

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Ana Galović

**GEOPOLIMERI NA BAZI PEPELA KAO
ADSORBENTI ZA UKLANJANJE LANTANIDA
IZ MODELNIH OTOPINA**

Diplomski rad

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Ana Galović

**GEOPOLIMERI NA BAZI PEPELA KAO
ADSORBENTI ZA UKLANJANJE LANTANIDA
IZ MODELNIH OTOPINA**

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistar/magistra geologije zaštite okoliša

Mentor:
Gordana Medunić

Zagreb, 2019.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Geološkom odsjeku Prirodoslovno – matematičkog fakulteta pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Gordane Medunić na Mineraloško – petrografskom Zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno matematičkog fakulteta, te na Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom neposredne voditeljice dr. sc. Željke Fiket u sklopu diplomskog studija Znanosti o okolišu na Prirodoslovno – matematičkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu.

Ovom prilikom željela bih izraziti veliku zahvalnost svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Gordani Medunić i neposrednoj voditeljici projekta, dr. sc. Željki Fiket na bezuvjetnoj pomoći i podršci tijekom osmišljavanja, izvedbe i pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se i djelatnicima Instituta Ruđer Bošković što su mi ustupili prostor i opremu te bezuvjetnu pomoć tijekom izvedbe rada.

Veliko Hvala mojoj obitelji, a posebno roditeljima i bratu Lovri na neizmjerljivoj podršci i ljubavi koju mi iskazuju svakodnevno. Dijelili su sa mnom osmjeh nakon svakog položenog ispita i pružali ohrabrenje u svim trenucima nesigurnosti. Nema riječi kojima bih mogla izraziti zahvalnost koju osjećam. Oni su ti koji su zaslužni za svaki dio osobe koja jesam danas.

Veliko Hvala mom Marinu na ljubavi i podršci koju mi iskazuje svih ovih godina. Hvala na svakom osmjehu i zagrljaju kojima me pratio na ispite. Hvala za svaku utješnu riječ koju je uputio kada stvari ne bi išle u željenom smjeru.

I na kraju, zahvaljujem svim svojim prijateljima koji su mi uljepšali ove studentske dane. Bez njih, studiranje ne bi bilo isto.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

GEOPOLIMERI NA BAZI PEPELA KAO ADSORBENTI ZA UKLANJANJE LANTANIDA IZ MODELNIH OTOPINA

Ana Galović

Rad je izrađen: Geološki zavod, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a

Sažetak:

Geopolimeri su anorganski materijali koji uz prisutnost alkalijskih aktivatora i pri niskim temperaturama polimeriziraju i očvrstnu. Svoju primjenu uglavnom nalaze u graditeljstvu, ali sve se više istražuje njihova uloga u zaštiti okoliša. Brojne studije ukazale su na mogućnost primjene geopolimera za stabilizaciju određenih metala iz otpadnih voda, ali ne postoje istraživanja koja bi dala nove spoznaje o mehanizmima i procesima kojima se zagađivala vežu za površinu geopolimera ili ulaze u njegovu strukturu i onemogućuju daljnji kontakt s okolišem. Kao sirovina pri pripremi geopolimera može poslužiti bilo koji materijal s visokim sadržajem silicija i aluminijskih oksida, bez obzira na njegovo podrijetlo. U ovom radu istražit će se sposobnost adsorpcije lantanida na geopolimere pripremljene na bazi pepela iz Raškog ugljena.

Ključne riječi: geopolimer, lantanidi, pepeo, alkalijska aktivacija

Rad sadrži: 30+VI stranica, 11 slika, 5 tablica, 18 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor: izv. prof. dr. sc. Gordana Medunić

Ocjenjivači: izv. prof. dr. sc. Gordana Medunić, izv. prof. dr. sc. Alen Moro,
doc. dr. sc. Zorica Petrincec

Datum završnog ispita: 18.02.2019.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

ASH- BASED GEOPOLYMERS AS ADSORBENTS OF LANTHANIDES FROM MODEL SOLUTIONS

Ana Galović

Thesis completed in: Geological Institute, PMF, Zagreb, Horvatovac 102a

Abstract:

Geopolymers are inorganic materials which, in the presence of alkali activators and at low temperatures, polymerize and harden. Their application is mostly found in construction, but their role in environmental protection is increasingly explored. Numerous studies have shown the possibility of using geopolymer for the stabilization of certain metals from wastewaters, but there are no research that would give new insight into the mechanisms and processes that bind pollutants to the surface of the geopolymer or enter into its structure and do not support further contact with the environment. Any material with a high content of silicon and aluminum can be used as a raw material when preparing the geopolymer, regardless of its origin. In this paper we will investigate the ability of adsorption of lanthanide to ash-based carbohydrate geopolymers.

Keywords: geopolymer, lanthanide, ash, alkaline activation

Thesis contains: 30+VI pages, 11 figures, 5 tables, 18 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Geological Institute, PMF

Supervisor: Associate professor dr. sc. Gordana Medunić

Reviewers: Associate professor dr. sc. Gordana Medunić,
Associate professor dr. sc. Alen Moro,
Assistant professor dr. sc. Zorica Petrincec

Date of the final exam: 18.02.2019.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Geopolimeri.....	2
2.1. Povijesni pregled	2
2.2. Općenito o geopolimerima	1
2.3. Klasifikacija geopolimera.....	1
2.4. Priprema geopolimera.....	1
2.4.1. Odabir sirovine	1
2.4.2. Aktivacija procesa geopolimerizacije	1
2.5. Konceptualni model geopolimerizacije i mehanizam geopolimerizacije.....	2
2.5.1. Uloga silicija i aluminijska	1
2.6. Mikrostruktura geopolimera	24
3. Eksperimentalni dio	2
3.1. Sastav pepela	2
3.2. Priprema geopolimera.....	2
3.3. Adsorpcija.....	3
3.4. Multielementna analiza.....	2
4. Rezultati i rasprava	2
4.1. Sastav pepela	2
4.2. Eksperiment adsorpcije.....	2
5. Zaključak.....	5
6. Literatura.....	6

1. Uvod

Elementi rijetkih zemalja (eng. *rare earth elements*, REE), poznati i pod nazivom lantanidi, su prema definiciji Međunarodne unije za čistu i primjenjenu kemiju (IUPAC) skupina od sedamnaest kemijskih elemenata u periodnom sustavu koju čine petnaest lantanida te skandij i itrij. Zbog svojih specifičnih svojstava pronašli su primjenu u razvoju novih tehnoloških materijala, industriji, medicini i agrokulturi. Lantan (La) je primjerice glavni sastojak baterija za hibridne automobile, koristi se u kamerama, video kamerama i lećama te u raznim tipovima lasera, a svoju upotrebu ima i u medicini. Gadolinij je također našao primjenu u medicini kao kontrastno sredstvo za potrebe magnetske rezonance (MRI). Pojedini lantanidi se često dodaju gnojivima kako bi potakli rast i klijanje pojedinih poljoprivrednih kultura [14, 15] iako prirodni fosfati mogu sadržavati i do 1% Σ REE.

Upravo zbog toga što se lantanidi sve više i češće koriste u navedenim sektorima, ne iznenađuje činjenica da je zagađenje elementima rijetkih zemalja sve veći problem [4]. U posljednja dva desetljeća je tako zabilježen porast koncentracije gadolinija (Gd) u prirodnim vodenim sustavima, a sam porast njegove koncentracije pripisuje se upravo ispuštanju otpadnih voda gdje se gadolinij koristi kao stabilni organski kompleks [4].

Razni procesi se koriste za ekstrakciju teških metala iz otpadnih voda; kemijska koagulacija, ionska izmjena, ekstrakcija, ali sve je popularnija, upravo zbog jednostavnosti samog postupka, adsorpcija. Adsorpcija je proces kojim se može postići učinkovito uklanjanje određenih iona uz primjenu jeftinih i dostupnih materijala.

Primjer takvih materijala su zeoliti. Najčešće korišteni i najefikasniji zeolit koji se koristi kod uklanjanja teških metala iz vode je klinoptiolit. Zeoliti su pokazali svoju uspješnost pri uklanjanju Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} iona iz otopina [18]. Naime, zeoliti su hidratizirani alumosilikati, jedinstvene trodimenzionalne strukture, sastavljeni od primarnih i sekundarnih jedinica SiO_4 i AlO_4 tetraedara međusobno spojenih kisikovim atomima. Adsorpcija zagađivala iz otpadnih voda posredstvom zeolita temelji se na njihovoj jedinstvenoj trodimenzionalnoj strukturalnoj mreži koja omogućuje prolazak samo određenih metala.

Strukturu sličnu zeolitima imaju i geopolimeri, anorganski materijali koji uz prisutnost alkalijskih aktivatora i niskih temperatura polimeriziraju i očvrstnu. Kao sirovina za pripremu geopolimera može poslužiti bilo koji materijal s visokim sadržajem silicija i aluminijskih oksida, bez obzira na njegovo podrijetlo, npr. organski materijal kao što je glina ili nusproizvod iz različitih industrijskih procesa, kao što je pepeo nastao sagorijevanjem ugljena.

S obzirom na sličnu strukturu, za pretpostaviti je kako su i geopolimeri pogodni za uklanjanje štetnih tvari u vodama. Do sada su provedena istraživanja o uklanjanju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} iona i Ni^{2+} , As^{2+} , Sb^{3+} iona iz otopine primjenom geopolimera na bazi metakaolina i letećeg pepela [8].

Prijašnje studije o adsorpciji metala koristeći geopolimere osvrnule su se uglavnom na teške metale (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) dok sama adsorpcija lantanida na geopolimere nije detaljnije obrađena. U ovom radu istražit će se stoga sposobnost adsorpcije lantanida na geopolimere pripremljene na bazi pepela iz Raškog ugljena. Cilj ovog rada je 1) odrediti značajke pepela koji će poslužiti kao sirovina za izradu geopolimera, 2) priprema geopolimera aktivacijom pepela uz pomoć alkalijskog aktivatora te 3) određivanje sposobnosti pripremljenog geopolimera za adsorpciju elemenata grupe lantanida iz otopina poznatih koncentracija. Svrha rada je da se upoznam s geokemijskim metodama istraživanja i zaštite okoliša i ispitam primjenjivost geopolimera pripremljenog od otpadnog materijala kao što je pepeo, za prihvaćanje elemenata rijetkih zemalja iz otopine.

2. Geopolimeri

2.1. Povijesni pregled

Početak 20. stoljeća dolazi do naglog razvoja znanosti i tehnologije te novih građevinskih materijala. Posebna pozornost usmjerena je na poboljšanje svojstava vezivnih materijala pa se, upravo radi toga, počelo razvijati novo polje tehnologije: alkalijama aktivirana veziva (AA veziva) [8].

1908. godine, njemački kemičar Kuhl, prvi je patentirao reakciju alkalnog materijala s krutim prekursorom koji sadrži alumosilikatne spojeve kao način dobivanja materijala koji je usporediv portlandskom cementu. Takav vezivni materijal opisan je kao kombinacija amorfnih troske i alkalnih sulfata ili karbonata s ili bez dodataka zemnoalkalnih oksida ili hidroksida [8].

1940. godine Purdon je aktivirao trosku visoke peći dodatkom natrijevog hidroksida i dokazao katalitičku ulogu hidroksida u procesu alkalije aktivacije [8]. Potreba za pronalaskom novog materijala za korištenje u industriji javlja se sedamdesetih godina 20. stoljeća zbog mnogobrojnih požara u industrijskim pogonima diljem Francuske. Takav materijal bi trebao biti nezapaljiv i otporan na visoke temperature. Takva svojstva može zadovoljiti samo anorganski materijal koji se može transformirati na nižim temperaturama (100 – 150°C). Upravo iz tog razloga, 1978. godine, prvi puta se javlja termin geopolimer [1]. Naime, te godine Joseph J. Davidovits, francuski znanstvenik, patentirao je prvo vezivo temeljeno na alkalijama aktiviranom metakaolinitu. Za takva veziva predložio je naziv geopolimeri, a sam proces nastanka nazvao je geopolimerizacija [8]. Prema Davidovitsu [1], geopolimeri su anorganski, čvrsti, stabilni i nezapaljivi pri visokim temperaturama, polimerni materijali koji imaju svojstvo da uz prisutnost alkalnih aktivatora transformiraju, polimeriziraju i očvrstnu pri niskim temperaturama.

Nakon Davidovitsovih prvih radova dolazi do velikog interesa i razvoja geopolimera u svijetu. Provedena su brojna istraživanja na temu polimera, a dobiveni rezultati potaknuli su njihovu široku primjenu. Sve je popularnija postala ideja o primjeni i razvoja geopolimera kao alternative klasičnim cementima zbog niza problema vezanih uz cementnu industriju. Najveći

problem je ekološkog karaktera. Naime, cementna industrija ima velik doprinos u emisiji ugljikovog dioksida (CO_2). Po toni proizvedenog cementa nastane tona ugljikovog dioksida [10].

Upravo zbog emisije stakleničkih plinova prilikom proizvodnje cementa, primjena geopolimera predstavlja ekološki prihvatljiviju varijantu. Također, za proizvodnju cementa, odnosno sintezu klinker minerala (tzv. cementnog klinkera), koja se odvija pri temperaturi od 1450°C , potrebna je velika količina energija, a kod sinteze geopolimera koriste se prirodne sirovine i otpadni materijali koji ne zahtijevaju prethodnu termičku obradu. Sam proces geopolimerizacije odvija se pri temperaturi od 60°C do 90°C i upravo zato smatra se energetski učinkovitijim [10].

Sirovine koje se danas koriste za sintezu geopolimera u prošlosti su se upotrebljavale kao dodatak cementu u svrhu poboljšanja mehaničkih i kemijskih svojstava klasičnih betona [13]. Za razliku od cementa, geopolimeri imaju veću kemijsku postojanost: ne reagiraju s ionima iz okoline i otporni su na sulfatnu koroziju. To je još jedan razlog zašto geopolimeri uživaju sve veću popularnost naspram cementnog materijala. Naime, upotreba cementa kao građevinskog materijala ima ograničeno vrijeme sigurne upotrebe s obzirom da su zbog svojih fizikalno – kemijskih svojstava takve građevine sklone reakcijama s agresivnim okolišem, a posebno sa sulfatima koji destruktivno utječu na mehanička svojstva cementog materijala [10].

Svoju primjenu geopolimeri su pronašli i kao novi materijali koji se koriste kao premazi i ljepila otporni na vatru i toplinu, veziva za vatrootporna kompozitna vlakna, cement za beton, a služe i u industriji keramike i za zbrinjavanje toksičnog i radioaktivnog otpada. Također, geopolimeri se koriste i u medicinske svrhe. Njihova svojstva istražuju se u mnogim znanstvenim i industrijskim disciplinama kao što su: mineralogija, geologija, anorganska kemija i fizikalna kemija, a različite znanstvene discipline imaju i različite definicije geopolimera.

2.2. *Općenito o geopolimerima*

Općenito je prihvaćena činjenica da je sastav geopolimera sličan prirodnom sastavu zeolita, ali njihova struktura je amorfn, a ne kristalična. S druge strane, struktura geopolimera se opisuje kao faza alumosilikatnog gela koji se sastoji od kovalentno vezanih tetraedarskih 3D

jedinica aluminata i silikata međusobno povezanih preko atoma kisika [7]. Ovisno o omjeru polaznih oksida, postoji nekoliko osnovnih monomernih struktura koje grade geopolimerne materijale (Tablica 1).

Ponavljajuća jedinica	Naziv ponavljajuće jedinice	Naziv polimera
$-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$	Silokso	Poli(silokso)
$-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$	Sialat	Poli(sialat)
$-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$	Sialat – silokso	Poli(sialat – silokso)
$-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$	Sialat – disilokso	Poli(sialat – disilokso)
$-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$	Fosfat	Poli(fosfat)
$-\text{P}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$	Fosfo – silokso	Poli(fosfo – silokso)
$-\text{P}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$	Fosfo – sialat	Poli(fosfo – sialat)
$-(\text{R})-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- (\text{R}) -$	Organo – silokso	Poli – silikon
$-\text{Al}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$	Alumo – fosfo	Poli(alumo – fosfo)
$-\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$	Fero – sialat	<i>Poli(fero – sialat)</i>

Tablica 1. Osnovne strukturne jedinice geopolimera [7]

2.3. Klasifikacija geopolimera

Danas postoji 10 osnovnih klasa geopolimera:

1. Geopolimeri na bazi vodenog stakla, poli(siloksonat), topljivi silikat, Si:Al = 1:0
2. Geopolimeri na bazi kaolinita/soldalit hidrat, poli(sialat), Si:Al = 1:1
3. Geopolimeri na bazi metakaolina MK-750, poli(sialat-silokso), Si:Al = 2:1
4. Geopolimeri na bazi kalcija, (Ca, K, Na)-sialat, Si:Al = 1, 2, 3
5. Geopolimeri na bazi SiO₂, sialatna veza i silokso veza u poli(siloksonatu), Si:Al > 5
6. Geopolimeri na bazi letećeg pepela
7. Geopolimeri na bazi fero-sialata
8. Geopolimeri na bazi prirodnih minerala

9. Geopolimeri na bazi fosfata

10. Organsko-mineralni geopolimeri [8].

2.4. Priprema geopolimera

2.4.1. Odabir sirovine

Prije same pripreme geopolimera treba odabrati sirovinu koja će se koristiti. Sirovina može biti bilo koji materijal koji ima visok sadržaj aluminijske i silicijne, bez obzira na podrijetlo. To mogu biti prirodne sirovine kao što su gline, ali i nusproizvodi iz različitih industrijskih proizvodnji kao što su pepeo nastao sagorijevanjem ugljena u termoelektranama, troska visoke peći i različiti industrijski otpatci [10]. Upotreba ovakvih sirovina pogodna je i s ekološkog aspekta jer se na ovakav način zbrinjavaju štetne tvari nastale u različitim industrijskim postrojenjima.

Najčešće sirovine koje se koriste u pripremi geopolimera su:

- a) kaolinske gline,
- b) metakaolin,
- c) leteći pepeo,
- d) troska visoke peći,
- e) smjesa letećeg pepela i troske,
- f) smjesa letećeg pepela i metakaolina,
- g) smjesa troske i metakaolina,
- h) smjesa troske i crvenog mulja,
- i) smjese letećeg pepela i ne-kalciniranih materijala poput kaolina [10].

Najvažniji parametri o kojima ovisi reaktivnost sirovine su: sadržaj reaktivnog silicija, udio amorfnog faze, veličina čestica i sadržaj kalija [9]. Toplinskom obradom alumosilikatnih

materijala mijenja se unutarnja struktura materijala i povećava se udio amorfne faze. Samim time, reaktivnost sirovine se povećava. Također, materijali koji su podvrgnuti toplinskoj obradi rezultiraju produktima većih mehaničkih čvrstoća od produkata nastalih alkalnom aktivacijom prirodnih sirovina. Zato su povoljnije sirovine za izradu geopolimera leteći pepeo i troska visoke peći koji se dobivaju pod utjecajem visokih temperatura [10].

Sirovine koje se koriste u pripremi geopolimera mogu se podijeliti u dvije skupine:

1. sirovine s visokim sadržajem kalcijevog oksida (troska visoke peći)
2. sirovine s niskim sadržajem kalcijevog oksida (leteći pepeo klase F) [10].

Važan parametar pri izboru sirovine je i omjer silicija i aluminijskog oksida u sirovini. Reakciji geopolimerizacije ne podliježe cjelokupni silicij pa je za procjenu reaktivnosti važniji omjer Si/Al reaktivne faze. Si/Al omjer utječe i na konačnu strukturu i svojstva konačnog produkta [10]. Upravo je zbog omjera Si/Al moguća široka primjena geopolimera u svakodnevnom životu.

Leteći pepeo, koji nastaje sagorijevanjem ugljena u termoelektranama, ima visoki udio reaktivne amorfne faze, povoljan sadržaj silicija i aluminijskog oksida i nizak sadržaj kalcija. To ga čini povoljnim za korištenje kao sirovine za izradu geopolimera [10]. Također, leteći pepeo se smatra boljim izborom za sirovinu u odnosu na trosku visoke peći zbog veće reaktivnosti koja proizlazi iz finijih čestica pepela [8].

U svijetu se proizvode stotine milijuna tona letećeg pepela godišnje. 2000. godine proizvedeno je oko 349 milijuna tona letećeg pepela u svijetu, a taj broj iz godine u godinu raste. 2010. godine količina nastalog pepela u svijetu iznosila je 600 milijuna tona s tim da 500 milijuna tona od te količine čini leteći pepeo [12]. Izbor letećeg pepela kao sirovina za izradu geopolimera, imao bi nekoliko prednosti kao što su smanjenje troškova otklanjanja samog pepela te smanjenje emisije stakleničkih plinova [5].

Pepeo koji se koristi u geopolimernoj tehnologiji, treba imati sljedeća svojstva:

1. Udio silicijevog oksida i aluminijskog oksida trebao bi iznositi 80% ukupne mase letećeg pepela, a poželjan omjer Si/Al je 2.
2. Udio željezovih oksida od 10 do maksimalno 20 mas. % ukupne mase
3. Udio kalcijevog oksida ne viši od 5 mas. %

4. Sadržaj karbonata određenih kao gubitak žarenjem ne bi trebao prelaziti 2 %
5. Oko 80 % čestica letećeg pepela trebalo bi biti manje od 50 μm [10].

Upotreba letećeg pepela kao izbor sirovine za izradu geopolimera detaljno je opisana u radovima Mužek i sur. (2017) i Nyale i sur. (2013).

2.4.2. Aktivacija procesa geopolimerizacije

Reakcija geopolimerizacije odvija se samo u izrazito lužnatom mediju pa je uvriježen naziv „alkalni aktivator“. Postoje različite kombinacije alkalnih otopina, a Gluhkovsky i suradnici [7] su ih podijelili na 6 grupa:

- Hidroksidi, MOH,
- Soli slabih kiselina, M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 ,
- Silikati: $M_2O \cdot nSiO_3$,
- Aluminati: $M_2O \cdot nAl_2O_3$,
- Alumosilikati: $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$,
- Soli jakih kiselina, M_2SO_4 ,

gdje M predstavlja alkalijski kation.

Najčešće se ipak koriste jake lužine poput NaOH ili KOH u kombinaciji s Na – vodenim staklom (Na_2SiO_3) ili K – vodenim staklom (K_2SiO_3). Za samu geopolimerizaciju bitna je i koncentracija hidroksida u otopini aktivatora. Ako se radi o visokim koncentracijama hidroksida u otopinama, pH sustav će biti dovoljno visok da dođe do otapanja silicija iz sirovine i da se onemogući otapanje kalcijevog hidroksida. U takvim uvjetima u sustavu neće postojati dovoljno kalcija za formiranje kalcij silikat hidratnih (CSH) faza, već kao glavni produkt nastaju alumosilikati temeljeni na natriju. Novonastali produkti vezat će hidroksidne ione za svoju strukturu zbog čega će se smanjiti njihov sadržaj u otopini. Niži pH omogućit će otapanje kalcijevog hidroksida i dovest će do stvaranja CSH gela kao sekundarnog produkta reakcije [10].

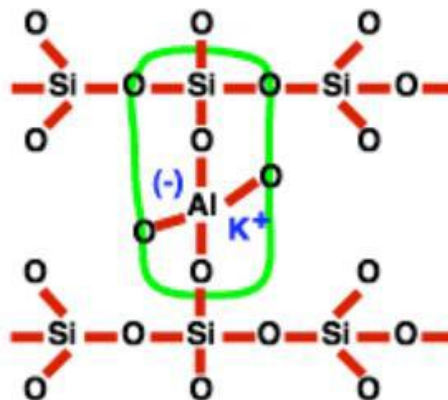
Naravno, postoji puno različitih kombinacija sirovina i alkalnih aktivatora za nastanak geopolimera, pa je nemoguće odrediti jedinstveno pravilo za pripremu geopolimera. Sirovine iz različitih industrijskih postrojenja mogu sadržavati različit sadržaj primjesa koji može promijeniti tok same geopolimerizacije te njen ishod.

2.5. *Konceptualni model geopolimerizacije i mehanizam geopolimerizacije*

Početnu teoriju o modelu geopolimerizacije razvio je sovjetski znanstvenik Glukhovsky sredinom prošlog stoljeća. Njegov model razdvaja proces alkalne aktivacije u tri stupnja [9]:

1. Destrukcija – koagulacija
2. Koagulacija – kondenzacija
3. Kondenzacija – kristalizacija.

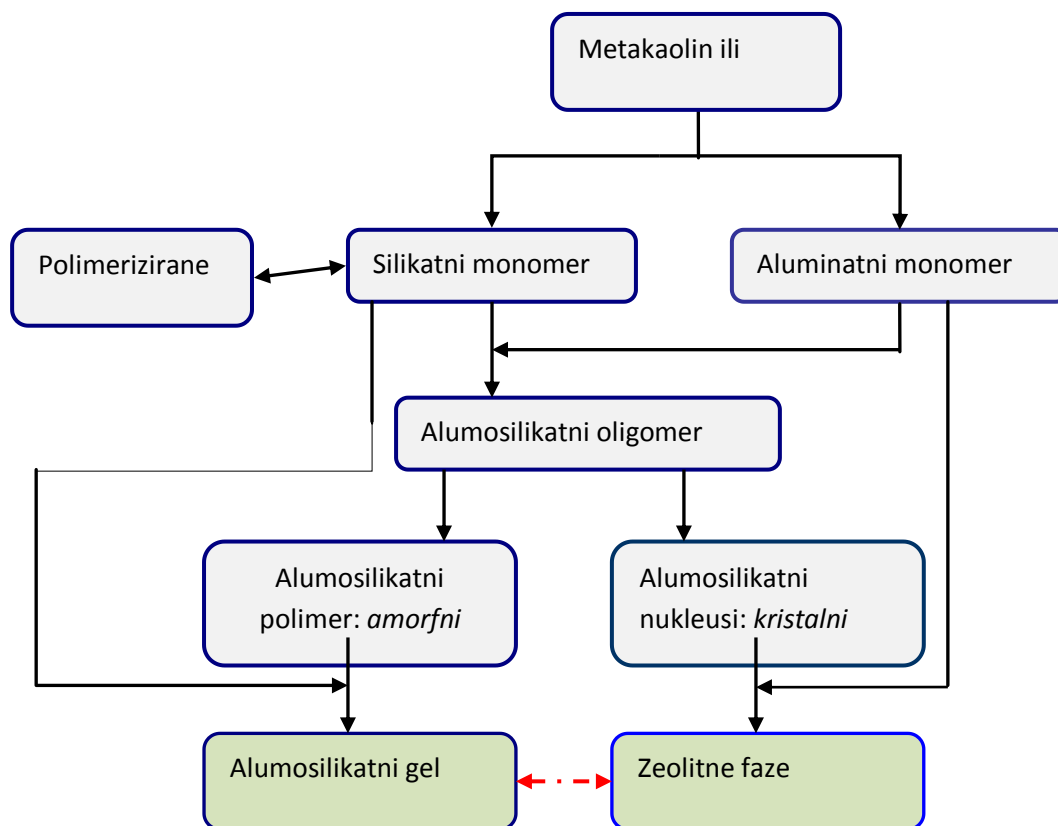
U posljednje vrijeme njegove teorija se nadograđuje i proširuje pa danas postoji više različitih modela geopolimerizacije. Geopolimer na bazi alumosilikata može se sastojati od tri osnovne ponavljajuće jedinice ovisno o molarnom omjeru silicija i aluminijsa, ali Davidovits predlaže i četvrtu skupinu, osim moguće tri, koja se pojavljuje pri Si: Al molarnom omjeru većem od 20, tzv. sialatnu vezu (skraćenica za silikon – okso – aluminat) [8] (Slika 1).



Slika 1: Sialatna veza [8]

Navedene ponavljajuće jedinice kod molarnog omjera Si: Al = 1:1 se umnožavaju tvoreći 3D mrežu kod odnosa Si: Al = 2:1 ili Si: Al = 3: 1, a kod odnosa Si : Al = 20: 1 ili Si: Al = 35: 1 nastaje 2D mreža [8].

Radi lakšeg razumijevanja navedenih procesa, razvijen je model koji je dosad pokazao dobro podudaranje s eksperimentalnim podacima (Slika 2).



Slika 2: Prikaz redoslijeda odvijanja reakcija u geopolimernom sustavu [10]

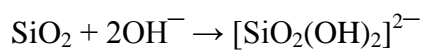
Iz modela su vidljiva dva smjera u kojima reakcija može ići: jedan vodi formiranju strukturno uređenog završnog produkta, a drugi formiranju strukturno neuređenog produkta. Isprekidana strelica označuje mogući prijelaz iz amorfne u kristalnu strukturu i obrnuto iako taj prijelaz nije dokazan. Pretpostavlja se da do prijelaza dolazi naknadno tijekom primjene produkta. XRD analizom uočene su i kristalne zeolitne faze što je potvrdilo da reakcije idu u dva smjera te da će produkt uvijek sadržavati određenu količinu zeolitnih faza kao posljedicu ravnoteže koja se uspostavlja u geopolimernom sustavu [10].

Da bi model bio u potpunosti eksperimentalno potvrđen, ipak su potrebna daljnja istraživanja. Još uvijek znanstvena zajednica nema uvid u fenomene koji se odvijaju u sustavu. Da bi model u potpunosti bio primjenjiv potrebno je uključiti i utjecaj različitih primjesa u sustavu, razliku u veličini čestica, različitu strukturnu uređenost i ostale pojave koje se javljaju upotrebom različitih sirovina [10].

Konačna svojstva geopolimera ovise o vrsti i izboru sirovine te njenom sastavu i reaktivnosti. Većina istraživanja o mehanizmima geopolimerizacije zasniva se na upotrebi metakaolina. Metakaolin je dobar izvor silicija i aluminijskog i izrazito je reaktivan u reakciji s alkalnim aktivatorom [10]. Iako sam geopolimer ovisi o vrsti i svojstvima sirovinskog materijala, smatra se da su osnovna načela jednaka za sve sirovine sličnog kemijskog sastava.

Mehanizam geopolimerizacije sastoji se od: otapanja aluminijskog i silicija u alkalnoj otopini, transporta i orijentacije otopljenih vrsta, polikondenzacije i stvaranja trodimenzionalne aluminosilikatne mreže [10].

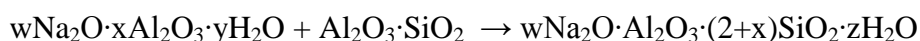
Otapanje i hidroliza aluminosilikatnih materijala u sustavima s visokim pH vrijednostima opisuje se pomoću sljedećih reakcija [10]:



Brzina otapanja aluminosilikatnog materijala u ovakvom mediju ovisi o koncentraciji hidroksidnih iona u sustavu, temperaturi otapanja te kemijskoj reaktivnosti sirovine [10].

Nakon otapanja i hidrolize slijedi polikondenzacija. Kondenzacija se može odvijati između silikatne i aluminatne vrste ili samo između silikatnih vrsta, a to ovisi o koncentraciji silikatnih vrsta te o lužnatosti sustava. Produkti kondenzacije su oligomerne aluminosilikatne vrste čijom daljnjom kondenzacijom nastaje umrežena geopolimerna struktura [10].

Reakcija polimerizacije (polikondenzacije) u geopolimernom sustavu može se prikazati sljedećim izrazom:



gdje su $w, x, y =$ parametri ovisni o sastavu i strukturi alkalnog aktivatora, a $z =$ stupanj hidratacije [10].

Voda u procesu geopolimerizacije poboljšava obradljivost i reološka svojstva smjese, ali, u teoriji, nije potrebna za sam proces geopolimerizacije. Kada u sirovini postoji znatan

sadržaj kalcijevog oksida, tada se voda ponaša kao reaktant, odnosno, stvaraju se CSH faze, koje povoljno utječu na čvrstoću. Voda se oslobađa iz geopolimernog matriksa, ali za sobom ostavlja diskontinuirane nano pore, koje zbog svoje veličine ne utječu na mehanička svojstva samog geopolimera, ali omogućuje njegovu primjenu u pročišćavanju i imobilizaciji otpadnih i štetnih vrsta u okolišu. Tijekom početnih faza geopolimerizacije, voda se troši na otapanje i hidrolizu početnih vrsta u sirovini. Do oslobađanja vode dolazi kondezacijom te daljnjim procesima starenja geopolimera [10].

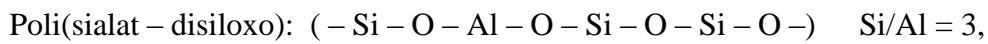
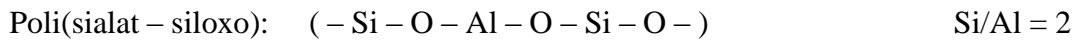
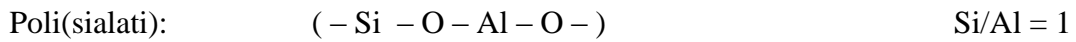
Ukoliko se kod pripreme geopolimera koristi prevelika količina vode, može doći do nastanka raznih problema. U takvim sustavima otopljene čestice ne mogu međusobno reagirati zbog prevelike udaljenosti među njima i može doći do prestanka reakcije. Uslijed isparavanja vode može doći do smanjenja sadržaja alkalne otopine pa je otopina prezasićena s alkalijskim solima i one se počinju taložiti. Njihovim taloženjem smanjuje se količina alkalijskih kationa u otopini i njihov sadržaj nije dovoljan da se uravnoteže negativni naboj koji nastaje zbog nepravilno koordiniranog aluminijskog. Alkalijski kationi neće sudjelovati u geopolimernom matriksu i konačni produkt neće imati dobra upotrebna svojstva.

Kada se letećem pepelu dodaje otopina alkalnog aktivatora sustav postaje gušći. Geopolimerna smjesa je viskozna i prijenos čestica je otežan. Također, čestice letećeg pepela ne mogu ostvariti kontakt s česticama aktivatora i samim time ne dolazi do reakcije geopolimerizacije. Dodatkom vode sustav postaje manje viskoznan, uslijed smanjene viskoznosti miješanje postaje lakše, čestice lakše dolaze u međusobni kontakt i uslijed toga lakše, brže i potpunije reagiraju. Postiže se bolja konzistencija, sustav je obradiviji i lakši za rukovanje. S prevelikim dodatkom vode sustav bi bio previše razrijeđen. Njegov pH je prenizak i ne dopušta otapanje sirovinskog materijala [10].

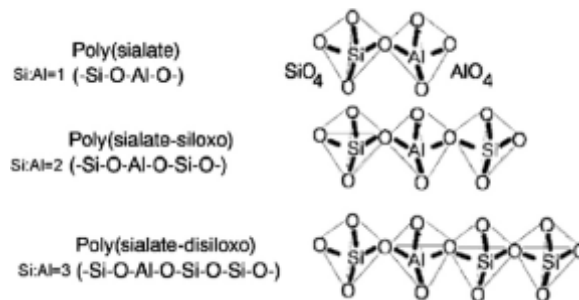
2.5.1. Uloga silicija i aluminijskog

Oblik i struktura konačnog geopolimera ovisi o Si/Al omjeru u smjesi. Omjer Si/Al u geopolimeru je različit od primarnog Si/Al omjera u sirovini. Taj početni omjer se mijenja prilikom miješanja sirovine i alkalnog aktivatora jer se alkalnim aktivatorom unose dodatne količine određenih vrsta u sustav. Vodeno staklo, koje se najčešće koristi u pripremi geopolimera, povećava sadržaj silicija u smjesi i samim time utječe na omjer Si/Al.

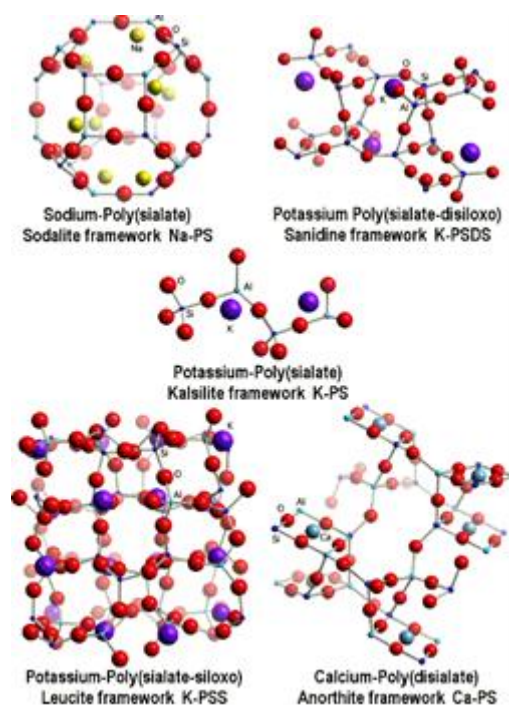
Prema Davidovitsu [2] moguća su tri strukturna oblika prema Si/Al omjeru:



a njihove strukture prikazane su na slici 1, 3 i 4.



Slika 3: Shematski prikaz strukture geopolimera koja ovisi od Si/Al omjeru [10]

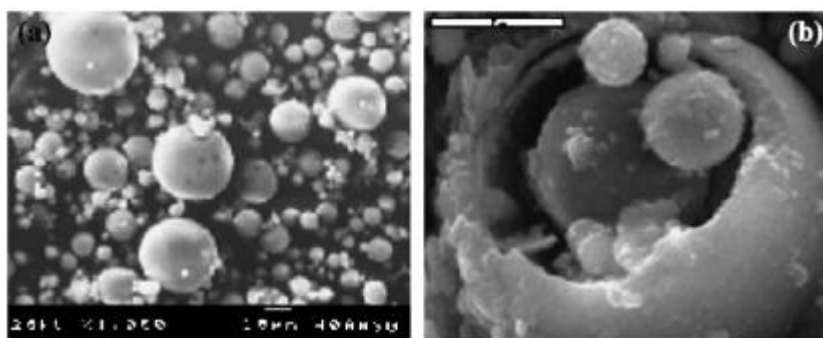


Slika 4: Prostorne strukture ovisno o Si/Al omjeru [10]

2.6. Mikrostruktura geopolimera

Geopolimeri se sastoje od tri faze: alumosilikatna gel faza (glavna faza geopolimera), faza neizreagiranih i nepotpuno izreagiranih čestica i faza šupljina s vodom [8]. Mikrostruktura geopolimera pripremljenih na bazi letećeg pepela uglavnom je heterogena s različitim morfološkim oblicima [10].

Kada se sirovini dodaje otopina aktivatora, počinje otapanje primarnih čestica sirovine. Aluminij ulazi u strukturu $[\text{SiO}_4]^{2-}$, a otopljene čestice se međusobno povezuju i stvaraju oligomere, zatim polimeriziraju i stvaraju reakcijske produkte. Hidroksidni ioni iz otopine ulaze u čestice i pokreću reakciju unutar i van zrna te uzrokuju nastajanje produkata reakcije (Slika 5.)



Slika 5: Mikrostruktura aktiviranog letećeg pepela: a) zrna letećeg pepela; b) izgled zrna nakon aktivacije s NaOH [10]

U razvoju strukture bitnu ulogu imaju i kalcijevi atomi. Struktura geopolimera je građena od polisialatnih lanaca. Unutar te strukture postoji višak negativnog naboja zbog nepravilno koordiniranog aluminija. Aluminij je inače uravnotežen kationima alkalijskih metala. Kalcijevi kationi imaju višestruki naboj pa stoga mogu povezati susjedne polisialatne lance i na taj način čine strukturu stabilnijom.

3. Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio rada sastoji se od analize sastava sirovine, pripreme geopolimera aktivacijom pepela uz pomoć alkalijskog aktivatora te određivanja sposobnosti pripremljenog geopolimera za zadržavanje grupe lantanida iz modelnih otopina.

3.1. Sastav pepela

Za izradu geopolimera korišten je Raški pepeo s područja Istre. Karakteristike takvog ugljena su sljedeće: vlažnost 5,80 – 19,1 wt%, udio pepela 10,3 – 23,9 wt%, ugljik 58,3 – 67,5 wt%, vodik 4,10 – 5,00 wt%, organski sumpor 7,90 – 10,6 wt%, kisik 5,9 – 1,9 wt%, dušik 1,00 – 1,80 wt% i prosječni udio elemenata rijetkih zemalja 81,1 mg/kg [4].

Uzorak Raškog pepela prosijan je kroz sito veličine 2 mm te su dobivene dvije frakcije, manja od 2 mm i veća od 2 mm. Odabrana su četiri poduzorka pepela, 2 poduzorka frakcije manje od 2 mm te dva poduzorka pepela frakcije veće od 2 mm.

U svrhu kemijske analize materijala korištenog za pripremu geopolimera, uzorci pepela su podvrgnuti razgradnji prema sljedećem postupku. U kivete se odvagalo 0.05 g uzorka u koje se dodalo 4 mL HNO₃ (65%, pro analysi, Kemika, Zagreb, Croatia,) 1 mL HCl (36.5%, pro analysi, Kemika, Zagreb, Croatia) i 1 mL HF (48%, pro analysi, Kemika, Zagreb, Croatia). Ovako pripremljeni uzorci su zajedno s certificiranim referentnim materijalom za tlo (NCS DC 77302, poznat još i kao GBW 07410) razgrađeni u zatvorenom mikrovalnom sustavu Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Austrija). U drugom koraku uzorcima se dodalo 6 mL H₃BO₃ (Fluka, Steinheim, Switzerland) te su ponovno vraćeni u mikrovalni sustav do totalne razgradnje. Detaljniji opis korištene metode nalazi se u radu Fiket i sur. [4]. Nakon razgradnje uzorci su razrijeđeni na 100 mL te je alikvot (20 mL) dobivene otopine pohranjen na 4°C do daljnjih analiza.

3.2. Priprema geopolimera

Pripremljena sirovina se aktivira pomoću natrijevog silikata i otopine natrijevog hidroksida. Kao alkalni aktivator upotrijebljena je otopina natrijevog silikata (BDH Prolabo) s omjerom $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2 - 3,4$ ($\text{Na}_2\text{O} = 7.5-8.5\%$, $\text{SiO}_2 = 25.6-27.6\%$ i $\text{H}_2\text{O} = 67.75\%$, s gustoćom od $1,45\text{g}/\text{cm}^3$). Otopina natrijevog hidroksida (10 M NaOH) pripremljena je otapanjem granula natrijevog hidroksida (Fluka, Steinheim, Švicarska) u deioniziranoj vodi.

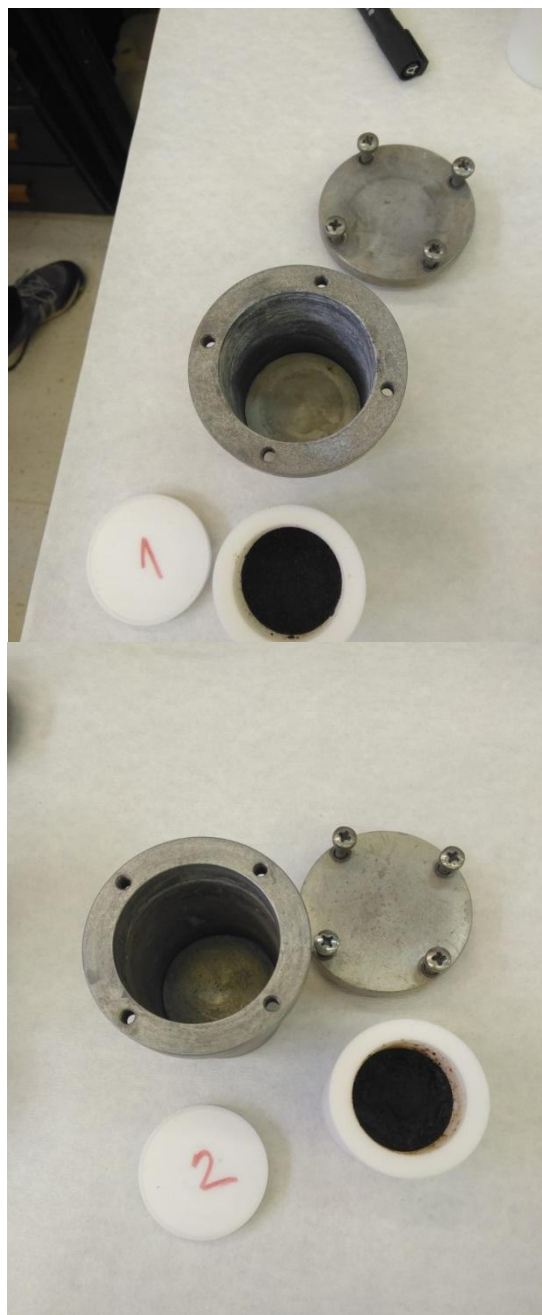
Pripremljena su dva geopolimera, geopolimer 1 i 2. U oba slučaja, za pripremu geopolimera korišteno je 50 g pepela. Svaki uzorak pepela aktiviran je dodavanjem određene količine natrijevog silikata i 10 M otopine natrijevog hidroksida (Tablica 2) te su nastale smjese slične pastama.

Dodatkom 10 mL pripremljene otopine NaOH promjenio se molarni omjer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ u 0,7 – 0,8 u geopolimeru 1 i 1,1 – 1,3 u geopolimeru 2 (Tablica 2)[4].

	GEOPOLIMER 1	GEOPOLIMER 2
$m_{\text{pepeo}}(\text{g})$	50	50
$m_{\text{Na-silikat}}(\text{mL})$	7,5	15
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	0,7 – 0,8	1,1 – 1,3

Tablica 2: Sastav smjese geopolimera 1 i 2 [4]

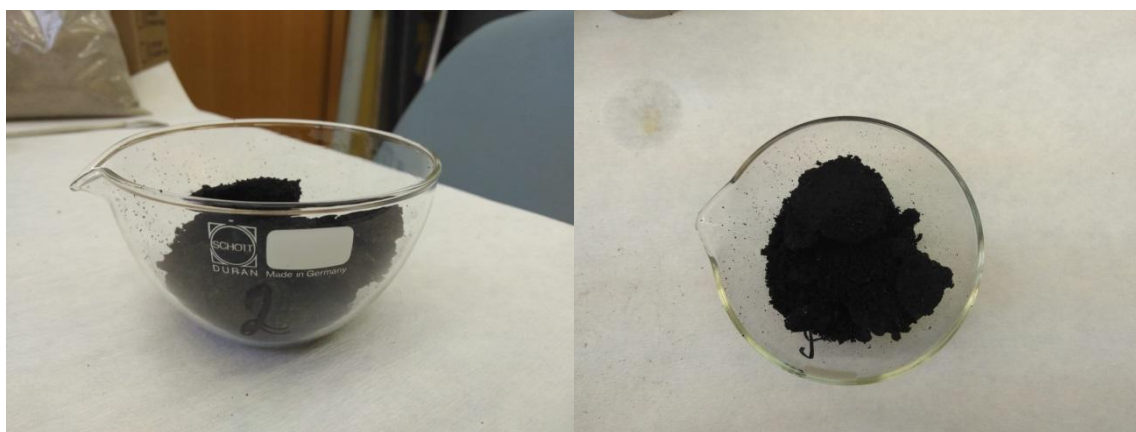
Obje smjese su ostavljene u laboratorijskoj pećnici na temperaturi od 75°C 24 sata (Slika 6). Geopolimeri 1 (Slika 7) i 2 (Slika 8) su ostavljeni dva tjedna na sobnoj temperaturi kako bi sazrijeli te je zatim proveden eksperiment adsorpcije elemenata rijetkih zemalja iz otopine pomoću pripremljenih geopolimera [4].



Slika 6: Priprema za sušenje pripremljenih geopolimera 1 (lijevo) i 2 (desno) u labaratorijskoj pećnici 24 h



Slika 7: Geopolimer 1 nakon sušenja u labaratorijskoj pećnici 24 h



Slika 8: Geopolimer 2 nakon sušenja u labaratorijskoj pećnici 24h

3.3. Adsorpcija

U svrhu provođenja eksperimenta adsorpcije elemenata rijetkih zemalja iz otopine pomoću pripremljenih geopolimera pripremljena je modelna otopina poznate koncentracije elemenata rijetkih zemalja. Otopina je pripremljena razrjeđivanjem multielementnog referentnog standarda (Analytica, Prag, Češka) koji sadrži Ce, La, Nd i Pm ($100 \pm 0,2$ mg/l) te Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sc, Sm, Tb, Tm, Y i Yb ($20 \pm 0,4$ mg/l) (Slika 9). Konačna modelna otopina time je sadržavala 1 mg/L Ce, La, Nd i Pm te 200 μ g/L Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sc, Sm, Tb, Tm, Y i Yb [4].

U dvije plastične bočice (1 i 2) se odvagala poznata masa geopolimera 1 ($m = 0,5003$ g) i 2 ($m = 0,5200$ g). U svaku bočicu dodano je 50 ml pripremljene modelne otopine. Obje bočice su stavljene na mehaničku tresilicu (320 rpm) te se nakon određenog vremenskog intervala (5, 15, 30, 60 i 120 min) špricom uzimalo 5 ml otopine koja se potom profiltrirala kroz filter veličine pora $0,45 \mu\text{m}$. Dobivene otopine su pohranjene na 4°C do daljnjih analiza.



Slika 9: Referentni standard elemenata rijetkih zemalja s prikazanim vrijednostima elemenata

3.4. Multielementna analiza

Koncentracije elemenata u uzorcima pepela i vodenim otopinama određene su primjenom metode spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (eng. High resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, HR-ICP-MS). Korišten je HR-ICP-MS instrument Element 2 (Thermo, Bremen, Njemačka). Za kvantifikaciju je korištena eksterna kalibracija, a standardi za multielementnu analizu su pripremljeni prema multielementnom referentnom standardu (Analytica, Prag, Češka) (Slika 9). Detaljniji opis instrumentalnih parametara nalazi se u radu Fiket i sur. (2017).

Prethodno analizi na HR-ICP-MS-u, uzorci su dodatno razrijeđeni 10x te je dodano 2% v/v HNO₃ (65% supra pur, Fluka, Steinheim, Švicarska) i 1 µg/L internog standarda (In).

U uzorcima pepela izmjerene su koncentracije ukupno 14 elementa (Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Ti, V) dok su u uzorcima modelnih otopina određene koncentracije elemenata rijetkih zemalja i Y (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Gho, Er, Tm, Yb, Lu).

4. Rezultati i rasprava

4.1. Sastav pepela

U tablici 3 prikazani su rezultati analize sastava pepela. Tablica prikazuje glavne okside aluminija (Al₂O₃), barija (BaO), kalcija (CaO), kroma (Cr₂O₃), željeza (Fe₂O₃), kalija (K₂O), magnezija (MgO), mangana (MnO₂), natrija (Na₂O), fosfora (Pb₂O₅), sumpora (SO₃), stroncija (SrO), titana (TiO₂) i vanadija (V₂O₅).

U tablici 3 vidljivo je da je u svim uzorcima najzastupljeniji kalcij i sumpor pri čemu se udjeli CaO i SO₃ kreću od 24,1 % do 32,7% te od 9,2% do 12,3%. Nakon toga, po zastupljenosti, slijedi Al₂O₃ sa masenim udjelima od 3% do 5,7%. Ostali elementi su prisutni u nižim koncentracijama te njihovi oksidi imaju sljedeće raspone, Fe₂O₃ od 1,18% do 1,8%, i MgO od 1,37% do 2,3%, Najmanji udjeli zabilježeni su za BaO, Cr₂O₃ te MnO₂ čiji maseni udjeli generalno ne prelaze 0,01%.

Uspoređujući ispitane poduzorke, vidljivo je da postoji varijabilnost u njihovom sastavu bez obzira na veličinu frakcije. Najviše koncentracije većine elemenata izmjerene su u P1 uzorku, frakciji pepela većoj od 2 mm. Drugi poduzorak pepela P2 po svom kemijskom sastavu je sličniji poduzorcima P3 i P4, odnosno frakciji pepela manjoj od 2 mm.

U radu Fiket i sur. (2018) provedena su istraživanja elemenata rijetkih zemalja u pepelu Raškog ugljena koji je korišten i u izradi ovog rada. Fiket i sur. (2018) izdvojili su najzastupljenije okside u sastavu uzoraka pepela, a to su aluminijev oksid, titanov oksid, manganov oksid te željezov oksid. Koncentracije su se kretale od 0,6% do 15,6% za Al_2O_3 , od 0,02% do 0,6% za TiO_2 , od 0,01% do 0,23% za MnO_2 te od 0,1% do 2,1% za Fe_2O_3 [5]. Uspoređujući podatke s podacima iz rada Fiket i sur. (2018), vidljivo je da su u oba rada aluminij i željezo jedni od najzastupljenijih elemenata, iako su u ovom radu maseni udjeli navedenih oksida prisutni u užem rasponu. U ovom radu maseni udio mangana je najniži u odnosu na ostale elemente te udio MnO_2 ne prelazi 0,01% (Tablica 3) gdje su u radu Fiket i sur. (2018) ti maseni udjeli veći i kreću se od 0,01 % do 0,23%. Maseni udjeli titana se ne razlikuju u velikoj mjeri i uglavnom su ujednačene u oba rada (Tablica 3) [5].

U radu Nyale i sur. (2013) korišten je pepeo nastao sagorijevanjem ugljena u svrhu izrade geopolimera. Takav pepeo se prema Nyaleu i sur. uglavnom sastoji od silicijevog i aluminijevog oksida, koji zajedno čine 82% ukupnog sadržaja pepela dok su u ovom radu najizraženije koncentracije kalcijevog i sumporovog oksida (Tablica 3). Koncentracije aluminijska su također značajne u usporedbi s ostalim elementima, ali koncentracije silicija u ovom radu nisu izražene. Od ostalih oksida u radu Nyale i sur. (2013) izdvojeni su oksidi kalcija, željeza, natrija, magnezija, titana, kalija, olova, mangana i kroma. Maseni udjeli CaO kreću se od 5,56% do 5,48%, dok su u ovom radu te koncentracije veće i kreću se od 24,1% do 32,7% (Tablica 3). Maseni udjeli ostalih oksida navedenih u radu Nyale i sur. (2013) veći su od masenih udjela u ovom radu, ali u odnosu na cjelokupni sastav, elementi su podjednako zastupljeni uz iznimku oksida barija, sumpora, stroncija i vanadija koji nisu u značajnijoj mjeri zastupljeni u radu Nyale i sur. (2013).

UZORAK				
	P3 < 2mm	P4 < 2mm	P1 > 2mm	P2 > 2mm
	(%)	(%)	(%)	(%)
oksid				
Al₂O₃	3,1	3	5,7	4,2
BaO	0,009	0,01	0,01	0,008
CaO	28,3	27,8	32,7	24,1
Cr₂O₃	0,01	0,01	0,02	0,01
Fe₂O₃	1,47	1,4	1,8	1,18
K₂O	0,08	0,07	0,11	0,13
MgO	2,3	2,3	2,3	1,37
MnO₂	0,01	0,01	0,01	0,01
Na₂O	0,09	0,09	0,12	0,01
P₂O₅	0,03	0,02	0,04	0,02
SO₃	11,16	12,3	10,7	9,2
SrO	0,1	0,1	0,22	0,09
TiO₂	0,18	0,17	0,33	0,25
V₂O₅	0,03	0,03	0,04	0,01

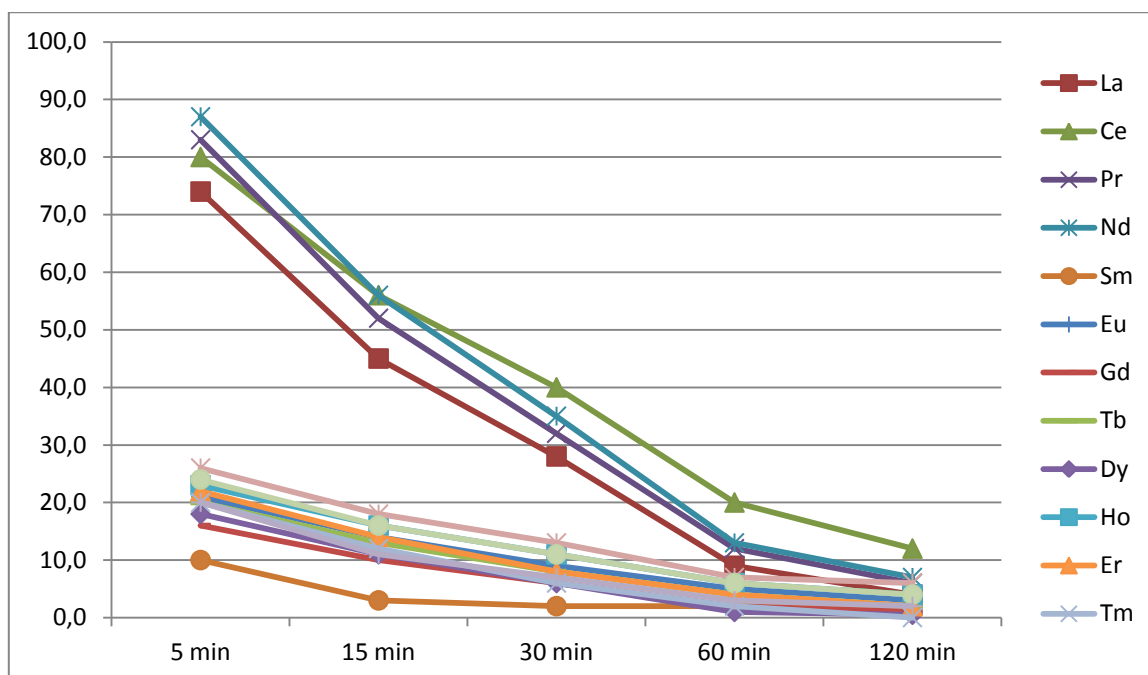
Tablica 3: Analiza sastava pepela

4.2. Eksperiment adsorpcije

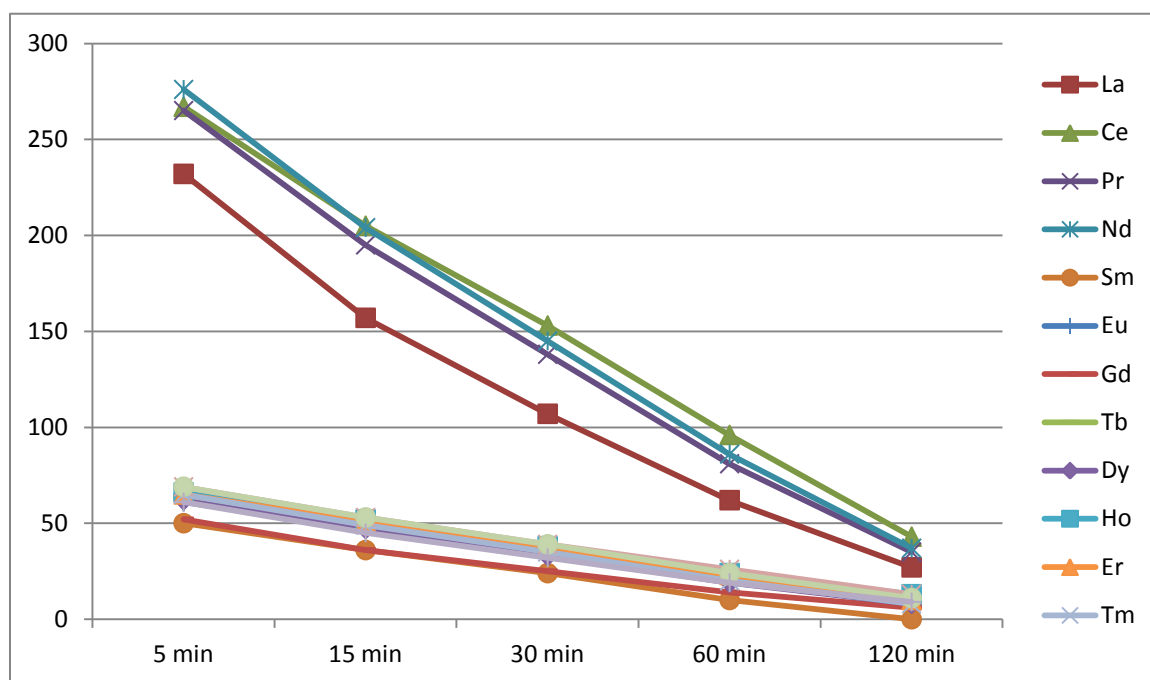
Sama uspješnost testiranja geopolimera kao adsorbensa elemenata rijetkih zemalja vidljiva je u padu koncentracije elemenata rijetkih zemalja u dodiru s geopolimerom nakon određenog vremenskog perioda (0, 5, 15, 30, 60, 120 minuta) (Krivulja 1 i 2; Tablica 4 i 5). Krivulja 1 prikazuje smanjenje koncentracije elemenata rijetkih zemalja u dodiru s geopolimerom 1, a krivulja 2 smanjenje koncentracije u dodiru s geopolimerom 2. Vidljivo je kako se najveći pad koncentracije, odnosno adsorpcije elemenata na geopolimere, dogodio u početnoj fazi eksperimenta, odnosno u prvih pet minuta. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja su se nakon prvih pet minuta u dodiru s geopolimerom 1 kretale od 87 $\mu\text{g/l}$ za Nd do 10 $\mu\text{g/l}$ za Sm (Krivulja 1, Tablica 4) dok se koncentracije istih elemenata nakon istog vremenskog perioda u dodiru s geopolimerom 2 kretale od 276 $\mu\text{g/l}$ za Nd do 50 $\mu\text{g/l}$ (Krivulja 2, Tablica 5). U prvih pet minuta eksperimenta koncentracija elemenata rijetkih zemalja se u dodiru s geopolimerom 1 smanjila za 7% do 13%, a u dodiru s geopolimerom 2 23% – 35% [4].

S vremenom pad koncentracija elemenata rijetkih zemalja usporava te je na kraju eksperimenta, odnosno nakon 120 minuta, zabilježeno kako su koncentracije elemenata rijetkih zemalja umanjene za 99% za geopolimer 1% i 96% za geopolimer 2 [4] u odnosu na početnu koncentraciju. Na kraju eksperimenta koncentracije elemenata rijetkih zemalja u dodiru s geopolimerom 1 kreću se od 12,0 $\mu\text{g/l}$ za Ce te ispod granica detekcije za Tm (Krivulja 1, Tablica 4). U istom vremenskom periodu koncentracije elemenata rijetkih zemalja u dodiru s geopolimerom 2 kreću se od 43,00 $\mu\text{g/l}$ za Ce do ispod granica detekcije za Sm (Krivulja 2, Tablica 5).

Najviše koncentracije elemenata rijetkih zemalja zabilježene su u otopinama koje su bile u najkraćem kontaktu s geopolimerima (5 min) dok su najniže koncentracije zabilježene u onim otopinama koje su najduže bile u kontaktu s geopolimerom (120 min) (Tablica 4 i 5).



Krivulja 1: Koncentracija elemenata rijetkih zemalja ($\mu\text{g/l}$) nakon dodira s geopolimerom 1 nakon određenog vremenskog intervala



Krivulja 2: Koncentracija elemenata rijetkih zemalja ($\mu\text{g/l}$) nakon dodira s geopolimerom 2 nakon određenog vremenskog intervala

Vrijeme (min)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
5	74,0	80,0	83,0	87,0	10,0	21,0	16,0	20,0	18,0	23,0	22,0	20,0	26,0	24,0	20,0
15	45,0	56,0	52,0	56,0	3,0	14,0	10,0	13,0	11,0	16,0	14,0	12,0	18,0	16,0	11,0
30	28,0	40,0	32,0	35,0	2,0	9,0	6,0	8,0	6,0	11,0	8,0	6,0	13,0	11,0	7,0
60	9,0	20,0	12,0	13,0	2,0	5,0	2,0	4,0	1,0	6,0	4,0	2,0	7,0	6,0	3,0
120	4,0	12,0	6,0	7,0	2,0	3,0	1,0	2,0	0,5	4,0	2,0	0,0	6,0	4,0	2,0

Tablica 4: Vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja ($\mu\text{g/l}$) u dodiru s geopolimerom 1 nakon određenog vremenskog intervala

Vrijeme (min)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
5	232,0	267,0	265,0	276,0	50,0	61,0	52,0	64,0	62,0	66,0	65,0	65,0	69,0	69,0	61,0
15	157,0	205,0	195,0	204,0	36,0	47,0	36,0	48,0	47,0	52,0	51,0	49,0	53,0	53,0	45,0
30	107,0	153,0	138,0	145,0	24,0	34,0	25,0	35,0	33,0	38,0	37,0	35,0	39,0	39,0	32,0
60	62,0	96,0	81,0	86,0	10,00	21,0	14,0	21,0	19,0	24,0	23,0	20,0	26,0	24,0	19,0
120	27,0	43,0	35,0	37,0	0,0	10,0	6,0	10,0	8,0	13,0	10,0	8,0	13,0	11,0	9,0

Tablica 5: Vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja ($\mu\text{g/l}$) u dodiru s geopolimerom 2 nakon određenog vremenskog intervala

Iz navedenih podataka može se zaključiti kako su geopolimeri 1 i 2 dobri adsorbensi lantanida u vodenim otopinama i može ih se koristiti kao sredstvo uklanjanja navedenih elemenata iz vodenih otopina. Geopolimer 1, koji ima niži omjer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,7 - 0,8$) u usporedbi s geopolimerom 2 koji ima viši omjer ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,1 - 1,3$) se ipak pokazao kao bolji adsorbens [4].

Na kraju eksperimenta, najviše koncentracije u objema otopinama izmjerene su za Ce, Pr i Nd, a najniže za Ga, La, Tm (ostalo je svega 3% početne koncentracije elemenata na kraju eksperimenta), dok su elementi Yb i Ho slabije adsorbirani u odnosu na ostale, odnosno na kraju ekperimenta ostalo je 7% početne koncentracije elemenata [4].

5. Zaključak

Provedeno istraživanje, na kome se temelji ovaj rad, pokazalo se uspješnim u nekoliko segmenata. Prije svega, priprema geopolimera aktivacijom pepela uz pomoć alkalijskog aktivatora bila je vrlo uspješna te su prilikom izrade ovog rada pripremljena dva geopolimera 1 i 2.

Također, uspješno je dokazano i uklanjanje lantanida iz vodene otopine uz pomoć pripremljenih geopolimera. Oba geopolimera pokazala su se dovoljno uspješnima, iako se geopolimer 1 pokazao boljim adsorbensom elemenata rijetkih zemalja u odnosu na geopolimer 2.

Sama razlika, koliko god minimalna bila, između uspjeha geopolimera A i B u uklanjanju lantanida iz vodenih otopina, dokaz je kako je potrebna pažljiva priprema geopolimera za uspješne rezultate.

Bez obzira na razliku uspješnosti adsorpcije elemenata rijetkih zemalja između dva testirana geopolimera, adsorpcija na oba geopolimera događala se na isti način te se može zaključiti kako se Raški pepeo može koristiti u svrhu izrade geopolimera, a geopolimeri sami, mogu služiti kao adsorbensi elemenata rijetkih zemalja iz vodenih otopina.

6. Literatura

- 1 Davidovits, J. (1981): The Need to Create a New Technical Language For the Transfer of Basic Scientific Information. U: Transfer and Exploitation of Scientific and Technical Information, Proceedings of the symposium - Luxemburg, 10–12 lipanj 1981. Commission of the European Communities, 316-320, Luxemburg
- 2 Davidovits, J. (2005): Geopolymer, green chemistry and sustainable development: The poly(sialate) terminology: a very usefull and simple model for the promotion and understanding of green chemistry, Ed: Davidovits, J., Proceedings of the world congress Geopolymer 2005, Published byInstitut Geopolymer, p. 9 – 17
- 3 Đozić, A. & Hodžić, I. (2016): Prisustvo teških metala u površinskim i industrijskim otpadnim vodama na području općine Lukavac, Centar za ekologiju i energiju, Tuzla
- 4 Fiket, Ž. et all. (2018): Adsorption of rare earth elements from aqueous solutions using geopolymers
- 5 Fiket, Ž. et all. (2018): Rare earth elements in superhigh- organic- sulfur Raša coal ash (Croatia), International Journal of Coal Geology 19, 1- 10
- 6 Generalić, E. (2012): Elementi rijetkih zemalja, periodni.com
- 7 Glukhovsky, V.D., Rostovskaja, G.S., Rumyna, G.V. (1980): High strength slag alkaline cements. In: Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement, 3 164-168
- 8 Kosor, T. (2017): Sinteza i karakterizacija geopolimera temeljenih na letećem pepelu. Doktorski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Sveučilišta u Splitu, Split
- 9 Managing Coal Combustion Residues in Mines, National Research Council, 2006.
- 10 Mandić, J. (2009): Primjena letećeg pepela u pripravi geopolimera. Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Sveučilišta u Splitu, Split
- 11 Mužek, M. N., Zelić, J., Jozić, D. (2012): Microstructural Characteristics of Geopolymers Based on Alkali – Activated Fly Ash, Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Split
- 12 Nyale, S. M. et all. (2013): Synthesis and characterization of coal fly ash- based foamed geopolymer, Environmental and Nano-Sciences Research Group, Department of Chemistry, University of the Western Cape, Bellville, South Africa, 2013 International Symposium on Environmental Science and Technology (2013 ISEST)

- 13 Halstead, W. (1986): Use of Fly Ash in Concrete, National Cooperative Highway Research Program, Virginia
- 14 Wang L H, Huang X H, Zhou Q (2008) Effects of rare earth elements on the distribution of mineral elements and heavy metals in horseradish. *Chemosphere*, 73, 314–319.
- 15 Wang, S., Peng, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156 (1), 11–24.
- 16 Wasserlauf, M. (1973): Regeneration of Lanthanum Following Precipitation of Phosphates from Waste-waters, A Major Study Report Submitted to the School of Graduate Studies in Partial Fulfilment of the Requirements for the Degree Master of Engineering, McMaster University
- 17 What is Geopolymer? Introduction, Geopolymer Institute, 2006.
- 18 Zavrtnik, N. (2015): Uklanjanje teških metala iz voda pomoću zeolita. Završni rad, Međimursko veleučilište u Čakovcu, Stručni studij održivog razvoja, Čakovec