

Primljen / Received: 30.8.2016.

Ispravljen / Corrected: 26.12.2016.

Prihvaćen / Accepted: 11.1.2017.

Dostupno online / Available online: 10.10.2017.

Utjecaj pepela iz papirnog mulja na geopolimerni beton s letećim pepelom

Autori:



Senthamilselvi Pachamuthu, dipl.ing.građ.

Nacionalni tehnički fakultet

Odjel za građevinarstvo

Tamil Nadu, Indija

senitaarul2004@yahoo.co.in



Prof.dr.sc. **Palanisamy Thangaraju**, dipl.ing.građ.

KSR tehničko sveučilište

Odjel za građevinarstvo

Tamil Nadu, Indija

tpscivil_05@yahoo.com

Prethodno priopćenje

Senthamilselvi Pachamuthu, Palanisamy Thangaraju

Utjecaj pepela iz papirnog mulja na geopolimerni beton s letećim pepelom

U radu je prikazan razvoj veziva na bazi letećeg pepela i pepela dobivenog spaljivanjem papirnog mulja za pripremu geopolimernog betona. Uzorci za ispitivanje su pripremljeni s raznim postocima zamjene letećeg pepela pepelom iz papirnog mulja pri različitim uvjetima njege. Provedeno je ispitivanje tlačne čvrstoće, vlačne čvrstoće pri cijepanju i čvrstoće na savijanje te istraživanje mikrostrukture geopolimera. Povećanje čvrstoće geopolimernog betona s letećim pepelom i pepela iz papirnog mulja do 10% pokazuje da postoje dobre perspektive za korištenje ovakvog tipa betona za ugradnju na licu mjesta.

Ključne riječi:

geopolimerni beton, leteći pepeo, pepeo iz papirnog mulja, njega, tlačna čvrstoća

Scientific Paper - Preliminary note

Senthamilselvi Pachamuthu, Palanisamy Thangaraju

Effect of incinerated paper sludge ash on fly ash-based geopolymer concrete

The development of fly ash and incinerated paper sludge ash blend as a source material for preparing geopolymer concrete is presented in the paper. The specimens were prepared with varying percentage of fly ash replaced by paper sludge ash under different curing regimes. The compressive strength, splitting tensile strength, and bending strength values were tested and geopolymer microstructure was analysed. The up to 10% increase in strength of geopolymer concrete containing fly ash and paper sludge ash shows that good prospects exist for the use of this type of concrete for cast-in-situ applications.

Key words:

geopolymer concrete, fly ash, paper sludge ash, curing, compressive strength

Vorherige Mitteilung

Senthamilselvi Pachamuthu, Palanisamy Thangaraju

Auswirkung von Papierschlamm asche auf Geopolymerbeton mit Flugasche

In der Arbeit wird die Entwicklung eines Bindemittels auf Basis von Flugasche und Asche aus der Verbrennung von Papierschlamm bei der Herstellung von Geopolymerbeton dargestellt. Bei den Prüfmustern wurden unterschiedliche Anteile von Flugasche durch Papierschlamm asche bei diversen Instandhaltungsbedingungen ersetzt. Geprüft wurden die Druck-, Reiß- und die Verformungsfestigkeit; darüber hinaus wurde die Mikrostruktur des Geopolymers untersucht. Die Steigerung der Festigkeit von Polymerbeton infolge des Einsatzes von Flugasche und Papierschlamm asche bis zu 10% bestätigt die guten Perspektiven für den Einbau dieser Betonsorte vor Ort.

Schlüsselwörter:

Geopolymerbeton, Flugasche, Papierschlamm asche, Instandhaltung, Druckfestigkeit

1. Uvod

Davidovits je 1978. godine predložio da bi se izvorni materijali geološkog podrijetla bogati silicijem (Si) i aluminijem (Al), tj. materijali bogati nusproizvodima kao što su leteći pepeo (engl. *fly ash* - FA) i pepeo od rižinih ljusaka, mogli koristiti u reakciji s alkalnom tekućinom za izradu veziva [1]. On je 1979. godine predložio i izraz "geopolimer" koji označava tu novu vrstu vezivnog materijala.

Za geopolimerni beton (engl. *geopolymer concrete* - GPC) karakteristično je da postiže visoku ranu čvrstoću pri njezi zagrijavanjem ili parom, iako je njega pri okolnoj temperaturi također moguća [2]. Geopolimerna su veziva po kvaliteti usporediva s tradicionalnim cementnim vezivima u raznim područjima primjene, ali su ipak prikladnija zbog bitno manjih emisija stakleničkih plinova [3]. Geopolimerizacija je reakcija koja uključuje kemijsku integraciju minerala [4]. Još uvijek nisu dovoljno istraženi mehanizmi koji dovode do geopolimerizacije [5].

Kao izvorni materijal za proizvodnju geopolimera može se upotrijebiti svaki materijal koji uglavnom sadrži silicij (Si) i aluminij (Al) u amorfnoj obliku [5]. Kvantitativno predviđanje pogodnosti određenog minerala za primjenu u svojstvu izvorišnog materijala još uvijek nije moguće zbog složenosti reakcijskih mehanizama [11]. U tu se svrhu mogu upotrebljavati prirodno dostupni materijali kao što su kaolin [7, 8], pucolan [9, 10] i malezijska podmorska glina [11], tretirani minerali kao što su metakaolin i otpadni materijali poput letećeg pepela [12-

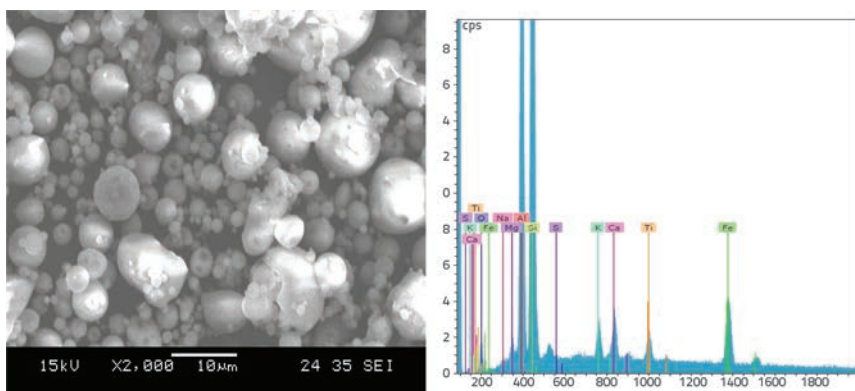
19], građevinski otpadni materijali [20], otpadna crvena glinena opeka [21], leteći pepeo i pepeo rižinih ljusaka [22], te leteći pepeo i zgura iz visokih peći [23]. Faktori koji značajno utječu na reakciju geopolimera su kemijski sastav i veličina zrna tih materijala.

Pepeo iz papirnog mulja (engl. *paper sludge ash* - PSA) dobiva se postupkom spaljivanja papirnog mulja koji je ustvari najznačajniji nusproizvod industrije celuloze i papira te predstavlja bitan problem u postupanju s krutim otpadom u toj industriji [24, 25]. Mulj koji sadrži minerale gline kao što su kaolin pretvara se u postupku izgaranja u metakaolin [26]. Dobiveni materijal PSA ponaša se kao pucolanski materijal [27-29]. Mulj koji se u postupku izgaranja pretvara u pucolanski proizvod pogodan je za korištenje u industriji cementa i betona. PSA sadrži otprilike 70-80 % amornog silicijevog dioksida i glinice [30]. U ovom radu razmatra se mogućnost primjene PSA kao alternativnog materijala koji se odlikuje dobrom pucolanskom reakcijom te koji se dodaje geopolimernoj mješavini uz primjenu raznih postupaka njege.

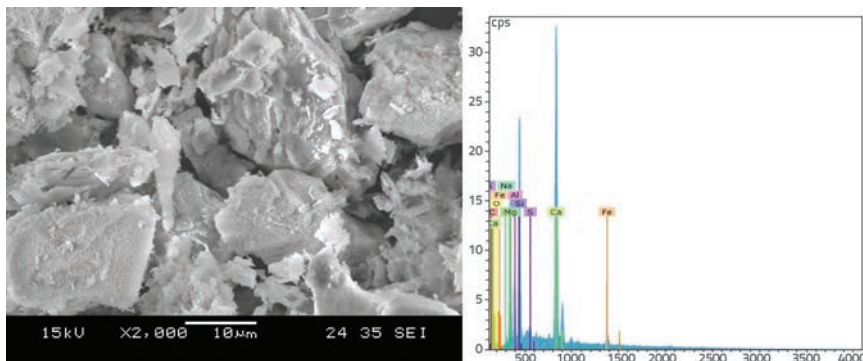
2. Materijali

2.1. Leteći pepeo

U istraživanju je korišten leteći pepeo klase F iz termoelektrane Mettur (Tamil Nadu, India). Relativna gustoća letećeg pepela iznosila je 2,29. Nasipna gustoća letećeg pepela iznosila je oko 748 kg/m³, a odgovarajuća vrijednost u zbijenom stanju iznosila je oko 1077,3 kg/m³. Kemijska svojstva letećeg pepela iskazana su u tablici 1. Slika 1. sadrži prikaz dobiven postupkom pretražne elektronske mikroskopije (engl. *scanning electron microscopy* - SEM). Na SEM prikazu vidimo okrugle čestice letećeg pepela raznih veličina.



Slika 1. SEM i EDX prikazi letećeg pepela



Slika 2. SEM i EDX prikazi pepela iz papirnog mulja

2.2. Pepeo iz papirnog mulja

Pepeo iz papirnog mulja (PSA) dobiven je spaljivanjem papirnog mulja iz tvornice papira Seshasayee (Pallipalayam, Erode, Tamil Nadu, Indija) pri temperaturi od 700°C u vremenu od dva sata. Relativna gustoća dobivenog pepela iznosila je 2,3. Nasipna gustoća PSA iznosila je 384,3 kg/m³, a odgovarajuća vrijednost u zbijenom stanju iznosila je 646,9 kg/m³. Vrijednost rastresitosti PSA niža je od rastresitosti letećeg pepela. Kemijska svojstva PSA iskazana su u tablici 1. Slika 2. sadrži SEM prikaz pepela iz papirnog mulja. Čestice PSA uglavnom su šesterokutne i pločaste.

Tablica 1. Kemijski sastav letećeg pepela i pepela iz papirnog mulja (maseni %)

Sastav	Leteći pepeo	Pepeo iz papirnog mulja
SiO ₂	53,97	35,25
Al ₂ O ₃	34,66	7,09
Fe ₂ O ₃	5,3	2,83
CaO	1,96	37,42
MgO	1,28	14,39
Na ₂ O	0,13	0,81
SO ₃	0,25	0,69
K ₂ O	0,93	0,85
TiO ₂	1,52	0,67
LOI	2,6	0,63

2.3. Primijenjeni agregati

Kao sitnozrnati agregat korišten je lokalno dostupan riječni šljunak koji odgovara granulometrijskoj zoni II prema normi BIS 383-1970. Relativna gustoća tog agregata iznosila je 2,6, a modul zrnatosti bio je oko 2,72.

Kao krupnozrnati agregat korišten je drobljeni plavi granit maksimalne veličine zrna od 20 mm. Relativna gustoća tog agregata iznosila je 2,86, a modul zrnatosti bio je oko 7,27.

2.4. Alkalni aktivatori

U sklopu ovog istraživanja korišteni su alkalni aktivatori sastavljeni od kombinacije natrijevog silikata i otopine natrijevog hidroksida. Otopina natrijevog hidroksida 12M pripravljena je otapanjem granula NaOH čistoće 99 % u vodi. Za odnos između Na₂SiO₃ i NaOH usvojen je omjer 2,5. Fizikalna i kemijska svojstva NaOH i Na₂SiO₃ iskazana su u tablicama 2. i 3.

Tablica 2. Fizikalna i kemijska svojstva natrijevog hidroksida

Izgled	Bijela kristalna tvar
Boja	Bijela
Molekularna težina	39,997 [g/mol]
Relativna gustoća	1,52
Osnovna tvar	99 [%]
Karbonat (Na ₂ CO ₃)	1 [%]
Klorid (Cl)	0,01 [%]
Sulfat (SO ₂)	0,01 [%]
Olovo (Pb)	0,002 [%]
Željezo (Fe)	0,002 [%]
Aluminij (Al)	0,002 [%]

Tablica 3. Fizikalna i kemijska svojstva natrijevog silikata

Izgled	Tekućina (gel)
Boja	svjetložuta
Točka ključanja	100 [°C]
Molekularna težina	122,0632 [g/mol]
Relativna gustoća	1,53
Udio Na ₂ O	8,5 [%]
Udio SiO ₂	28 [%]
H ₂ O	63,5 [%]

3. Detalji eksperimentalne analize

3.1. Sastav mješavine

Mješavina geopolimernog betona pripravljena je za klasu M35 u skladu sa zahtjevima Ureda za indijske norme (BIS), odredba za obični portlandski cementni beton, ali je u ovom slučaju cement zamijenjen letećim pepelom, a vodocementni faktor odnosom između otopine alkalnog aktivatora i letećeg pepela. Mješavine su označene slovima A, B i C koja određuju uvjete njege: sušenje u pećnici pri temperaturi od 60°C, izlaganje vanjskim utjecajima, te njega u ambijentalnim (laboratorijskim) uvjetima. Uz svako je slovo dodana i brojana oznaka 0, 5, 10, 15 i 20 koja određuje postotak zamjene letećeg pepela pepelom iz papirnog mulja. Pojedinačni odnosi u mješavini geopolimernog betona prikazani su u tablici 4.

3.2. Priprema uzorka

Geopolimerni beton proizveden je prema postupku koji je objasnio Rangan [31]. Natrijev hidroksid (u obliku granula) važe se do vrijednosti od 12M te se nakon toga otapa u vodi. Otopina se treba dobro pomiješati da bi se granule potpuno otopile te se dodaje natrijev silikat. Prije korištenja, pomiješane otopine trebaju odležati u posudi 24 sata. Materijali u suhom stanju miješaju se u miješalici 3-4 minute te se nakon toga dodaje alkalna otopina. Smjesa se miješa 4-5 minuta, tj. sve dok se ne dobije homogena mješavina betona. Svježe mješavine geopolimernog betona zatim se ulijevaju u kalupe i vibriraju na stolnom vibratoru da bi se iz smjese odstranio zrak. Nakon što svježi uzorci odleže jedan dan, počinje postupak njege.

3.3. Njega

U ovom su istraživanju primijenjena tri postupka njege kako bi se ustanovilo na koji način temperatura njege utječe na polimerni beton na bazi letećeg pepela te s pepelom iz papirnog mulja ili bez njega. U postupku njege koji se odvija pri ambijentalnim uvjetima, betonski se uzorci pohranjuju na sjenovito mjesto gdje najviša temperatura ne prelazi 28°C. Ti uzorci trebaju trajno biti zaštićeni od izravne Sunčeve svjetlosti i kiše sve do početka ispitivanja. U postupku njege pri vanjskim uvjetima, uzorci se stavljaju na mjesto

Tablica 4. Detaljni prikaz sastava mješavine

Oznaka mješavine	Odnos [kg/m ³]						Uvjeti njege
	Leteći pepeo	Pepeo iz papirnog mulja	Krupni agregat	Sitni agregat	Otopina NaOH	Na ₂ SiO ₃	
A0	425,73	0,00	1212,60	642,50	54,74	136,84	sušenje na 60°C
A5	404,45	21,29	1212,60	642,50	54,74	136,84	
A10	383,16	42,57	1212,60	642,50	54,74	136,84	
A15	361,87	63,86	1212,60	642,50	54,74	136,84	
A20	340,59	85,15	1212,60	642,50	54,74	136,84	
B0	425,73	0,00	1212,60	642,50	54,74	136,84	u vanjskim uvjetima
B5	404,45	21,29	1212,60	642,50	54,74	136,84	
B10	383,16	42,57	1212,60	642,50	54,74	136,84	
B15	361,87	63,86	1212,60	642,50	54,74	136,84	
B20	340,59	85,15	1212,60	642,50	54,74	136,84	
C0	425,73	0,00	1212,60	642,50	54,74	136,84	u ambijentalnim (laboratorijskim) uvjetima
C5	404,45	21,29	1212,60	642,50	54,74	136,84	
C10	383,16	42,57	1212,60	642,50	54,74	136,84	
C15	361,87	63,86	1212,60	642,50	54,74	136,84	
C20	340,59	85,15	1212,60	642,50	54,74	136,84	

koje je izravno izloženo Suncu ali je istovremeno zaštićeno od kiše. U tom postupku maksimalna temperatura ne prelazi 41°C. Radi usporedbe, obavljena je i njega vrućim zrakom u peći pri temperaturi od 60°C. Svježi se uzorci trebaju čuvati jedan dan prije stavljanja u peć. Nakon skidanja kalupa uzorci se stavljaju u peć gdje se suše pri temperaturi od 60°C u vremenu od 24 sata. Nakon isteka tog vremena, uzorci se čuvaju pri okolnoj temperaturi.

3.4. Ispitivanje

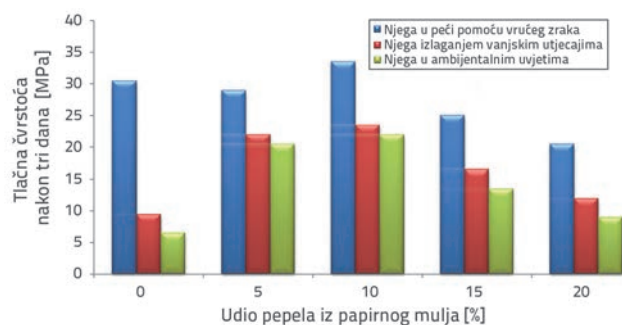
Ispitivanje tlačne čvrstoće provedeno je na uzorcima oblika kocke dimenzija 150 x 150 x 150 mm nakon 3, 7 i 28 dana, a vlačna čvrstoća pri cijepanju ispitana je također nakon 3, 7 i 28 dana na valjkastim uzorcima dimenzija 100 x 200 mm. Čvrstoća na savijanje određena je nakon 28 dana na prizmama dimenzija 100 x 100 x 500 mm. Struktura geopolimernog betona definirana je pretražnim elektronskim mikroskopom te pomoću energijski disperzivne rendgenske spektroskopije.

4. Rezultati i rasprava

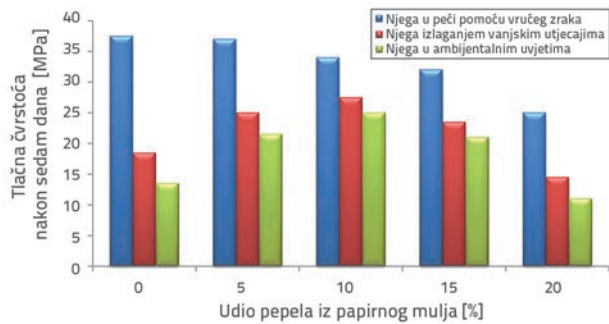
4.1. Mehanička svojstva uzoraka geopolimernog betona

Porast mehaničke čvrstoće očvrstlog geopolimernog betona osnovni je pokazatelj ponašanja materijala iz alternativnih izvora jer se tako dobiva osnovni opis kvalitete proizvoda geopolimerizacije. Vrijednosti tlačne, vlačne i savojne čvrstoće betona, određene nakon 3, 7 i 28 dana, prikazane su na slikama 3. do 9. za tri analizirana uvjeta njege. Ustanovljeno je da do poboljšanja vrijednosti tlačne, vlačne i savojne čvrstoće dolazi kod uzoraka s 10 % zamjenskog pepela iz papirnog mulja u uvjetima njege pod vanjskim utjecajima (eng. *External Exposure Condition* - EEC) i pri okolnoj temperaturi (eng. *Ambient Condition*

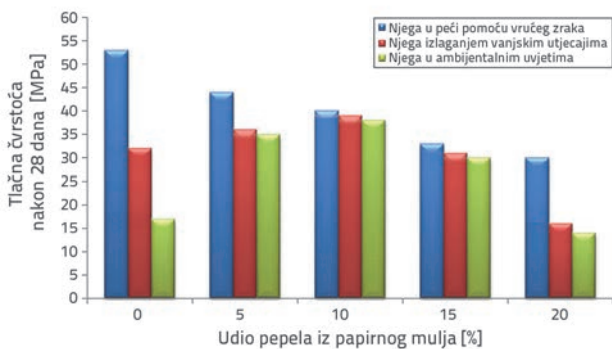
- AC). Kod mješavina s dodatkom pepela iz papirnog mulja koje su njegovane pod okolnim uvjetima uočen je pad čvrstoće u odnosu na mješavine bez pepela iz papirnog mulja pod istim uvjetima njege u kojima se postiže maksimalna čvrstoća. Povećanje tlačne čvrstoće geopolimernog betona s dodatkom pepela iz papirnog mulja pri okolnim uvjetima vjerojatno je uzrokovano pucolanskom reakcijom, koja je intenzivnija pri nižim temperaturama zbog korištenja kalcijevih spojeva u pepelu iz papirnog mulja. Isti se zaključak navodi i u radu [32] gdje je utvrđeno da se topivost aluminija i silicija bitno povećava usporedo s porastom temperature. Međutim, to nije slučaj kod spojeva s kalcijem. Ipak, može se uočiti da nakon 28 dana u geopolimernom betonu s dodatkom pepela iz papirnog mulja dolazi do prekoračenja ciljane čvrstoće od 35 MPa te da se postiže značajna čvrstoća od približno 38 MPa uz dodatak pepela od 10 % pri uvjetima njege EEC i AC. Na mehanička svojstva geopolimernog betona utječu sljedeći parametri: dodavanje pepela iz papirnog mulja u geopolimerni beton s dodatkom letećeg pepela te temperatura pri raznim uvjetima njege.



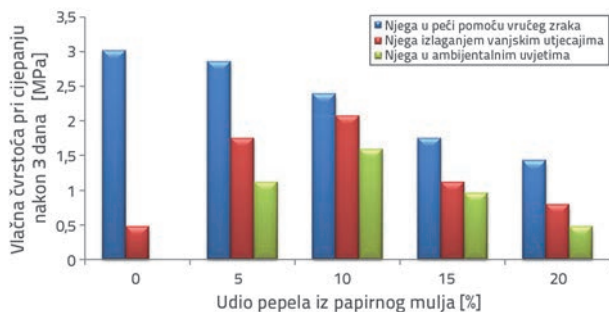
Slika 3. Tlačna čvrstoća geopolimernog betona s letećim pepelom (FA-GPC) i geopolimernog betona s letećim pepelom i pepelom iz papirnog mulja (FA-PSA GPC) nakon tri dana njege



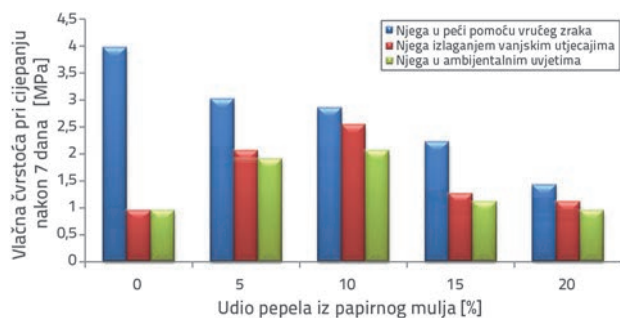
Slika 4. Tlačna čvrstoća geopolimernog betona s letećim pepelom (FA-GPC) i geopolimernog betona s letećim pepelom i pepelom iz papirnog mulja (FA-PSA GPC) nakon sedam dana njege



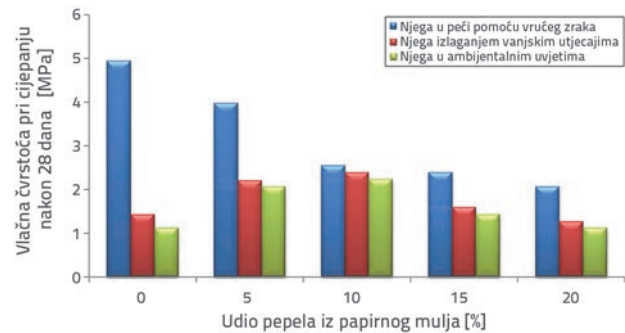
Slika 5. Tlačna čvrstoća geopolimernog betona s letećim pepelom (FA-GPC) i geopolimernog betona s letećim pepelom i pepelom iz papirnog mulja (FA-PSA GPC) nakon tri dana njege



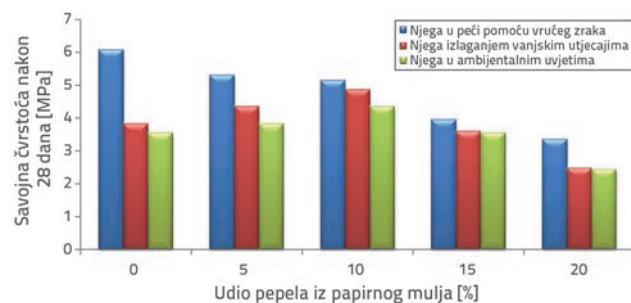
Slika 6. Vlačna čvrstoća pri cijepanju geopolimernog betona s letećim pepelom (FA-GPC) i geopolimernog betona s letećim pepelom i pepelom iz papirnog mulja (FA-PSA GPC) nakon tri dana njege



Slika 7. Vlačna čvrstoća pri cijepanju geopolimernog betona s letećim pepelom (FA-GPC) i geopolimernog betona s letećim pepelom i pepelom iz papirnog mulja (FA-PSA GPC) nakon sedam dana njege



Slika 8. Vlačna čvrstoća pri cijepanju geopolimernog betona s letećim pepelom (FA-GPC) i geopolimernog betona s letećim pepelom i pepelom iz papirnog mulja (FA-PSA GPC) nakon 28 dana njege



Slika 9. Savojna čvrstoća geopolimernog betona s letećim pepelom (FA-GPC) i geopolimernog betona s letećim pepelom i pepelom iz papirnog mulja (FA-PSA GPC) nakon 28 dana njege

4.1.1. Utjecaj dodatka pepela iz papirnog mulja u geopolimerni beton s letećim pepelom

Čvrstoća geopolimernog betona s dodatkom letećeg pepela postiže se geopolimerizacijom u visoko alkalnom okruženju. Rezultati ovog istraživanja pokazuju da se povećanjem udjela pepela iz papirnog mulja s 0 % na 10 % povećava tlačna i vlačna čvrstoća te čvrstoća na savijanje pri raznim uvjetima njege, osim u slučaju njege u okolnim uvjetima. Do povećanja čvrstoće geopolimernog betona s dodatkom letećeg pepela i pepela iz papirnog mulja dolazi zbog prisutnosti CaO, koji je više od SiO₂ zastupljen u kemijskom sastavu pepela iz papirnog mulja. Zbog toga vezivni sustav geopolimernog betona s letećim pepelom i pepelom iz papirnog mulja (FA-PSA GPC) postaje silicijskokalcijski (Si+Ca), a ne silicijskoaluminijski (Si+Al), kao što je to slučaj kod geopolimernog betona s letećim pepelom (FA-GPC).

Reakcijski mehanizam geopolimerizacije bitno varira ovisno o prisutnosti kalcija u geopolimernoj mješavini [33]. Prisutnost kalcija pozitivno utječe na mehanička svojstva geopolimernog veziva, iako točna uloga kalcija u postupku geopolimerizacije još uvijek nije utvrđena [34]. Kalcij reagira s topivim vrstama silikata i aluminata, što dovodi do stvaranja kalcijevog silikohidrata i gelaste faze kalcijevog aluminatnog hidrata [35]. Tlačna se čvrstoća povećava zbog istovremene prisutnosti gela alkalnog alumosilikata i kalcijevog silikohidrata ili gela kalcijevog

aluminatnog hidrata [36]. Mehanička svojstva postaju lošija kada je postotak zamjene letećeg pepela pepelom iz papirnog mulja manji od 10 %. Razlog takvog ponašanja može se objasniti analiziranjem mikrostrukture uzoraka.

4.1.2. Način njege

Proizvodnja geopolimernog gela ovisi o brzini otapanja i polikondenzacije, što varira ovisno o razlici u temperaturi njege. U slučaju njege pri okolnoj temperaturi, geopolimerni beton s dodatkom letećeg pepela razvija najnižu čvrstoću zbog upijanja pretjerane količine vode iz otopine, što ometa postupak polikondenzacije i dovodi do manje čvrstoće u usporedbi s ostalim uvjetima njege. Poznato je da pretjerana količina vode u sustavu geopolimernog betona znatno utječe na aktivnost hidroksida [37].

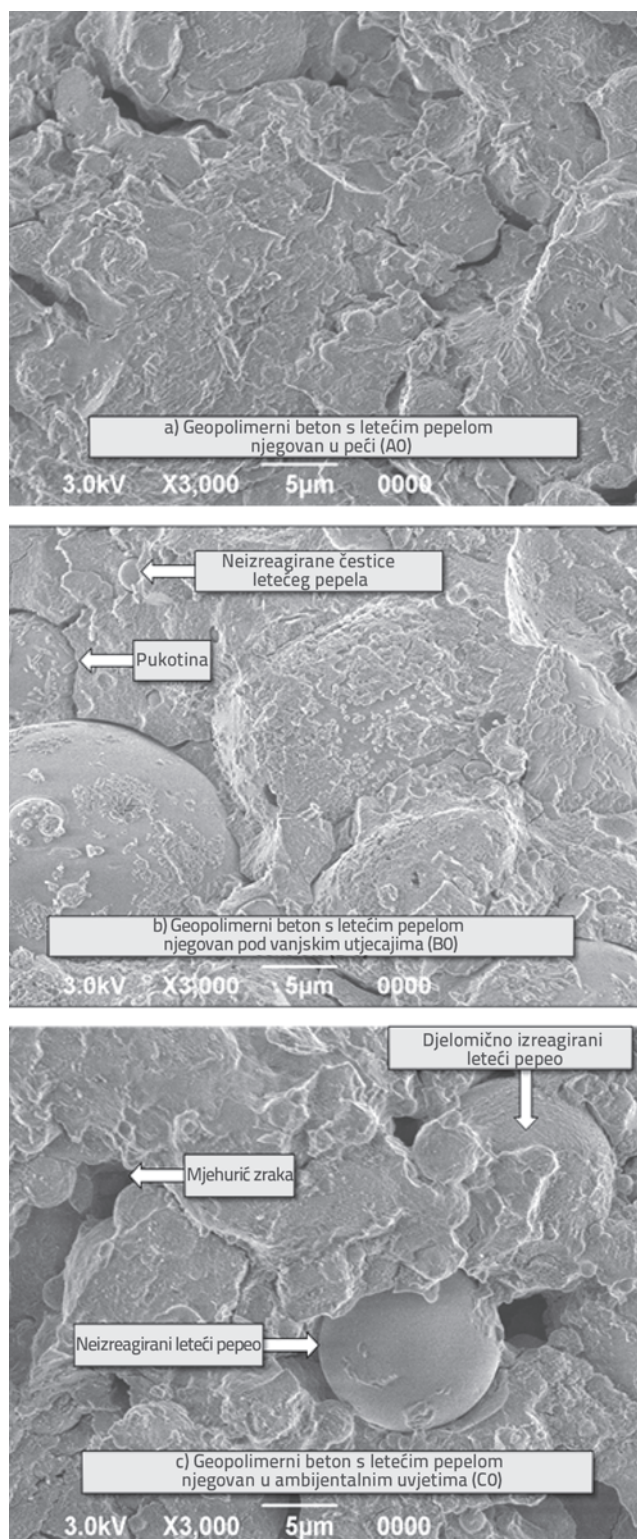
Zbog svojstva vodoupojnosti pepela iz papirnog mulja, u geopolimernom se betonu smanjuje količina vode kroz aktiviranje mehanizma vodoupojnosti. Čak i kod sporijeg stvaranja gela u uvjetima njege pri okolnoj temperaturi, dodavanje pepela iz papirnog mulja doprinosi povećanju tlačne čvrstoće jer spomenuti mehanizam dovodi do smanjenja broja pora ispunjenih vodom. Zbog pepela iz papirnog mulja, spojevi kalcija u geopolimernoj mješavini dovode do poboljšanja mehaničke čvrstoće uzoraka njegovanih pri okolnoj temperaturi, ali i do smanjenja čvrstoće uzoraka njegovanih pri višim temperaturama i to zbog mogućeg aktiviranja raznih mehanizama tvrdoće [38, 32].

U uvjetima njege pri vanjskim utjecajima, temperature uzoraka bile su nešto više od temperatura uzoraka koji su bili njegovani pri okolnoj temperaturi. Stoga se može zaključiti da je do povećanja čvrstoće došlo i kod geopolimernih betona s dodatkom letećeg pepela i kod geopolimernih betona s dodatkom letećeg pepela iz papirnog mulja.

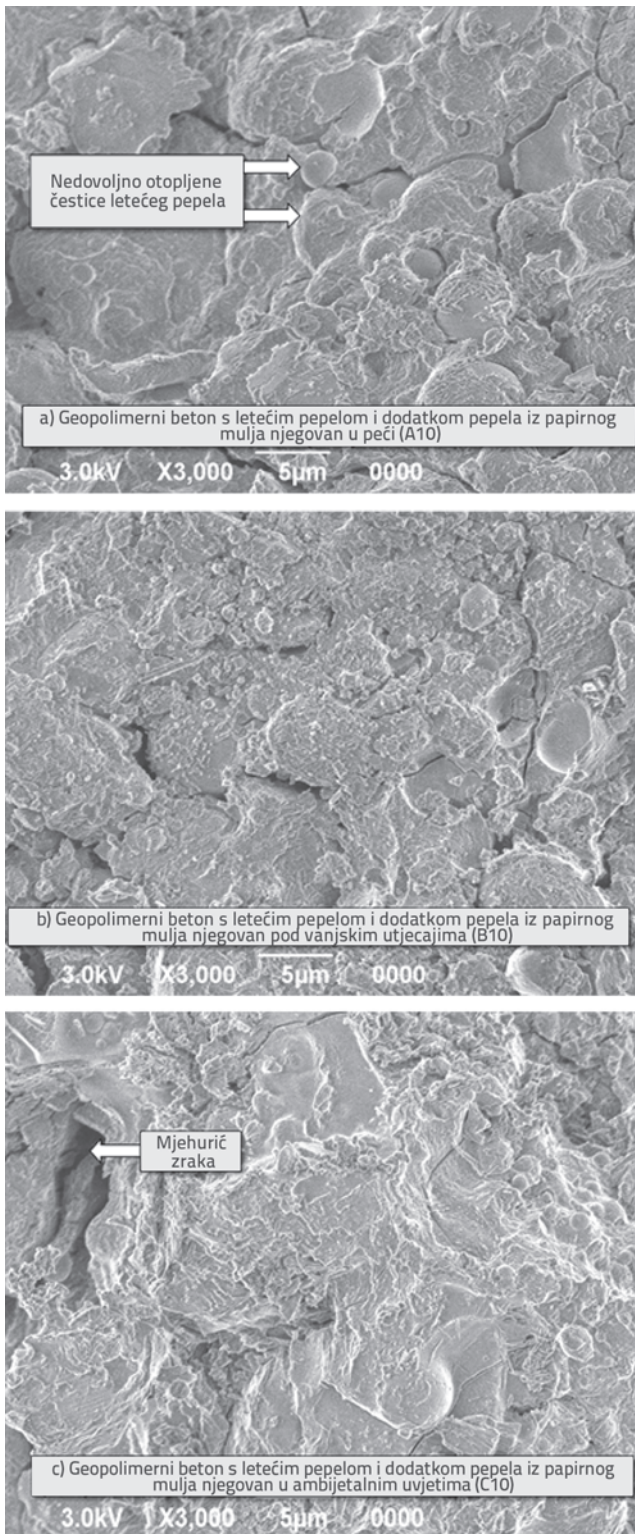
Brzo otapanje i polikondenzacija letećeg pepela u geopolimernom betonu bez dodatka pepela iz papirnog mulja u potpunosti je podržano visokim temperaturama. Stoga je maksimalna tlačna čvrstoća od 53 MPa postignuta samo zbog djelovanja visoke temperature. Međutim, dodavanje pepela iz papirnog mulja u uvjetima njege u sušnici negativno je utjecalo na čvrstoću geopolimernog betona s dodatkom letećeg pepela. Moguće je da prisutnost kalcija u pepelu iz papirnog mulja ne dopušta stvaranje trodimenzionalne geopolimerne mreže te da stoga dolazi do pogoršanja mehaničkih svojstava [39].

4.2. Analiza mikrostrukture geopolimernog betona s letećim pepelom uz dodatak pepela iz papirnog mulja

Reprezentativni uzorci za karakterizaciju pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) i energijski disperzivne rendgenske spektroskopije (EDX) odabrani su za svaki uvjet njege, pri čemu je udio pepela iz papirnog mulja iznosio 0 % i 10 %.



Slika 10. SEM prikazi uzoraka geopolimernog betona s dodatkom letećeg pepela: a) SEM prikaz uzorka A0; b) SEM prikaz uzorka B0; c) SEM prikaz uzorka C0



Slika 11. SEM prikazi uzoraka geopolimernog betona s letećim pepelom i dodatkom pepela iz papirnog mulja: a) SEM prikaz uzorka A10; b) SEM prikaz uzorka B10; c) SEM prikaz uzorka C10

4.2.1. SEM analiza

Na slici 10.a daje se SEM prikaz geopolimerne matrice u sustavu s letećim pepelom pri uvjetima njege u peći. Materijal izgleda zdrav, a karakterizira ga gusta kompaktna mikrostruktura s manjim udjelom nereagirane sirovine u uzorku. Ti nalazi su u skladu s rezultatima ispitivanja tlačne čvrstoće. Na slici 11.a prikazana je SEM geopolimerna matrica u sustavu s letećim pepelom i dodatkom pepela iz papirnog mulja pri uvjetima njege u peći, a u strukturi se vidi da ima izreagiranih ili djelomično izreagiranih čestica letećeg pepela. U mikrostrukturi geopolimernog betona s letećim pepelom, koji je njegovan u uvjetima visokih temperatura i okolne temperature, uočava se određeni broj mjehurića zraka te djelomično izreagiranih ili neizreagiranih čestica letećeg pepela. Može se uočiti da se kod njege pri niskoj temperaturi leteći pepeo ne rastvara brzo u alkalnoj otopini [40] zbog čega se u sustavu vidi velik broj neizreagiranih i djelomično izreagiranih čestica letećeg pepela. Na slici 11.b i 11.c vidimo da se homogenost mikrostrukture uzorka poboljšava nakon dodavanja pepela iz papirnog mulja pri uvjetima njege na visokoj i okolnoj temperaturi, u odnosu na uzorke bez pepela iz papirnog mulja u istim uvjetima njege (slika 10.b i 10.c). Na većini SEM prikaza mogu se uočiti pukotine na površini uzorka, koje bi mogle biti uzrokovane mehaničkim oštećenjima i tijekom samog pripremanja uzorka.

4.2.2. EDX analiza

Betonski uzorci za EDX analizu odabrani su za svaki postupak njege uz dodavanje pepela iz papirnog mulja u iznosu od 0 % i 10 %. Rezultati EDX analize za tri uvjeta njege prikazani su u tablici 5. Ti rezultati pokazuju da su dominantni sljedeći elementi u uzorcima geopolimernog betona na bazi letećeg pepela i pepela iz papirnog mulja: Si, Al, Na, Fe, Ca, i O.

U slučaju njege u ambijentalnim uvjetima odnos Si/Al iznosi 3,12 za geopolimerni beton na bazi letećeg pepela, tj. 3,04 za geopolimerni beton na bazi letećeg pepela s dodatkom pepela iz papirnog mulja. Smanjenje količine Si/Al objašnjava se kemijskim sastavom pepela iz papirnog mulja. S porastom temperature njege, bilježi se i proporcionalan porast količine kalcija [28], što ne dopušta stvaranje trodimenzionalne geopolimerne mreže [41]. Vrijednost odnosa Si/Al može se smanjiti zbog brzog otapanja izvornih materijala. Uzorci njegovani u ambijentalnim uvjetima te sušenjem odlikuju se većim odnosom Si/Al koji iznosi 2,947, odnosno 2,783 za uzorke geopolimernog betona na bazi letećeg pepela i pepela iz papirnog mulja, a u usporedbi s uzorcima geopolimernog betona na bazi letećeg pepela gdje odnos Si/Al iznosi 2,506, odnosno 2,1163. Otapanje silicija iz čestica pepela iz papirnog mulja konzistentno doprinosi povećanju odnosa Si/Al kod uzoraka geopolimernog betona na bazi letećeg pepela i pepela iz papirnog mulja.

Tablica 5. EDX analiza masenog postotka elemenata

Oznaka mješavine	Element [maseni %]				
	O	Si	Al	Na	Ca
A0	53,56	24,03	7,7	6,84	1,7
A10	52,91	24,49	8,05	7,82	2,55
B0	53,54	22,81	9,1	8,42	1,51
B10	52,02	24,64	8,36	7,46	2,56
C0	52,75	24,55	11,6	4,85	1,54
C10	54,35	23,8	8,55	7,59	2,27

5. Zaključak

U radu se analizira kako dodatak pepela iz papirnog mulja u geopolimernom betonu na bazi letećeg pepela utječe na mehanička svojstva i mikrostrukturu betona. Uzorci bez pepela iz papirnog mulja koji su njegovani pri temperaturi od 60°C iskazuju maksimalnu čvrstoću u odnosu na uzorke bez pepela iz papirnog mulja koji su njegovani pri vanjskim te ambijentalnim (laboratorijskim) uvjetima. Dodavanjem pepela iz papirnog mulja u geopolimerni beton na bazi letećeg pepela smanjuje se mehanička čvrstoća pod uvjetima njege vrućim zrakom, pa stoga ovaj materijal u opisanim uvjetima njege nije pogodan za korištenje. Dodatkom pepela iz papirnog mulja

geopolimernom betonu na bazi letećeg pepela poboljšavaju se mehanička svojstva u vanjskim i ambijentalnim uvjetima njege. Ciljana čvrstoća od 35 MPa postignuta je za sva tri uvjeta njege kod uzoraka geopolimernog betona na bazi letećeg pepela s dodatkom pepela iz papirnog mulja. Rezultati postignuti za vanjske i okolne uvjete njege pokazuju da se geopolimerna tehnologija može primjenjivati za betone ugrađene na mjestu gradnje. Rezultati ispitivanja potvrđeni su analizom pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SMA analiza). Rezultati energijski disperzivne rendgenske spektroskopije (EDX analiza) pokazuju da odnos Si/Al utječe na mehanička svojstva geopolimernog betona na bazi letećeg pepela s dodatkom pepela iz papirnog mulja.

LITERATURA

- [1] Davidovits, J.: Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials, *Journal of Thermal Analysis*, 37 (1991), pp. 1633-1656, <https://doi.org/10.1007/BF01912193>
- [2] Wallah, S.E., Rangan, B.V.: Low Calcium Fly Ash Based Geopolymer Concrete: Long Term Properties, *Research Report GC2, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology*, 2006.
- [3] Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., van Deventer, J.S.J.: Geopolymer Technology: The Current State of the Art, *Journal of Materials Science*, 42 (2007), pp. 2917-2933, <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- [4] Khale, D., Chaudhary, R.: Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing its Development: A Review, *Journal of Materials Science*, 42 (2007), pp. 729-746, <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>
- [5] Hardjito, D., Rangan, B.V.: Development and Properties of Low-calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete, *Research Report GC1, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia*, 2005.
- [6] Xu, H., Deventer, J.: The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals, *International Journal of Mineral Processing*, 59 (2000) 3, pp. 247-266, [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5)
- [7] Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A.M., Binhussain, M., Ruzaidi, C.M., Luqman, M., Heah, C.Y., Liew, Y.M.: Preliminary Study on Effect of NaOH Concentration on Early Age Compressive Strength of KaolineBased Green Cement, *International Conference on Chemistry and Chemical Process IPCBEE*, 10 (2011), pp. 18-24.
- [8] Heah, C.Y., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A.M., Binhussain, M., Luqman, M., Khairul Nizar, I., Ruzaidi, C.M., Liew, Y.M.: Effect of Curing Profile on Kaolin-Based Geopolymers, *Physics Procedia*, 22 (2011), pp. 305-311, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.048>
- [9] Allahverdi, A. Mehrpour, K., NajafiKani, E.: TaftanPozzolan-Based Geopolymer Cement, *IUST International Journal of Engineering Science*, 19 (2008), pp. 1-5.
- [10] NajafiKani, E., Allahverdi, A., Provis, J.L.: Efflorescence Control in Geopolymer Binders Based on Natural Pozzolan, *Cement and Concrete Composites*, 34 (2012), pp. 25-33, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007>
- [11] Tamizi, S.M., Mustafa Al Bakri, A.M., Kamarudin, H., Ruzaidi, C.M., Liyana, J., Aeslina, A.K.: Feasibility Study on Composition and Mechanical Properties of Marine Clay Based Geopolymer Brick, *Key Engineering Materials*, 594-595 (2014), pp. 401-405, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.594-595.401>
- [12] van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P., Lukey, G.C.: Reaction Mechanisms in the Geopolymeric Conversion of Inorganic Waste to Useful Products, *Journal of Hazardous Materials*, A139 (2007), pp. 506-513, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.044>
- [13] Guo, W., Wu, G., Wang, J., Wen, Z., Yin, S.: Preparation and Performance of Geopolymers, *Journal of Wuhan University of Technology*, 23 (2008), pp. 326-330, <https://doi.org/10.1007/s11595-007-3326-0>

- [14] Guo, X., Shi, H., Dick, W.A.: Compressive Strength and Microstructural Characteristics of Class C Fly Ash Geopolymer, *Cement and Concrete Composites*, 32 (2010), pp. 142-147, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.003>
- [15] Mustafa Al Bakri, A.M., Kamarudin, H., Bnhussain, M., KhairulNizar, I., Rafiza, A. R., Zarina, Y.: Microstructure of Different NaOH Molarity of Fly Ash Based Green Polymeric Cement, *Journal of Engineering and Technology Research*, 3 (2011) 2, pp. 44-49.
- [16] Mustafa Al Bakri, A.M., Kamarudin, H., Binhussain, M., Khairul Nizar, I., Rafiza, A.R., Zarina, Y.: The Processing, Characterization And Properties of Fly Ash Based Geopolymer Concrete, *Reviews on Advanced Material Science*, 30 (2012), pp. 90-97.
- [17] Al Bakri Abdullah, M.M., Binhussain, M.: Geopolymer Materials for Building Industry, *The Saudi International Advanced Materials Technologies Conference (KACST)*, Riyadh, December 03-04, 2012.
- [18] Budh C.D., Warhade, N.R.: Effect of Molarity on Compressive Strength of Geopolymer Mortar, *International Journal of Civil Engineering Research*, 5 (2014) 1, pp. 83-86.
- [19] Hardjito, D., Wallah, S.E., Sumajouw, D.M.J., Rangan, B.V., Introducing Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Manufacture and Engineering Properties, *30th Conference on Our World in Concrete and Structures*, Singapore, pp. 271-278, 2005.
- [20] Allahverdi, A., Najafikani, E.: Construction Wastes as Raw Materials for Geopolymer Binders, *International Journal of Civil Engineering*, 7 (2009), pp. 154-160.
- [21] Reig, L., Tashima, M.M., Borrachero, M.V., Monzó, J., Cheeseman, C.R., Payá, J.: Properties and Microstructure of Alkali-Activated Red Clay Brick Waste, *Construction and Building Materials*, 43 (2013), pp. 98-106, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.031>
- [22] Klabprasit, T., Jaturapitakkul, C., Chalee, W., Chindapasirt, P., Songpiriyakij, S.: Influence of Si/Al Ratio on Compressive Strength of Rice Husk-Bark Ashes and Fly Ash-Based Geopolymer Paste, *The 3rd ACF International Conference-ACF/VCA*, pp. 151-157, 2008.
- [23] Puertas, F., Martinez-Ramirez, S., Alonso, S., Vazquez, T.: Alkali-Activated Fly Ash/Slag Cement Strength Behaviour and Hydration Products, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000), pp. 1625-1632, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00298-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00298-2)
- [24] Battaglia, A., Calace, N., Nardi, E., Maria Petronio, B.M., Pietroletti, M.: Paper Mill Sludge-Soil Mixture: Kinetic and Thermodynamic Tests of Cadmium and Lead Sorption Capability. *Microchemical Journal*, 75 (2003), pp. 97-102, [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(03\)00074-2](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(03)00074-2)
- [25] Geng, X., Deng, J., Zhang, S.Y.: Effects of Hot Pressing Parameters and Wax Content on the Properties of Binderless Fiberboard Made from Paper Mill Sludge, *Journal of Wood and Fiber Science*, 38 (2006), pp. 736-741.
- [26] Pera, J., Amrouz, A.: Development of highly reactive metakaolin from paper sludge, *Advanced Cement Based Materials*, 7 (1998) 2, pp. 49-56, [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00016-3](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00016-3)
- [27] García, R., Vigil de la Villa, R., Vegas, I., Frías, M., Sánchez de Rojas, M.I.: The pozzolanic properties of paper sludge waste, *Constr Build Mater*, 22 (2008) 7, pp. 1484-1490, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.033>
- [28] Frías, M., García, R., Vigil, R., Ferreiro, S.: Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material. *Appl Clay Sci*, 42 (2008) 1-2, pp. 189-193.
- [29] Vegas, I., Frías, M., Urreta, J., San José, J.T.: Obtaining a pozzolanic addition from the controlled calcination of paper mill sludge. Performance in cement matrices. *Materiales de Construcción*, 56 (2006) 283, pp. 49-60.
- [30] Sung Philmun, Byoungjoon Ahn.: Chemical conversion of paper sludge incineration ash into synthetic zeolite, *J. Ind. Eng. Chem*, 7 (2001) 5, pp. 292-298.
- [31] Rangan, B.V.: Mix Design and Production of Fly Ash Based Geopolymer Concrete, *Indian Concrete Journal*, 82 (2008) 5, pp. 7-15.
- [32] Fernández-Jimenez, A., García-Lodeiro, I., Palomo, A.: Development of New Cementitious Caterials by Alkaline Activating Industrial by-Products. 2nd International Conference on Innovative Materials, Structures and Technologies IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 96 (2015).
- [33] Zejak, R., Nikoli, I., Ble, D., Radmilovi, V., Radmilovi, V.: Mechanical and Microstructural Properties of the Fly-Ash-Based Geopolymer Paste and Mortar, *Materials and Technology*, 47 (2013) 4, pp. 535-540.
- [34] Granizo, M.L., Alonso, S., Blanco-Varela, M.T., Palomo, A.: Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction, *Journal of American Ceramic Society*, 85 (2002), pp. 225-231, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00070.x>
- [35] Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., van Deventer, J.S.J.: Geopolymer Technology: The Current State of the Art, *Journal of Materials Science*, 42 (2007), pp. 2917-2933, <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- [36] Soleimani, M.A., Naghizadeh, R., Mirhabibi, A.R., Golestani-Fard, F.: The Influence of Phosphorus Slag Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Metakaolin-Based Geopolymer Pastes. *Ceramics-Silikát*, 57 (2013) 1, pp. 33-38.
- [37] Teoreanu, I.: The Interaction Mechanism of Blast-Furnace Slags with Water: The Role of Activating Agents. *IlCemento*, 8 (1991) 2, pp. 91-7.
- [38] Shi, C., Krivenko, P.V., Roy, D.: Hydration and microstructure of alkali-activated slag cements. In: *Alkali-Activated Cements and Concrete*. Taylor and Francis, Oxford, pp. 66, 2006.
- [39] Temuujin, J., van Riessen, A., Williams, R.: Influence of Calcium Compounds on the Mechanical Properties of Fly Ash Geopolymer Pastes, *Journal of Hazard Materials*, 167 (2009) 1-3, pp. 82-88, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.121>
- [40] Temuujin, J., Williams, R.P.; van Riessen, A.: Effect of Mechanical Activation of Fly Ash on the Properties of Geopolymer Cured at Ambient Temperature, *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009), pp. 5276-5280, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.03.016>
- [41] MacKenzie, K.J.D., Smith, M.E., Wong, A.: A Multinuclear MAS NMR Study of Calcium-Containing Aluminosilicate Inorganic Polymers, *Journal of Material Chemistry*, 17(2007), pp. 5090-5096, <https://doi.org/10.1039/b712922j>