



UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

VLADAN PEJOVIĆ

VALORIZACIJA CRVENOG MULJA ZA SINTEZU
GEPOLIMERNIH MATERIJALA

MASTER RAD

PODGORICA, 2023. GODINE

PODACI I INFORMACIJE O STUDENTU

Ime i prezime: Vladan Pejović

Datum i mjesto rođenja: 22.02.1999. godine u Podgorici

Osnovne studije: Zaštita životne sredine, Metalurško-tehnološki fakultet u Podgorici

INFORMACIJE O MASTER RADU

Naziv master studija: Studijski program Zaštita životne sredine

Naziv rada: „Valorizacija crvenog mulja za sintezu geopolimernih materijala“

Fakultet: Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica

UDK, OCJENA I ODBRANA MASTER RADA

Datum prijave master rada: 23.02.2022.

Datum sjednice Vijeća na kojoj je prihvaćena tema: 11.04.2022.

Mentor: prof. dr Ivana Bošković, redovni profesor na MTF-u

KOMISIJA ZA OCJENU/ODBRANU RADA

Prof. dr Ivana Bošković, redovni profesor na MTF-u, mentor

Prof. dr Veselinka Grudić, redovni profesor na MTF-u

Prof. dr Mira Vukčević, redovni profesor na MTF-u

Lektor: prof. dr Ivana Bošković

Datum odbrane:

Univerzitet Crne Gore

Metalurško-tehnološki fakultet

IZJAVA O AUTORSTVU

Kandidat: Vladan Pejović

Na osnovu člana 22 Zakona o akademskom integritetu, ja, dolje potpisani/potpisana

IZJAVLJUJEM

pod punom krivičnom i materijalnom odgovornošću da je magistarski rad pod nazivom „Valorizacija crvenog mulja za sintezu geopolimernih materijala“ rezultat sopstvenog istraživačkog rada, da nijesam kršio/kršila autorska prava i koristio/koristila intelektualnu svojinu drugih lica i da je navedeni rad moje originalno djelo.

Podgorica, 2023. godine

Potpis studenta

ZAHVALNICA

Najsrdačnije zahvaljujem na saradnji svojoj mentorki prof. dr Ivani Bošković na stručnoj pomoći, razumijevanju i savjetovanju tokom izrade master rada.

Takođe, najljepše se zahvaljujem i članovima Komisije za ocjenu master rada prof. dr Miri Vukčević i prof. dr Veselinki Grudic.

Zahvaljujem se porodici i svim prijateljima koji su sudjelovali u pomoći tokom izrade master rada, na neiscrpnoj motivaciji, vrijednim sugestijama i podršci koji su mi davali svih ovih godina.

Na kraju se zahvaljujem svima onima koji su na bilo koji način doprinijeli izradi ovog master rada.

IZVOD

Cilj ovih ispitivanja je definisanje optimalnih uslova sinteze (sadržaj crvenog mulja i metakaolina, koncentracije NaOH i vodenog stakla, odnosa čvrste i tečne faze i vremena starenja) pod kojima bi se dobili geopolimerni materijali povoljnih mehaničkih osobina. Geopolimerni materijali su grupa jedinjenja koji se dobijaju alkalnom aktivacijom prirodnih alumosilikatnih sirovina i zbog svojih dobrih mehaničkih osobina (čvrstoće na pritisak), korozione postojanosti, termostabilnosti i postojanosti pri dejstvu agresivnih sredina mogu da se koriste kao građevinski materijali sa specifičnom namjenom. Niz prednosti u odnosu na cemente ili keramike posebne namjene, otvaraju mogućnost njihove šire primjene. Ipak, nedostatak žilavosti, koji se javlja kao posljedica karaktera polaznih sirovina i uslova sinteze, često limitira njihovu upotrebu.

U ovom radu vršeno je sintetisanje geopolimernih materijala na osnovu različitih mješavina crvenog mulja, koji predstavlja otpadni materijal pri proizvodnji glinice, i metakaolina, dobijenog žarenjem kaolina na 750 °C. Proces sinteze uključivao je alkalnu aktivaciju pomenutih komponenti. Kao alkalni aktivator korišćeni su natrijum silikat i natrijum hidroksid u odgovarajućem masenom odnosu $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2,5$.

Karakterizacija geopolimera je izvršena primjenom metoda: rendgenske difrakcije na prahu (XRD), infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i skening elektronske mikroskopije (SEM). Pored ovih analiza ispitivana je i čvrstoća na pritisak geopolimernih uzoraka. Dobijeni eksperimentalni podaci ukazuju da veća koncentracija alkalnog aktivatora i manji udio crvenog mulja u prekursorskoj smješi doprinosi povećanju čvrstoće na pritisak geopolimernih uzoraka.

Ključne riječi: geopolimeri, XRD, SEM, FTIR spektroskopija, čvrstoća na pritisak.

ABSTRACT

The aim of this research is to define the optimal conditions of synthesis (red mud and metakaolin content, concentration of NaOH and water glass, solid and liquid phase ratio and aging time) under which geopolymer materials with favorable mechanical properties would be obtained. Geopolymer materials are a group of new compounds obtained by alkaline activation of natural aluminosilicate raw materials, due to their good mechanical properties (compressive strength), corrosion resistance, thermostability and resistance to aggressive environments, they can be used as building materials with a specific purpose. A number of advantages compared to cements or special-purpose ceramics open up the possibility of their wider application. However, the lack of toughness, which occurs as a consequence of the character of the starting raw materials and the synthesis conditions, often limits their use.

In this paper, geopolymer materials were synthesized based on different mixtures of red mud, which is a waste material in the production of alumina, and metakaolin, obtained by calcination of kaolin at a temperature of 750 °C. The synthesis process included alkaline activation of the mentioned components. Sodium silicate and sodium hydroxide were used as alkaline activator in the appropriate mass ratio of $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 2.5$.

Characterization of geopolymers was performed using the following methods: X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). In addition to these analyses, the compressive strength of the geopolymer samples was also examined. The obtained experimental data indicate that a higher concentration of alkaline activator and a lower proportion of red mud in the precursor mixture contribute to an increase in the compressive strength of geopolymer samples.

Keywords: geopolymers, XRD, SEM, FTIR spectroscopy, compressive strength.

SADRŽAJ

UVOD	9
1. GEOPOLIMERNI MATERIJALI	10
1.1. Karakteristike i naziv geopolimera	10
1.2. Osobine geopolimera	12
1.3. Mikrostruktura i poroznost geopolimera	14
1.4. Primjena geopolimera	15
2. MEHANIZAM PROCESA GEOPOLIMERIZACIJE	17
2.1. Uticaj Si/Al odnosa na osobine geopolimera	24
2.2. Uticaj koncentracije NaOH na osobine geopolimera	26
3. SIROVINE ZA SINTEZU GEOPOLIMERNIH MATERIJALA	26
3.1. Crveni mulj	27
3.1.1. Mineraloški i hemijski sastav crvenog mulja	28
3.2. Mogućnosti valorizacije crvenog mulja	29
3.2.1. Primjena crvenog mulja za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda ..	32
3.2.2. Remedijacija sedimenta kontaminiranog teškim metalima primjenom crvenog mulja	34
3.3. Metakaolin	35
3.4. Alkalni aktivatori	37
4. CILJ ISTRAŽIVANJA	39
5. EKSPERIMENTALNI DIO	40
5.1. Ekperimentalne metode	41
5.1.1. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)	41
5.1.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	42
5.1.3. SEM analiza	42
5.1.4. Određivanje čvrstoće na pritisak ispitivanih uzoraka	43
5.2. Polazne sirovine	44
5.2.1. Priprema čvrste faze	44
5.2.2. Priprema tečne faze	45

5.3. Karakterizacija prekursora za sintezu geopolimernih materijala	46
5.3.1. Karakterizacija crvenog mulja	46
5.3.2. Karakterizacija metakaolina	48
5.4. Sinteza geopolimera	50
5.5. Karakterizacija sintetisanih geopolimernih uzoraka	51
6. REZULTATI I DISKUSIJA	52
6.1. Čvrstoća na pritisak	52
6.2. XRD analiza geopolimera	60
6.3. FTIR analiza geopolimera	61
6.4. SEM analiza geopolimera	64
7. ZAKLJUČAK	66
8. LITERATURA	68

UVOD

U pogledu velikih količina, crveni mulj, kao industrijski otpad koji se odlaže na neadekvatan način, može imati potencijalnu opasnost za životnu sredinu. Pitanje crvenog mulja je ekološka crna tačka u regionu Zapadnog Balkana, gdje, samo Crna Gora, ima deponovano od 6 do 8 miliona tona mulja u neuslovno obezbijeđenim bazenima u Podgorici. Iz tih razloga ideja valorizacije crvenog mulja je i ekonomski i ekološki prihvatljiva. Zbog velikog procenta alumosilikata i silicijum dioksida u njegovom sastavu, crveni mulj je pogodna sirovina za proizvodnju geopolimernih materijala kao jednog od potencijalnih aspekata njegove valorizacije.

Geopolimeri su neorganski materijali sa strukturom nalik na polimere, koji nastaju alkalnom aktivacijom alumosilikatnih prekursora, u koje se ubrajaju i crveni mulj i metakaolin. Karakterišu ih izuzetne mehaničke osobine, zanemarljiva mikro i nano poroznost, stabilnost na povećanim temperaturama, vatrootpornost, otpornost na mraz i agresivne sredine. Zbog svojih osobina sve više nalaze primjenu kao građevinski materijali (cementi, betoni, filteri, punioci, pjene, premazi), ali i ekološki prihvatljivi materijali, budući da je proces njihove izrade energetski efikasan i praćen odsustvom emisije gasova sa efektom staklene bašte, zbog čega se često nazivaju „zelenim materijalima”.

Mijenjanjem nekoliko parametara procesa (koncentracija alkalnog aktivatora i vodenog stakla, odnos tečno/čvrsto i sadržaja polaznih prekursora), moguće je dobiti različite/željene strukturne i mehaničke osobine sintetisanog polimernog materijala. Niz relevantnih parametara, u korelaciji, utiče na efekte sinteze geopolimera, a time i na uspješnost njihove praktične primjene u industrijske ili poluindustrijske svrhe.

1. GEOPOLIMERNI MATERIJALI

1.1. Karakteristike i naziv geopolimera

Geopolimeri su grupa sintetičkih neorganskih polimernih materijala nastalih reakcijom alumosilikata sa silikatnim rastvorom u jako alkalnoj sredini. Nazivaju se još i alkalno-aktiviranim cementima“, a dobijaju se iz prirodnih alumosilikatnih sirovina (po pravilu sa malim sadržajem CaO), kao i industrijskih otpada bogatih silikatima.

Crveni mulj, pored alumosilikata, u svom sastavu, može da ima i značajan sadržaj elemenata rijetkih zemalja, lantanida, ali i značajan procenat željeznih oksida. Metakaolin, amorfni proizvod dehidratacije kaolina, takođe sadrži alumosilikate [1, 2].

Kasnih 1970-ih, Joseph Davidovits [2] francuski pronalazač i naučnik je predložio prvi put termin "geopolimer" da bi klasifikovao novootkrivenu geosintezu dobijanja neorganskih polimernih materijala. Riječ geopolimer je sastavljen od prefiksa "geo", koji na grčkom odgovara riječi "zemlja", a odnosi se na sadržaj oksida Al i Si koji su veoma prisutni u zemljinoj kori i riječi "polimer" koji odgovara njegovoj strukturi koja se sastoji od različitih Al i Si monomera [3, 4].

Danas se geopolimerni materijali generalno shvataju kao alkalno aktivirani alumosilikati ili neorganski dvokomponentni sistemi, koji se sastoje od sledećeg:

- (1) reaktivna čvrsta komponenta koja sadrži SiO_2 i Al_2O_3 u dovoljnim količinama i u reaktivnom obliku (npr. metakaolin, šljaka, leteći pepeo itd.) i
- (2) alkalni rastvor za aktivaciju koji sadrži (osim vode) pojedinačni alkalni hidroksid, silikate, aluminate, karbonate, sulfate ili njihove kombinacije.

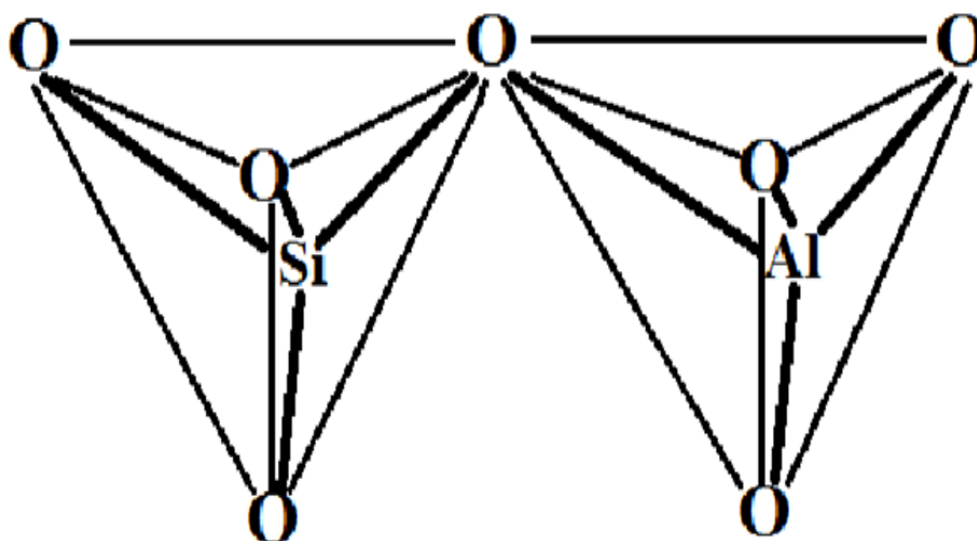
Kada čvrsta materija i komponente aktivatora dođu u kontakt jedni sa drugima, dolazi do očvršćavanja uslijed formiranja alumosilikatne strukture u rasponu od amorfne do djelimično kristalnog alumosilikata [4, 5].

U ovim uslovima, slobodne SiO_4 i AlO_4 tetraedarske jedinice su povezane tako da stvaraju polimerne prekursore ($-\text{SiO}_4-\text{AlO}_4-$ ili $-\text{SiO}_4-\text{AlO}_4-\text{SiO}_4-$ ili $-\text{SiO}_4-\text{AlO}_4-\text{SiO}_4-\text{SiO}_4$), pri tome dijeleći sve atome kiseonika između dvije tetraedarske jedinice (*slika 1.*), dok su molekuli vode slobodni [1, 2].

Struktura geopolimera može se predstaviti sledećom empirijskom formulom [6]:



u kojoj M predstavlja monovalentni katjon (K^+ , Na^+); n je stepen polikondezacije, z je odnos SiO_2/Al_2O_3 koji iznosi 1, 2 ili 3 a z može imati vrijednosti od 3 do 32, w je količina vode prisutna u šupljinama, H_2O su molekuli vode koji su slobodni i nijesu povezani sa polimernim lancem.



Slika 1. Molekularna struktura geopolimera [7]

1.2. Osobine geopolimera

Geopolimeri su amorfni do polukristalni materijali i posjeduju odlična fizičko-hemijska i mehanička svojstva, poput niske gustine, mikro ili nano poroznosti, zanemarljivog skupljanja, visoke mehaničke čvrstoće, primjetne površinske tvrdoće, termičke i hemijske otpornosti [8, 9, 10, 11, 12]. Zbog ovih svojstava, geopolimeri se posmatraju kao alternativa za određene industrijske primjene u oblastima građevinarstva.

Geopolimerni materijali pokazuju niz dobrih osobina. Pored niskih emisija gasova pri zagrijavanju, koje ih čine ekološki prihvatljivim, takođe imaju visoku čvrstoću, otpornost na abraziju i otpornost na visoke temperature do 1000 °C bez emisije toksičnih gasova. Oni su takođe otporni na kiseline, slane rastvore i imaju malo skupljanje i nisku toplotnu provodljivost [13]. Kada se geopolimeri pomiješaju sa karbonatnim mineralima, njihove mehaničke osobine i trajnost se dodatno poboljšavaju. To znači da mogu zadržati svoje dobre osobine čak i u različitim temperaturnim uslovima. Ove karakteristike čine geopolimere vrlo korisnim materijalom u različitim industrijskim primjenama [14, 15].

Geopolimeri, pored niza dobrih osobina, imaju i nedostatke tipične za keramičke materijale, koji mogu limitirati njihovu upotrebu. Kao i keramika, pokazuju povećanu krtost, odnosno smanjenu žilavost i tvrdoću. Ovi nedostaci se, prema dosadašnjim istraživanjima [16, 17] mogu umanjiti, ili potpuno ukloniti, na dva načina: sintezom kompozita sa geopolimernom matricom ili dodavanjem modifikatora strukture koji formiraju različite faze kojima se popunjavaju prisutne pore.

Fizička, hemijska i mehanička svojstva geopolimernih materijala ukazuju na to da oni nude širok spektar industrijskih primjena, iako formiranje geopolimera još uvijek nije u potpunosti shvaćeno. Molarni odnos Si/Al i uslovi očvršćavanja, vezivanja u geopolimernim strukturama određuju svojstva i oblasti primjene geopolimera. Geopolimerni cementi i betoni predstavljaju idealna mehanička svojstva u poređenju sa Portland cementom.

Njihova čvrstoća na pritisak i zatezanje je dva do tri puta veća, a tvrdoća po Moh-u se kreće od 4 do 7. Što se tiče svojih svojstava, geopolimeri imaju širok spektar važnih industrijskih upotreba kao čisti, sa punilima ili ojačani materijali [18].

Zavisno od uslova izrade, geopolimeri mogu pokazati široku paletu karakteristika. Proces očvršćavanja je ključni parametar u sintezi geopolimera. U radu C. Heah-a i grupe autora [19] proučavan je uticaj temperature i vremena očvršćavanja na svojstva geopolimera na bazi kaolina.

Uzorci su sintetisani na temperaturi okoline, 40 °C, 60 °C, 80 °C i 100 °C u toku jednog, dva i tri dana. Određena je pritisna čvrstoća i SEM analiza geopolimernih proizvoda. Rezultati su pokazali da uslovi očvršćavanja imaju veoma važan uticaj na mehanička svojstva geopolimera na bazi kaolina. Generalno, očvršćavanje na sobnoj temperaturi nije bilo izvodljivo, dok je povećanje temperature pogodovalo razvoju čvrstoće. Pored toga, produženo vrijeme očvršćavanja poboljšalo je proces geopolimerizacije i dovelo do većeg povećanja čvrstoće. Međutim, očvršćavanje na visokoj temperaturi tokom dužeg vremenskog perioda izazvalo je pad čvrstoće uzorka u kasnijoj dobi [19].

Geopolimeri su zaista privukli veliku pažnju kao ekološki prihvatljiva alternativa običnom Portland cementu (OPC). Njihova proizvodnja omogućava pretvaranje otpadnog materijala u koristan građevinski materijal, smanjujući tako karbonski otisak [20].

Proizvodnja Portland cementa je glavni izvor globalne emisije ugljen-dioksida (CO₂), čineći približno 5%-7% globalne emisije CO₂ iz industrijskih i energetske izvora [21]. Geopolimer se može smatrati alternativnim materijalom Portland cementu [22] zbog njegovih prednosti u pogledu očuvanja energije i zaštite životne sredine, jer se pored odličnih mehaničkih svojstava postiže smanjenje energije u njegovoj proizvodnji od 43%-59% u poređenju sa konvencionalnim betonom [23], uključujući otpornost na vatru i otpornost na kiselinu [24].

1.3. Mikrostruktura i poroznost geopolimera

Poroznost geopolimera ima značajan efekat na mehaničke osobine, trajnost i propustljivost [25].

Geopolimeri se najčešće sastoje od tri strukturna konstituenta [26]:

1. Alumosilikatne gel faze, koja se smatra glavnom fazom geopolimera,
2. Faze neizreagovanih i nepotpuno neizreagovanih čestica,
3. Faze šupljina s vodom.

Pore mogu biti otvorenog i zatvorenog tipa, gel pore- veličine od nekoliko nm do 0,2 μm i kapilarne pore- koje se kreću od 0,1-1 μm u zavisnosti od prečnika [25].

Zahvaljujući svojoj poroznosti, geopolimeri posjeduju mogućnost da u svojoj strukturi zadržavaju teške metale iz otpadnih voda smanjujući njihov negativni uticaj u životnoj sredini [27].

Na poroznost utiče sadržaj Na_2O , potom odnos $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, sadržaj vode i način pripreme. Značajan uticaj ima vazduh koji je zadržan u smješi miješanjem, pa najveći broj pora potiče od njega. Voda koja se oslobodi iz geopolimernog matriksa takođe stvara diskontinuirane pore. Geopolimerna poroznost može dovesti do pada mehaničkih svojstava, posebno kada se upotrebljavaju sirovine sa nižim sadržajem kalcijuma [28].

1.4. Primjena geopolimera

Geopolimerni materijali se smatraju zelenim materijalima zbog svoje sposobnosti da smanje emisiju ugljenika. Istraživanja se fokusiraju na korišćenje industrijskih nusproizvoda kao sirovina za proizvodnju geopolimera. Ovi nusproizvodi mogu uključivati crveni mulj, leteći pepeo, šljaku iz visokih peći i rudarski otpad [29, 30, 31]. Upotreba geopolimera doprinosi zelenoj, održivoj i ekološki prihvatljivoj gradnji, smanjujući potrebu za eksploatacijom prirodnih resursa. Takođe, recikliranje otpada i korišćenje zelenih materijala ima veliki značaj za postizanje održivog razvoja. Korišćenje ovih materijala umjesto tradicionalnih građevinskih materijala smanjuje potrebu za novim resursima i minimizira odlaganje građevinskog otpada na deponijama [32].

Razvoj geopolimera započeo je u Ukrajini kasnih 50-ih godina kada je ukrajinski naučnik Gluhovski prvi otkrio mogućnost proizvodnje sintetizovanih veziva korišćenjem alumosilikata (gline, šljake) i rastvora alkalnih metala. On je vezivo nazvao "zemljišni cement", a odgovarajući beton "zemljišni silikat". Ovaj materijal je korišćen u Mariupolju u Ukrajini 1960-ih za izgradnju dvije stambene zgrade od 9 spratova. Više od 50 godina kasnije te zgrade još uvijek stoje [33]. Postojalo je još nekoliko zgrada napravljenih ovom tehnologijom. Međutim, prva stambena zgrada napravljena od alkalno aktiviranog betona bez ikakvog portland cementa izgrađena je 1989. godine u Liepcku, Ruska Federacija i ima 20 spratova. (*slika 2.*) [34].



Slika 2. Prva stambena zgrada napravljena od alkalno aktiviranog betona bez OPC-a izgrađena je 1989. godine u Liepcku, Ruska Federacija [33]

Zbog svojih izvanrednih osobina, njegova primjena je široko rasprostranjena, tako da se mogu koristiti za izradu materijala otpornih na visoke temperature, za izradu građevinskih materijala koji su ekonomični i jednostavni za upotrebu, za materijale koji pružaju dobru toplotnu izolaciju, za proizvodnju keramičkih pločica koji su energetske efikasne, za izradu kompozitnih materijala u infrastrukturnim projektima, a njihova primjena nalazi mjesto i u automobilske i avio industriji za izradu unutrašnjih komponenti [35]. S druge strane, osim kao građevinski materijal, geopolimer se može koristiti za sorpciju jona teških metala koji predstavljaju ozbiljan problem u otpadnim vodama različitih industrija. Na taj način se postižu višestruki pozitivni efekti sa stanovišta zaštite životne sredine.

Kontinuirano uništavanje ozonskog omotača i problem globalnog zagrijavanja su povećali svijest građevinske industrije o korišćenju ekološki prihvatljivijih građevinskih materijala. Geopolimerni beton je počeo da privlači značajnu pažnju naučnika i istraživača, zbog njegove prednosti u korišćenju otpada i nusproizvoda, a kao zamjena običnom Portland cementu uz smanjenje emisije gasova staklene bašte tokom njegove proizvodnje [36].

Različite vrste geopolimera se koriste u različitim djelatnostima u zavisnosti od njihovog Si/Al odnosa koji igra bitnu ulogu u njihovoj primjeni. Na osnovu toga u *tabeli 1.* je prikazana primjena geopolimera u zavisnosti od Si/Al odnosa.

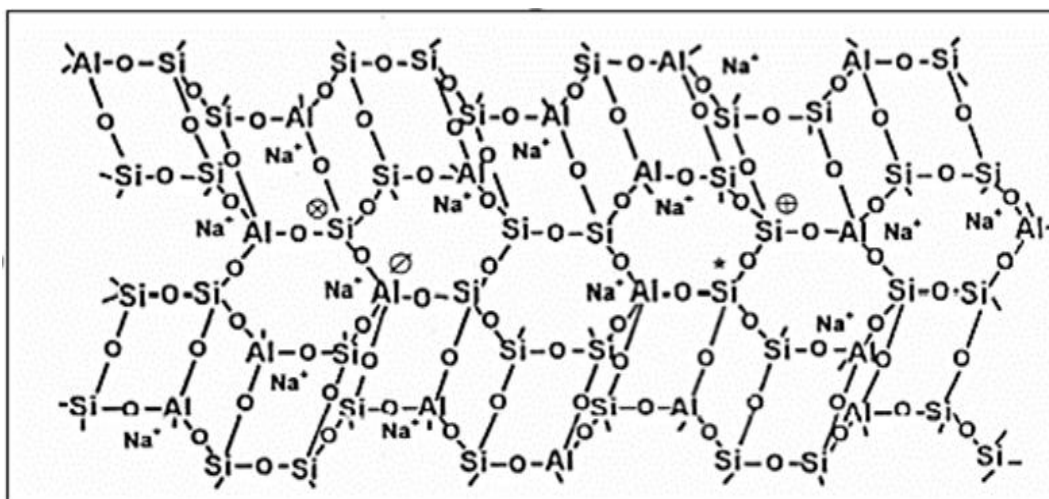
Tabela 1. Primjena geopolimera u zavisnosti od Si/Al odnosa [37]

odnos Si/Al	Primjena
1	Keramika; opeke; zaštita od vatre
2	Betoni i cementi; imobilizacija radioaktivnog i štetnog otpada
3	Oprema i alati za metaloprerađivačku industriju; oprema za avio industriju i kompoziti otporni na temperature od 200-1000 °C
3 - 20	Izolacioni materijal za industriju otporan na temperature od 200-600 °C
20 - 35	Vatrostalni kompoziti

2. MEHANIZAM PROCESA GEOPOLIMERIZACIJE

Mehanizam geopolimerizacije je "složeni višefazni proces, koji uključuje brzu hemijsku reakciju koja se odigrava pri atmosferskom pritisku i temperaturi do 100 °C [38, 39]. Ova reakcija je egzotermna i rezultira stvaranjem čvrstih materijala sa specifičnom trodimenzionalnom polimernom strukturom, koja je karakteristična za ove materijale" [39]. Kao čvrsti materijali bogati alumosilikatima uglavnom se koristi metakaolin (MK) ili nusproizvodi industrijskih procesa, kao što je leteći pepeo, elektropečna šljaka [36, 40]. Metakaolin se proizvodi iz prirodnih glina (kaolin) kalcinacijom na povišenoj temperaturi. Najčešće se koriste dvije vrste alkalnih aktivatora: kombinacija natrijum hidroksida (NaOH) s natrijum silikatom (Na_2SiO_3) ili kalijum hidroksida (KOH) s kalijum silikatom (K_2SiO_3).

Geopolimeri se sastoje od Si^{4+} i Al^{3+} katjona koji su povezani zajedničkim O^{2-} anjonima u tetraedarsku strukturu. Na slici 3. je prikazan Davidovits-ev 3D model strukture geopolimera [41].



Slika 3. Davidovits-ev 3D model strukture geopolimera [1]

Najčešći mehanizam za sintezu geopolimera uključuje sledeće četiri faze [42, 43, 44, 45], koje se odvijaju paralelno i stoga ih je nemoguće razlikovati:

(1) Rastvaranje Si i Al iz čvrstih alumosilikatnih materijala u jako alkalnom vodenom rastvoru

U prisustvu vode površinski metalni joni alumosilikatnih oksida mogu koordinirati molekule H_2O i formirati hidroksilovana površinska mjesta koja su dobro poznata kao silanol ($>\text{Si}-\text{OH}$) i aluminol ($>\text{Al}-\text{OH}$) grupe. Ove grupe obuhvataju površinski aktivna mjesta, gdje hidroksidni joni alkalnog rastvora djeluju hemijski i formiraju površinske hemijske vrste.

Pod komplikovanim mehanizmom, joni silicijuma i aluminijuma se oslobađaju iz površinskih vrsta u rastvor, gde formiraju vodene vrste putem kompleksiranja hidroksidnih jona čime se završava proces rastvaranja. Rastvaranje Si i Al iz polaznih materijala može se opisati hemijskom jednačinom (2):

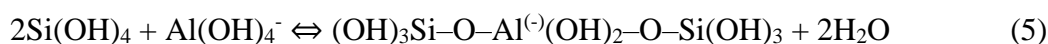
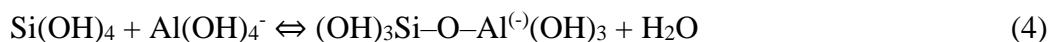


Gdje **M** označava Na ili K.

U vodenim rastvorima, hemijsko rastvaranje minerala Al–Si i uopšte materijala alumosilikatnog sastava je favorizovano u opsegu visokih pH vrijednosti, s obzirom da se brzina rastvaranja ovih materijala značajno povećava kako pH rastvora raste. Štaviše, brzina rastvaranja Al–Si čvrstih materijala snažno zavisi od veličine i specifične površine čestica, što se tiče tipične heterogene hemijske reakcije.

(2) Formiranje Si i/ili Si–Al oligomera u vodenoj fazi.

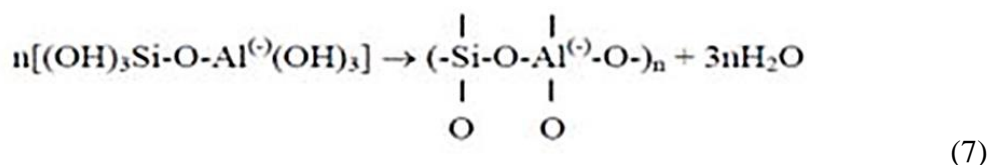
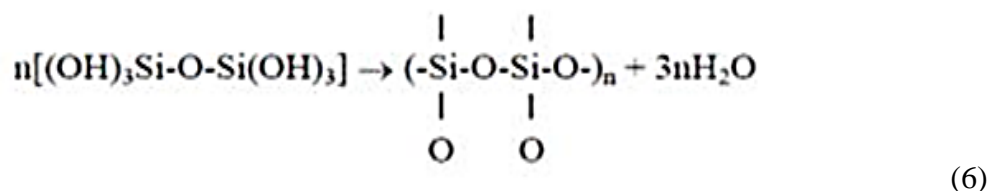
Kako se koncentracije Si i Al u vodenoj fazi postepeno povećavaju, između formiranih hidroksi kompleksa se odvijaju određene hemijske reakcije. Reakcije rezultiraju formiranjem prekursora geopolimera koji su vrste oligomera (polinuklearni hidroksi-kompleksi) koji se sastoje od polimernih veza tipa Si–O–Si i Si–O–Al, kao što je opisano hemijskim jednačinama (3) - (5):



Postojanje rastvorljivih silikata u alkalnim vodenim fazama geopolimernog sistema pojačava formiranje oligomernih vrsta. Rastvorljivi silikati u vodenoj fazi suštinski povećavaju koncentraciju Si, pomjerajući uglavnom jednačinu (3) u smjeru formiranja vrsta Si–O–Si, kao i jednačine (4) i (5) u smjeru Si–O–Al oligomera. Dakle, rastvori alkalnih silikata koji se koriste u sintezi geopolimera obezbjeđuju sistemu neophodne silikatne oligomere za razvoj geopolimernog okvira.

(3) Polikondenzacija oligomera da bi se formirao trodimenzionalni alumosilikatni okvir.

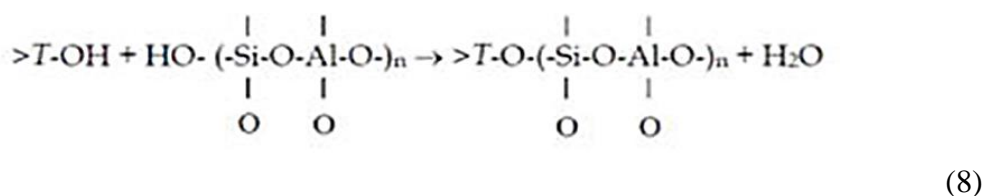
Povećanje koncentracije oligomera u vodenoj fazi uključuje njihovu polikondenzaciju, što zauzvrat dovodi do razvoja trodimenzionalnog okvira koji se sastoji od SiO₄ i/ili AlO₄ tetraedara povezanih naizmjenično dijeljenjem zajedničkih jona kiseonika, kao što je predstavljeno hemijskim jednačinama (6) i (7).



Reakcija polikondenzacije podrazumijeva hemijsko vezivanje prekursora geopolimera (oligomera) istovremenim uklanjanjem molekula vode. Ovaj postupak je dobro poznat kao polimerizacija. Oligomeri mogu da reaguju na svakom mjestu hidroksilnih jona, formirajući makromolekularne lance i/ili prstenove koji rezultiraju trodimenzionalnim okvirom.

(4) Vezivanje čvrstih čestica u geopolimerni okvir i očvršćavanje cijelog sistema u konačnu čvrstu polimernu strukturu.

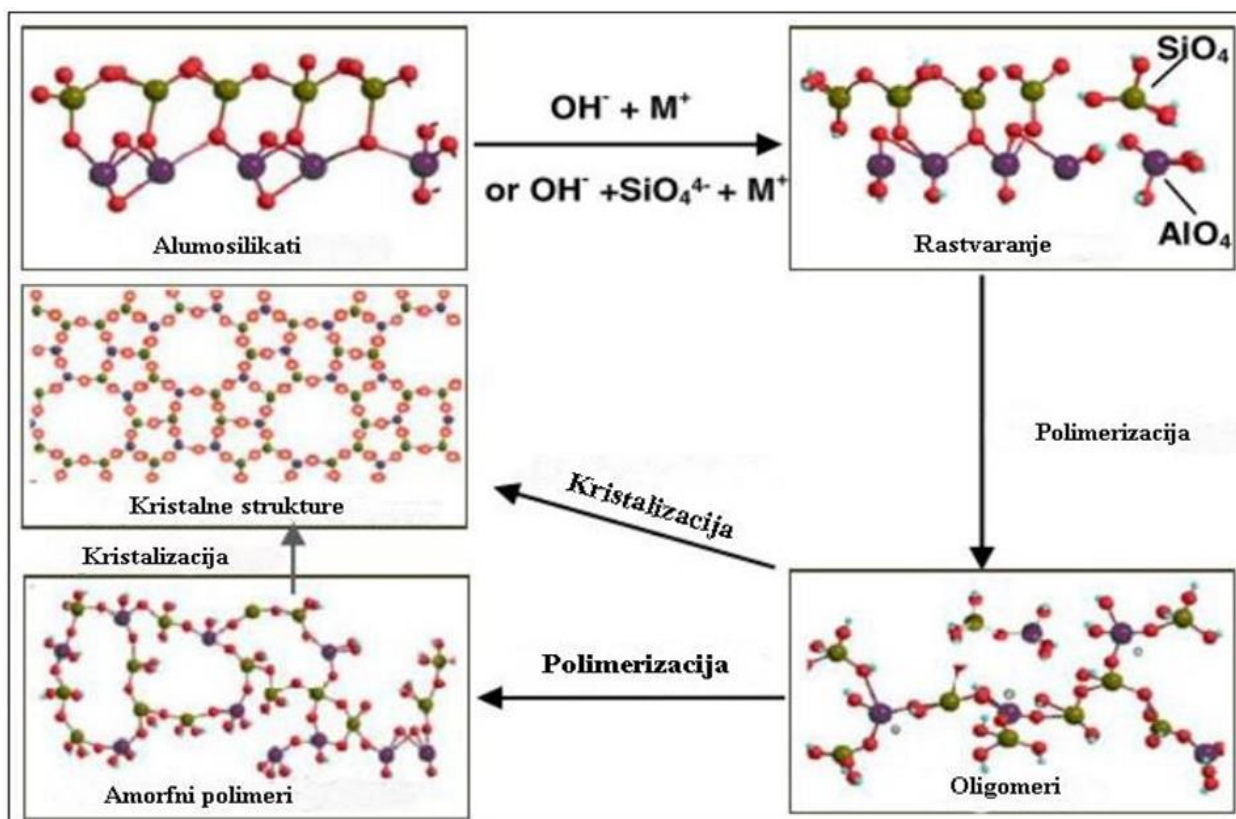
Pošto se geopolimerni okvir razvija u vodenoj fazi, dolazi do aktivnih površinskih mjesta čvrstih čestica, gdje je moguće vezivanje nerastvorenih čestica u konačnu geopolimernu strukturu, prema hemijskoj jednačini (8).



Gde >T označava površinske Si ili Al lokacije.

Aktivna površinska mjesta čvrstih čestica, koja su predstavljena kao >T–OH u jednačini (8), su silanol (>Si–OH) i aluminol (>Al–OH) grupe. Moguće je da makromolekularni lanac ili prsten geopolimernog okvira stvori vezu tipa >Si–O–Si i >Al–O–Si na ovim mjestima, vezujući na taj način nerastvorene čestice u polimerni okvir. Nakon toga, očvršćavanje polimerne matrice, koje se javlja kada se višak vode uklanja iz geopolimernih matrica tokom postupka očvršćavanja, može dovesti do trajnih i čvrstih materijala.

Zhang i saradnici [46] smatraju da oligomeri formiraju kristalnu strukturu ili prvo izgrade amorfne polimere koji kasnije takođe podliježu procesu kristalizacije i grade kristalnu strukturu (slika 4.).



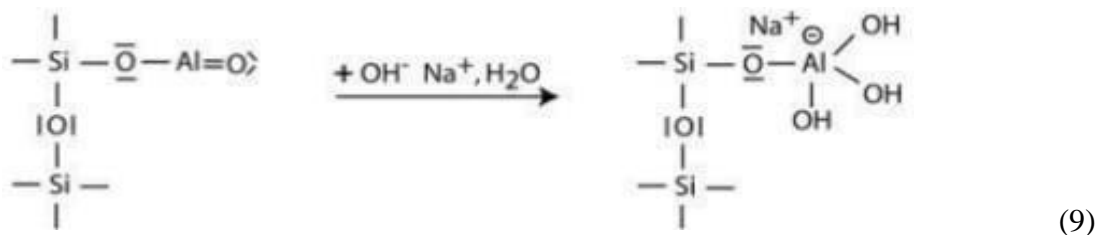
Slika 4. Proces sinteze geopolimera [46]

Smatra se da se kondenzacija silikatnih vrsta odvija sporije nego kondenzacija između aluminatnih i silikatnih vrsta. Kondenzacija silikatne i aluminatne vrste iz sirovine nije jednaka kondenzaciji silikatne i aluminatne vrste iz natrijum-silikata. Glavna razlika je u tome što su silikatne grupe u natrijum-silikatu uglavnom oligomernog karaktera, dok su silikatne grupe koje nastaju rastvaranjem silicijuma iz alumosilikata monomernog karaktera [46, 47].

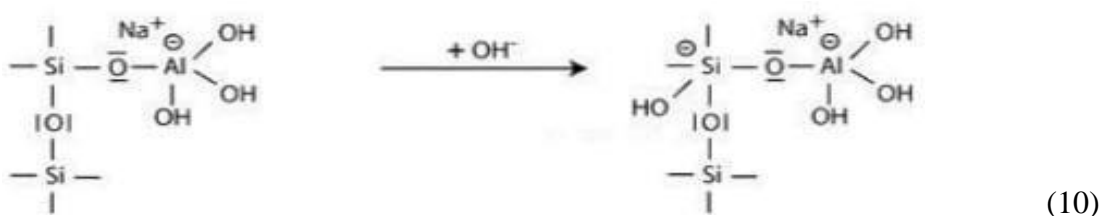
Reakcija geopolimerizacije i reakcija sinteze zeolita imaju sličnosti u pogledu hemijskih supstanci koje reaguju, mada proizvodi koji nastaju su različiti kako po sastavu, tako i po strukturi [48].

Proces geopolimerizacije se može predstaviti kroz 7 stadijuma [8, 22, 49]:

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



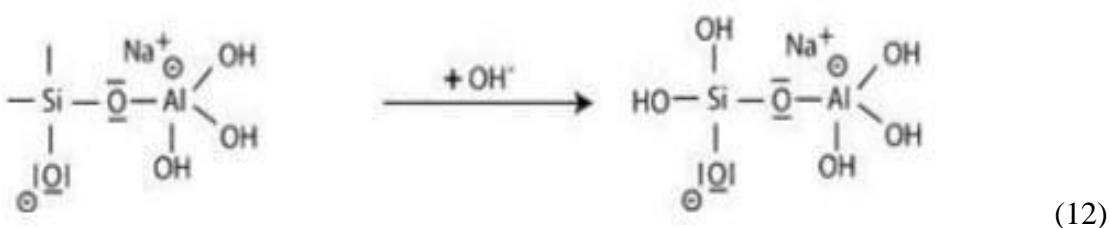
2. Alkalno rastvaranje započinje dolaskom OH^- grupe na atom silicijuma, i na taj način povećava svoju valentnu sferu na peto valentno stanje



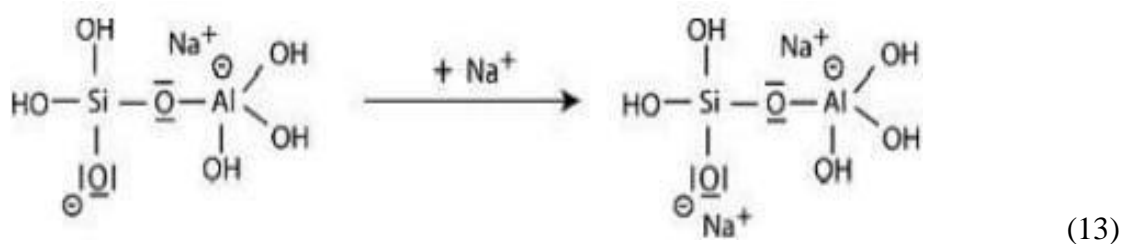
3. Elektroni sa silicijuma prelaze na kiseonik, što rezultira cijepanjem $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ veze i formiranje intermedijera sialona $\text{Si}-\text{OH}$ i bazičnog silokso jedinjenja $\text{Si}-\text{O}-$



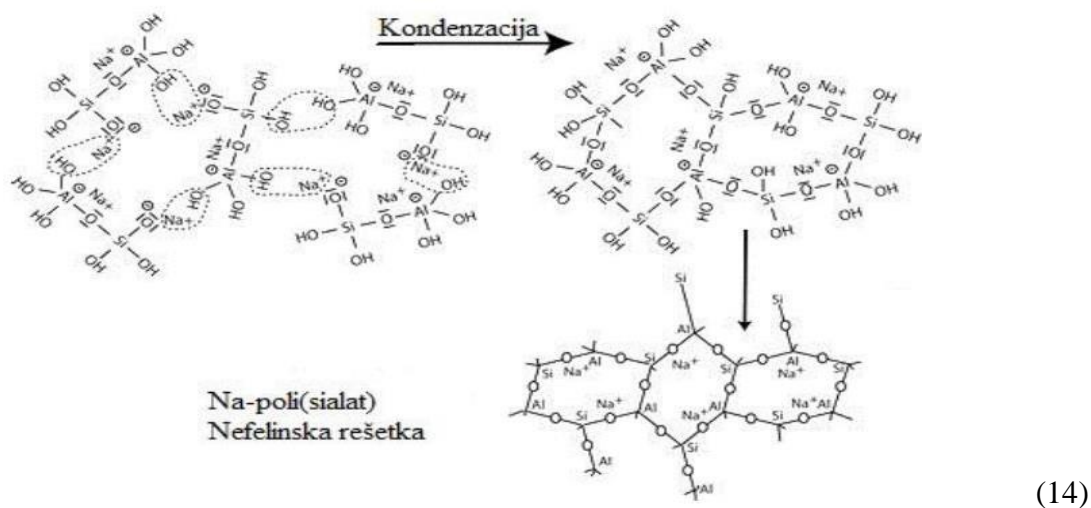
4. Formiranje sialon ($\text{Si}-\text{OH}$) grupa i izolacija molekula orto-sialata, primarne jedinice u procesu geopolimerizacije



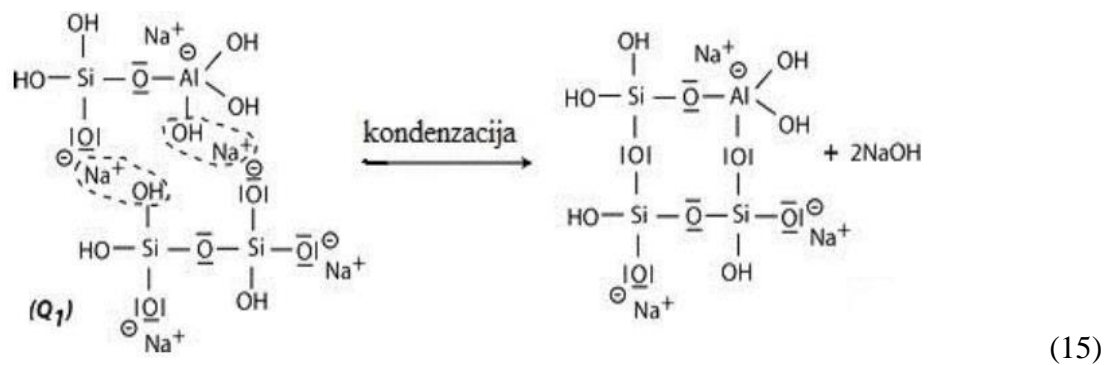
5. Reakcija bazičnog silokso jedinjenja Si-O- sa katjonom Na⁺ i nastajanje Si-O-Na veze



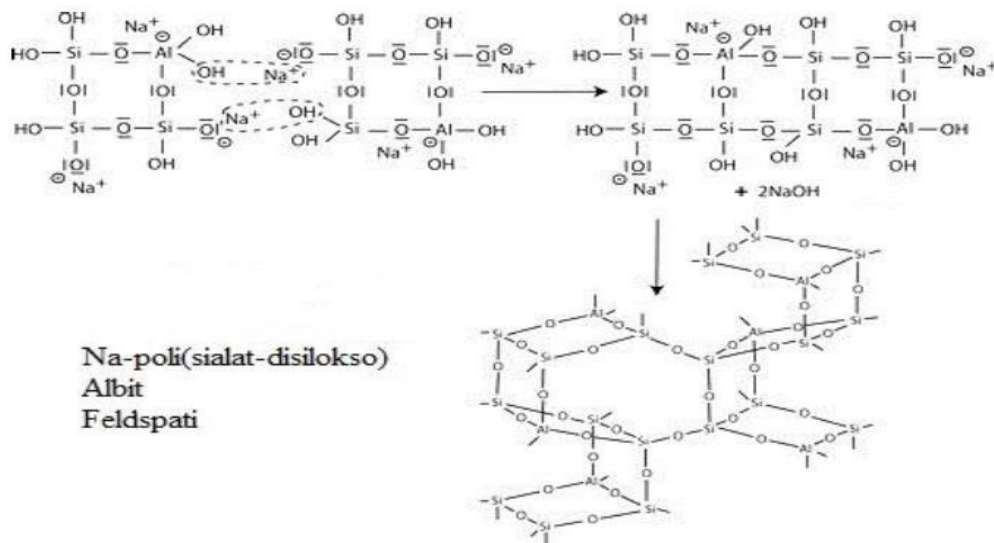
6. U ovom stadijumu dolazi do kondenzacije molekula orto-silikata, preko reaktivnih grupa Si-O-Na i Al-OH i stvaranje ciklo-tri-sialatne strukture. NaOH se izdvaja i dalje reaguje izazivajući polikondenzaciju u Na-poli(sialat) nefelinsku rešetku



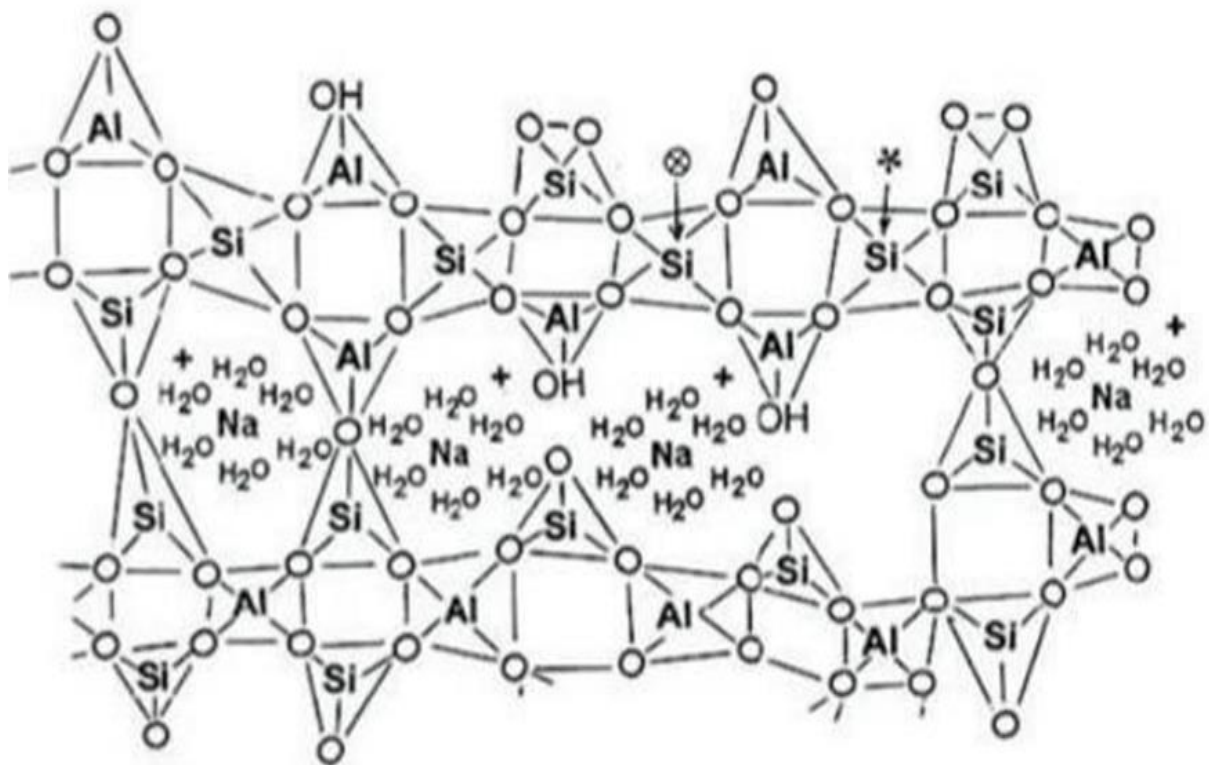
U prisutnosti vodenog stakla kondenzacija se vrši između Si-ONa, Si-OH i Al-OH grupa, i dolazi do nastanka orto-sialat-disilokso ciklične strukture, pri čemu se NaOH izdvaja i reaguje ponovo:



7. Polikondenzacija u Na-poli(sialat-disilokso) rešetku albita



Barbosa sa svojim saradnicima [26] stvorili su 3D model strukture geopolimera koji uključuje prisustvo vode u njegovoj strukturi (slika 5.).



Slika 5. Trodimenzionalni model strukture geopolimera [26]

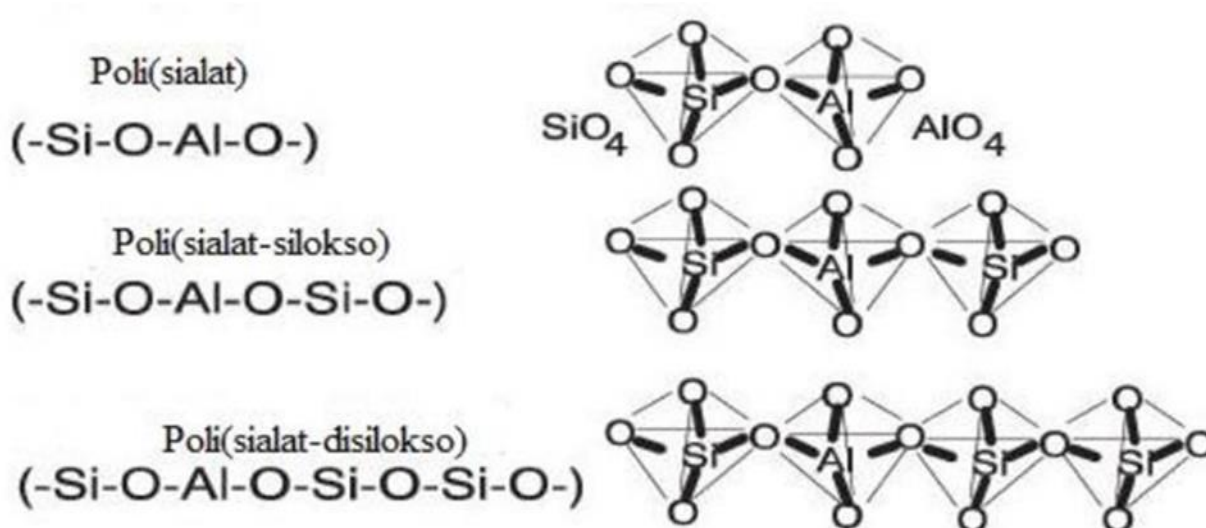
2.1. Uticaj Si/Al odnosa na osobine geopolimera

Mnogo je studija koje istražuju ulogu odnosa Si/Al i kako taj odnos utiče na mehaničke osobine geopolimera. Postoji jaka korelacija između odnosa Si/Al i čvrstoće geopolimera [2].

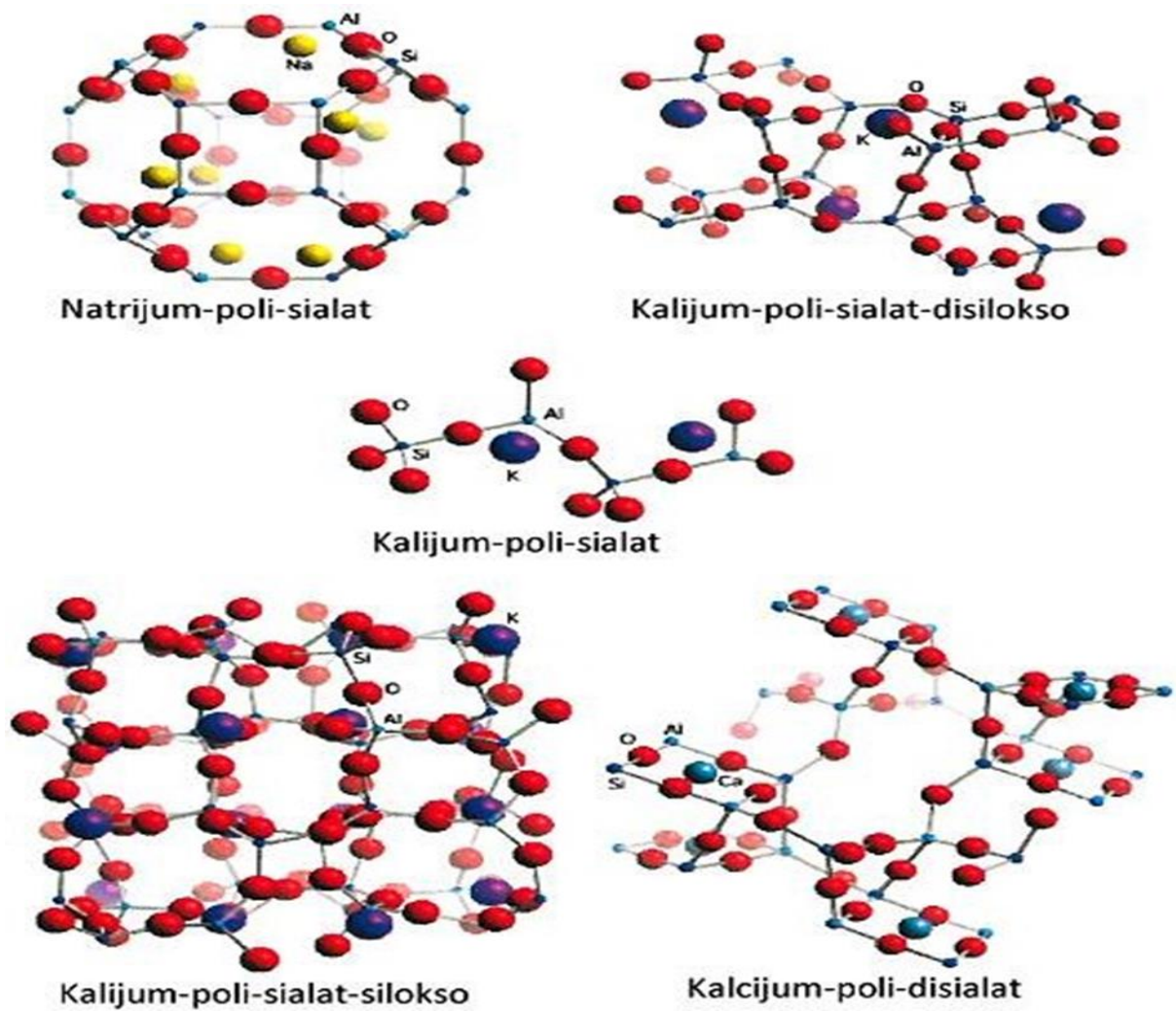
Dokazano je da geopolimeri na bazi metakaolina sa odnosom Si/Al manjim od 1,4 imaju veoma porozne matrice, što je dovelo do rezultata niske čvrstoće na pritisak. Kada je odnos Si/Al veći od 1,65 geopolimer ima veću čvrstoću. Povećanje je pripisano homogenoj strukturi geopolimera. Međutim, pokazalo se da se za geopolimere na bazi metakaolina optimalna čvrstoća postiže za srednje vrijednosti Si/Al odnosa [50]. Međutim, može se primjetiti da kada odnos Si/Al nastavi da raste na 1,95, čvrstoća na pritisak ne raste značajno, već opada u određenoj meri, pri čemu čvrstoća na savijanje posebno pokazuje nagli pad [51].

Razlog može biti to što rastvaranje reakcionog procesa dostiže zasićeno stanje u određenoj alkalnoj sredini. Istovremeno, visok odnos Si/Al će inhibirati rastvaranje i oslobađanje prekursora u alkalnoj sredini, što će dovesti do velikog broja neizreagovanih čestica metakaolina u geopolimernim proizvodima. Fenomen aglomeracije nije pogodan za reakciju geopolimera, što će nepovoljno uticati na krajnju čvrstoću geopolimernih proizvoda [51].

U zavisnosti od Si/Al odnosa moguća su tri osnovna različita strukturalna oblika geopolimera prikazana na slici 6.

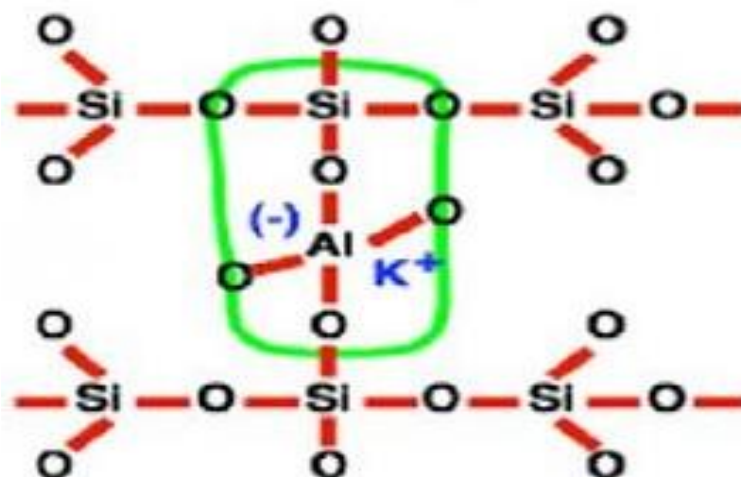


Slika 6. Ponavljajuće jedinice u zavisnosti od odnosa Si/Al [52]



Slika 7. Različite prostorne strukture geopolimera u zavisnosti od Si/Al odnosa [53]

Pored ove tri strukture Davidovits je predložio i četvrta koja nastaje pri Si/Al većem od 3 tzv. sialatnu vezu (silikon-okso-aluminat) koja je prikazana na slici 8.



Slika 8. Sialatna veza [52]

2.2. Uticaj koncentracije NaOH na osobine geopolimera

Za samu reakciju geopolimerizacije važnu ulogu igra koncentracija hidroksida u rastvoru aktivatora. Studija koja je istraživala efekte koncentracije hidroksida [54] dala je značajna saznanja o mehanizmu same reakcije.

Ispitivanja čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera rezultirala su sljedećim saznanjima [55]:

- veća koncentracija rastvora NaOH rezultira većom čvrstoćom na pritisak geopolimera
- kada je odnos vodeno staklo/NaOH veći, veće su i čvrstoće na pritisak
- Čvrstoća na pritisak geopolimera opada sa porastom odnosa H_2O/Na_2O

3. SIROVINE ZA SINTEZU GEOPOLIMERNIH MATERIJALA

Prije same pripreme geopolimera treba odabrati sirovinu koja će biti korišćena. Kao sirovina može biti svaki materijal koji ima visok sadržaj aluminijuma i silicijuma. To mogu biti prirodne sirovine kao što su gline, ali i nusproizvodi iz različitih industrijskih proizvoda kao što su leteći pepeo nastao sagorijevanjem uglja u termoelektranama, troska iz visokih peći i različiti industrijski otpad, kao i njihove međusobne kombinacije u smješi. Upotreba ovakvih sirovina pogodna je i sa ekološkog aspekta jer se na ovakav način zbrinjavaju štetne stvari nastale u različitim industrijskim postrojenjima [56].

Polazna sirovina se može aktivirati korišćenjem vodenih alkalnih hidroksida, alkalnih silikatnih rastvora („vodeno staklo”) [2], pa čak i natrijum-aluminatom ili drugim solima [53]. Natrijum-silikatnim aktivatorom proizvede se manje homogena mikrostruktura i veće pore nego kalijum-silikatnim aktivatorom [57, 58], možda zbog brzine rastvaranja aluminijuma i silicijuma od strane aktivatora [59]. Pored alkalnog aktivatora, na reaktivnost smješe utiče više parametara što je potvrđeno dosadašnjim istraživanjima [60]:

- sadržaj reaktivnog silicijuma
- sadržaj kalcijuma
- veličina čestica
- udio amorfne faze.

3.1. Crveni mulj

Crveni mulj (CM) predstavlja nusproizvod koji se generiše prilikom proizvodnje glinice iz boksitne rude [61]. Generalno, na svakih 1 kg proizvedenog Al, proizvede se 2,5-3 kg crvenog mulja [62]. Kako je globalna proizvodnja aluminijuma oko 64 miliona tona, to rezultira 160 miliona tona crvenog mulja za odlaganje [63], a samo mala količina se iskoristi. Crveni mulj karakteriše veoma raznovrstan i složen mineraloški sastav [61]. Količina crvenog mulja koja se odlaže svakodnevno u svijetu raste, a to može predstavljati potencijalnu opasnost za okolinu zbog visokog alkaliteta, mogućeg izluživanja teških metala i radioaktivnosti [64].

Analize koje su sprovedene pokazuju niz mogućih štetnih uticaja crvenog mulja na životnu sredinu:

- Zagađenje vode i zemljišta uslijed visokog alkaliteta crvenog mulja
- Ugroženost vodnih tijela i staništa uslijed mogućih akcidenata koje bi izazvale prolivanje crvenog mulja
- Aero zagađenje česticama crvenog mulja
- Gubitak obradivih površina uslijed izgradnje jalovišta
- Dugoročno estetsko oštećenje pejzaža [64].

Crveni mulj karakteriše visoka pH vrijednost, visoka električna provodljivost, kao i visoki sadržaj soli. "Sadržaj čvrste materije u crvenom mulju kreće se od 20–80 mas. %, što zavisi od postupka odlaganja, a u prosjeku sadrži oko 70 mas. % kristalne faze i 30 mas. % amorfne faze" [65].

Ideja valorizacije crvenog mulja je i ekonomski i ekološki prihvatljiva. Budući da je bogat alumosilikatima, crveni mulj je pogodna sirovina za proizvodnju geopolimernih materijala kao jednog od potencijalnih aspekata njegove valorizacije [66].

Grčki naučnici Dimas, Giannopoulou i Panias [67] su dali veliki doprinos razvoju geopolimera na bazi crvenog mulja. Neka istraživanja stavljaju akcenat na mehaničke osobine, gustinu, otpornost na visoke temperature, otpornost na niske temperature, vatrootpornost i apsorpciju vode.

Grupa kineskih naučnika [68] je usmjerila svoja istraživanja na izradu geopolimera u kojima je kao sirovina korišćena kombinacija crvenog mulja i letećeg pepela u različitim međusobnim odnosima.

3.1.1. Mineraloški i hemijski sastav crvenog mulja

Crveni mulj sadrži složenu mješavinu oksida, i soli šest glavnih elemenata kao što su Fe, Al, Ti, Si, Na i Ca, zajedno sa velikim brojem drugih elemenata u tragovima. Postoje velike varijacije u sastavu crvenog mulja širom svijeta zavisno od kvaliteta boksita. Međutim, tipičan sadržaj crvenog mulja prikazan je u *tabeli 2*. [69].

Priroda crvenog mulja zavisi od sastava rude i parametara tehnološkog procesa koji se koriste pri proizvodnji glinice. Sastoji se od oksida gvožđa, prvenstveno hematita (Fe_2O_3), bemita (AlOOH) i getita (FeOOH), oksida titanijuma, kalcijum oksida, aluminijum hidroksida i sodalita [70]. Hemijske analize su pokazale da sadrži i radionuklide (npr. ^{40}K , ^{226}Ra i ^{230}Th), kao i teške metale kao što su Cd, Co, Cr, Ni i V [71].

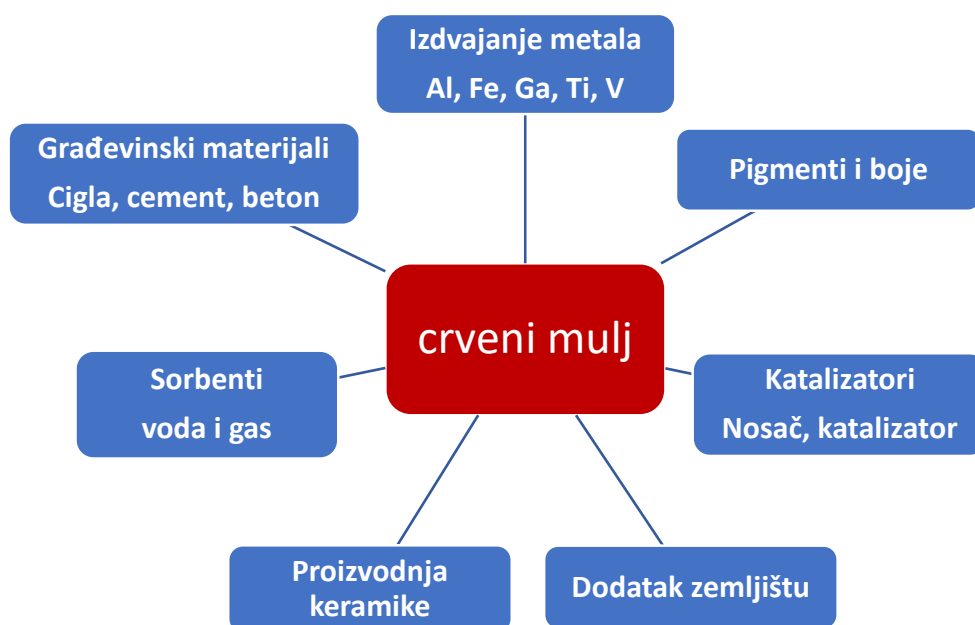
Tabela 2. Prosječan sadržaj glavnih minerala prisutnih u crvenom mulju [72]

Mineral	Formula	Prosječan sadržaj (%)
Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10-30
Getit	$\alpha\text{-FeOOH}$	10-30
Magnetit	Fe_3O_4	0-8
Bemit	$\gamma\text{-AlOOH}$	0-20
Gipsit	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	0-5
Diaspor	$\alpha\text{-AlOOH}$	0-5
Sodalit	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot [2\text{NaOH}, \text{Na}_2\text{SO}_4]^1$	4-40
Kankrinit	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2[\text{CaCO}_3] \cdot 0[\text{H}_2\text{O}]^2$	0-50
Kvarc	SiO_2	3-20
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0-5
Rutil	TiO_2	2-15
Anatas	TiO_2	2-15
Perovskit	$\text{CaTi}^{\text{IV}}\text{O}_3$	0-12
Ilmenit	$\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_3$	-
Kalcit	CaCO_3	2-20
Vevelit	CaC_2O_4^3	-
Davsonit	$\text{NaAl(OH)}_2 \cdot \text{CO}_3$	0-50
Muskovit	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$	0-15
Ilit	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]$	-

3.2. Mogućnosti valorizacije crvenog mulja

Aktivna istraživanja su sprovedena u cilju korišćenja crvenog mulja čime bi se značajno uticalo na rasterećivanje životne sredine otpadom. Navedene su sledeće metode koje se mogu primjeniti da se smanje potencijalni rizici od crvenog mulja [73].

- Da se koristi kao građevinski materijal kao što su cigle, blokovi, šljunak, agregati i drugi takvi proizvodi
- Može se koristiti kao sirovina u proizvodnji cementa, posebne kategorije cementa, kao dodatak cementima, i za izgradnju puteva, brana i dekorativnih trotoara
- Djeluje kao crveni pigment posebno za farbanje podova u industriji i velikim zgradama.
- Kao aditiv celulozi u papirnoj i drvnoj industriji
- Za proizvodnju neorganskih polimera i ojačanih vatrostalnih proizvoda
- Kao sirovina u industriji gvožđa i čelika
- Sredstvo za melioraciju kiselog zemljišta
- Kao izvor za ekstrakciju lantanoida i elemenata rijetkih zemalja
- Za imobilizaciju teških metala iz vode
- Može biti korišćen kao nosač katalizatora.



Slika 9. Mogućnosti potencijalne primjene crvenog mulja [61]

Građevinski materijali (cigle, cement, kreč) postaju sve neekonomičniji zbog zastarjelosti, iscrpljenosti sirovina, niske efikasnosti postrojenja i rastućih troškova [74]. Istraživanja su pokazala da se crveni mulj može koristiti kao zamjena za cement u proizvodnji cementa koji ima odgovarajuća mehanička, mikrostrukturna i higroskopna svojstva za upotrebu u građevinskom sektoru [75]. Međutim, kada se industrijski nusproizvodi koriste u građevinskim materijalima, postoji zabrinutost u vezi sa prisustvom prirodnih radionukleida u tim materijalima. Međutim, istraživanja su pokazala da sadržaj crvenog mulja u specijalnom cementu može biti održiv sa radiološkog aspekta. Ovo ukazuje na to da se može postići sigurna upotreba crvenog mulja kao zamjene za cement u građevinskom sektoru, uzimajući u obzir radiološke faktore [76].

Liu i koautori [77] su u sprovedenoj studiji ispitivali cementno ponašanje crvenog mulja dobijenog metodom kalcinacije boksita. Crveni mulj je kalcinisan u temperaturnom opsegu od 400-900 °C da bi se poboljšala njegova pucolanska aktivnost, a zatim je izvršena karakterizacija kalcinisanog crvenog mulja korišćenjem metode rendgenske difrakcije (XRD), FTIR i NMR spektroskopije. Rezultati su pokazali da crveni mulj kalcinisan na 600 °C pokazuje dobru cementnu aktivnost uslijed stvaranja slabo kristalizovanog Ca_2SiO_4 . Slabo kristalizovani Ca_2SiO_4 je metastabilna faza koja će se transformisati u visokokristalizovani Ca_2SiO_4 sa povećanjem temperature kalcinacije sa 700 °C na 900 °C. To je metastabilna faza koja uglavnom doprinosi dobroj cementnoj aktivnosti crvenog mulja. Ovaj rad ukazuje na još jednu mogućnost korišćenja crvenog mulja [77].

Istraživanje koje je sprovedeno u cilju mogućnosti djelimične zamjene Portland cementa u betonu crvenim muljem pokazalo je da se do 15% cementa može zamijeniti crvenim muljem prije nego što se zatezna i pritisna čvrstoća počnu smanjivati. Zamjena cementa crvenim muljem do 15% daje čvrstoću veću od konvencionalnog betona. Međutim, dalje povećanje procenta crvenog mulja na 20, 25 i 30% utiče na smanjenje pritisne čvrstoće [78].

Tsakiridis i saradnici [79] izvršili su XRD analizu na Portland cementnom klinkeru sa dodatkom crvenog mulja u iznosu od 3,5%. Uporedili su rezultate sa Portland cementnim klinkerom bez dodatka crvenog mulja i otkrili da na mineraloški sastav cementnog klinkera nije uticalo uključivanje crvenog mulja. Studija je takođe istraživala uticaj ugradnje crvenog mulja na različite karakteristike cementnih maltera, uključujući konzistenciju, vrijeme vezivanja i čvrstoću na pritisak. Rezultati su pokazali da dodavanje crvenog mulja ima samo neznatan uticaj na konzistenciju i vrijeme vezivanja maltera. Međutim, pritisna čvrstoća maltera koji sadrži crveni mulj bila je relativno veća u poređenju sa referentnim uzorcima, posebno za 28 i 90 dana. Ova studija je potvrdila potencijal korišćenja crvenog mulja za proizvodnju cementa.

Arhin i saradnici [80] su proučavali primjenljivost crvenog mulja u građevinskoj industriji keramičkih cigli. Kompoziti crvenog mulja i gline su formulisani u sledećim procentima: 80%-20%, 70%-30%, 60%-40%, 50%-50% i pečeni na temperaturama sinterovanja od 800 °C, 900 °C i 1100 °C. Rezultati istraživanja su pokazali da fizička svojstva, poput prividne poroznosti i upijanja vode, smanjena kako se povećavala temperatura sinterovanja. Takođe, mehanička čvrstoća i zapreminska gustina su se povećale na višim temperaturama sinterovanja.

Rathod i saradnici [81] su istraživali mogućnost zamjene Portland cementa korišćenjem crvenog mulja. U ovoj studiji do 40% Portland cementa je zamijenjeno sa crvenim muljem u konvencionalnom betonu. Ispitivan je uticaj crvenog mulja na svojstva očvrstlog betona. Rezultati ispitivanja su pokazali da čvrstoća na pritisak i zatezna čvrstoća opadaju sa povećanjem sadržaja crvenog mulja i zaključeno je da je optimalan procenat zamjene Portland cementa crvenim muljem u konvencionalnom betonu 25%.

Ribeiro i saradnici [82] su proučavali nekalcinisan crveni mulj koji zahtjeva manje energije, vremena i smanjenje troškova, što je idealan uslov za ponovnu upotrebu otpada. U ovom istraživanju malteri koji sadrže 30 mas. % cementa zamijenjenog crvenim muljem pokazali su veću čvrstoću očvrstlih proizvoda. Indeks pucolanske aktivnosti je procijenjen na osnovu fizičkih i mehaničkih parametara (brazil NBR 5751 i NBR 5752 standarda) i hemijskom analizom (evropski standard EN 196-5). Zatim poređenje referentne smješe (bez crvenog mulja) i rezultata dobijenih sa crvenim muljem potvrđuju potencijal nekalcinisanog crvenog mulja za upotrebu kao pucolanskog aditiva u cementnim materijalima.

Kumar A. i Kumar S. [83] su pomiješali crveni mulj i leteći pepeo zajedno sa 6 M NaOH i $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molarni odnos = 1,5) u odnosu 1:1. Nakon miješanja, smješa je očvršćena na okolnoj temperaturi u toku 28 dana. Utvrđeno je da razvijeni blokovi za popločavanje koji koriste 10-20% crvenog mulja zadovoljavaju specifikacije IS 15658. Takođe je utvrđeno da su ovi blokovi ekološki bezbjedni u pogledu toksičnih i netoksičnih metala.

Crveni mulj do sada nije primjenjivan u velikim količinama zbog njegove visoke alkalnosti, tehničkih i ekonomskih ograničenja troškova, industrijskih uslova, njegove potencijalne toksičnosti i potražnje na tržištu [84]. Kroz dalja istraživanja i razvoj tehnologija, mogu se pronaći inovativna i održiva rješenja koja će omogućiti efikasno i ekonomski isplativo korišćenje crvenog mulja.

3.2.1. Primjena crvenog mulja za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda

Povećane industrijske i poljoprivredne aktivnosti rezultiraju stvaranjem različitih toksičnih zagađivača, koji su glavni uzrok zagađenja vode širom svijeta. Vrste zagađivača u otpadnim vodama uglavnom su određene prirodom industrije. Joni teških metala su često prisutni zagađivači u otpadnim vodama [85]. Teški metali su veoma toksični.

Kada otpadne vode koje sadrže teške metale dospiju u rijeke ili druge vodene sisteme, mogu izazvati ozbiljno zagađenje. Ovo zagađenje može imati štetne posljedice na cjelokupni vodeni ekosistem, uključujući ribe, biljke i druge organizme koji žive u vodi. Nakon ulaska u ljudsko tijelo putem lanca ishrane, mogu izazvati razne štetne posljedice po zdravlje ljudi [86]. Dosadašnja istraživanja su pokazala da crveni mulj može biti veoma perspektivno sredstvo za sorpciju jona teških metala iz vodenih rastvora.

Duan i saradnici [87] su istraživali uklanjanje kadmijuma (Cd) iz vodenih rastvora korišćenjem crvenog mulja (CM) aktiviranog sa H_2O_2 . U opsegu pH od 2-12, Cd uglavnom postoji u rastvoru u četiri oblika (Cd , Cd^{2+} , $Cd(OH)_2$ i $Cd(OH)_3^-$). Zbog toga su oblici adsorpcije različiti pod različitim pH uslovima. Pored toga, površina crvenog mulja kao adsorbenta je negativno naelektrisana i pokazuje veliku specifičnu površinu. Zbog toga se dio Cd^{2+} apsorbuje na površinu adsorbenta putem elektrostatičke neutralizacije tokom adsorpcije. Nešto Cd^{2+} se zadržava unutar adsorbenta adsorpcijom porama. Ukratko, elektrostatička privlačnost, adsorpcija porama i površinske hemijske reakcije su uglavnom zastupljene u adsorpciji Cd^{2+} od strane crvenog mulja kao adsorbenta.

Guo i saradnici [88] su proučavali upotrebu crvenog mulja za uklanjanje Cd u otpadnoj vodi elektrostatičkim privlačenjem. Rezultati pokazuju da crveni mulj ima odlične performanse adsorpcije za Cd jone, a stopa adsorpcije dostiže 95,32%. pH vrijednost značajno utiče na efekat adsorpcije crvenog mulja za Cd jone; što je viši pH, to je brža brzina uklanjanja. Ovo stanje je zbog visokog negativnog naelektrisanja i jakih kiselih uslova, sa visokom koncentracijom H^+ na površini crvenog mulja. Ovi uslovi blokiraju adsorpciju Cd jona, što dovodi do niske stope uklanjanja.

Yu [89] je istraživao uklanjanje olova (Pb) iz vodenih rastvora koristeći crveni mulj. Ispitivani su efekti različitih reakcionih temperatura sa korišćenjem 85% adsorbenta (maseni odnos crvenog mulja, gline i ugljenog praha je 85:20:5) za uklanjanje Pb^{2+} u simuliranoj otpadnoj vodi [90].

Na temperaturama od 20 °C, 30 °C i 40 °C i vremenu reakcije od 3h, brzine uklanjanja Pb^{2+} su 60,4%, 82,6% i 60,4%, respektivno, pri početnoj koncentracija Pb od 50 mg/L [89].

Chen i saradnici [91] su proučavali efekat adsorpcije jona Pb pomoću crvenog mulja u vodi. Rezultati su pokazali da crveni mulj ima odličan kapacitet adsorpcije za jone Pb [89]. Kada dodana količina crvenog mulja dostigne 2 g/L, brzina uklanjanja Pb^{2+} dostiže 99,6% [90]. Štaviše, temperatura ima značajan uticaj na adsorpciju. Povećanje temperature uzrokuje bržu brzinu adsorpcije. Ovaj uslov ukazuje da adsorpcija Pb^{2+} pomoću crvenog mulja je reakcija hemijske adsorpcije, koja zahtjeva energiju aktivacije. Zbog toga se brzina adsorpcije može poboljšati povećanjem temperature [92].

Yu i saradnici [93] su istraživali uklanjanje bakra (Cu) iz vodenih rastvora pomoću crvenog mulja. U procesu adsorpcije, koncentracija Cu^{2+} u rastvoru postepeno opada sa produženim vremenom adsorpcije. Naprotiv, pH rastvora se postepeno povećava zbog rastvaranja alkalnih supstanci u crvenom mulju. Interakcija između crvenog mulja i Cu^{2+} nije samo adsorpcija već i precipitacija. Štaviše, brzina uklanjanja Cu^{2+} postepeno se povećava sa povećanjem pH, a zatim dostiže ravnotežu sa produženjem vremena. Početne brzine adsorpcije pri pH 1,5 i 2 su znatno niže od onih pri pH 2,5 i 3. Ovaj rezultat se može pripisati visokoj koncentraciji H^+ jona u crvenom mulju kao adsorbenta u rastvoru. U uslovima niskog pH, visoka koncentracija H^+ u rastvoru podstiče protonaciju funkcionalnih grupa na površini adsorbenta, pozitivno naelektrisanje se povećava na površini adsorbenta, a brzina uklanjanja Cu^{2+} se smanjuje u rastvoru [94].

Neki istraživači [95] su proučavali upotrebu crvenog mulja kao adsorbenta za uklanjanje hroma (Cr) iz vodenih rastvora. Aktivirani crveni mulj (ACM) je istražen kao adsorbent za uklanjanje Cr^{6+} iz industrijskih otpadnih voda. Aktivirani crveni mulj je pripremljen rastvaranjem u kiselini, a zatim tretiran precipitacijom amonijaka [116, 117]. Cr se uklanja iz crvenog mulja aktiviranog hlorovodoničnom kiselinom, a efikasnost uklanjanja hromata je približno 70% od optimalne pH vrijednosti crvenog mulja.

Kim i saradnici [96] su koristili crveni mulj za uklanjanje Cr^{3+} iz sintetičke otpadne vode i otkrili da je maksimalna efikasnost adsorpcije od 99,9% kada se 1,5 g crvenog mulja koristi za uklanjanje Cr iz rastvora koji sadrži 150 mg Cr^{3+} /100 mL.

Li i saradnici [97] su pokazali da se hidratizirani granat ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$) prisutan u crvenom mulju razlaže na visokim temperaturama. Ovaj proces dovodi do formiranja $Ca_2Al_2SiO_7$ i $Ca_3Al_2O_6$, dok se $CaCO_3$ potpuno razlaže. Ove promjene u metalnoj fazi pojačavaju aktivnost crvenog mulja u vodi i pojačavaju efekat adsorpcije Cr^{6+} .

Sahu i saradnici [98] su proučavali adsorpciju Cr^{6+} na crvenom mulju aktiviranom H_2O_2 na temperaturi od 500 °C. Rezultati su pokazali da aktivirani crveni mulj pokazuje zapažene

performanse adsorpcije za Cr i da može efikasno ukloniti Cr⁶⁺ u vodi u različitim koncentracijama, dok brzina uklanjanja Cr⁶⁺ dostiže 87,65%.

Važno je napomenuti da se upotreba crvenog mulja za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda i vodenih rastvora još uvijek istražuje i razvija. Potrebna su dalja istraživanja kako bi se utvrdile optimalne metode i uslovi za efikasno korišćenje crvenog mulja u tretmanu uklanjanja teških metala iz voda.

3.2.2. Remedijacija sedimenta kontaminiranog teškim metalima primjenom crvenog mulja

Trenutno je pogoršanje regionalnog poljoprivrednog okruženja i zagađenje poljoprivrednih proizvoda teškim metalima veoma ozbiljno, posebno u razvijenim područjima. Statistički podaci ukazuju da je oko 20 miliona hektara poljoprivrednog zemljišta kontaminirano teškim metalim, što čini približno 1/5 ukupne obradive površine [99].

Mnoge studije koje koriste crveni mulj za sanaciju zemljišta zagađenog metalima su pokazale da je smanjenje koncentracije metala u biljkama koje ljudi direktno ili indirektno konzumiraju kroz usjeve ima koristi za ljudsko zdravlje [100]. Koncentracija metala u biljkama koje se uzgajaju u saksiji i na njivi, u poređenju sa biljkama koje se uzgajaju u nesaniranom zemljištu, opada za više od 50%. Crveni mulj može efikasno smanjiti količine Cd, Pb i Zn u biljkama koje se uzgajaju u zemljištu kontaminiranom metalom/metaloidima. Koncentracija metala u biljnim tkivima (zrna pirinča) opada sa 0,25% na 1,25% sa povećanjem primjene crvenog mulja [101]. Prema uporednom rezultatu sadržaji Cd, Pb i Zn u grašku (*Pisum sativum L.*) i pšenici (*Triticum vulgare L.*) značajno su smanjeni kada se biljke uzgajaju sa crvenim muljem [102].

Huang i saradnici [103] su proučavali efekte primjene crveni mulj i kreča na unos i akumulaciju Cd u kukuruzu i otkrili da crveni mulj i kreč značajno poboljšavaju pH vrijednost zemljišta i smanjuju sadržaj Cd u zemljištu.

Iako je crveni mulj pokazao značajan napredak u sanaciji zemljišta zagađenog teškim metalima, treba biti oprezan kada se razmatra njegova upotreba u poljoprivredi za uzgoj usjeva namijenjenih za ishranu ljudi ili životinja, ključno je sprovesti dodatna istraživanja kako bi se procijenila mogućnost kontaminacije u lancu ishrane ljudi i utvrdile bezbjednosne granice.

3.3. Metakaolin

Metakaolin (MK), uključujući kaolinit, je izvor alumosilikatnog materijala. Metakaolin se proizvodi dihidroksilacijom kaolinske gline na temperaturi između 600 i 800 °C [104].

Reakcija nastajanja metakaolina:



Na nižim temperaturama od temperature potrebne za dehidroksilaciju (600 °C) dolazi do stvaranja manje reaktivnih materijala koji sadrže ostatke kaolinita, dok na temperaturama iznad 850 °C dolazi do kristalizacije kvarca u mulit (inertni materijal), što rezultira opadanju reaktivnosti [104].

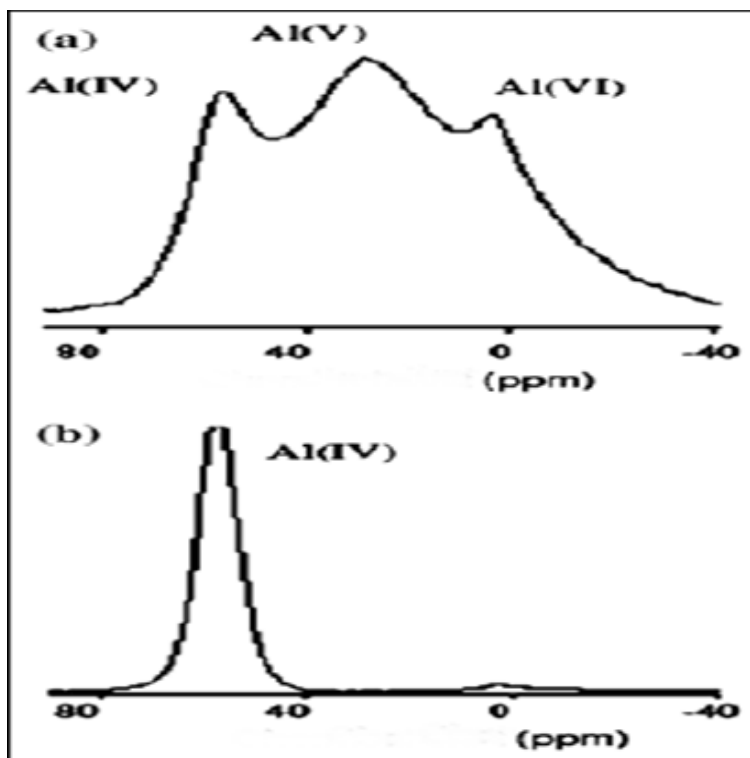
Čestice metakaolina su pločastog oblika prosječne veličine 0,5-5 μm. Specifična površina metakaolina je u opsegu 15-30.000 m² kg⁻¹, a specifična masa 2,4-2,6 g cm⁻³. Prosječan hemijski sastav metakaolina je 50-55% SiO₂ i 40-45% Al₂O₃ [105].

Davidovits [42] je prvi primjenio NMR tehniku kako bi ispitaio geopolimere na bazi metakaolina 1980. Zapazio je da metakaolin sadrži IV, V i VI koordinisani aluminijum. Poslije procesa geopolimerizacije Al(IV) i Al(VI) se pretvaraju u Al(IV) tj. u tetraedarsku strukturu. Mala količina Al(VI) se pojavljuje kao rezultat neproreagovanog metakaolina.

Dodatkom metakaolina cementu poboljšava se kvalitet koji se manifestuje kroz: povećanje čvrstoće, skraćenje vremena vezivanja (da li je ova karakteristika prednost ili ne zavisi od primjene cementa), sniženje autogenog skupljanja, kontrole alkalno-silikatne reakcije, inhibicije korozije čelika uslijed djelovanja hlorida i povećanje trajnosti betona [104].

Bogat sadržaj silicijum dioksida i glinice u metakaolinu čini ga veoma dobrim mineralnim dodatkom i može se koristiti u konvencionalnim cementnim betonima za poboljšanje mehaničkih svojstava i izdržljivosti [106].

Na slici 10. je prikazana konverzija aluminijuma iz metakaolina u geopolimerni gel.



Slika 10. Konverzija aluminijuma iz metakaolina u geopolimerni gel: a) metakaolin i b) geopolimer na bazi metakaolina [42]

3.4. Alkalni aktivatori

Pored polazne sirovine, važan činilac procesa geopolimerizacije je alkalni aktivator. Do početka reakcije sinteze geopolimera dolazi zahvaljujući sposobnosti alkalnog rastvora da rastvara polaznu sirovinu i oslobađa Si i Al u rastvor.

Po Glukhovskom [107] alkalni aktivatori mogu biti: hidroksidi alkalnih metala; soli slabih kiselina (M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 (M je alkalni metal), silikati: $M_2O \cdot nSiO_3$, aluminati: $M_2O \cdot nAl_2O_3$, alumosilikati: $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$ i soli jakih kiselina: M_2SO_4 , gdje M takodje označava alkalni metal.

Alkalni aktivator predstavlja značajan činilac u reakciji geopolimerizacije, a natrijum/kalijum silikat i natrijum/kalijum hidroksid (NaOH, KOH) su među najčešće korišćenim aktivatorima [108, 109, 110]. Izbor aktivatora u velikoj mjeri utiče na rastvaranje jona Al i Si iz sirovina.

Istraživanja Jaarsvelde i Deventera [59] su pokazala da korišćenje rastvora NaOH u procesu geopolimerizacije dovodi do većeg stepena kondenzacije, čvrstoće na pritisak, nižeg stepena kristalnosti i poboljšane otpornosti na kiseline u poređenju sa rastvorima KOH. Kada se NaOH koristi u kombinaciji sa vodenim staklom, koji povećava sadržaj Si u smješi geopolimera, dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava kompozita [60].

Što se tiče pH vrijednosti alkalnog aktivatora, primijećeno je da veća pH vrijednost doprinosi značajno većoj čvrstoći dobijenog uzorka. U nekim istraživanjima pH vrijednosti 13 i 14 su smatrane najboljima za sintezu geopolimera s izvrsnom mehaničkom čvrstoćom [111].

U ranim istraživačkim studijama Davidovits [1, 112] koristio je NaOH i KOH bez ugradnje silikatnog rastvora. Xu i saradnici [43] su takođe koristili NaOH i KOH bez upotrebe silikatnog rastvora i utvrdili da KOH rezultira boljom čvrstoćom na pritisak. Međutim, Palomo i saradnici [113] su otkrili da između geopolimera napravljenih sa NaOH i KOH bez upotrebe silikatnog rastvora, uzorci sa NaOH pokazuju veću čvrstoću na pritisak. Većina ovih istraživača je istakla presudnu ulogu rastvora alkalnog aktivatora u reakciji polimerizacije i otkrili to da dodavanje silikatnog rastvora u NaOH i/ili rastvor KOH povećava brzinu polimerizacije.

Zhang i saradnici [114] su zaključili da upotreba kombinacije rastvora NaOH i Na_2SiO_3 rezultira većom čvrstoćom na pritisak u poređenju sa upotrebom KOH i K_2SiO_3 . Panagiotopoulou i saradnici [115] su koristili kombinaciju rastvora NaOH, KOH i Na_2SiO_3 za geopolimerizaciju i otkrili da istovremena primjena NaOH i KOH ima negativan uticaj na čvrstoću na pritisak.

Rašad [116] je bio pionir u istraživanju uticaja koncentracije alkalnog rastvora na čvrstoću na pritisak geopolimernog betona (GPC). Njegovo istraživanje je otkrilo da u većini slučajeva povećanje koncentracije alkalnog rastvora do određene tačke povećava čvrstoću na pritisak. Slično, Sharma i saradnici [117] su primjetili da povećanje koncentracije NaOH do 16 M dovodi do povećanja čvrstoće na pritisak. Međutim, primjetili su da dalje povećanje koncentracije na 18 M nije dovelo do značajne promjene čvrstoće na pritisak.

Nasuprot tome, Patel i saradnici [118] su otkrili da povećanje koncentracije NaOH do 12 M povećava čvrstoću na pritisak, ali nakon te tačke, čvrstoća na pritisak je počela da opada.

Ovi različiti nalazi sugerišu da uticaj koncentracije alkalnog rastvora na čvrstoću na pritisak može zavisiti od specifičnih faktora kao što su sastav mješavine geopolimera i uslovi očvršćavanja.

Dalja istraživanja su neophodna da bi se u potpunosti razumjela optimalna koncentracija alkalnog rastvora za postizanje najveće čvrstoće na pritisak u geopolimernom betonu.

4. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog istraživanja je dobijanje geopolimernog materijala korišćenjem prekursora: crvenog mulja iz Kombinata Aluminijuma Podgorica i metakaolina postupkom alkalne aktivacije. Karakterizacija crvenog mulja i metakaolina u pogledu hemijskog i mineraloškog sastava je jedan od ciljeva ovog istraživanja.

Drugi, i obimniji dio ispitivanja, je optimizacija uslova procesa geopolimerizacije (definisane optimalnog sadržaja crvenog mulja i metakaolina, koncentracije NaOH i vodenog stakla, odnosa čvrste i tečne faze i vremena starenja) pod kojima bi se dobili geopolimerni materijali povoljnih mehaničkih osobina.

Dobijeni geopolimerni materijal će omogućiti s jedne strane valorizaciju tj. korišćenje značajnog industrijskog otpada (crvenog mulja) za njegovu sintezu na relativno jednostavan, jeftin i ekološki prihvatljiv način. S druge strane, osim kao građevinski materijal, ovaj geopolimer se može koristiti za sorpciju jona teških metala koji su ozbiljan problem u otpadnim vodama različitih industrija. Na taj način se postižu višestruki pozitivni efekti sa stanovišta zaštite životne sredine.

Radovi koji su se bavili valorizacijom crvenog mulja za sintezu geopolimera kao konstrukcionih materijala su rijetki, a mogućnost za dalja istraživanja su velika.

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio master rada odrađen je u laboratorijama Metalurško-tehnološkog i Građevinskog fakulteta u Podgorici, kao i na Institutu za nuklearne nauke iz Vinče.

Eksperimentalna istraživanja su se, u ovom radu, odvijala u tri pravca:

- Fizičko-hemijska karakterizacija polaznih sirovina: crvenog mulja i metakaolina- hemijska analiza, infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i rendgenska difrakcija na prahu (XRD),
- Definisane optimalnih uslova: sadržaj crvenog mulja i metakaolina, koncentracija NaOH i vodenog stakla, odnos čvrste i tečne faze, vrijeme starenja pod kojima su dobijeni geopolimerni materijali povoljnih mehaničkih osobina,
- Fizičko-hemijska karakterizacija dobijenih geopolimernih materijala: određivanje čvrstoće na pritisak, FTIR analiza, XRD analiza i skeniranje elektronska mikroskopija (SEM analiza) sintetisanih uzoraka.

5.1. Eksperimentalne metode

5.1.1. Rendgenska difrakcija na prahu (XRD)

Rendgenostrukturalna analiza (XRD) je nedestruktivna eksperimentalna metoda koja se zasniva na difrakciji X-zraka. Koristi se za određivanje faznog, hemijskog sastava i strukture uzoraka. Difraktogrami prekursora za sintezu geopolimera i uzorka geopolimera sa najvećom čvrstoćom na pritisak su snimljeni pomoću rendgenskog difraktometra Rigaku MiniFlex600 koji radi u parafokusnoj Brag-Brentano geometriji. Izvor rendgenskog Cu-K α zračenja ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) je uparen sa D/teX Ultra2 MF detektorom poluprovodničkog trakastog tipa sa direktnom detekcijom, a radni uslovi instrumenta su bili napon od 40 kV i struja od 15 mA (*slika 11.*). Uzorak je postavljen na stakleni nosač i difraktogram je snimljen u oblasti uglova $10\text{-}80^\circ 2\theta$, sa korakom od $0,01^\circ$, brzinom prikupljanja podataka od $10,00^\circ \text{ min}^{-1}$.

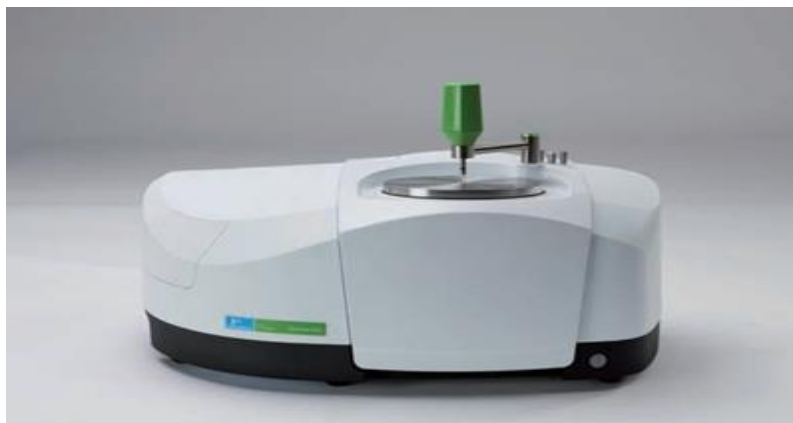


Slika 11. Rendgenski difraktometar (XRD)

5.1.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) predstavlja tehniku koja se koristi za dobijanje IC spektra apsorpcije ili emisije čvrste supstance, tečnosti ili gasa. FTIR spektrometar istovremeno prikuplja spektralne podatke visoke rezolucije u širokom spektralnom opsegu, što ima prednost u odnosu na disperzivni spektrometar koji mjeri intenzitet u uskom opsegu talasnih dužina. Termin infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom potiče od činjenice da je potrebna Furijeova transformacija (matematički proces) da bi se dobijeni podaci pretvorili u stvarni spektar.

FTIR spektri crvenog mulja, metakaolina i sintetisanih geopolimernih materijala su snimljeni pomoću PerkinElmer Spectrum Two FT-IR spektrometra (*slika 12.*). Snimanje je vršeno u refleksionom modu ATR tehnikom na dijamantskom kristalu u oblasti talasnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} sa režimom rezolucije od 4 cm^{-1} .



Slika 12. Infracrveni spektrometar s Furijeovom transformacijom (FTIR)

5.1.3. SEM analiza

Za ispitivanje mikrostrukture sintetisanih geopolimernih materijala upotrijebljena je metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM analiza). SEM analiza izvršena je upotrebom JEOL JSM 6390 LV elektronskog mikroskopa na 25 kV u laboratoriji Instituta za nuklearne nauke iz Vinče.

5.1.4. Određivanje čvrstoće na pritisak ispitivanih uzoraka

Čvrstoća na pritisak sintetisanih uzoraka geopolimera je određena nakon 28 dana stajanja na vazduhu pri sobnoj temperaturi na presi tipa CONTROLS 20063 Cernusco s/N. Milano-Italy u laboratoriji Građevinskog fakulteta u Podgorici (*slika 13.*).



Slika 13. Presa proizvođača CONTROLS 20063 Cernusco s/N. Milano-Italy

Čvrstoća na pritisak je određivana prema jednačini:

$$f_0 = P/A \quad (18)$$

gdje: f_0 predstavlja čvrstoću na pritisak (MPa), P - silu opterećenja (kN), dok A - površinu izloženu dejstvu opterećenja (m^2).

5.2. Polazne sirovine

5.2.1. Priprema čvrste faze

Za izradu geopolimernih materijala korišćen je crveni mulj kao nus proizvod pri proizvodnji glinice u Kombinat aluminijuma u Podgorici i metakaolin dobijen žarenjema kaolina na $750\text{ }^\circ\text{C}$ u periodu od 6h.

Crveni mulj je sušen u vakuum sušnici tipa HEAREUS VT 6060M na temperaturi $85\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 1h, a zatim sprашen u avanu i na kraju prosijan kroz sito prečnika otvora $\varphi = 100\text{ }\mu\text{m}$.

Kaolin, koji je korišćen za dobijanje **metakaolina** je sušen na vazduhu do postizanja konstantne mase, a potom usitnjen u avanu i prosijan kroz sito prečnika otvora $\varphi = 100\text{ }\mu\text{m}$. Tako pripremljen kaolin je žaren na $750\text{ }^\circ\text{C}$ u periodu od 6h do dobijanja metakaolina.

5.2.2. Priprema tečne faze

Kao alkalni aktivator je korišćena smješa natrijum hidroksida i natrijum-silikata pripremljena 48h prije sinteze geopolimera. Tehničke karakteristike NaOH prema specifikaciji proizvođača (firma NRK inženjering) date su u *tabeli 3*.

Tabela 3. Sastav NaOH za izradu geopolimera

Komponenta	Maseni %
NaOH	min 99
Karbonati	max 1
Hloridi	max 0,0005
Fosfati	max 0,0005
Sulfati	max 0,0005
TM kao Pb	max 0,0005
Al	max 0,0005
Ca	max 0,0005
Fe	max 0,0005

Rastvor natrijum-silikata korišćen u radu je komercijalno natrijumovo vodeno staklo (Na_2SiO_3) hemijskog sastava datog u *tabeli 4*.

Tabela 4. Hemijski sastav vodenog stakla za izradu geopolimera

Komponenta	Maseni %
SiO_2	25,5-28,5
Na_2O	7,5-8,5
H_2O	63-67
Sulfidi	<0,001
Pb	<0,005

5.3. Karakterizacija prekursora za sintezu geopolimernih materijala

Za izradu geopolimera u ovom radu korišćeni su crveni mulj i metakaolin. U cilju karakterizacije polaznih sirovina korišćene su: hemijska analiza, rendgenska difrakcija na prahu (XRD analiza) i infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).

5.3.1. Karakterizacija crvenog mulja

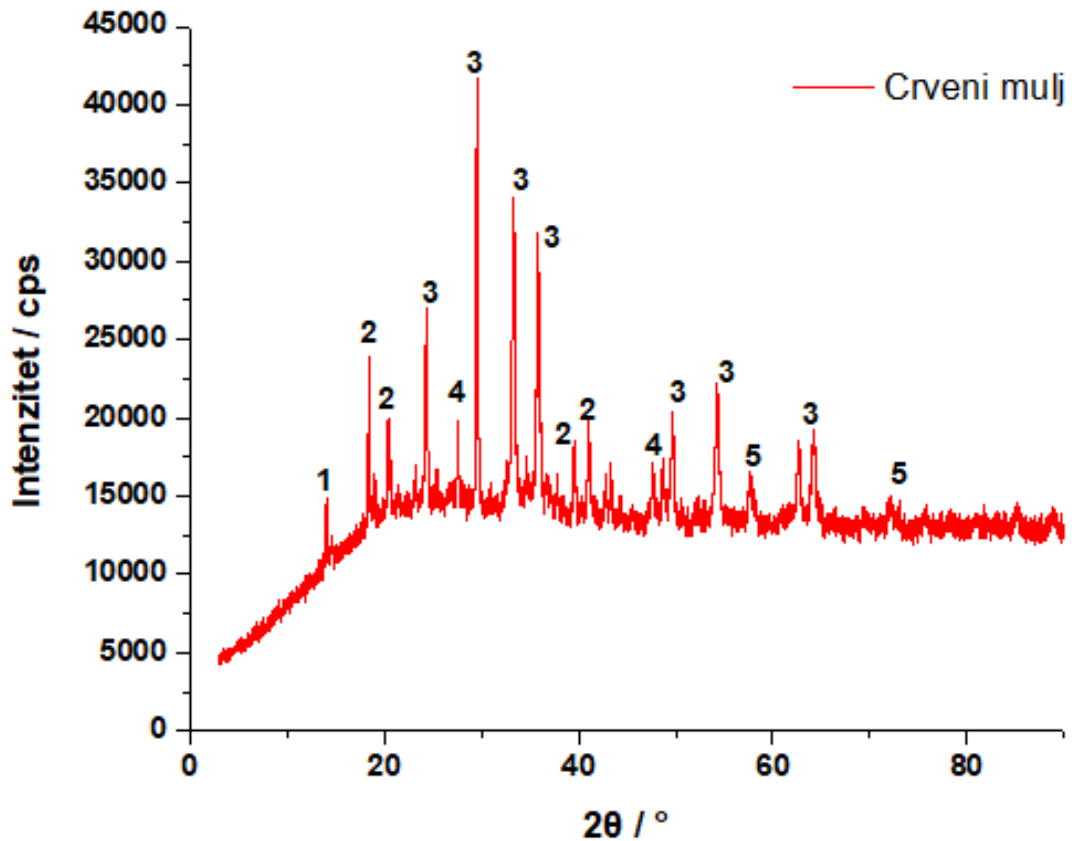
Uzorci crvenog mulja kao prekursora za dobijanje geopolimera su uzeti iz Kombinata Aluminijuma Podgorica (KAP).

Kvalitativna analiza crvenog mulja prikazana u *tabeli 5.* pokazuje prisustvo Fe₂O₃ u najvećem procentu (44,36 mas. %), zatim prisustvo Al₂O₃ (24,02 mas. %) i SiO₂ (15,53 mas. %) i manju količinu oksida Na, Ti, Mg, Ca i K.

Tabela 5. Kvalitativna hemijska analiza crvenog mulja

<i>Oksidi</i>	<i>Maseni %</i>
Fe ₂ O ₃	44,36
Al ₂ O ₃	24,02
SiO ₂	15,53
TiO ₂	5,51
Na ₂ O	8,28
MgO	1,01
CaO	0,97
K ₂ O	0,32

Mineraloški sastav crvenog mulja je prikazan na slici 14.



Slika 14. XRD difraktogram crvenog mulja

Sa slike 14. se uočava prisustvo sledećih minerala [119, 120]:

- 1- alumohidrokalцит $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
- 2- gipsit $\text{Al}(\text{OH})_3$,
- 3- hematit Fe_2O_3 ,
- 4- kalcit CaCO_3 ,
- 5- kankrinit $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$,

što ukazuje da je korišćeni crveni mulj polimineralan, kristalni materijal.

5.3.2. Karakterizacija metakaolina

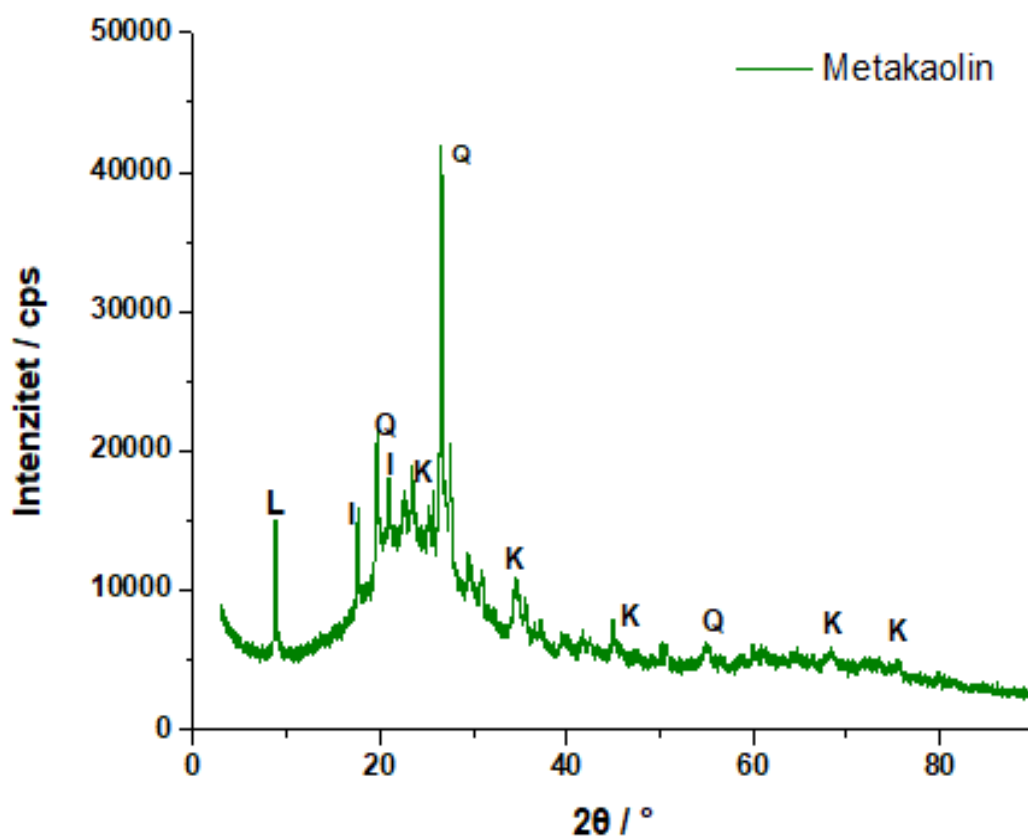
Metakaolin koji je korišćen kao prekursor za dobijanje geopolimera, dobijen je žarenjem kaolinita na 750 °C u vremenu od 6h.

Zbir masenih procenata SiO₂ (52,26 mas. %), Al₂O₃ (42,83 mas. %) i Fe₂O₃ (1,01 mas. %) je viši od 90%, dok su ostali oksidi prisutni u veoma malim procentima, što ga čini materijalom sa velikom pucolanskom aktivnošću (*tabela 6.*). U slučaju korišćenja pucolanskih materijala za "proizvodnju cementa, maltera i betona, prema kriterijumima definisanim u standardu ASTM C 618, poželjno je da sadržaj tri glavna sastojka (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) u pucolanskom materijalu bude veći od 70%" [121, 122]. U poređenju sa literaturnim podacima [123] za metakaolin "hemijskog sastava 55.22% SiO₂, 33.07% Al₂O₃ i 5.23% Fe₂O₃, za koji je rečeno da zadovoljava standard (SRPS EN 197-1) pucolanske aktivnosti (sadržaj reaktivnog SiO₂, mora imati najmanje 25 mas. %)", možemo zaključiti da i metakaolin korišćen u ovom radu ima veoma dobru pucolansku aktivnost i u tom smislu je dobar potencijal za proizvodnju građevinskih materijala.

Tabela 6. Hemijski sastav metakaolina

<i>Oksidi</i>	<i>Maseni %</i>
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	0,29
K ₂ O	1,56
ZnO	< 0,01
TiO ₂	0,13

Mineraloški sastav metakaolina je prikazan na *slici 15*.



Slika 15. XRD difraktogram metakaolina

Sa *slike 15*. se uočava prisustvo sledećih minerala [124, 125]:

K- kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$,

Q- kvarc SiO_2 ,

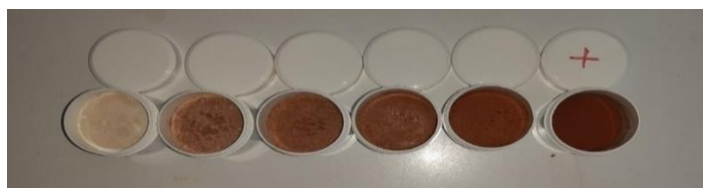
L - liskun $\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_6$,

I - ilit $\text{K}_{0,65}\text{Al}_{2,0}(\text{Al}_{0,65}\text{Si}_{3,35}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$.

5.4. Sinteza geopolimera

Proces sinteze geopolimera na bazi crvenog mulja i metakaolina uz dodatak alkalnog aktivatora, pri kojoj je korišćena kombinacija natrijum hidroksida i natrijum-silikata, vršen je na sljedeći način:

- homogenizacija pulpe miješanjem čvrstih i tečnih komponenti sirove smješe,
- prenošenje mase i oblikovanje u plastične kalupe oblika valjka dimenzija ($d = 3,3 \text{ cm}$, $H = 1,7 \text{ cm}$),
- postavljanje kalupa na treskalicu u periodu od 10 min. kako bi se istisnuo zaostali vazduh,
- sušenje uzoraka zatvorenih u kalupima na sobnoj temperature na vazduhu u trajanju od 24h (*slika 16.*),
- sušenje uzoraka u sušnici na temperaturi $65 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 48h (*slika 17.*) i
- starenje otvorenih uzoraka u periodu od 28 dana (*slika 18.*).



Slika 16. Uzorci u kalupima



Slika 17. Sušenje uzoraka u sušnici



Slika 18. Izgled uzorka nakon starenja

Koncentracije NaOH su bile sledeće: 6 mol dm^{-3} , 8 mol dm^{-3} i 10 mol dm^{-3} , a koncentracije vodenog stakla: 3 mol dm^{-3} i 6 mol dm^{-3} . Maseni odnos u svim uzorcima $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ je iznosio **2,5**, a odnos čvrste i tečne faze je iznosio **2**.

Za sintezu geopolimernih uzoraka korištene su različite količine crvenog mulja i metakaolina:

1. 100% crveni mulj (CM)
2. 20% metakaolina (MK) i 80% crveni mulj (CM)
3. 40% metakaolina (MK) i 60% crveni mulj (CM)
4. 60% metakaolina (MK) i 40% crveni mulj (CM)
5. 80% metakaolina (MK) i 20% crveni mulj (CM) i
6. 100% metakaolina (MK).

5.5. Karakterizacija sintetisanih geopolimernih uzoraka

Kao metode karakterizacije geopolimera korišćene su sledeće metode:

- Rendgenska difrakcija na prahu ili rendgenostrukturalna analiza (XRD)
- Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)
- Skening elektronska mikroskopija (SEM analiza)
- Određivanje čvrstoće na pritisak.

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. Čvrstoća na pritisak

U tabelama 7., 8. i 9. su prikazane vrijednosti čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera sa različitim odnosom polaznih čvrstih komponenti i različitom koncentracijom NaOH (10 mol dm^{-3} , 8 mol dm^{-3} i 6 mol dm^{-3}) i $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ u tečnoj fazi.

Tabela 7. Čvrstoća na pritisak uzoraka geopolimera G₁-G₆ sa $10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ + $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$

10 mol dm ⁻³ NaOH + 6 mol dm ⁻³ Na ₂ SiO ₃ (tečna faza)	Uzorak	Sastav geopolimera Čvrsta smješa: crveni mulj (CM) i metakaolin (MK)	Čvrstoća na pritisak (MPa)
	G₁		100 mas. % crvenog mulja
G₂		20 mas. % metakaolina i 80% crvenog mulja	22,7
G₃		40 mas. % metakaolina i 60% crvenog mulja	26,49
G₄		60 mas. % metakaolina i 40% crvenog mulja	29,63
G₅		80 mas. % metakaolina i 20 % crvenog mulja	32,05
G₆		100 mas. % metakaolina	51,08

Tabela 8. Čvrstoća na pritisak uzoraka geopolimera G₇-G₁₂ sa $8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ + $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$

8 mol dm ⁻³ NaOH + 6 mol dm ⁻³ Na ₂ SiO ₃ (tečna faza)	Uzorak	Sastav geopolimera Čvrsta smješa: crveni mulj (CM) i metakaolin (MK)	Čvrstoća na pritisak (MPa)
	G₇		100 mas. % crvenog mulja
G₈		20 mas. % metakaolina i 80% crvenog mulja	21,31
G₉		40 mas. % metakaolina i 60% crvenog mulja	23,92
G₁₀		60 mas. % metakaolina i 40% crvenog mulja	26,53
G₁₁		80 mas. % metakaolina i 20 % crvenog mulja	31,54
G₁₂		100 mas. % metakaolina	37,77

Tabela 9. Čvrstoća na pritisak uzoraka geopolimera G₁₃-G₁₈ sa **6 mol dm⁻³ NaOH + 6 mol dm⁻³ Na₂SiO₃**

6 mol dm ⁻³ NaOH + 6 mol dm ⁻³ Na ₂ SiO ₃ (tečna faza)	Uzorak	Sastav geopolimera Čvrsta smješa: crveni mulj (CM) i metakaolin (MK)	Čvrstoća na pritisak (MPa)
	G₁₃	100 mas. % crvenog mulja	2,49
	G₁₄	20 mas. % metakaolina i 80% crvenog mulja	8,08
	G₁₅	40 mas. % metakaolina i 60% crvenog mulja	9,33
	G₁₆	60 mas. % metakaolina i 40% crvenog mulja	12,43
	G₁₇	80 mas. % metakaolina i 20 % crvenog mulja	15,64
	G₁₈	100 mas. % metakaolina	19,89

U tabelama 10., 11. i 12. prikazane su vrijednosti čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera sa različitim odnosom polaznih čvrstih komponenti i sa različitom koncentracijom NaOH (10 mol dm⁻³, 8 mol dm⁻³ i 6 mol dm⁻³) i 3 mol dm⁻³ Na₂SiO₃ u tečnoj fazi.

Tabela 10. Čvrstoća na pritisak uzoraka geopolimera G₁₉-G₂₄ sa **10 mol dm⁻³ NaOH + 3 mol dm⁻³ Na₂SiO₃**

10 mol dm ⁻³ NaOH + 3 mol dm ⁻³ Na ₂ SiO ₃ (tečna faza)	Uzorak	Sastav geopolimera Čvrsta smješa: crveni mulj (CM) i metakaolin (MK)	Čvrstoća na pritisak (MPa)
	G₁₉	100 mas. % crvenog mulja	14,67
	G₂₀	20 mas. % metakaolina i 80% crvenog mulja	17,25
	G₂₁	40 mas. % metakaolina i 60% crvenog mulja	20,22
	G₂₂	60 mas. % metakaolina i 40% crvenog mulja	22,58
	G₂₃	80 mas. % metakaolina i 20 % crvenog mulja	25,34
	G₂₄	100 mas. % metakaolina	30,13

Tabela 11. Čvrstoća na pritisak uzoraka geopolimera G₂₅-G₃₀ sa **8 mol dm⁻³ NaOH + 3 mol dm⁻³ Na₂SiO₃**

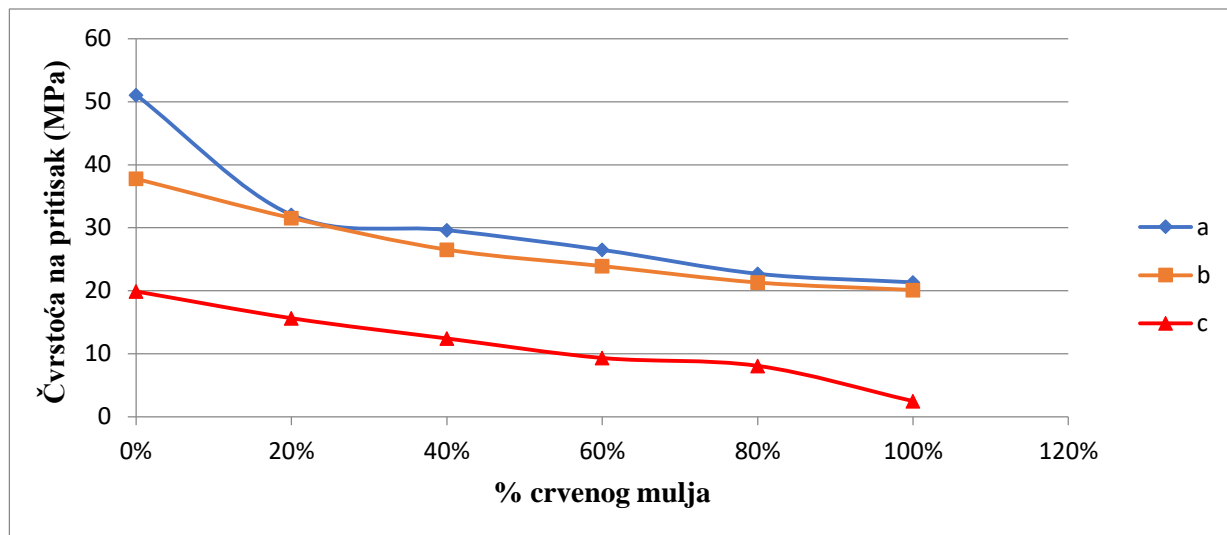
8 mol dm ⁻³ NaOH + 3 mol dm ⁻³ Na ₂ SiO ₃ (tečna faza)	Uzorak	Sastav geopolimera Čvrsta smješa: crveni mulj (CM) i metakaolin (MK)	Čvrstoća na pritisak (MPa)
	G ₂₅	100 mas. % crvenog mulja	10,35
	G ₂₆	20 mas. % metakaolina i 80% crvenog mulja	11,61
	G ₂₇	40 mas. % metakaolina i 60% crvenog mulja	13,86
	G ₂₈	60 mas. % metakaolina i 40% crvenog mulja	16,51
	G ₂₉	80 mas. % metakaolina i 20 % crvenog mulja	22,48
	G ₃₀	100 mas. % metakaolina	24,63

Tabela 12. Čvrstoća na pritisak uzoraka geopolimera G₃₁-G₃₆ sa **6 mol dm⁻³ NaOH + 3 mol dm⁻³ Na₂SiO₃**

8 mol dm ⁻³ NaOH + 3 mol dm ⁻³ Na ₂ SiO ₃ (tečna faza)	Uzorak	Sastav geopolimera Čvrsta smješa: crveni mulj (CM) i metakaolin (MK)	Čvrstoća na pritisak (MPa)
	G ₃₁	100 mas. % crvenog mulja	1,52
	G ₃₂	20 mas. % metakaolina i 80% crvenog mulja	6,35
	G ₃₃	40 mas. % metakaolina i 60% crvenog mulja	8,52
	G ₃₄	60 mas. % metakaolina i 40% crvenog mulja	10,12
	G ₃₅	80 mas. % metakaolina i 20 % crvenog mulja	12,45
	G ₃₆	100 mas. % metakaolina	17,29

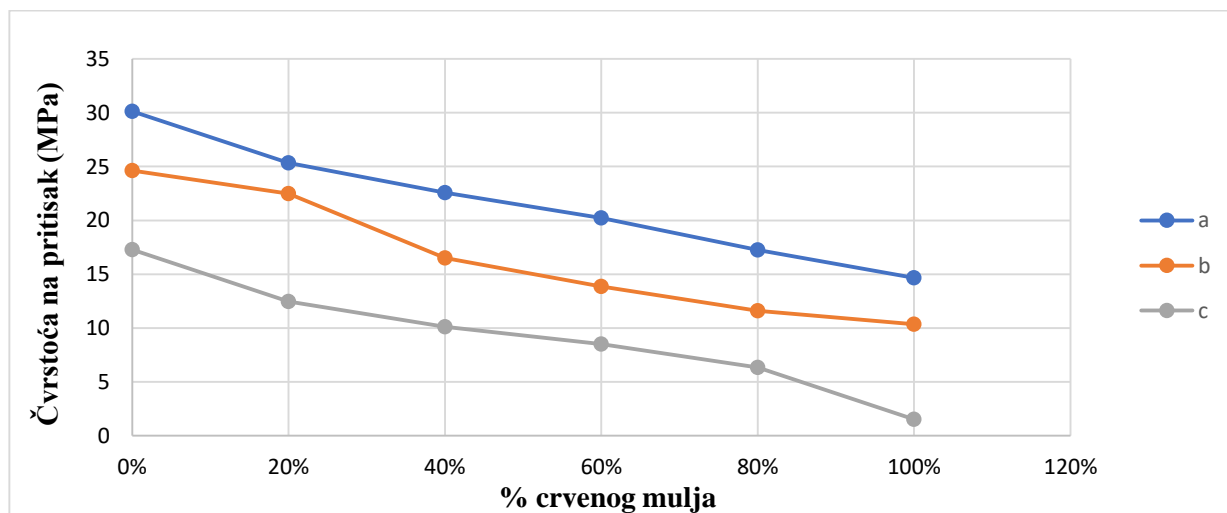
Metakaolin je dobar izvor alumosilikata (*tabela 6.*) i prekursor pogodan za geopolimerizaciju zbog dovoljne količine SiO₂ (52,26%) i Al₂O₃ (42,83%) što pokazuju i vrijednosti čvrstoće na pritisak svih sintetisanih uzoraka geopolimera koje su rastu sa povećanjem sadržaja metakaolina u čvrstoj smješi i najveće su kod uzoraka geopolimera na bazi metakaolina: G₆, G₁₂, G₁₈, G₂₄, G₃₀ i G₃₆. Čvrstoća na pritisak svih ispitivanih uzoraka opada sa povećanjem sadržaja crvenog mulja u polaznoj smješi zbog dominantnog prisustva oksida Fe₂O₃ (44,36 mas. % - *tabela 5.*) i velike koncentracije natrijuma u crvenom mulju (*slike 19-23.*).

Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja crvenog mulja u polaznoj sirovinskoj smješi pri različitim koncentracijama NaOH i pri istoj koncentraciji Na₂SiO₃ od 6 mol dm⁻³ je prikazana na slici 19.



Slika 19. Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja crvenog mulja pri sledećim koncentracijama NaOH: **a** ($C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mol dm}^{-3}$); **b** ($C_{\text{NaOH}} = 8 \text{ mol dm}^{-3}$) i **c** ($C_{\text{NaOH}} = 6 \text{ mol dm}^{-3}$) i koncentracije Na₂SiO₃ od 6 mol dm⁻³

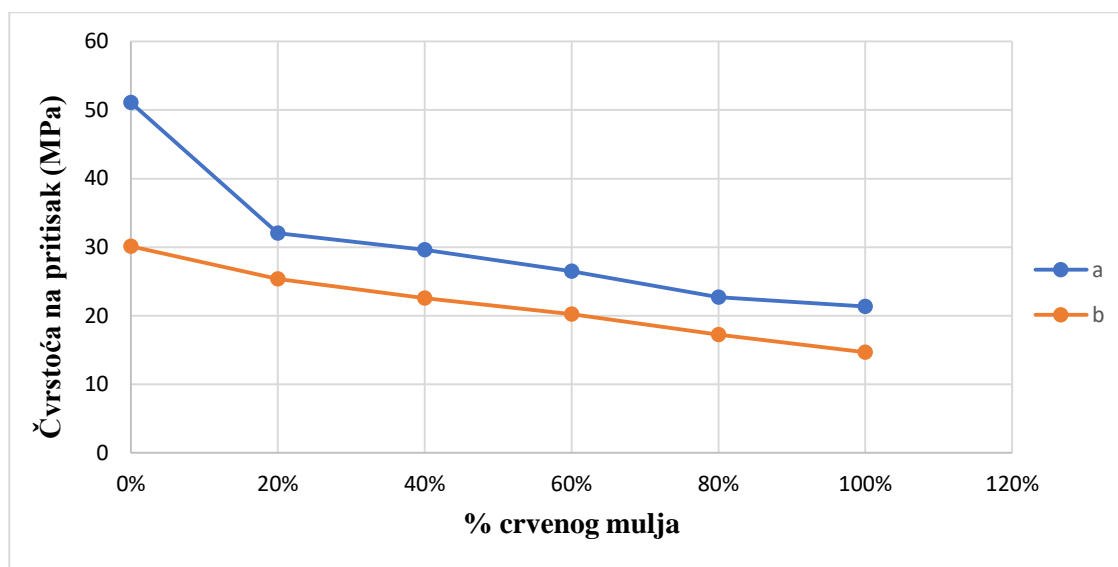
Na slici 20. je prikazana zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka od sadržaja crvenog mulja u polaznoj sirovinskoj smješi pri različitim koncentracijama NaOH i pri istoj koncentraciji Na₂SiO₃ od 3 mol dm⁻³.



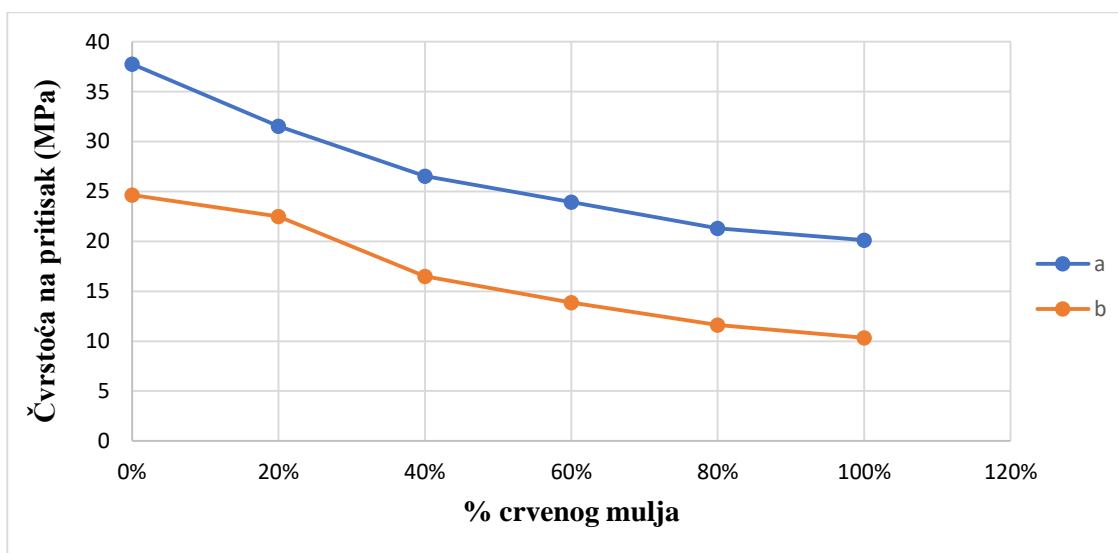
Slika 20. Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja crvenog mulja pri sledećim koncentracijama NaOH: **a** ($C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mol dm}^{-3}$); **b** ($C_{\text{NaOH}} = 8 \text{ mol dm}^{-3}$) i **c** ($C_{\text{NaOH}} = 6 \text{ mol dm}^{-3}$) i koncentraciji Na₂SiO₃ od 3 mol dm⁻³.

Kod svih uzoraka sintetisanih geopolimera se zapaža rast čvrstoće na pritisak sa porastom koncentracije NaOH (*slika 19.* i *slika 20.*), jer se u prisustvu jake baze povećava količina rastvorenog silicijuma u reakcionoj smješi [126].

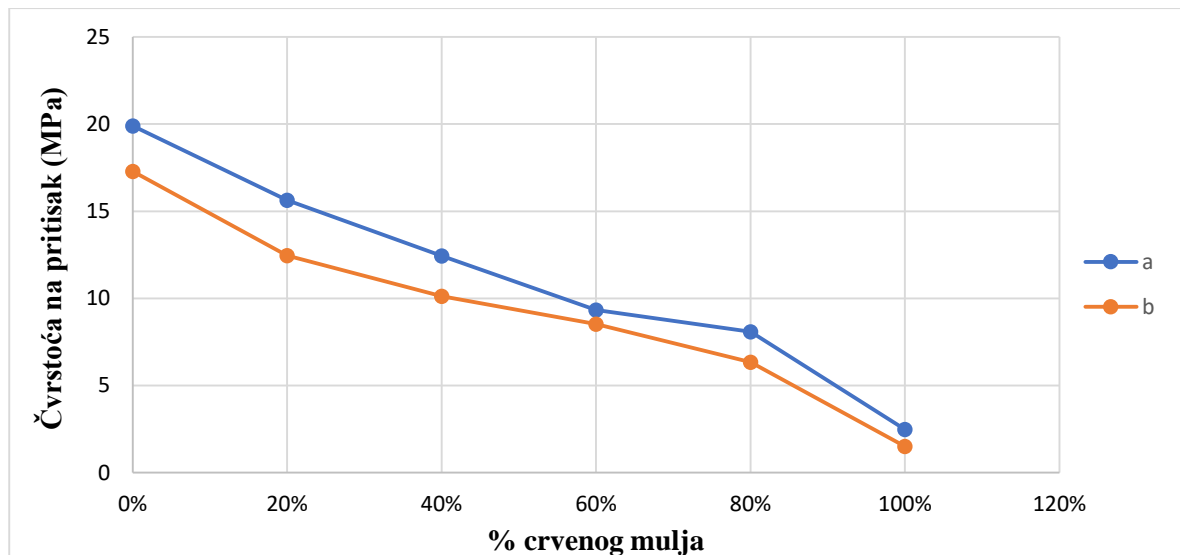
Na *slikama 21., 22.* i *23.* prikazana je zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja crvenog mulja u polaznoj sirovinskoj smješi pri različitim koncentracijama vodenog stakla i koncentraciji NaOH od 10 mol dm^{-3} , 8 mol dm^{-3} i 6 mol dm^{-3} respektivno.



Slika 21. Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja crvenog mulja pri različitim koncentracijama Na_2SiO_3 : **a** (6 mol dm^{-3}); **b** (3 mol dm^{-3}) i $C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mol dm}^{-3}$



Slika 22. Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja crvenog mulja pri različitim koncentracijama Na_2SiO_3 : **a** (6 mol dm^{-3}); **b** (3 mol dm^{-3}) i $C_{\text{NaOH}} = 8 \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 23. Zavisnost čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera od sadržaja crvenog mulja pri različitim koncentracijama Na_2SiO_3 : **a** (6 mol dm^{-3}); **b** (3 mol dm^{-3}) i $C_{\text{NaOH}} = 6 \text{ mol dm}^{-3}$.

Porast koncentracije Na_2SiO_3 u alkalnom aktivatoru dovodi do porasta čvrstoće na pritisak sintetisanih uzoraka geopolimera (*slike 21., 22. i 23.*). Natrijum silikat ima važnu ulogu u pokretanju reakcije geopolimerizacije tako što omogućava brže i potpunije rastvaranje silicijuma iz sirovine [126, 127].

Dobijene vrijednosti čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera mogu se uporediti sa vrijednostima čvrstoće na pritisak klasa Portland cementa koji su među najzastupljenijim građevinskim materijalima.

U *tabeli 13.* su prikazane čvrstoće na pritisak poslije 1, 3, 7, 14 i 28 dana slobodnog očvršćavanja betonskih kompozita.

Tabela 13. Klase betonskih kompozita i njihove pritisne čvrstoće [128]

BETONSKI KOMPOZITI	1 DAN (MPa)	3 DANA (MPa)	7 DANA (MPa)	14 DANA (MPa)	28 DANA (MPa)
C1	11.99	36.7	45.7	56.2	62.2
C2	16.4	36.7	43.4	57.1	61.8
C3	31	46.6	52.3	63.7	73.8
C4	23.6	47.2	59.3	63.8	70.6
C5	23.5	42.6	60.4	66.3	74.5
C6	7.6	36.2	49.9	59.2	65.8
C7	10.2	16	26.5	36.4	45.2
C8	10.2	19.8	29.3	51.2	61.5
C9	15.2	31.5	40.7	47.5	60.3
C10	12.4	26.7	34.5	42.8	54.4

Upoređivanjem vrijednosti čvrstoća na pritisak betonskih kompozita iz *tabele 13.* sa najvećim vrijednostima čvrstoće na pritisak dobijenih geopolimernih materijala (*tabela 7. i 10.*), pri različitim odnosima komponenti čvrste faze može se zaključiti da geopolimeri sa aspekta čvrstoće na pritisak predstavljaju novu klasu građevinskih materijala koji će u budućnosti smanjiti upotrebu Portland cementa i sa ekološkog gledišta smanjiti emisiju CO₂ u atmosferi izazvanu cementnom industrijom.

U *tabeli 14.* su prikazane vrijednosti geopolimernih materijala sintetisane sa elektrofilterskim pepelom i crvenim muljem kao polaznim sirovinama uz korišćenje alkalnog aktivatora koji se sastojao od Na_2SiO_3 i 10 mol dm^{-3} NaOH u masenom odnosu 2,5.

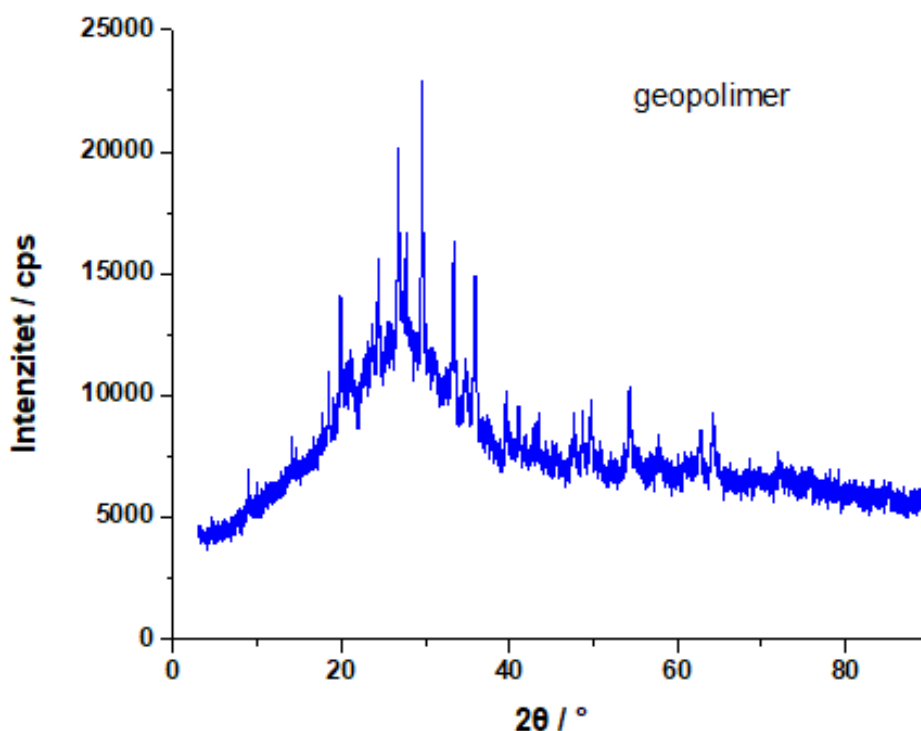
Tabela 14. Čvrstoća na pritisak geopolimera sa elektrofilterskim pepelom i crvenim muljem kao polaznim sirovinama za sintezu [120]

Sastav geopolimera	Čvrstoća na pritisak (MPa)
G ₁ (20% crvenog mulja i 80% elektrofilterskog pepela), 10 mol dm^{-3} NaOH	29.54
G ₂ (50% crvenog mulja i 50% elektrofilterskog pepela), 10 mol dm^{-3} NaOH	24.24
G ₃ (60% crvenog mulja i 40% elektrofilterskog pepela), 10 mol dm^{-3} NaOH	12.11

Elektrofilterski pepeo (*tabela 14.*), kao i metakaolin (*tabela 10.*) je dobar izvor alumosilikata i povoljno utiče na vrijednosti čvrstoće na pritisak geopolimernih materijala. Povećanje sadržaja crvenog mulja u polaznoj smješi dovodi do smanjenja vrijednosti čvrstoće na pritisak sintetisanih geopolimernih materijala (*slike 19-23*).

6.2. XRD analiza geopolimera

Na slici 24. je prikazan rendgenski difraktogram geopolimera G₅ na bazi metakaolina (80 mas. %) i crvenog mulja (20 mas. %) sintetisan pri koncentraciji NaOH 10 mol dm⁻³ i Na₂SiO₃ 6 mol dm⁻³ sa najvećom vrijednošću čvrstoće na pritisak.

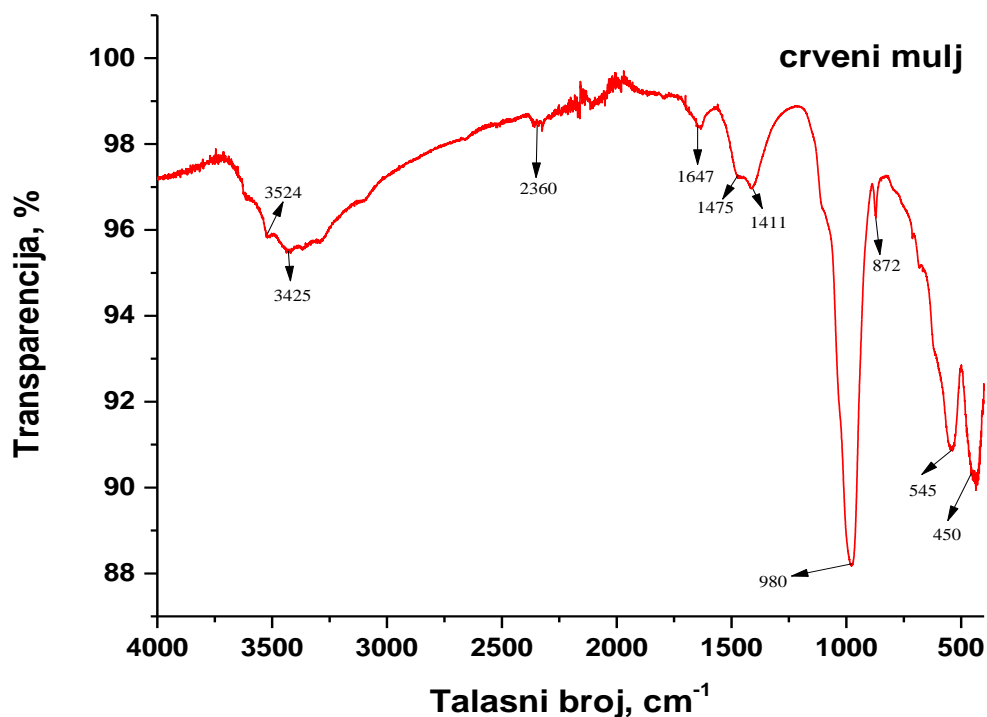


Slika 24. XRD difraktogram geopolimera G₅

Rendgenska difrakciona analiza geopolimernog materijala je pokazala tzv. amorfni "brijeg" u opsegu 18°-32° 2θ, što ukazuje na amorfnu strukturu sa primjesama kristalne faze SiO₂ (α-kvarc) dominantno, koja se takođe pojavljuje kod polaznih sirovina čvrste faze: metakaolina i crvenog mulja (slika 14. i slika 15.) [129]. Dosta istraživača [130, 131, 132, 133] zapaža da "nakon procesa alkalne aktivacije alumosilikata dolazi do stvaranja novih semikristalnih i kristalnih faza". Analizom dobijenih rezultata u ovom istraživanju uočava se da nove kristalne faze nisu nastale, jer alkalnom aktivacijom amorfna struktura geopolimera praktično ostaje ispod vrhova kristalnih faza [124].

6.3. FTIR analiza geopolimera

Na slikama 25., 26. i 27. su prikazani FTIR spektri uzoraka crvenog mulja, metakaolina i geopolimera G₅ respektivno koji su snimljeni u 4000 cm⁻¹ - 400 cm⁻¹ regionu.



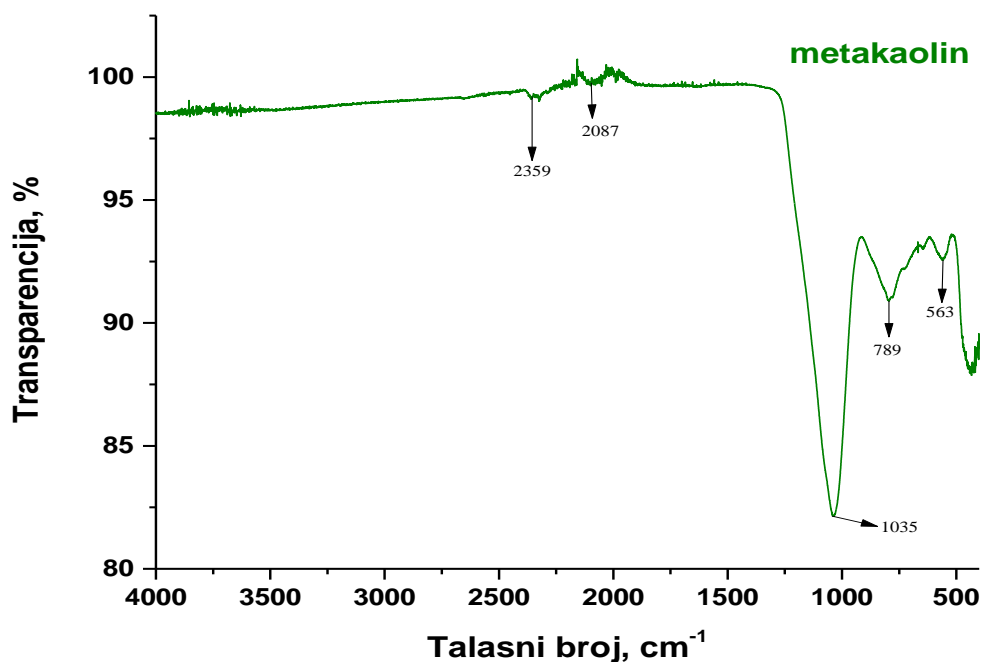
Slika 25. FTIR spektar crvenog mulja

Na infracrvenom spektru crvenog mulja (slika 25.) se mogu uočiti sljedeći karakteristične pikovi i trake:

- 1) pikovi na 545 cm⁻¹ i 450 cm⁻¹ koji odgovaraju respektivno vibracijama Fe–OH veza u tetraedarskim i oktaedarskim mjestima u fazi hematita (slika 14.) [134],
- 2) mali pik na 872 cm⁻¹ povezan sa savijanjem izvan ravni jona CO₃²⁻ minerala kalcita [135],
- 3) izražena traka, karakteristična za jedinjenja koja sadrže silikat na oko 980 cm⁻¹ pripisana Si–O ili Al–O vezi [41],
- 4) dva pika na 1475 cm⁻¹ i 1411 cm⁻¹ su karakteristična za istežanje C=O zbog prisutnog karbonata, čije prisustvo je potvrđeno XRD analizom (slika 14.) [134],
- 5) pik na 1647 cm⁻¹ može se pripisati području savijanja ugla H–O–H veze u molekulu vode [134, 136],

6) traka u području $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ sa malim vrhom na 2360 cm^{-1} odgovara asimetričnom rastezanju CH_2 što bi vjerojatno moglo biti posljedica prisutnosti male količine organskog jedinjenja kao nečistoće u crvenom mulju [137],

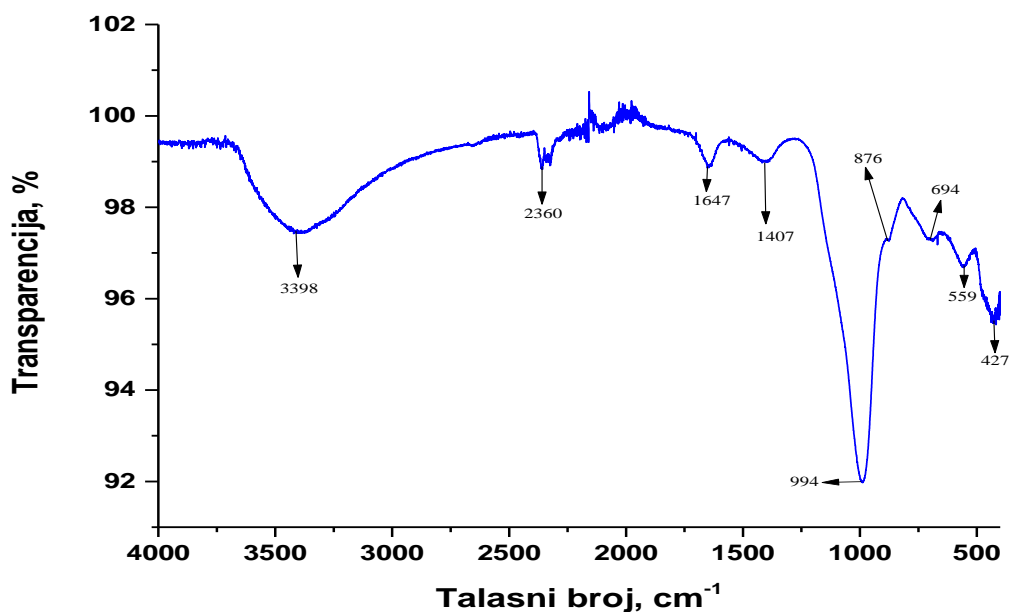
7) šira traka sa oštrim pikovima na 3425 cm^{-1} i 3524 cm^{-1} koji su u području istežanja OH veze u gipsitu [138].



Slika 26. FTIR spektar metakaolina

Dva manja pika na 2359 cm^{-1} i 2087 cm^{-1} (slika 26.) predstavljaju istežanje i deformacionu vibraciju OH i H–O–H grupa iz molekula vode [161]. U spektralnom opsegu $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ postoje dve široke vibracione trake (Si–O–Si vibracija savijanja) i druga (Si–O i Si–Al–O vibracija istežanja) Talasni broj koji odgovara Si–O istežanju za metakaolin je detektovan na 1035 cm^{-1} [139].

Traka savijanja Si–O se zapaža na 789 cm^{-1} što je u saglasnosti sa literaturnim podacima u kojima je detektovana na 800 cm^{-1} [124, 139], dok se istežanje van ravni Si–O–Si javlja na 563 cm^{-1} [140].

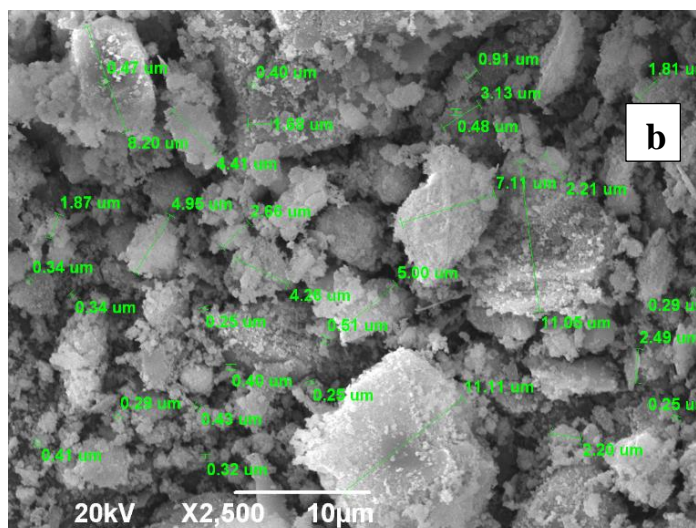
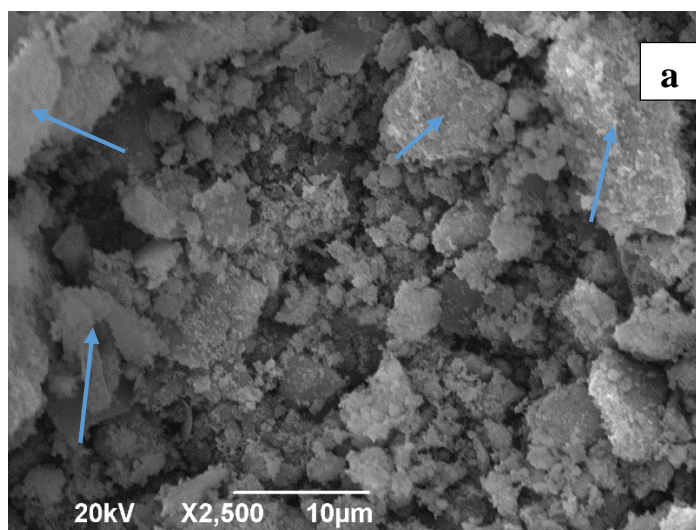


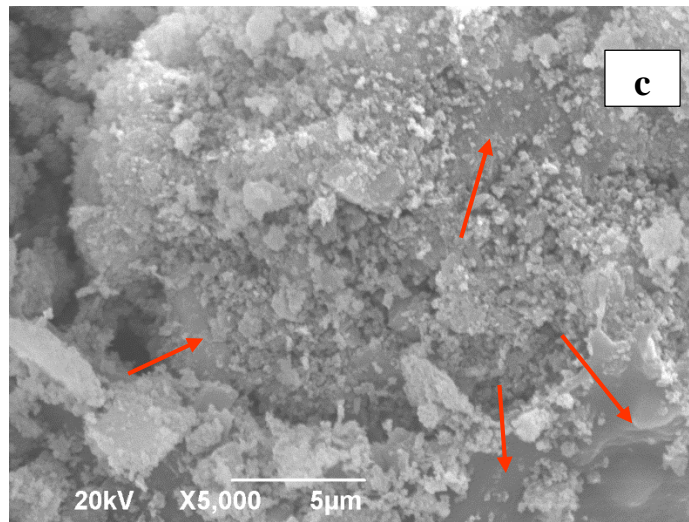
Slika 27. FTIR spektar geopolimera G₅

Široka traka u oblasti od 3000-3500 cm^{-1} (sa maksimumom pika na 3398 cm^{-1} - *slika 27.*) i dva manja pika na 2360 cm^{-1} i na 1647 cm^{-1} predstavljaju vibraciono istezanje i deformacionu vibraciju OH i H–OH grupa iz molekula vode. Ovi pikovi se pripisuju atmosferskoj i vezanoj vodi u geopolimeru [141, 142]. Pikovi na 1407 cm^{-1} i 876 cm^{-1} koji ukazuju na prisutnost karbonata [143] pomjereni su u odnosu na iste pikove u crvenom mulju (*slika 25.*). Prema nekim autorima geopolimernu strukturu karakterišu trake koje odgovaraju Si–O–Si i Si–O–Al vezama [141, 142, 143, 144]. Prisustvo položaja glavnog Si–O–T (T = Si ili Al) asimetričnog vibracionog istezanja (najjača veza) je definisano kao tačka maksimalne transparencije u oblasti 1250-950 cm^{-1} i 420- 500 cm^{-1} . Ovi pikovi odgovaraju "glavnoj vezi" u spektru geopolimera (pikovi na 994 cm^{-1} i 427 cm^{-1} - *slika 27.*) [145]. Treba imati u vidu da je veza Si–O–Si jača od Si–O–Al. Glavna široka traka pomjerena prema nižim frekvencijama na 994 cm^{-1} odgovara asimetričnom vibracionom istezanju karakterističnom za Si–O–Si i Al–O–Si veze novih reakcionih produkata nastalih alkalnom aktivacijom prekursorskih materijala (crveni mulj i metakaolin) [145]. U spektru uzorka geopolimera (*slika 27.*) je takođe prisutan pik vibracionog istezanja na 559 cm^{-1} karakterističan za Fe–O vezu (460 - 560 cm^{-1}). Zbog simetričnog istezanja Si–O–Al mreže, zapaža se dodatni pik na 694 cm^{-1} (*slika 27.*) u odnosu na FTIR spektre polaznih prekursora (*slika 25.* i *slika 26.*) [146]. Generalno, promjena u položaju pikova karakterističnih za veze u geopolimernom materijalu ili promjena u intenzitetu IR pikova (na 994 cm^{-1} i 427 cm^{-1} - *slika 27.*) je povezana sa strukturnom reorganizacijom koja je posljedica odigravanja reakcije geopolimerizacije.

6.4. SEM analiza geopolimera

Mikrostruktura uzorka geopolimera G₅ pri različitim uvećanjima prikazana je na *slici 28*. pokazuje kompleksnu, nehomogenu strukturu koju čine nezavisne ili aglomerisane čestice (označene plavim strelicama na *slici 28-a*).





Slika 28. SEM analiza geopolimera G₅: a) pri uvećanju 5000x; b) i c) pri uvećanju 2500x.

Uzrok pojave pora može biti iz dva razloga:

1. Zbog zaostalih mjehurića vazduha. Oni mogu biti uneseni tokom miješanja geopolimerne paste ili mogu ostati zarobljeni unutar geopolimera prilikom ulivanja u kalupe,
2. U slučaju niskog sadržaja pare ili ekstenzivnog primarnog isparavanja, ove pore mogu biti šupljine koje ostaju nakon isparavanja vode [147].

Na slici 28-*b* se detektuju frakcije različite po obliku i veličini koja se kreće od 0,25 μm do 11,11 μm. Prisutnost nove amorfne, želatinozne faze alumosilikatnog gela može se uočiti pri većim uvećanjem (označeno crvenim strelicama na slici 28-*c*) [148].

7. ZAKLJUČAK

Na osnovu izvršenih istraživanja u eksperimentalnom radu i njihove analize mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Povećanje sadržaja crvenog mulja u prekursorskoj smješi dovodi do smanjenja vrijednosti čvrstoće na pritisak. Metakaolin korišćen u ovom radu je odličan izvor alumosilikata (sadrži > 90 mas. % SiO_2 i Al_2O_3 kumulativno), pa je izuzetno pogodan prekursor za sintezu geopolimernih materijala.
- Povećanje koncentracije NaOH dovodi do povećanja vrijednosti čvrstoća na pritisak svih ispitivanih uzoraka geopolimernih materijala. Najveće vrijednosti čvrstoće na pritisak imaju uzorci sintetisani pri koncentraciji hidroksida 10 mol dm^{-3} . Povećanje alkaliteta daje veću čvrstoću na pritisak zato što je efektivnije rastvaranje silicijum dioksida i bolji su uslovi za aktivaciju.
- Porast koncentracije Na_2SiO_3 u alkalnom aktivatoru dovodi do porasta čvrstoće na pritisak sintetisanih uzoraka geopolimera zbog uticaja vodenog stakla na povećano rastvaranje silicijuma iz prekursorske smješe.
- Rendgenska difrakciona analiza geopolimera geopolimernog materijala je pokazala tzv. amorfni "brijeg" u opsegu 18° - 32° 2θ karakterističan za njihovu amorfnu strukturu. Analizom dobijenih rezultata u ovom radu uočava se da nove kristalne faze nisu nastale.
- FTIR analiza odabranog uzorka geopolimera je pokazala promjenu u položaju pikova na 994 cm^{-1} i 427 cm^{-1} koji odgovaraju asimetričnom vibracionom istezanju karakterističnom za Si–O–Si i Al–O–Si veze novih reakcionih produkata nastalih alkalnom aktivacijom prekursorskih materijala (geopolimerizacija). Pomjeranje položaja pikova karakterističnih za veze u geopolimernom materijalu ili promjena u intenzitetu IR pikova u odnosu na crveni mulj i metakaolin je povezana sa strukturnom reorganizacijom koja je posljedica odigravanja reakcije geopolimerizacije.
- Mikrostruktura uzorka geopolimera je pokazala kompleksnu strukturu koju čine nezavisne ili aglomerisane čestice različite po obliku i veličine od $0,25 \mu\text{m}$ do $11,11 \mu\text{m}$. SEM analiza je potvrdila prisustvo amorfne, želatinozne faze alumosilikatnog gela.

- Rezultati ispitivanja čvrstoće na pritisak, pokazuju da najveće vrijednosti čvrstoće na pritisak imaju uzorci sa većom koncentracijom alkalnog aktivatora, jer vodeno staklo, koje služi kao pokretač procesa geopolimerizacije, u kombinaciji sa jakom bazom, stvara lanac tetraedara kao konačni proizvod geopolimerizacije.
- Svi uzorci geopolimera mogu imati potencijalnu primjenu kao građevinski materijali s obzirom na njihovu pritisnu čvrstoću. Međutim, potrebno je sprovesti sistematsku provjeru dodatnih karakteristika za građevinske materijale sa stanovišta njihovog ponašanja u agresivnim sredinama, termostabilnosti, poroznosti.

8. LITERATURA

1. J. Davidovits, Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 1991; 37:1633-1656.
2. J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 3rd edition, 2011; Institut Gèopolymère: Saint Quentin, France.
3. J.L. Provis and J.S.J. Van Deventer. *Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press State, 2019.
4. A. Buchwald, *Betonwerk und Fertigteil-Technik/Concrete Precasting Plant and Technology* 2006; 72(7):42-49.
5. P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, *Journal of Materials Science* 2007; 42:2917.
6. M. Mikoč, I. Bjelobrk, J. Korajac, *Beton od alkalijski aktiviranog elektrofilterskog pepela*. *Tecnical Gazzete*, 2011; 18(1):99-102.
7. J. Davidovits, *Geopolymers and geopolymeric materials*, *Journal of Thermal Analysis*, 1989; 35:429-441.
8. J. Davidovits, *Chemistry of geopolymeric systems*, *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*, 30 June-2 July 1999, Saint Quentin, France, 9-39.
9. A. Palomo, M.W. Grutzeck and M.T. Blanco, *Alkali-activated fly ashes: A cement for the future*, *Cement and Concrete Research*. 1999; 29(8):1323-1329.
10. J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, *The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite-based geopolymers*, *Chemical Engineering Journal*, 2002; 89(1-3):63-73.
11. T.W. Cheng and J.P. Chiu, *Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag*, *Minerals Engineering*, 2003; 16(3):205-210.
12. I. Maragkos, I. Giannopoulou and D. Papias, *Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers*, *Minerals Engineering*. 2008; 22(2):196-203.
13. A. Maria Rajesh, M. Adams Joe, R. Mammen „Study of the strength Geopolymer Concrete with Alkaline Solution of Varying Molarity” *IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN) ISSN(e) 2250-3021, ISSN(p):2278-8719*, 2014; 4(6):19-24.

14. M.E. Elsayed, M.E. Tarek, A.S. Mostafa, A.E. Basil and A.A. Hamdy. Surface protection of concrete by new protective coating. *Constr. Build. Mater.* 2019; 220:245-252.
15. B.B. Jindal. Investigations on the properties of geopolymer mortar and concrete with mineral admixtures: A review. *Constr. Build. Mater.*, 2019; 227:116644.
16. G. Roviello, L. Ricciotti, C. Ferone, F. Colangelo, R. Cioffi and O. Tarallo, Synthesis and Characterization of Novel Epoxy Geopolymer Hybrid Composites, *Materials* 2013; 6:3943-3962.
17. G. Roviello, C. Menna, O. Tarallo, L. Ricciotti, C. Ferone, F. Colangelo, D. Asprone, R. di Maggio, E. Cappelletto, A. Prota, R. Cioffi, Preparation, structure and properties of hybrid materials based on geopolymers and polysiloxanes, *Materials and Design* 2015; 87:82-94.
18. D. Papias, I. Giannopoulou, "Geopolymers: a new generation of inorganic polymeric novel materials", National Technical University of Athens, Proc. of 1st International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, AMIREG 2004, June 2004, 407-412.
19. C.Y. Heah, H. Kamarudin, A.M. Al Bakri, M. Binhussain, M. Luqman, I.K. Nizar, et al. Effect of curing profile on kaolin-based geopolymers. *Phys. Procedia* 2011; 22:11-30.
20. A. Bagheri, A. Nazari, Compressive strength of high strength class C fly ash-based geopolymers with reactive granulated blast furnace slag aggregates designed by Taguchi method, *Mater. Des.*, 2014; 54:483-490.
21. P. Kumar, C. Pankar, D. Manish, A.S. Santhi. Study of mechanical and microstructural properties of geopolymerconcrete with GGBS and Metakaolin. *Mater Today: Proc* 2018; 5(14):28127-35.
22. J. Davidovits, Properties of geopolymer cements. *Proceedings: First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev State Technical University, 1994; vol 1, 131-149.
23. P. Thamilselvi, A. Siva, D. Oyejobi, Geopolymer concrete: overview. *Int J Adv Res Eng Technol* 2017; 8(6):10-4.
24. K. Neupane, D. Chalmers, P. Kidd, High-strength geopolymer concrete-properties, advantages and challenges. *Adv. Mater.*, 2018; 7:15-25.
25. Y. Ma, J. Hu, G. Ye, The pore structure and permeability of alkali activated flay ash. *Fuel*, 2013; 104(12):771-780.

26. V. Barbosa, K.J.D. Mackenzie and C. Thaumaturgo. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium Polysialate Polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* 2000; 2(4):309-317.
27. M. Izquierdo, X. Querol, C. Phillipart, D. Antenucci. World of coal ash (WOAC) Conference, 2009, Lexington, KY, USA.
28. F. Škvara, J. Doležal, P. Svoboda, L. Kopecky, S. Pawlasova, M. Lucuk, K. Dvoraček, M. Beksa, L. Myšková, R. Šulc: Concrete based on fly ash geopolymers: part of the research project (Preparation and research of functional materials and material technologies using micro- and nanoscopic methods CEZ: MSM 6046137302 and Czech Science Foundation grant 103/05/2314 Mechanical and engineering properties of geopolymers materials based on alkali-activated ashes).
29. S.A.P. Rosyidi, S. Rahmad, N.I.M. Yusoff, A.H. Shahrir, A.N.H. Ibrahim, N.F.N. Ismail, K.H. Badri, Investigation of the chemical, strength, adhesion and morphological properties of fly ash based geopolymer-modified bitumen. *Construct. Build. Mater.* 2020; 255:119364.
30. A.A. Milad, A.S.B. Ali, N.I.M. Yusoff. A review of the utilisation of recycled waste material as an alternative modifier in asphalt mixtures. *Civ. Eng. J.* 2020; 6:42-60.
31. H.A. Omar, N.I.M. Yusoff, M. Mubarak, H. Ceylan, Effects of moisture damage on asphalt mixtures. *J. Traffic Trans. Eng.* 2020; 7:600-628.
32. N. Tang, Y. Alrefaei, J.G. Dai, The implementation of geopolymer as an additive of warm-mix asphalt to reduce emissions. In *Proceedings of the CPS 2019-International Conference on Cleaner Production & Sustainability*, 30 October- 2 November 2019, Hong Kong, China.
33. H. Xu, J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, P.V. Krivenko, Characterization of aged slag concretes, *American Concrete Institute (ACI)* 2008; 105(2):131-139.
34. S. Dawczyński, R. Krzywón, M. Górski, W. Dubińska, M. Samoszuk, *Geopolymer concrete - applications in civil engineering*, 2017.
35. J. Davidovits, *Geopolymers- chemistry and applications*, 5th edition, 2020; Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France.
36. C.K. Ma, A.Z. Awang, W. Omar. Structural and material performance of geopolymer concrete: a review. *Construct. Build. Mater.* 2018; 186:90-102.

37. B.V. Rangan, D. Hardjito, Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. Research Report GC1, 2005, Curtin- University of Technology, Perth, Australia.
38. L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I-Low Si/Al ratio systems. *J. Mater. Sci.*, 2007, 42, 2997-3006.
39. I. Giannopoulou, D. Dimas, I. Maragkos, D. Pantias, "Utilization of Metallurgical solid by-products for the development of inorganic polymeric construction materials": *Global NEST Journal*, 2009; 11:127-136.
40. M.S. Morsy, S.H. Alsayed, Y. Al-Salloum, T. Almusallam, Effect of sodium silicate to sodium hydroxide ratios on strength and microstructure of fly ash geopolymer binder. *Arabian J Sci Eng* 2014; 39(6):4333-9.
41. V. Barbosa, K.J.D. Mackenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and Characterization of Materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *Inter. J. Inor. Polym.* 2000; 2:309-317.
42. J. Davidovits, Geopolymer Chemistry and Properties. Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June 1988, Compiègne, France, vol 1, 25-48.
43. H. Xu, J.S.J. Van Deventer. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International journal of mineral processing.* 2000; 59(3):247-66.
44. D. Pantias, I. Giannopoulou and T. Perraki: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007; vol. 301, p. 246.
45. J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Jaarsveld and L. Lorenzen: *Min. Eng.*, 1997; vol. 10, p. 659.
46. Z.H. Zhang, C.H. Zhon and H. Wang, „Geopolymer from kaolin in China: All overview”. *Appl. Clay Sci.* 2016; 119:31-41.
47. K. Sagoe-Crentsil, L. Weng, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II - Low Si/Al ratio systems, *J Mater Sci.* 2007; 42:3007-3014.
48. V. Conte, E.S. Bissari, A.M. Bernardin. GEOPOLYMER OBTAINED FROM COAL ASH. Qualicer12- Ceramic and Glass Materials Group, Santa Catarina Extreme South University, Brazil.
49. J. Davidovits, Geopolymer chemistry and applications, 4th edition, 2015; Institut

Géopolymère, Saint-Quentin, France.

50. S. Komarneni, R. Roy, D.M. Roy, C.A. Fyfe, G.J. Kennedy, A.A. Bothner-By, J. Dadok and A.S. Chesnick, ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites: *J. Mat. Sci.* 1985; 20:4209-4214.
51. S. Riahi, A. Nemati, A.R. Khodabandeh, S. Baghshahi, The effect of mixing molar ratios and sand particles on microstructure and mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Mater. Chem. Phys.* 2020, 240(6):122223.
52. F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali; Alkali activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, *Construction and Building Materials*, 2008; 22:1305-1314.
53. D. R. M. Brew and K. J. D. Mackenzie, „Geopolymer Synthesis Using Silica Fume and Sodium Aluminate”, *J.Master.Sci.*, 2007; 42(11):3990-93.
54. S. Alonso, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, *Materials Letters*, 2001; 2(47):55-62.
55. B.V. Rangan, “Fly ash-based geopolymer concrete”: Research report GC4, 2008, Engineering Faculty, Curtin- University of Technology, Perth, Australia.
56. J. Mandić, Primjena letećeg pepela u pripravi geopolimera. Diplomski rad, Kemijsko- tehnološki fakultet, Sveučilišta u Splitu, Split, 2009.
57. W. M. Kriven and J. Bell, „Effect of Alkali Choice of Geopolymer Properties”, In *The 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites B: Ceramics Engineering and Science Proceedings*, 2004; 25(4):99-104; Edited by E. Lara-Curzio and J. M. Readey. The American Ceramics Society, 2004.
58. J.L. Bell, W.M. Kriven, A.P.R. Johnson, and F. Caruso, „Laser Scanning Confocal Microscopic Analysis of Metakaolin- Based Geopolymers” ,*Ceramics Engineering and Science Proceedings*, 2008; 28(9):273-282.
59. J.G.S. Van Jaarsveld and J.S.J. Van Deventer, „Effect of the alkali Metal Activator on the properties of Fly Ash-Based Geopolymers”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999; 38(10):3932-41.

60. F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalail; Alkali-activated binder, A review. Part 2. About materials and binders manufacture, *Constructions and Building Materials*, 2008; 22:1315-1322.
61. S. Smiljanić- Proučavanje tretmana, fizičko-hemijskih svojstava crvenog mulja i parametara sorpcije na efikasnost uklanjanja jona nikla iz vodenih rastvora- doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET, Beograd, 2013. str. 1-25.
62. S. Rai, S. Bahadure, M.J. Chaddha, A. Agnihotri, Disposal Practices and Utilization of Red Mud (Bauxite Residue): A Review in Indian Context and Abroad. *J. Sustain. Metall.* **2020**, 6, 1.
63. N. Menzies, Seawater Neutralization of Alkaline Bauxite residue and Implications for revegetation. *J. Environ. Qual.* **2004**, 33, 1877.
64. L.Y. Li, Properties of red mud tailings produced under varying process conditions, *J. Environ. Eng. - ASCE*, 1998; 124(3):254-264.
65. S. Smiljanić, G. Ostojić, Lj. Vasiljević, Uticaj hemijskog i mineraloškog sastava crvenog mulja na parametre alkaliteta, *Zvornik: ZASTITA MATERIJALA* 58, broj 4, 515-528, 2017.
66. I. Bošković, M. Vukčević, B. Zlatičanin, M. Krgović, M. Ivanović i R. Zejak, Karakteristike geopolimera na bazi crvenog mulja kao komponente sirovinske mješavine. *Zaštita materijala* 2012; 53(4):292-298.
67. D. Dimas, I. Giannopoulou, D. Panias: Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials, *Mineral processing and extractive metallurgy review*, 2009; 30(3):211-239.
68. G. Zhang, J. He, R.P. Gambrell: Synthesis, Characterization, and Mechanical Properties of Red Mud-Based Geopolymers, *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2010; 2167:1-9.
69. R.K. Paramguru, P.C. Rath, V.N. Misra, Trends in red mud utilization - a review, *Miner. Process. Extr. M.* 2005; 26:1-29.
70. M.L.P. Antunes, S.J. Couperthwaite, F.T. Da Conceição et al., Red mud from Brazil: Thermal behavior and physical properties. *Ind Eng Chem Res.* 2012; 51:775-779.

71. M. Mišík, I.T. Burke, M. Reismüller et al., Red mud a byproduct of aluminum production contains soluble vanadium that causes genotoxic and cytotoxic effects in higher plants. *Sci Total Environ.* 2014; 493:883-890.
72. Bauxite residue management, Best practice World Aluminium, European Aluminium Association, 2015; 1-31.
73. A. Agrawal, K. Sahu and B. Pandey, "Solid waste management in non-ferrous industries in India". *Resources, Conservation and Recycling*, 2004; 42(2):99-120.
74. A.B. Sawant, M.B. Kumthekar, S.G. Sawant, A.R. Mud, Utilization of Neutralized Red Mud (Industrial Waste) in Concrete. *International Journal of Inventive Engineering* 2013; 1:9-13.
75. J. Somlai, V. Jobbágy, J. Kovács, S. Tarján, T. Kovács, Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive, *J. Hazard. Mater.* 2008; 150:541-545.
76. E.P. Manfroi, M. Cheriaf, J.C. Rocha, Microstructure, mineralogy and environmental evaluation of cementitious composites produced with red mud waste. *Constr Build Mater.* 2014; 67:29-36.
77. X. Liu, N. Zhang, H. Sun, J. Zhang, L. Li, Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue- Red mud. *Cem. Concr. Res.* 2011; 41:847-853.
78. D. Linora Metilda, C. Selvamony, R. Anandakumar, A. Seeni, Investigations on optimum possibility of replacing cement by red mud in concrete, *Scientific Research and Essays*, 2015; 10(4):137-143.
79. P.E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *Journal of Hazardous Materials*, 2004; 116:103-110.
80. D. Dodoo-Arhin, D.S. Konadu, E. Annan, F.P. Buabeng, A. Yaya, B. Agyei-Tuffour "Fabrication and Characterization of Ghanaian Bauxite Red Mud-Clay Composite Bricks for Construction Applications. *American Jour of Materials Science* 2013; 3(5):110-119.
81. R. Rathod, N. Suryawanshi, P. Memade, Evaluation of the properties of Red Mud Concrete. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, 2013; 31-34.
82. D.V. Ribeiro, J.A. Labrincha, M.R. Morelli, Potential use of natural red mud as pozzolan for Portland cement. *Materials Research*, 2011; 14(1):60-66.
83. A. Kumar, S. Kumar, Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly

ash. *Constr Build Mater.* 2013; 38:865-871.

84. J. Fu, R. Song, W.J. Mao, Q. Wang, S.Q. An, Q.F. Zeng, H.L. Zhu, Adsorption of disperse blue 2BLN by microwave activated red mud. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 2011; 30:558-566.

85. N.P.R. Christoforakos, N.K. Lazaridis, Melanoidin removal from aqueous systems by a hybrid flotation-filtration technique. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2018; 93:2422-2428.

86. A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, et al. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review[J]. *Chembioeng Reviews*, 2017; 4(1):37-59.

87. F. Duan, C. Chen, X. Zhao, Y. Yang, X. Liu, Y. Qin, Water-compatible surface molecularly imprinted polymers with synergy of bi-functional monomers for enhanced selective adsorption of bisphenol a from aqueous solution. *Environ. Sci. Nano.*, 2016; 3:213-222.

88. L.X. Guo, X.M. Xu, J.P. Yuan, C.F. Wu, J.H. Wang, Characterization and authentication of significant chinese edible oilseed oils by stable carbon isotope analysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2010; 87:839-848.

89. L. Yu, Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by crude enzyme extract from *Pseudomonas aeruginosa*. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2015; 9:11829-11847.

90. Y.W. Chiang, K. Ghyselbrecht, R.M. Santos, J.A. Martens, R. Swennen, V. Cappuyns, B. Meesschaert, Adsorption of multi-heavy metals onto water treatment residuals: Sorption capacities and applications. *Chem. Eng. J.* 2012; 200-202, 405-415.

91. X. Chen, H. Xiang, Y. Hu, Y. Zhang, L. Ouyang, M. Gao, Fates of *Microcystis aeruginosa* cells and associated microcystins in sediment and the effect of coagulation process on them. *Toxins* 2013; 6:152-167.

92. Y. Zhao, L.A. Wendling, C. Wang, Y. Pei, Use of Fe/Al drinking water treatment residuals as amendments for enhancing the retention capacity of glyphosate in agricultural soils. *J. Environ. Sci.* 2015; 34:133-142.

93. Y. Yu, J. Paul Chen, Key factors for optimum performance in phosphate removal from contaminated water by a Fe-Mg-La tri-metal composite sorbent. *J. Colloid Interface Sci.* 2015; 445:303-311.

94. H. Mahani, A. Levy Keya, S. Berg, W.B. Bartels, R. Nasralla, W.R. Rossen, Insights into the mechanism of wettability alteration by low-salinity-flooding (LSF) in carbonates. *Energy Fuels* 2015; 29:1352-1367.
95. C. Tsamo, P.N. Djomou Djonga, J.M. Dangwang Dikdim, R. Kamga, Kinetic and equilibrium studies of Cr(VI), Cu(II) and Pb(II) removal from aqueous solution using red mud, a low-cost adsorbent. *Arab. J. Sci. Eng.* 2018; 43:2353-2368.
96. S.C. Kim, S.W. Nahm, Y.K. Park, Property and performance of red mud-based catalysts for the complete oxidation of volatile organic compounds. *J. Hazard. Mater.* 2015; 300:104-113.
97. C. Li, J. Yu, W. Li, Y. He, Y. Qiu, P. Li, C. Wang, F. Huang, D. Wang, S. Gao, Immobilization, enrichment and recycling of Cr(VI) from wastewater using a red mud/carbon material to produce the valuable chromite (FeCr_2O_4). *Chem. Eng. J.* 2018; 350:1103-1113.
98. R.C.Sahu, R. Patel, B.C. Ray, Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions. *Fuel Process. Technol.* 2011; 92:1587-1592.
99. H. Xu, W. Cheng, X. Jin, G. Wang, H. Lu, H. Wang, D. Chen, B. Fan, T. Hou, R. Zhang, Effect of the particle size of quartz powder on the synthesis and CO_2 absorption properties of Li_4SiO_4 at high temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013; 52:1886-1891.
100. N.A. Nereson, C.F. Raymond, R.W. Jacobel, E.D. Waddington, The accumulation pattern across Siple Dome, West Antarctica, inferred from radar-detected internal layers. *J. Glaciol.* 2017; 46:75-87.
101. N. Hamdi, E. Srasra, Acid-base properties of organosmectite in aqueous suspension. *Appl. Clay Sci.* 2014; 99:1-6.
102. V.J.B. Fontes, S.D.M. Simões, T.D.S. Fernandes, A.E.L. Varjão, Santos, S.L.D.O.; Franco, J.M.; Santos, M.A.D. Pulmonary function and symptoms in asthmatics adolescents. *World Allergy Organ. J.* 2015; 8(1):A266.
103. Y. Huang, X. Hao, The influence of red mud, bone char and lime on uptake and accumulation of Pb, Zn and as by maize (*zea mays*) planted in contaminated soil. In Proceedings of the Third International Conference on Digital Manufacturing & Automation, 31 July-2 August 2012, Guilin, China, 922-926.

104. A. Mitrović, R. Đuričić, B. Ilić, B. Živanović, Pregledni rad: Metakaolin: Nova generacija dopunskih cementnih materijala (2005); 48-54.
105. R. Siddique, M.I. Khan, *Supplementary Cementing Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2011. doi: 10.1007/978-3-642-17866-5.
106. S.C. Kou, C.S. Poon, F. Agrela- Comparisons of natural and recycled aggregate concretes prepared with the addition of different mineral admixtures- *Cement and Concrete Composites* 2011; 33(8):788-795.
107. V.D. Glukhovskiy G.S. Rostovskaja, G.V. Rumyna: High strength slag alkaline cements. *Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement*, 1980; 3:164-168.
108. Y. Hou, D. Wang, W. Zhou, H. Lu, L. Wang, Effect of activator and curing mode on fly ash-based geopolymers. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 2009;17:711–715.
109. G.M. Canfield, J. Eichler, K. Griffith, J.D. Hearn, The role of calcium in blended fly ash geopolymers. *J. Mater. Sci.* 2014;17:5922–5933.
110. S.R. Gum, B.L. Young, T.K. Kyung, Y.S. Chung, The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. *Constr. Build. Mater.* 2013;47:409–418.
111. D. Khale and R. Chaudhary, Mechanism of Geopolymerization and Factors Inthecing Its Development, 2007; 42(3):729-746.
112. J. Davidovits, Geopolymers of the First Generation: SILIFACEProcess. *Proceedings of the 1st European Conference on Soft Mineralurgy, Geopolymer '88*, 1988; Compiègne, France, vol 1, 49-67.
113. 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*. 1999; 29(7):997-1004.
114. H.Y. Zhang, V. Kodur, S.L. Qi, L. Cao, B. Wu, Development of metakaolin-fly ash based geopolymers for fire resistance applications. *Construction and Building Materials*. 2014; 55:38-45.
115. C. Panagiotopoulou, G. Kakali, S. Tsivilis, T. Perraki, M. Perraki, Synthesis and characterisation of slag based geopolymers. In *Materials science forum* 2010; Vol. 636, 155-160.

116. A.M. Rashad, Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer-An overview. *Construction and Building Materials*. 2013; 41:751-65.
117. A. Sharma, J. Ahmad, Experimental study of factors influencing compressive strength of geopolymer concrete. *Int J Eng Tech Res*. 2017; 4(5):1306-13.
118. Y.J. Patel, N. Shah, Development of self-compacting geopolymer concrete as a sustainable construction material. *Sustainable Environment Research*. 2018; 28(6):412-421.
119. T. Ai, D. Zhong, Y. Zhang, J. Zong, X. Yan and Y. Niu, The Effect of Red Mud Content on the Compressive Strength of Geopolymers under different curing systems, *Buildings* 2021; 11(7), 298.
120. S. Goranović, Ispitivanje mehanizma i kinetike sorpcije teških metala na geopolimernim materijalima, Magistarski rad, Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica, 2021.
121. E. Badogiannis, S. Tsivilis, V. Papadakis, E. Chaniotakis, in: R.K. Dhir, P.C. Hewlett, L.J. Cetenyi, (Eds.), *Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction*, 2012; Dundee, UK, 81-90.
122. M. Ivanović, Uticaj termodinamičkih parametara na sintezu poroznih silikatnih materijala i njihova funkcionalna primena- Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2021; str. 33-53.
123. B. Ilić, Doktorska disertacija, Fakultet Tehničkih Nauka, Univerzitet u Novom Sadu, 2016.
124. Z. Zidi, M. Ltifi, Z. Ben Ayadi and L. El Mir, Synthesis of nano-alumina and their effect on structure, mechanical and thermal properties of geopolymer, *Journal of Asian Ceramic Society*, 2019; 7(4):524-535.
125. B. Potparić, Uticaj sastava sirovinske mješavine i vrste organskog modifikatora mikrostrukture na osobine hibridnih geopolimera, Magistarski rad, Metalurško-tehnološki fakultet, 2018.
126. A.T. Pinto, Alkali-activated metakaolin based binders, University of Minho, 2004; 27-36.
127. 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.

128. D. Stanciu, J.B. Aguiar, N. Angelescu, H.S. Abdelgader- SPECIAL SELF-COMPACTING CONCRETES, Conference: UKIERI Concrete Congress - Innovations in Concrete Construction, Jalandhar, Punjab, India, March 2013; p. 135.
129. M. Ivanović, Lj. Kljajević, J. Gulicovski, M. Petkovic, I. Jankovic-Castvan, D. Bučevac, S. Nenadović, The effect of the concentration of alkaline activator and aging time on the structure of metakaolin based geopolymer, *Science of sintering*, 2020; Vol. 52, 219-229.
130. J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S. Van Deventer, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results, *Chem. Mater.*, 2005; 17: 3075-3085.
131. N. Lee, H.R. Khalid, H. Lee, Synthesis of mesoporous geopolymers containing zeolite phases by a hydrothermal treatment, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016; Vol. 229, 22-30.
132. A. Palomo, F. Glasser, Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin, *British Ceramic Transactions*, 1992; Vol. 91, 107-112.
133. S. Alonso, A. Palomo, Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures, *Cement and Concrete Research*, 2001; Vol. 31, 25-30.
134. A. Occhicone, M. Vukčević, I. Bosković and C. Ferone, Red Mud-Blast Furnace Slag-Based Alkali-Activated Materials, *Sustainability* 2021; 13(20):11298.
135. Y. Liu, R. Naidu, H. Ming, Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases, *Geoderma* 2011; 163(1):1–12.
136. N. Ye, J. Yang, X. Ke, J. Zhu, Y. Li, C. Xiang, H. Wang, L.Li, B. Xiao, Synthesis and characterization of geopolymer from Bayer Red Mud with thermal pretreatment. *J. Am. Ceram. Soc.* 2014; 97:1652-1660.
137. S. Singha, M.U. Aswathb, R. Das Biswasb, R.V. Ranganathc, H.K. Choudharyd, R. Kumard, B. Sahoo, Role of iron in the enhanced reactivity of pulverized Red mud: Analysis by Mössbauer spectroscopy and FTIR spectroscopy. *Case Stud. Constr. Mater.* 2019; 11, e00266.
138. A. Ramírez, L. Gómez, A.J. Müller, B. Rojas de Gáscue, Characterization and Modification of Red Mud and Ferrosilicomanganese Fines and Their Application in the Synthesis of Hybrid Hydrogels, *Polymers* 2022; 14(20):4330.

139. S. Nenadović, Lj. Kljajević, M. Nešić, M. Petković, K. Trivunac, V. Pavlović, Structure analysis of geopolymers synthesized from clay originated from Serbia, *Environ Earth Sci.* (2017) 76:79.
140. M.A. Tantawy, M.R. Shatat, A.M. El-Roudi, M.A. Taher, M. Abd-El-Hamed, Low Temperature Synthesis of Belite Cement Based on Silica Fume and Lime, *International Scholarly Research Notices*, 2014., DOI: 10.1155/2014/873215.
141. E. Kamseu, I. Lancellotti, V. M. Sglavo, L. Modolo, C. Leonelli, Design of inorganic polymer mortar from ferric silicic and calcic silicic slags for indoor humidity control, *Materials* 2016; 9(6):410-428.
142. C. Ferone, B. Liguori, I. Capasso, F. Colangelo, R. Cioffi, E. Cappelletto, R. Di Maggio, Thermally treated clay sediments as geopolymer source material, *Appl. Clay Sci.*, 2015; 107:195-
143. S. Nenadović, Lj. Kljajević, M. Nenadović, M. Mirković, S. Marković, Z. Rakočević, Mechanochemical treatment and structural properties of lead adsorption on kaolinite (Rudovci, Serbia) *Environ Earth Sci.*, 2015; 73:7669-7677.
144. Lj. Kljajević, S. Nenadović, M. Nenadović, N. Bundaleski, B. Todorović, V. Pavlović and Z. Rakočević, Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples, *Ceram. Int.*, 2017; 43(9):6700-6708.
145. S. Kumar, *Eco-efficient masonry bricks and blocks*, 1st ed., Woodhead Publishing 2015; 311-328 15 I.
146. I. Bošković, M. Vukčević, S. Nenadović, M. Mirković, M. Stojmenović, V. Pavlović, Lj. Kljajević, CHARACTERIZATION OF RED MUD/METAKAOLIN-BASED GEOPOLYMERS AS MODIFIED BY $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *Materials and technologies*, 2019; 53(3):341-348.
147. M. Vukčević, D. Turović, M. Krgović, I. Bošković, M. Ivanović, R. Zejak, Utilization of geopolymerization for obtaining construction materials based on red mud, *Materials and technologies*, 2013; 47(1):99-104.
148. T. Kosor, Sinteza i karakterizacija geopolimera temeljenih na letećem pepelu, Fakultet hemije i tehnologije, Split (2017).

