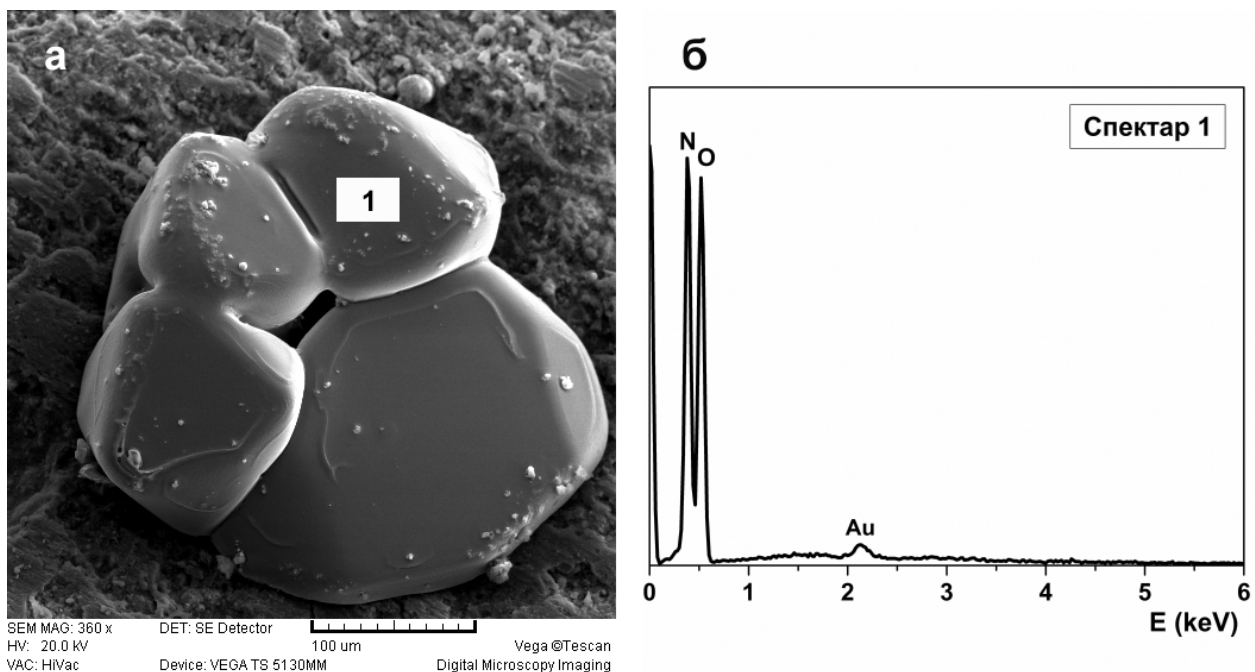


**Слика III.6.** Микроструктура узорака геополимера на бази ЕФП Костолац:  
а) Г-Кост-Реф-28, б) Г-Кост-Н-28, в) Г-Кост-Реф-365 и г) Г-Кост-Н-365



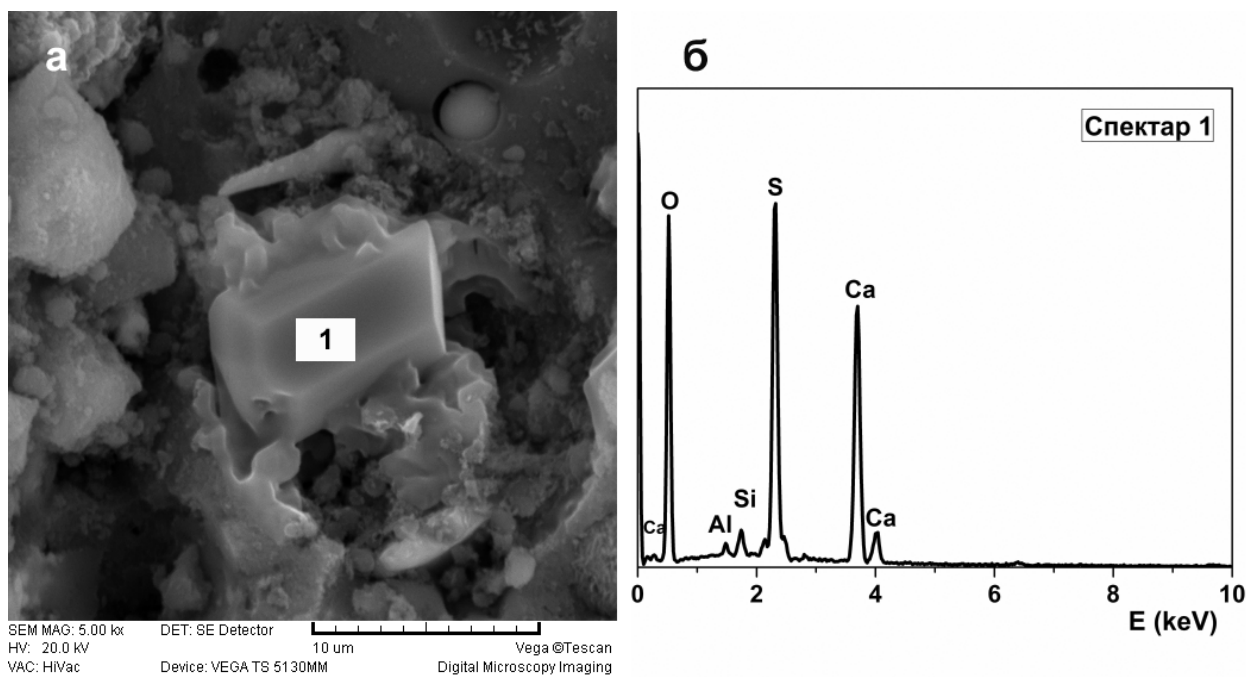
**Слика П4.7.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Костолац:

а) Г-Кост-Реф-90 и б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а), калцит



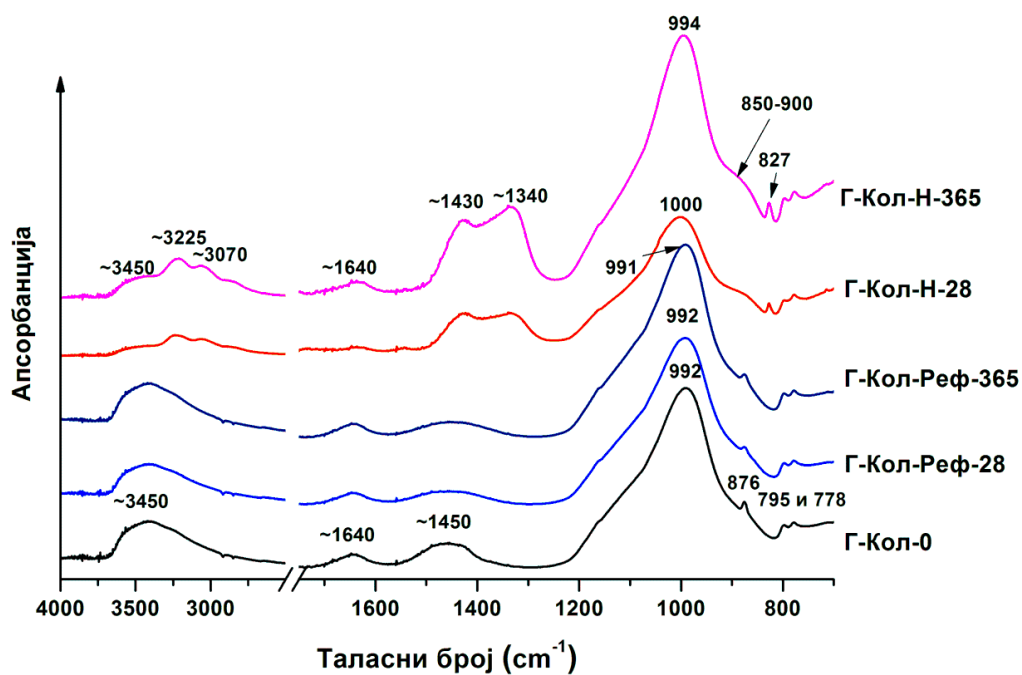
**Слика П1.8.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Костолац:

а) Г-Кост-Н-90 и б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а), кристали  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на површини узорка

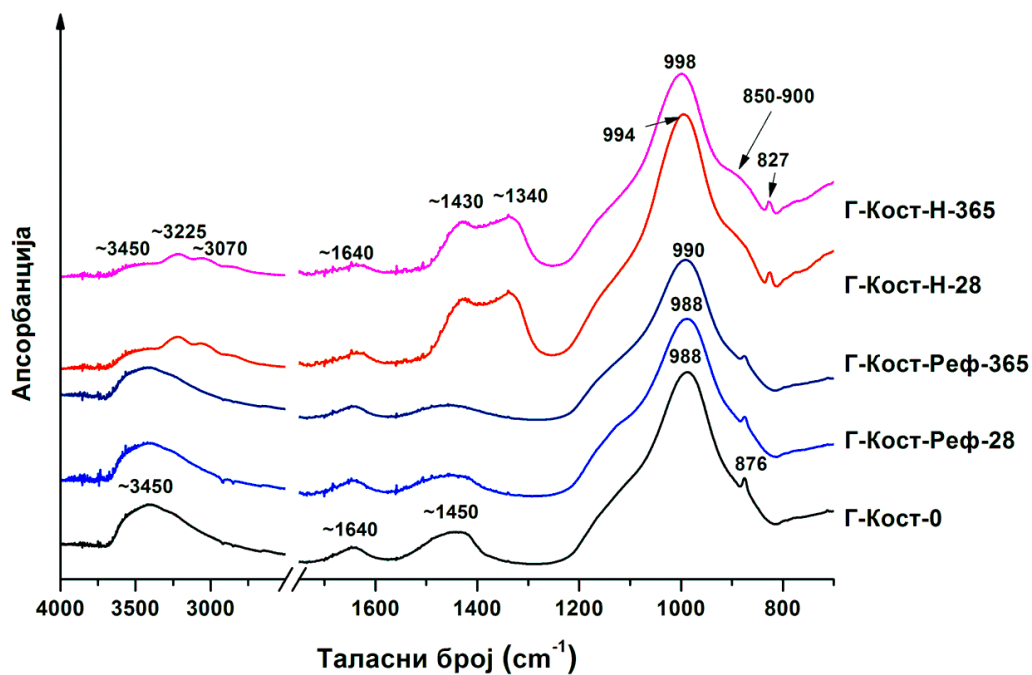


**Слика П1.9.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Костолац:

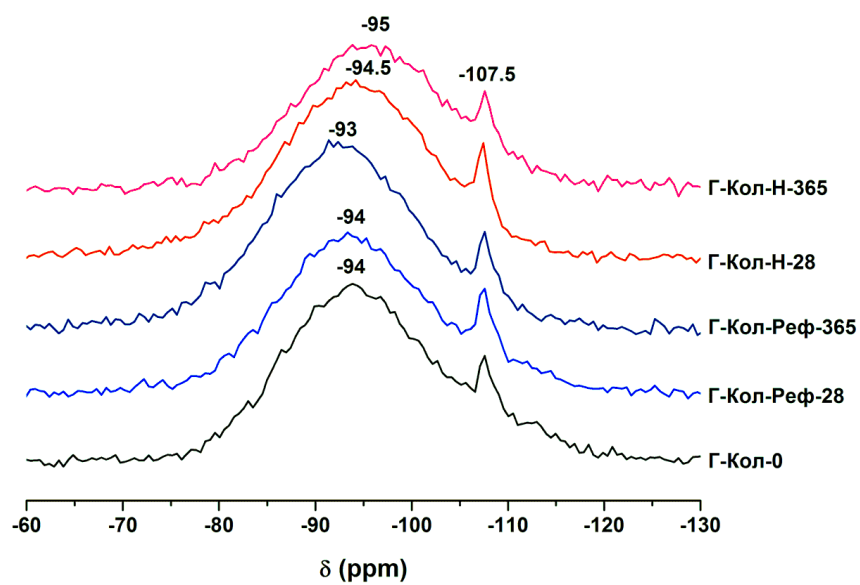
а) Г-Кост-Н-365 и б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а), гипс



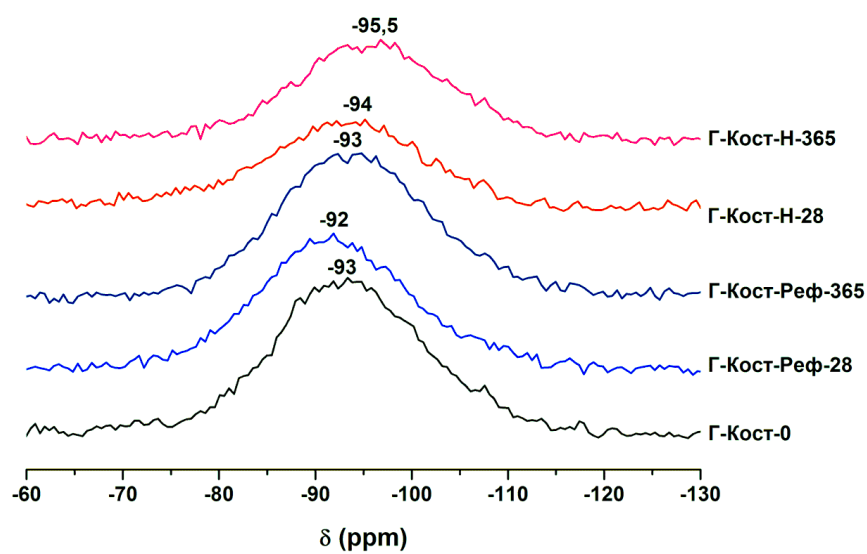
Слика III.10. ИЦ спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Колубара и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



Слика III.11. ИЦ спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Костолац и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



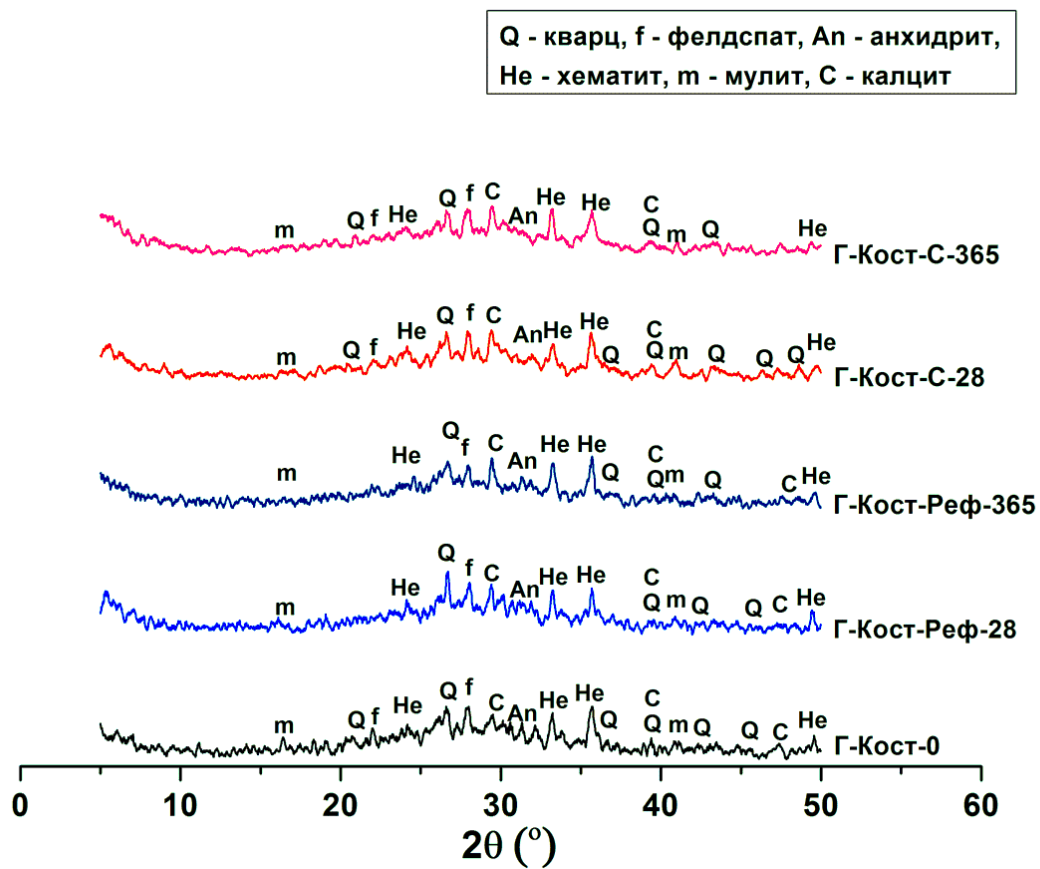
**Слика П1.12.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Колубара и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



**Слика П1.13.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Костолац и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

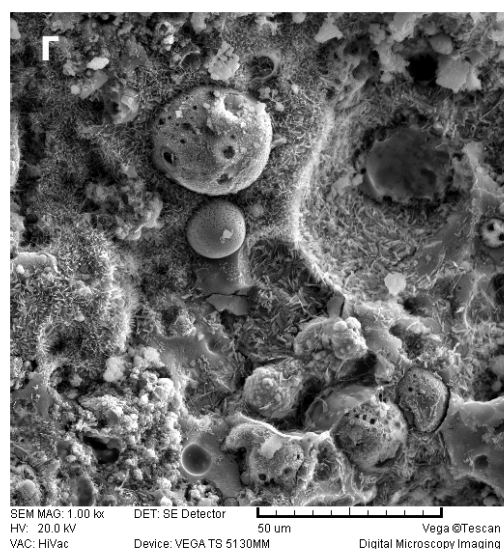
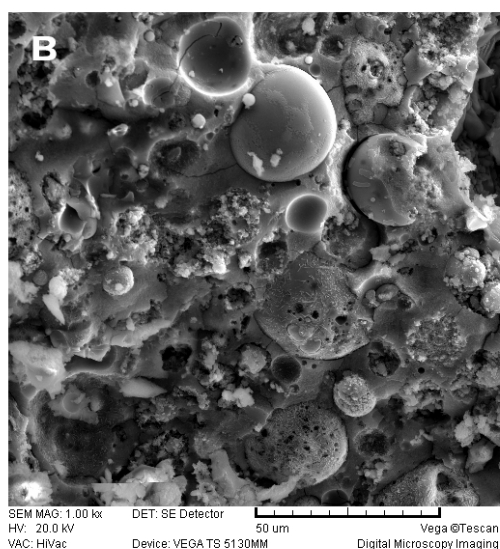
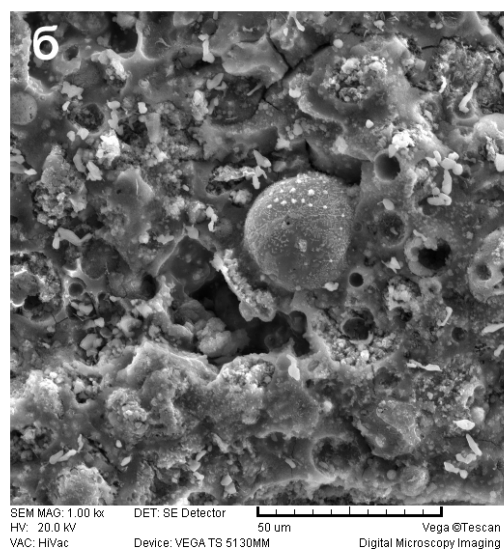
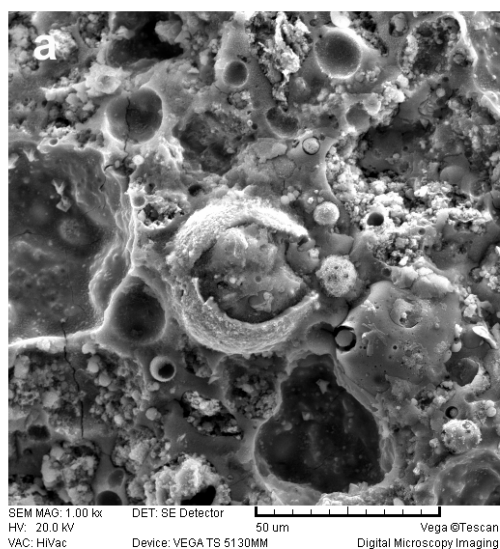
## Прилог 2.

Резултати испитивања промена у структури геополимера на бази ЕФП Костолац након излагања дејству раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

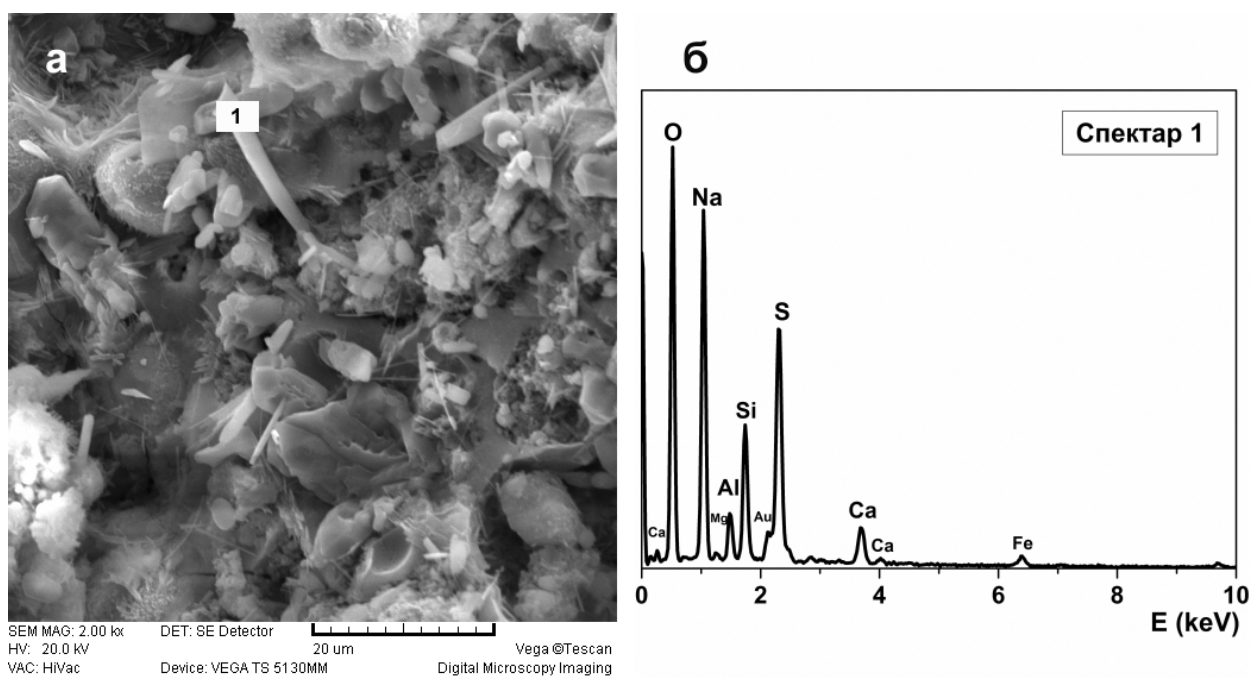


Слика П2.1. РСА полазног узорка геополимера на бази ЕФП Костолац и узорка геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

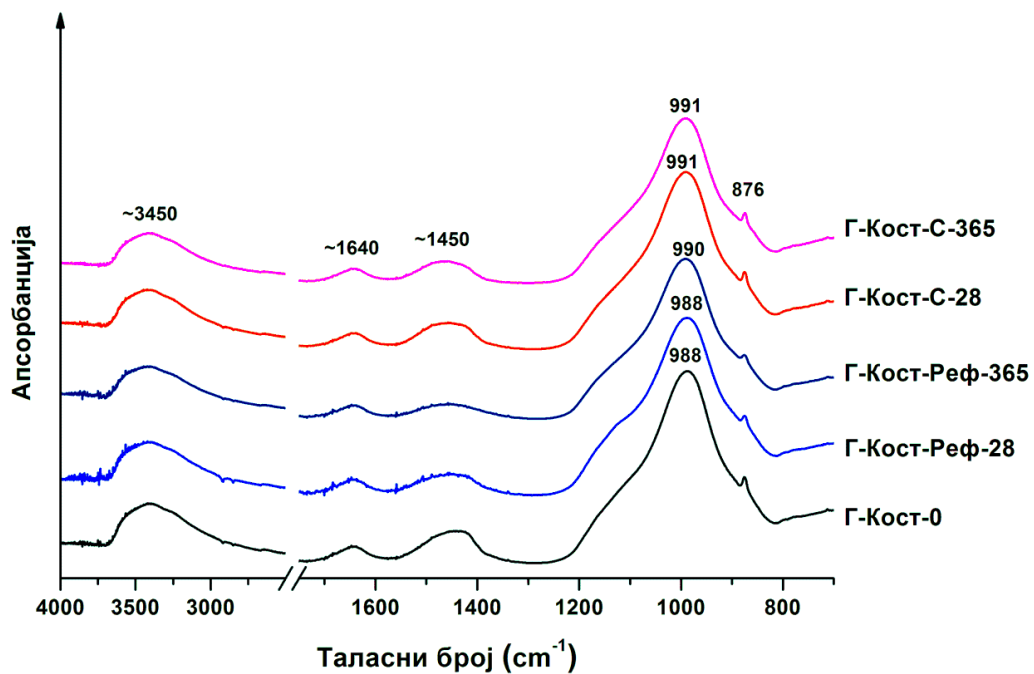




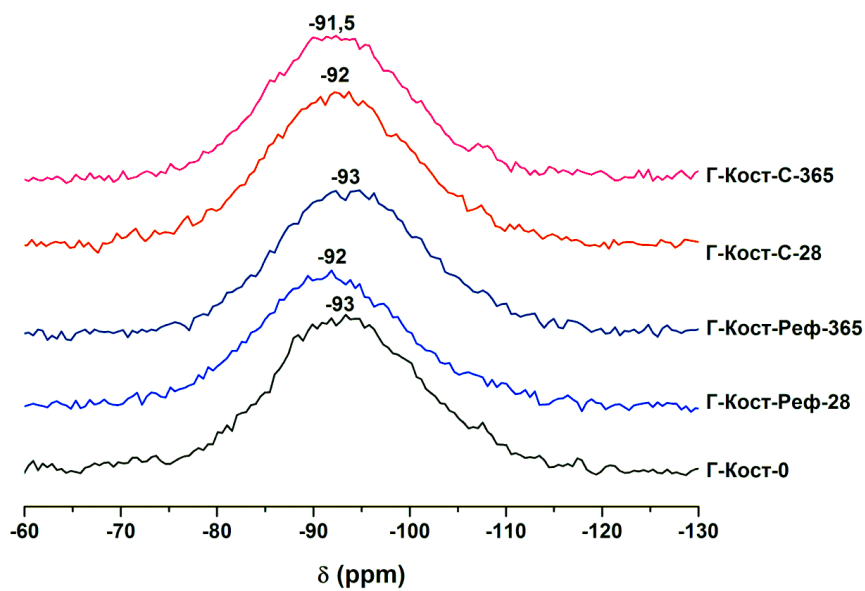
**Слика П2.2.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Костолац:  
 а) Г-Кост-Реф-28, б) Г-Кост-С-28, в) Г-Кост-Реф-365 и г) Г-Кост-С-365



**Слика П2.3.** Микроструктура узорка геополимера на бази ЕФП Костолац:  
 а) Г-Кост-С-90 и б) ЕДС анализа детаља означеног на слици а), кристали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 на површини узорка



Слика П2.4. ИЦ спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Костолац и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



**Слика П2.5.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR спектри полазног узорка геополимера на бази ЕФП Костолац и узорака геополимера после 28 и 365 дана у влажном простору и у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

## БИОГРАФИЈА АУТОРА

Звездана Башчаревић рођена је 18.04.1977. године у Краљеву, где је завршила основну и средњу школу. Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, Одсек за неорганску хемијску технологију, уписала је 1996. године. Дипломирала је 01.10.2002. године са просечном оценом 8,29.

Магистарске студије на Технолошко-металуршком факултету у Београду уписала је 2002. године, а од марта 2009. године уписана је на докторске студије на истом факултету, смер Хемијско инжењерство.

Од 01.08.2003. запослена је у Центру за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду (сада Институт за мултидисциплинарана истраживања). У звање истраживач-сарадник изабрана је 03.07.2009., а реизабрана 09.05.2012. године. У досадашњем раду учествовала је у реализацији три национална пројекта из програма технолошког развоја и пет међународних пројеката: једног из Петог оквирног програма Европске Уније и четири пројекта из Еурека програма. Тренутно је ангажована на два пројекта Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије: TR34026 и ИИИ45012 и једном међународном пројекту из COST програма: COST TU1301.

Звездана Башчаревић је аутор и коаутор укупно 54 радова који су објављени у научним часописима и саопштени на научним скуповима. Од тога, 13 радова објављено је у врхунским научним часописима међународног значаја (M21) и 1 у научном часопису међународног значаја (M23). Из области истраживања из које је предложена тема докторске дисертације до сада је објављено 8 радова у врхунским научним часописима међународног значаја (M21), а 9 радова је саопштено на скуповима међународног значаја (M33). Аутор је и једног поглавља (M14) у монографији међународног значаја.

Прилог 3.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Звездана Башчаревић

број индекса ДС4039/2008

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај раствора амонијум-нитрата и натријум-сулфата на механичка својства и

структуру геополимера 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, 23.02.2015.

З. Башчаревић

Прилог 4.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Звездана Башчаревић

Број индекса ДС4039/2008

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада Утицај раствора амонијум-нитрата и натријум-сулфата на  
механичка својства и структуру геополимера на бази електрофилтерског пепела  
термоелектрана

Ментор Проф. др Рада Петровић, др Мирослав Комљеновић (коментори)

Потписани/а Звездана Башчаревић

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, 23.02.2015.

З. Башчаревић



Прилог 5.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Утицај раствора амонијум-нитрата и натријум-сулфата на механичка својства и  
структуру геополимера 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, 23.02.2016.

З. Банцаревски



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.