

BILJANA ZLATICANIN¹, MIRA VUKČEVIĆ¹
MILUN KRGOVIĆ¹, IVANA BOŠKOVIĆ¹
MILETA IVANOVIĆ¹, RADOMIR ZEJAK²

Originalni naučni rad
UDC:669.712.1.068-03.6.8

Karakteristike geopolimera na bazi crvenog mulja kao komponente sirovinske mješavine

U Bajerovom procesu proizvodnje glinice, kao jedan od nus produkata, javlja se i crveni mulj. Sastav crvenog mulja se, uglavnom, bazira na prisustvu hematita, getita, kvarca, bemitita, kalcita, trikalcijum-aluminata, cinkovog i magnezijumovog oksida, natrijum hidroksida itd. Sa aspekta deponovanih količina, crveni mulj predstavlja značajan ekološki problem. Neki od skorijih istraživačkih rezultata vezanih za potencijalnu valorizaciju crvenog mulja, iako naučno sasvim opravdani, pokazuju ekonomsku neisplativost i loše dugoročne perspektive za primjenu. Novija istraživanja su usmjerena na valorizaciju crvenog mulja kroz razvoj nove klase konstrukcionih materijala tzv. geopolimera. Istraživanja ovog tipa pokazuju i ekonomsku i ekološku održivost materijala, a geopolimere po značaju i isplativosti stavljaju ispred, do sada, neprikosnovenog Portland cementa.

Ključne riječi: crveni mulj, konstrukcioni materijali, metakaolin, geopolimer

UVOD

Proces geopolimerizacije se bazira na heterogenoj hemijskoj reakciji, koja se javlja između čvrstih materijala bogatih alumosilikatima i alkalnog rastvora natrijum-silikata. Geopolimerizacija je egzotermna reakcija koja se odvija na atmosferskom pritisku i temperaturi do 100°C i koja rezultira formiranjem kompaktnih, čvrstih materijala karakterističnih po specifičnoj trodimenzionalnoj polimernoj strukturi. Ovakvi materijali se zovu geopolimeri [1]. Prvi stepen u toj reakciji je formiranje hidroksi kompleksa silicijuma i aluminijuma koji imaju polimerne veze tipa Si-O-Si i Si-O-Al, zatim slijedi formiranje tro-dimenzionalne alumosilikatne mreže koja sadrži SiO₄ i/ili AlO₄ tetraedare, alternativno povezane preko zajedničkog kiseonikovog jona. Posljednja faza u procesu je vezivanje nerastvornih čvrstih čestica u geopolimernu mrežu i očvršćavanje sistema [1].

Geopolimeri imaju svojstvo da u svojoj strukturi značajno zadržavaju Cu, Pb, Zn i Bi, dok pokazuju slabo hemijsko zadržavanje oksianjonskih metaloida poput As, B, Cr, Mo, Sb, Se, V, čija je mobilnost u visokoalkalnim rastvorima velika. As i V se mogu uklopiti u samu geopolimernu strukturu. Efekat fizičkog zadržavanja nečistoća značajno zavisi od poroznosti geopolimera koja je određena uslovima čuvanja [2].

Adrese autora: ¹Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, Podgorica, ²Građevinski fakultet, Univerzitet Crne Gore, Podgorica

Rad primljen: 18. 07. 2012.

Za pogodnu primjenu geopolimera kao konstrukcionog materijala, najvažnija mehanička svojstva su: čvrstoća, tvrdoća, puzanje i vatrootpornost. Čvrstoća, bilo na savijanje ili na pritisak, zavisi od koncentracije pojedinih komponenata u polaznoj smjesi za proizvodnju geopolimera i od vremena „starenja” strukture. Dosadašnja istraživanja su pokazala da čvrstoća na pritisak geopolimera raste sa porastom koncentracije NaOH, kao i sa porastom odnosa vodeno staklo/NaOH, a opada sa porastom odnosa H₂O/Na₂O [3].

Crveni mulj se pokazao kao adekvatan prekursorski materijal za geopolimerizaciju, budući vrlo bogat alumosilikatima, a mnoga od dosadašnjih istraživanja [2] to i potvrđuju. Ova istraživanja imaju za cilj da daju doprinos rasvjetljavanju uticaja određenih parametara na karakteristike geopolimera na bazi crvenog mulja. Dobijeni rezultati treba da daju odgovore o definisanju najpovoljnijih uslova pod kojima bi, u primjeni odgovarajuće metode, crveni mulj mogao biti upotrijebljen u proizvodnji konstrukcionih materijala.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kao polazne sirovine za izradu konstrukcionih materijala korišćeni su:

- crveni mulj dobijen kao nus proizvod u Bayerovom procesu dobijanja aluminijuma (Kombinat aluminijuma-Podgorica),
- metakaolin, dobijen termičkim tretmanom komercijalnog kaolina (Lukavac)
- natrijum-silikat (Na₂O:SiO₂=3,4),
- NaOH.

Metakaolin je dobijen žarenjem kaolinita na temperaturi 750°C. Crveni mulj je osušen do konstantne mase na temperaturi 105°C, a zatim prosijan kroz sito prečnika otvora $\phi = 1\text{mm}$.

Kao alkalni aktivator za proces geopolimerizacije korišćena je kombinacija natrijumovog vodenog stakla i natrijum hidroksida. Rastvor aktivatora pripremljen je miješanjem pomenutih komponenata 48 h prije izrade geopolimera. Korišćene su različite koncentracije NaOH ($C_{\text{NaOH}}=3\text{ mol dm}^{-3}$, 7 mol dm^{-3} i 10 mol dm^{-3}) i silicijuma iz vodenog stakla ($C_{\text{Si}}=1\text{ mol dm}^{-3}$, $1,5\text{ mol dm}^{-3}$ i $3,5\text{ mol dm}^{-3}$). Sadržaj metakaolina u čvrstoj mješavini je iznosio 2 mas %, 8 mas% i 15 mas%.

Proces izrade geopolimera u svrhu proizvodnje konstrukcionih materijala odvijao se kroz faze: ručnog miješanja čvrste i tečne faze, prenošenje mase u kalup dimenzija $7,7 \times 3,9 \times 1,6\text{cm}$, a, zatim sušenje uzoraka na sobnoj temperaturi u poklopljenom kalupu u periodu od 6 h. Nakon vadjenja uzoraka iz kalupa, sušenje je vršeno na sobnoj temperaturi u trajanju od 42 sata. Nastavak procesa sušenja odvijao se u sušnici (van kalupa), na temperaturi od 100 °C u periodu od

72 h. Uzorci su stajali na vazduhu u periodu od 14 dana.

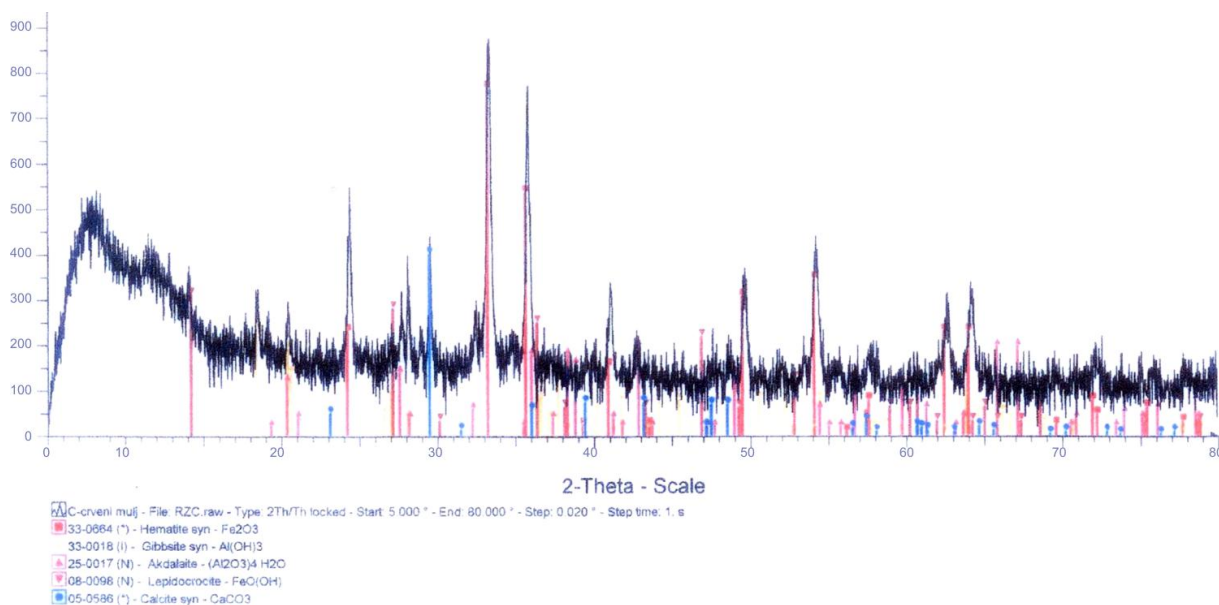
Parametri od uticaja su bili odnos čvrste i tečne faze u sirovinskoj mješavini, koncentracija rastvora natrijum hidroksida, koncentracija silicijuma u rastvoru natrijum silikata, kao i različiti sadržaji veziva (portland cementa) u ukupnoj čvrstoj fazi. Ispitivanja uticaja odnosa čvrste i tečne faze ($\check{C} : T$) su pokazala da se najbolje osobine u pogledu mehaničkih i reoloških osobina dobijaju sa odnosom $\check{C}:T=2,5\text{ g:l cm}^3$. Svi uzorci su rađeni pri konstantnom odnosu tečnih faza.

$$T : T (\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 : \text{NaOH}) = 2,5$$

Za proizvode dobijene geopolimerizacijom izvršena su sledeća ispitivanja: (određivanje gustine, određivanje čvrstoće na pritisak, XRD analiza i mikrostrukturalna analiza)

REZULTATI I DISKUSIJA

Mineraloški sastava crvenog mulja u pogonima Fabrike glinice u KAP-u za 2010. godinu dat je na slici 1.



Slika 1 - Mineraloški sastav crvenog mulja (porijeklo KAP-2010. godina)

Na osnovu mineraloškog i hemijskog sastava crvenog mulja, vidi se da je to materijal koji je značajan nosilac alumosilikata (slika 1, tabela 1). Rentgenski difraktogram crvenog mulja pokazuje prisustvo sljedećih minerala: hematita – Fe_2O_3 , gibsit – $\text{Al}(\text{OH})_3$, akdalaita – $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lepidokrocita – $\text{FeO}(\text{OH})$ i kalcita – CaCO_3 .

U tabeli 1 je prikazan hemijski sastav crvenog mulja (porijeklo KAP-2010).

Tabela 1 - Hemijski sastav crvenog mulja

oksidi	maseni %
Fe_2O_3	40,78
Al_2O_3	17,91
SiO_2	11,28
TiO_2	10,20
Na_2O	6,9
CaO	1,5

U tabeli 2, prikazan je hemijski sastav komercijalnog kaolina, proizvedenog u fabrici Lukavac.

Tabela 2 - Hemijski sastav kaolina (komercijalni proizvod Lukavac)

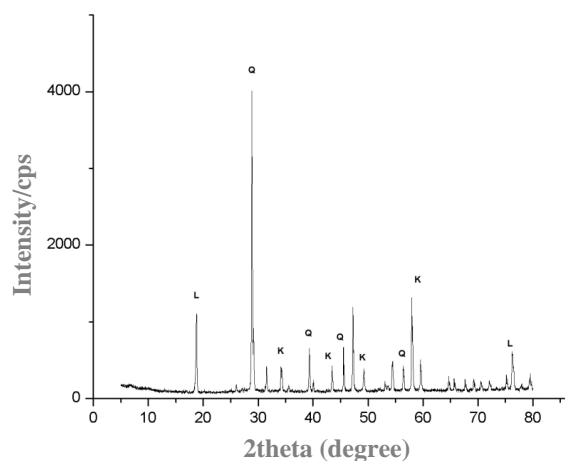
oksidi	mas %
SiO ₂	52,26
Al ₂ O ₃	42,83
Fe ₂ O ₃	1,01
CaO	0,02
MgO	0,09
Na ₂ O	0,02
K ₂ O	1,56
TiO ₂	0,13
ZnO	< 0,01

Vrijednost gustine crvenog mulja je iznosila $\rho_{CM} = 2,7773 \text{ g cm}^{-3}$, a metakaolina $\rho_{MK} = 2,4738 \text{ g cm}^{-3}$.

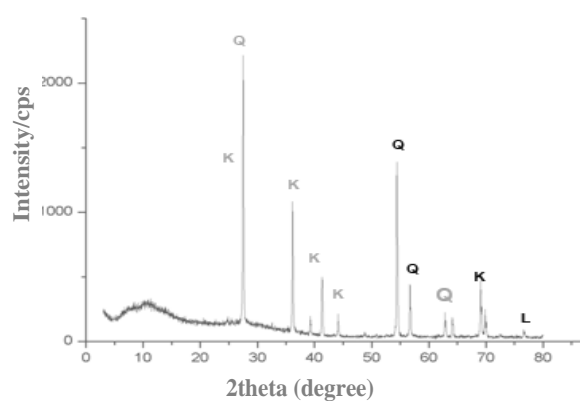
Ispitivanje hemijskog, mineraloškog sastava, gustine i čvrstoće na pritisak vršeno je na više uzoraka geopolimera sa različitim sadržajem komponenata sirovinske mješavine.

Rezultati mineraloških analiza uzoraka geopolimera su pokazali da u uzorcima dominiraju minerali kvarc (Q) i kaolinit (K) - (slike 2 i 3). U malim količinama prati ih liskun (L), dok se feldspat javlja u tragovima. Rendgenski difraktogrami pokazuju da je hidrotermički tretman NaOH karakterisan rastvaranjem polaznog materijala i formiranjem amorfne i kristalne aluminosilikatne faze (dvije do tri metastabilne faze, na bazi natrijum aluminosilikata) i stvaranjem stabilnih faza leucita i kalsilita. Nedefinisani pikovi na XRD graficima predstavljaju zaostali neprereagovani kaolinit ili neku od natrijum aluminosilikatnih faza. Intenzivno rastvaranje je postignuto izdvajanjem različitih aluminosilikatnih faza. Izdvojeni dijagrami pokazuju postojanje amorfne faze u sistemu (šum osnovne linije) aluminosilikatnog materijala za kratka vremena reakcije. Sa dijagrama se jasno vidi da sa porastom koncentracije NaOH i natrijum silikata, kao i sa porastom učešća čvrste faze dolazi do stvaranja izraženijeg pika nove faze, natrijum-aluminosilikata.

Rezultati ispitivanja gustine uzoraka geopolimera pokazuju da se gustina uzoraka geopolimera kreće u opsegu $2,2510 \text{ g cm}^{-3}$ do $2,2820 \text{ g cm}^{-3}$. Sa aspekta dodatka veziva u ukupnoj mješavini čvrste faze, najveće vrijednosti se dobijaju sa najnižim vrijednostima dodatog metakaolina. Objasnjenje za ovo je činjenica da je u uzorcima sa nižim sadržajem veziva veće učešće crvenog mulja koji predstavlja polaznu sirovinu sa najvećom gustinom.



Slika 2 - XRD analiza uzorka ($C_{NaOH} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{Si} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$)



Slika 3 - XRD analiza uzorka ($C_{NaOH} = 10 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{Si} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$)

Posmatrajući uticaj alkalnog aktivatora veoma važan aspekt je kombinacija koncentracija komponenata alkalnog aktivatora kao i količina veziva u ukupnoj smješi. Za uzorke sa dodatkom 2% metakaolina, primjećuje se, uz izvjesna odstupanja, da dobre rezultate daju kombinacije $7 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH} - 1,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Si}$, odnosno $10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH} - 3,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Si}$. Kombinacija jaka baza – slabi silikat daje niže vrijednosti gustine.

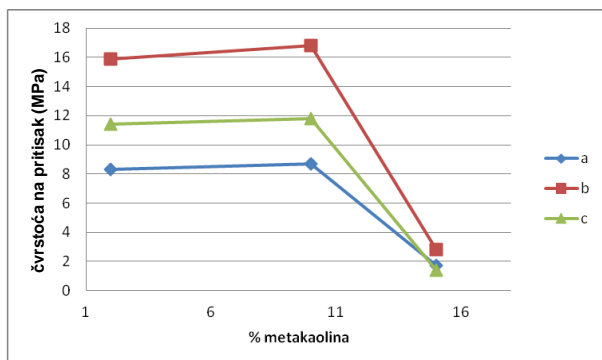
Ovo se objašnjava činjenicom da jaka baza stvara deficit Si potrebnog za uspješnu reakciju geopolimerizacije.

Kod uzoraka sa dodatkom 15 mas% veziva primjećuje se pad gustine koji se objašnjava činjenicom da niže koncentracije NaOH ne mogu u potpunosti aktivirati proces geopolimerizacije u masivnom prisustvu veziva.

Važna napomena je da se promjena gustine dešava na drugoj decimali, tj. da promjene gustine uzoraka geopolimera imaju veoma male vrijednosti,

ali da su sa aspekta gustine najbolji rezultati uzoraka sa niskim sadržajem metakaolina kao veziva.

Slika 4 predstavlja zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja dodatog metakaolina kao veziva u ukupnoj mješavini čvrste faze, pri promjenjivoj koncentraciji NaOH i konstantnoj koncentraciji Si od 1 mol dm^{-3} , kao i pri konstantnom odnosu $\check{C} : T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$.



Slika 4 - Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja metakaolina:

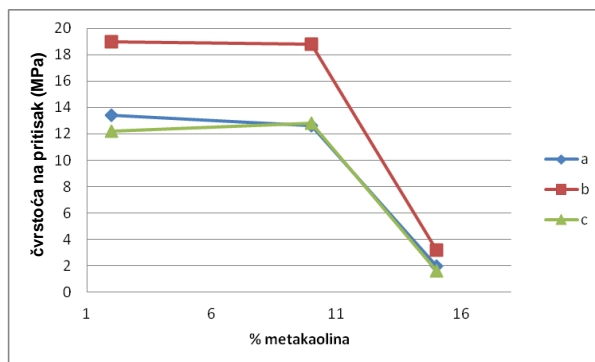
a ($C_{\text{NaOH}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), b ($C_{\text{NaOH}} = 7 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), c ($C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$)

Sa slike 4 se vidi da pri istoj koncentraciji Si i pri istom odnosu $\check{C} : T$, kao i pri promjenljivoj koncentraciji NaOH, najveću čvrstoću na pritisak pokazuju uzorci sa dodatkom 8% metakaolina. Uzorci sa 2% metakaolina imaju nešto manju vrijednost čvrstoće na pritisak, dok se, kod uzoraka sa dodatkom 15% metakaolina, javlja nagli pad čvrstoća na pritisak. Takođe se vidi da uzorci sa koncentracijom 7 mol dm^{-3} NaOH imaju najveću vrijednost čvrstoće na pritisak, nešto niže vrijednosti pokazuju zatim uzorci sa 10 mol dm^{-3} NaOH i na kraju uzorci sa 3 mol dm^{-3} NaOH.

Slika 5 predstavlja zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja dodatog metakaolina kao veziva u ukupnoj mješavini čvrste faze pri promjenjivoj koncentraciji NaOH i konstantnoj koncentraciji Si od $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$, kao i pri konstantnom odnosu $\check{C} : T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$.

U slučaju konstantne koncentracije Si i pri konstantnom odnosu $\check{C} : T$, kao i pri promjenljivoj koncentraciji NaOH, jako su bliske vrijednosti čvrstoća na pritisak za uzorke sa dodatkom 2% i 8% metakaolina, dok se kod uzoraka sa sa 15% metakaolina primjećuje pad vrijednosti čvrstoća na pritisak.

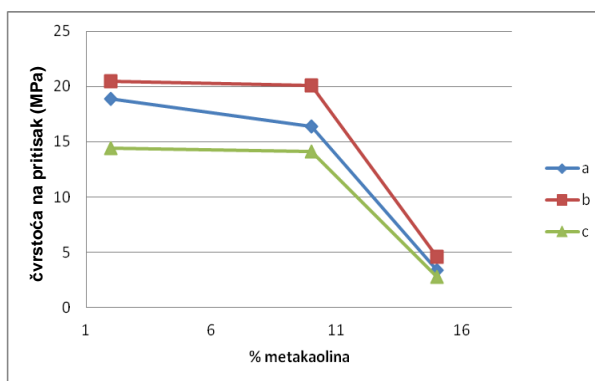
Kao na dijagramu na slici 5, evidentno je odstupanje uzoraka sa koncentracijom 7 mol dm^{-3} NaOH.



Slika 5 - Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja metakaolina:

a ($C_{\text{NaOH}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), b ($C_{\text{NaOH}} = 7 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), c ($C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$)

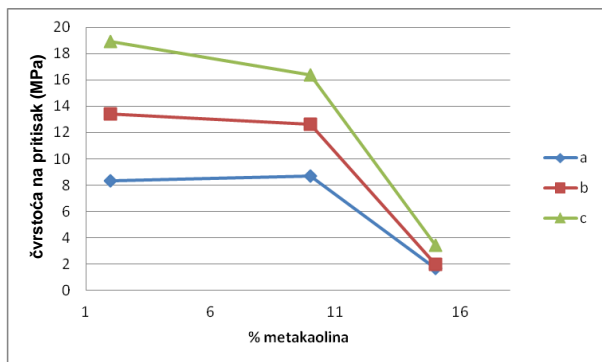
Slika 6 predstavlja zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja dodatog metakaolina kao veziva u ukupnoj mješavini čvrste faze pri promjenjivoj koncentraciji NaOH i konstantnoj koncentraciji Si od $3,5 \text{ mol dm}^{-3}$, kao i pri konstantnom odnosu $\check{C} : T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$.



Slika 6 - Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja metakaolina: a ($C_{\text{NaOH}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), b ($C_{\text{NaOH}} = 7 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), c ($C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$)

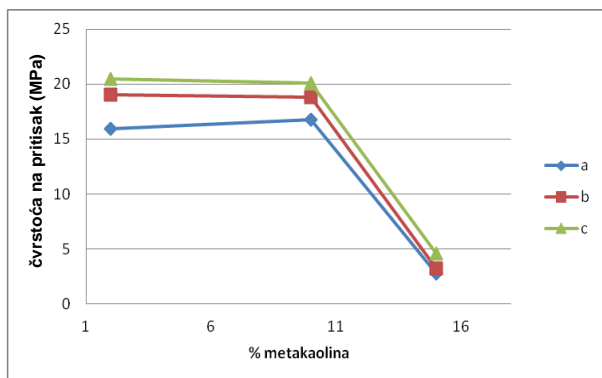
Kod uzoraka sa koncentracijom $3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Si i pri konstantnom odnosu $\check{C} : T$, a pri promjenljivoj koncentraciji NaOH, uzorci sa dodatkom 2% i 8% metakaolina imaju bliske vrijednosti čvrstoće na pritisak, dok kod uzoraka geopolimera sa dodatkom 15% metakaolina bilježe pad čvrstoća na pritisak. Kod uzoraka sa koncentracijom 3 mol dm^{-3} NaOH bilježi se blagi pad vrijednosti čvrstoće na pritisak uzorka sa dodatkom 8% metakaolina u odnosu na uzorak sa dodatkom 2% metakaolina, dok su kod koncentracija 7 mol dm^{-3} NaOH i 10 mol dm^{-3} NaOH vrijednosti čvrstoća na pritisak približno jednake.

Slika 7 predstavlja zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja dodatog metakaolina kao veziva u ukupnoj mješavini čvrste faze pri promjenjivoj koncentraciji Si i konstantnoj koncentraciji NaOH od 3 mol dm^{-3} , kao i pri konstantnom odnosu Č : T = $2,5 \text{ g cm}^{-3}$.



Slika 7 - Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja metakaolina: a ($C_{\text{NaOH}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), b ($C_{\text{NaOH}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), c ($C_{\text{NaOH}} = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$)

Sa slike 7 vidimo jednako ponašanje uzoraka pri konstantnoj koncentraciji NaOH i pri konstantnom odnosu Č : T, a pri promjenljivoj koncentraciji Si kao i u prethodnim dijagramima, tj. bliske vrijednosti čvrstoća na pritisak za uzorke sa dodatkom 2% metakaolina i za uzorke sa 8% metakaolina i odstupanje vrijednosti čvrstoća na pritisak za uzorke sa dodatkom 15% metakaolina. Takođe se vidi da uzorci sa koncentracijom $3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Si imaju najveće vrijednosti čvrstoća na pritisak, zatim uzorci sa $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Si i na kraju uzorci sa 1 mol dm^{-3} Si.

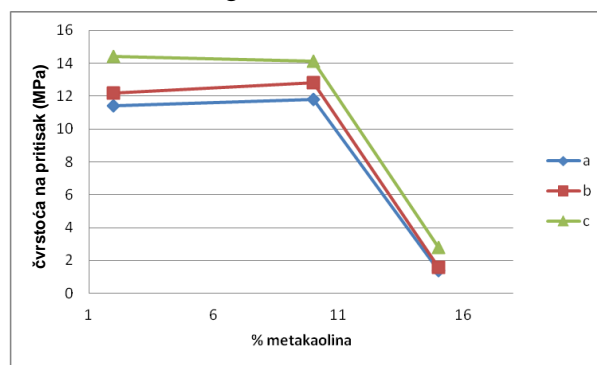


Slika 8 - Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja metakaolina: a ($C_{\text{NaOH}} = 7 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), b ($C_{\text{NaOH}} = 7 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), c ($C_{\text{NaOH}} = 7 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$)

Slika 8. predstavlja zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja dodatog metakaolina kao veziva u ukupnoj mješavini čvrste faze pri promjenjivoj koncentraciji Si i konstantnoj koncentraciji NaOH od 7 mol dm^{-3} , kao i pri konstantnom odnosu Č : T = $2,5 \text{ g cm}^{-3}$.

Kod uzoraka sa konstantnom koncentracijom 10 mol dm^{-3} NaOH najveće vrijednosti čvrstoća na pritisak pokazuju uzorci sa koncentracijom $3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Si. Ovo odstupanje vrijednosti je nešto veće u slučaju dodatka 2% metakaolina, nego u slučaju dodatka 8% i 15% metakaolina. Sa aspekta dodatka metakaolina uzorci se ponašaju kao i u prethodnim slučajevima.

Slika 9 predstavlja zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja dodatog metakaolina kao veziva u ukupnoj mješavini čvrste faze pri promjenjivoj koncentraciji Si i konstantnoj koncentraciji NaOH od 10 mol dm^{-3} , kao i pri konstantnom odnosu Č : T = $2,5 \text{ g cm}^{-3}$.



Slika 9 - Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja metakaolina: a ($C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), b ($C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), c ($C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$)

Kod uzoraka sa konstantnom koncentracijom 10 mol dm^{-3} NaOH najveće vrijednosti čvrstoća na pritisak pokazuju uzorci sa $3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Si. Ovo odstupanje vrijednosti je nešto veće u slučaju dodatka 2% metakaolina nego u slučajevima dodatka 8% i 15% metakaolina. Sa aspekta dodatka metakaolina, kao i u prethodnim slučajevima, primjetan je osjetni pad vrijednosti čvrstoća na pritisak uzoraka sa 15% metakaolina.

Rezultati ispitivanja čvrstoće na pritisak geopolimera pokazuju da se vrijednosti kreću u opsegu od 1,4 MPa do 20,5 MPa za uzorke sa dodatkom metakaolina kao veziva.

Kada se posmatra sadržaj dodatka veziva u ukupnoj čvrstoj fazi, za uzorke sa dodatkom metakaolina kao veziva, dobijaju se jako bliske vrijednosti čvrsto-

će na pritisak za uzorke sa dodatkom 2% metakaolina i 8% metakaolina i znatno su veće u odnosu na čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera sa dodatkom 15% metakaolina. To može da ukazuje na zaključak da kod uzoraka sa dodatkom 15% metakaolina proces geopolimerizacije nije u potpunosti izveden. Neka od dosadašnjih istraživanja su pokazala da se ovaj fenomen javlja zbog nedovoljne količine NaOH za rastvaranje alumosilikata usljed velike količine metakaolina u ukupnoj mješavini. Pored toga, razloge za ovakve rezultate moguće je tražiti i u nedovoljno dugom procesu „starenja” uzoraka na vazduhu (14 dana).

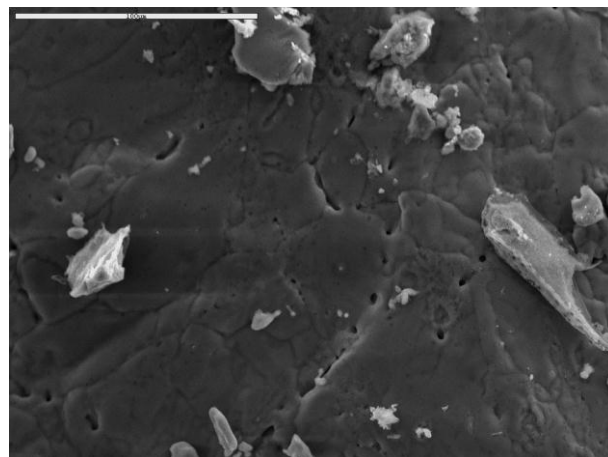
Drugi fenomen koji može da se javi jeste i visok stepen polikondenzacije usljed prevelike količine metakaolina, čime se stvaraju nepropustljive membrane koje „zarobljavaju” slobodnu vodu iz tečne faze. Ekspanzija vodene pare u uslovima tretmana polimera, može da dovede do stvaranja površinskih pukotina i utiče na mehaničke karakteristike geopolimera. U ovom radu voda je korišćena za rastvaranje natrijum silikata u cilju stvaranja rastvora sa 1 mol dm^{-3} Si, $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Si i $3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Si. Neka od literaturnih saznanja ukazuju na mogućnost izbjegavanja dodavanja vode u cilju rastvaranja natrijum silikata, ali u tom slučaju značajno se povećava količina vode koje se dodaje za dobijanje odgovarajućih reoloških karakteristika smješe. Sa aspekta koncentracije NaOH analize su pokazale da se najbolje vrijednosti čvrstoće na pritisak dobijaju sa koncentracijom 7 mol dm^{-3} NaOH, što dovodi do zaključka da je ova koncentracija najpovoljnija sa aspekta procesa geopolimerizacije, u slučaju varirajućeg sadržaja metakaolina kao što je to radjeno na navedenim uzorcima. Sa aspekta koncentracije Si u natrijum silikatu, najbolje vrijednosti čvrstoća na pritisak dobijene su korišćenjem $3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Si. Kod uzoraka koji su tretirani sa 7 mol dm^{-3} NaOH i 10 mol dm^{-3} NaOH javljaju se manja odstupanja vrijednosti čvrstoće na pritisak. Sa porastom koncentracije alkalnog aktivatora raste količina otopljenog silicijuma u reakcijskoj smješi. Silicijum koji potiče iz natrijum silikata ima važnu ulogu, jer pokreće reakcije geopolimerizacije tako što omogućava brže i potpunije otapanje silicijuma iz sirovine [4,5]

Takođe se primjećuje da u kombinaciji relevantnih parametara koncentracija NaOH- koncentracija Si u natrijum silikatu, uzorci sa 7 mol/dm^3 NaOH i 10 mol/dm^3 NaOH imaju manja odstupanja vrijednosti čvrstoća na pritisak sa zadatim koncentracijama Si od uzoraka sa 3 mol dm^{-3} NaOH.

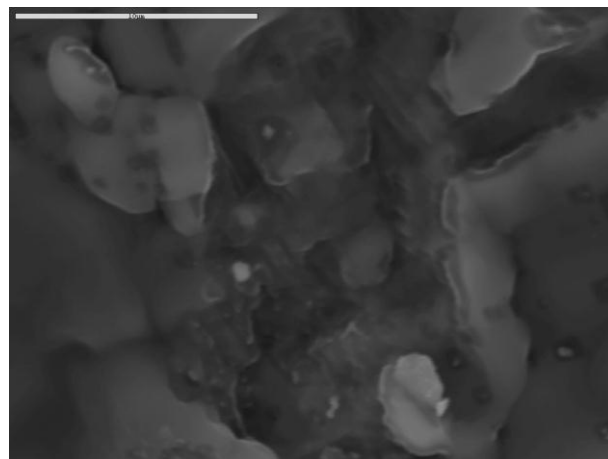
Iz svega izloženog može se zaključiti da je sa aspekta čvrstoće na pritisak najpovoljnija kombinacija u

slučaju dodatka metakaolina kao veziva ($C_{\text{NaOH}}=7 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}}=3,5 \text{ mol dm}^{-3}$; dodatak MK=2%).

Mikrostruktura sintetizovanih neorganskih polimernih materijala je ispitivana skening elektronskom mikroskopijom i prikazana je na slici 10.



a)



b)

Slika 10 - Mikrostruktura geopolimernih materijala: a) uvećanje 500x, ($C_{\text{NaOH}} = 7 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$), b) uvećanje 5000x, ($C_{\text{NaOH}} = 7 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Si}} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\check{C}/T = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$)

SEM pokazuje da su dobijeni materijali kompaktni, bez diskontinuiteta što potvrđuju i mehaničke karakteristike. Pore koje su primijećene unutar materijala su manje od $100 \mu\text{m}$. Granularna interna struktura polaznih materijala se može uočiti. Materijal se sastoji iz čvrstih čestica, pretežno crvenog mulja, i nerastvorenih čestica metakaolina. Čestice su konglomerisane novom amorfnom fazom koja se može vidjeti na obje mikrofotografije. Na slici 10b pod velikim uvećanjima se dobro vidi želatinozna faza koja je okružila čestice polaznog materijala. Na istoj

slici se može uočiti i slojevita struktura dobijenog materijala, što ukazuje na mogućnost da su se neorganski polimeri mogli razvijati u obliku dvodimenzionalnih struktura, međusobno vrlo gusto pakovanih.

ZAKLJUČAK

Ispitivanja u ovom radu pokazuju da crveni mulj dobijen kao nusproizvod u Bayer-ovom procesu dobijanja aluminijuma u KAP-u prema svojim fizičko-hemijskim svojstvima može da predstavlja kvalitetan aluminosilikatni polazni materijal za izradu geopolimera.

XRD analiza uzoraka geopolimera pokazuje postojanje nove amorfnе faze koja se nalazi u difrakcijskom ugaonom području $2\theta = 20-30^\circ$, potvrđujući tako odvijanje procesa geopolimerizacije.

Sa aspekta gustine svi uzorci geopolimera mogu biti potencijalno korišćeni kao konstrukcioni materijali. Da bi se ova mogućnost i potvrdila potrebno je napraviti i sistematsku provjeru ostalih zahtjeva koje legislative nameću prema konstrukcionim materijalima kao što je ponašanje u agresivnim sredinama, termostabilnost, adekvatna poroznost itd.

Rezultati dobijeni ispitivanjem čvrstoće na pritisak, pokazuju da, pri tačno definisanim uslovima pripreme (vazdušno sušenje na sobnoj temperaturi u periodu 48 h, a zatim u vakuum sušnici na temperaturi 100°C u periodu od 72 h), najbolja svojstva pokazuju uzorci sa većom koncentracijom alkalnog aktivatora. Ovo se objašnjava činjenicom da Na_2SiO_3 ,

koji u sebi sadrži rastvoreni silikat i služi kao pokretač procesa geopolimerizacije, u kombinaciji sa jakim bazom, stvara najviše dvodimenzionalnih i trodimenzionalnih usmjerenih silikata/aluminata kao konačnih produkata geopolimerizacije. Koncentracija baze u polaznoj tečnoj fazi utiče na vrijednosti čvrstoće na pritisak i to tako što je povećava do određene granične koncentracije (10mol dm^{-3}).

Proces geopolimerizacije uspješnije se odvija pri manjim težinski udjelima veziva.

LITERATURA

- [1] I.Giannopoulou, D.Dimas, I. Maragos, D.Panias, "Utilization of Metallurgical solid by-products for the development of inorganic polymeric construction materials": Global NEST Journal, (2009), 11, 127-136
- [2] M. Izquierdo, X. Querol, C. Phillipart, D. Antenucci, World of coal ash (WOAC) Conference, Lexington, KY, USA, (2008)
- [3] B.V. Rangan, "Fly ash-based geopolymer concrete": Research report GC4, Engineering Faculty, Curtin University of Technology, Perth, Australia, (2008)
- [4] A. T. Pinto, "Alkali activated metakaolin based binders": PhD Thesis. University of Minho, (2004), 27-36
- [5] M. Criado, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, "Alkali activation of fly ashes Part 1- Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products": Fuel, (2004), 84, 2048-2054

ABSTRACT

THE CHARACTERISTICS OF GEOPOLYMERS BASED ON RED MUD AS THE COMPONENT OF RAW MIXTURE

Alumina production (Bayer process) produces red mud as by-product. The composition of red mud is dominantly based on hematite, ghetite, quartz, bemitе, calcite, tricalcium-aluminates, zink oxide, managnese oxide, sodium oxid etc. Based on the stored quantities, red mud can be considered as the serious ecological problem. Some of the research results for the red mud valorization, although although scientificallz verz acceptable, have some lack in economical feasibility and lack of sustainability on long term. Some of the recent research is focused in valorization of red mud through the development of new class of constructive materials, so called geopolimers. Such research shows not onlzeological, but economical sistainability and put geopolimers as the materials of high priority, even higher than conventially used Portland cement.

Key words: red mud, constructive materials, metakaolin, geopolymer

Paper received: 18.07.2012.

Scientific paper