

Keramici slični anorganski polimerni materijali: uporaba boksitnog ostatka

Rukavina, Marko; Serdar, Marijana

Source / Izvornik: **7. simpozij doktorskog studija građevinarstva 2021. : zbornik radova, 2021, 73 - 80**

Conference paper / Rad u zborniku

Publication status / Verzija rada: **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

<https://doi.org/10.5592/CO/PhDSym.2021.02>

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:237:931906>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-05**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Civil Engineering,
University of Zagreb](#)



Keramici slični anorganski polimerni materijali: oporaba boksitnog ostatka

Marko Rukavina¹, doc.dr.sc. **Marijana Serdar²**

¹ Termoterra d.o.o., Topusko, Hrvatska, marko@termoterra.hr

² Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zavod za materijale, marijana.serdar@grad.unizg.hr

Sažetak

Zbog svoje opasne korozivne prirode, $\text{pH} \approx 11,5$, crveni mulj predstavlja vrlo ozbiljan i alarmantan ekološki problem. Procjenjuje se da se na svjetskoj razini godišnje približno stvara 150 milijuna tona crvenog mulja; od toga 5 – 6 milijuna tona nastaje na području Europe te se većina tog otpada odlaže na otvorenim deponijima. U ovom radu ispitana je mogućnost zamjene dijela metakaolinske geopolimerne matrice s boksitnim ostatkom. Molarni omjer $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ geopolimerne paste postavljen je na 1:1:4. Kao glavni parametar uspješnosti geopolimerizacije i primjene boksitnog ostatka korištena je tlačna čvrstoća geopolimernog morta. Referentni mort dobiven iz čistog metakaolina postigao je tlačnu čvrstoću u iznosu od 37,7 MPa, dok su geopolimeri sa zamjenom 20 mas.% metakaolina s boksitnim ostatkom u prosjeku ostvarivali tlačnu čvrstoću u iznosu od 26,7 MPa.

Cljučne riječi: crveni mulj, boksitni ostatak, metakaolin, geopolimer, tlačna čvrstoća

Ceramic-like inorganic polymer materials: recovery of bauxite residue

Abstract

Due to its dangerous corrosive nature, $\text{pH} \approx 11,5$, red mud is a very serious and alarming environmental problem. It is estimated that approximately 150 million tonnes of red mud is produced annually worldwide; of which 5 – 6 million tonnes are generated in Europe, and most of this waste is disposed of in open landfills. In this paper, the possibility of replacing a part of the metakaolin geopolymer matrix with a bauxite residue was investigated. The molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ of the geopolymer paste was set to 1:1:4. Compressive strength of geopolymer mortar was used as the main parameter of successful geopolymerization and successful application of bauxite residues. The reference mortar obtained from pure metakaolin achieved a compressive strength of 37,7 MPa, while geopolymers with a substitution of 20 wt.% of metakaolin with a bauxite residue achieved on average a compressive strength of 26,7 MPa.

Key words: red mud, bauxite residue, metakaolin, geopolymer, compressive strength

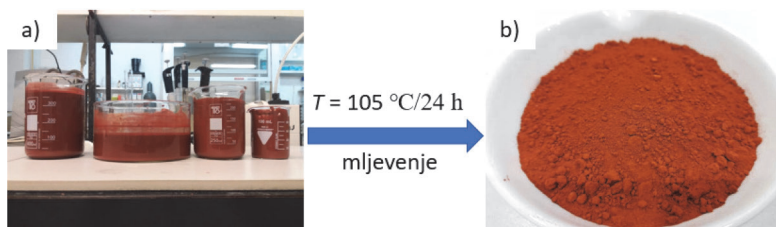
1 Uvod

Crveni mulj ili boksitni ostatak je nusproizvod u preradi boksitne rude u Bayerovom procesu proizvodnje glinice (Al_2O_3) te se kao takav smatra tehnološkim otpadom [1]. Prema procjenama iz 2015. godine na svjetskoj razini godišnje se proizvede otprilike 150 milijuna tona crvenog mulja, a od toga 5 – 6 milijuna tona na području Europe. Naime, za proizvodnju 1 tona glinice u prosjeku se generira 1 – 1,5 tona otpadnog crvenog mulja koji se zbog svoje fizikalno-kemijske stabilnosti smatra sigurnim za odlaganjem u velikim, otvorenim bazenima [2]. Unatoč prividnoj sigurnosti, crveni mulj predstavlja potencijalnu ekološku katastrofu zbog velikih količina mulja koje se stvaraju prilikom proizvodnje glinice te zbog njegovog visokog pH koji iznosi 10.5 – 12.5 [1]. Ne treba ići daleko u prošlost i izvan granica Europe odnosno Hrvatske kako bi se našli primjeri ekoloških problema, katastrofa, prouzročenih crvenim muljem. Ne tako davne 2010. godine došlo je do puknuća brane bazena s odloženim crvenim muljem u Ajki, Mađarskoj. Izliveni crveni mulj poplavio je oko 40 km^2 uključujući obližnje selo Kolontar i grad Devescer, a u nesreći je smrtno stradalo 10 osoba dok ih je 150 bilo ozlijeđeno [3, 4, 5]. Drugi primjer problema s crvenim muljem nalazi se upravo u Republici Hrvatskoj na području Obrovca – bivša tvornica Jadral. Premda je tvornica bila aktivna vrlo kratko, od 1977. do 1981. godine [6], posljedice njezinog rada osjećaju se i danas. Tvornica Jadral ostavila je iza sebe velike količine opasnog crvenog mulja u bazenima koji se nalaze u krškom kraju. Bazeni puni crvenog mulja zbog neodržavanja, a u konačnici i zbog loše sanacije, prijete rijeci Zrmanji i gradu Obrovcu [6, 7]. Upravo zbog navedenih problema smatra se značajnim svaki pokušaj razrade mogućnosti šire upotrebe crvenog mulja, a jedna od potencijalnih primjena crvenog mulja je primjena u geopolimernoj tehnologiji. Naime, geopolimeri se definiraju kao klasa anorganskih polimernih, amorfni, vezivnih materijala bogatih aluminosilikatom. Najčešće se sintetiziraju u alkalnoj otopini pa se prema tome može reći kako se geopolimeri sastoje od oksida Al_2O_3 , SiO_2 i oksida alkalnih metala (Na_2O , K_2O ,...) [8] – što čini crveni mulj potencijalno dobrim kandidatom za ovu primjenu. Geopolimeri se mogu sintetizirati u širokom području kemijskog sastava, ali najčešće su centrirani oko molarog omjera 1:1:4 koji označava 1 mol M_2O :1 mol Al_2O_3 :4 mola SiO_2 gdje je M alkalni metal [8]. Geopolimerni materijali na bazi otpadnog aluminosilikatnog materijala smatraju se ekološki prihvatljivim i održivim tzv. "zelenim materijalima" jer omogućuju oporabu aluminosilikatnog otpada te samim time smanjuje njegovu štetnost za okoliš i čovjeka [9].

2 Eksperimentalni dio

2.1 Materijali

Materijali korišteni kao aluminosilikatni izvor su metakaolin (MK) Metamax od proizvođača BASF, te crveni mulj ili boksitni ostatak (BR) dobiven iz tvornice Alumina, Zvornik, BiH. Svježi crveni mulj se prvotno dekantirao, a zatim sušio i mljeo bez dodatnog prosijavanja s ciljem odvajanja boksitnog ostatka od zaostale lužine iz Bayerovog procesa, slika 1. Nakon mljevenja osušeni boksitni ostatak dan je na XRF analizu kako bi se odredio njegov oksidni sastav (tablica 1) te se kalcinirao na 500, 600 i 700 °C kako bi se ispitao utjecaj zamjene metakaolina s nekalcinirnim i kalcinirnim boksitnim ostatkom na tlačnu čvrstoću geopolimernog materijala. Vrijeme kalciniranja boksitnog ostataka bilo je dva sata na zadanim temperaturama, a brzina zagrijavanja iznosila je 5 °C/min.



Slika 1. Predobrada crvenog mulja za analize i sinteze; (a) dekantirani crveni mulj, (b) osušeni i samljeveni crveni mulj odnosno boksitni ostatak

Za potrebe eksperimenta pripravljene su dvije različite alkalne otopine, slika 2. Alkalne otopine pripravljene su modificiranjem komercijalnog natrijevog silikata proizvođača Alumina dodatkom peleta NaOH (98 mas.%) proizvođača Ivero. Kemijski sastav otopina natrijevih silikata prikazan je u tablici 2. Fini kvarcni pijesak granulacije 0,1 – 0,6 mm proizvođača Samoborka odabran je kao sitni agregat sa svrhom ojačanja geopolimernog veziva i sprječavanja nastajanja pukotina.



Slika 2. Pripravljene otopine natrijevog silikata - zbog izrazito egzotermne reakcije prilikom dodatka (otapanja) NaOH peleta, otopinu treba povremeno promiješati dok se temperatura ne ustali na sobnu temperaturu kako ne bi došlo do lijepljenja NaOH peleta za dno boce

2.2 Kemijski sastav materijala

Obrađeni crveni mulj sa slike 1 podvrgnut je XRF analizi u akreditiranom Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju HEP-Proizvodnje d.o.o. te su rezultati prikazani u tablici 1.

Tablica 1. Oksidni sastav aluminosilikatnih prekursora

	Maseni udio [%]												
Uzorak	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	SrO	BaO
BR	12,10	14,45	47,20	8,39	0,05	9,91	0,60	6,66	0,23	0,32	<0,01	0,09	0,03
MK	52,30	45,20	0,42	0,22	0,15	0,04	0,04	1,74	0,08	-	-	-	-

Tablica 2. Kemijski (oksidni) sastav izvorne i modificiranih otopina natrijevog silikata

Naziv	Izvorna otopina	Otopina A	Otopina B
	Maseni udio [%]		
SiO ₂	27,71	25,85	26,64
Na ₂ O	11,53	15,86	14,01
H ₂ O	60,76	58,29	59,35
Maseni omjer SiO ₂ /Na ₂ O	2,40	1,63	1,90

2.3 Mješavine

Parametri sastava mješavine postavljeni su na način da ukupni ulazni molarni omjer oksida Na₂O:Al₂O₃:SiO₂ bude 1:1:4 (fini kvarcni pijesak ne ulazi u proračun). Vodo-vezivni omjer postavljen je na 0,55, a omjer aluminosilikatni prekursor/fini kvarcni pijesak na 1. Pripremljeno je pet različitih geopolimera od kojih se jedan kao referentni uzorak sastojao od 100 mas.% metakaolina, a u preostale četiri mješavine zamijenjeno je 20 mas.% metakaolina s nekalciniranim odnosno s kalciniranim boksitnim ostatkom.

Zbog molarnog omjera 1:1:4 - referentni geopolimerni uzorak pomiješan je s alkalnom otopinom A, a preostali uzorci s 80 mas.% metakaolin + 20 mas.% boksitni ostatak (RT, 500, 600 i 700 °C) pomiješani su s otopinom B. Nastale geopolimerne paste ručno su miješane 10 minuta nakon čega je u paste dodana zadana količina finog kvarcnog pijesaka. Dobivene smjese su miješane dodatnih 5 minuta; nakon čega su geopolimerne mase izliven u silikonske kalupe, dimenzija 50x50x50 mm, koje nije bilo moguće izvibrirati. Kalupi su omotani prijanjajućom folijom kako bi se spriječila prerana dehidracija uzoraka. Svježi uzorci su najprije negovani 24 h ± 1 h na sobnoj temperaturi, a zatim 24 h ± 1 h na 50 °C. Nakon negovanja uzorci su izvađeni iz kalupa i ostavljeni sljedeća dva dana da se suše na sobnoj temperaturi prije testiranja na tlačnu čvrstoću.

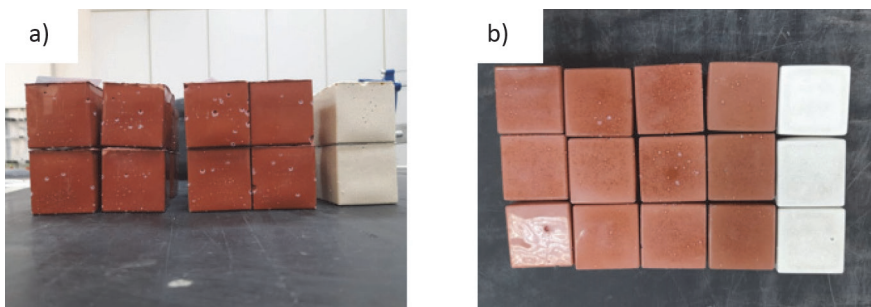
3 Rezultati i rasprava

3.1 Masa i dimenzije geopolimera

Prosječna masa geopolimera iznosila je $251,4 \text{ g} \pm 6,3 \text{ g}$, a prosječna duljina brida je $52,0 \text{ mm} \pm 1,5 \text{ mm}$ – što upozorava na nedovoljno čvrste stijenke silikonskog kalupa, pa je trebalo proširiti dimenzije kalupa tijekom ugradnje materijala u njih.

3.2 Promjena boje

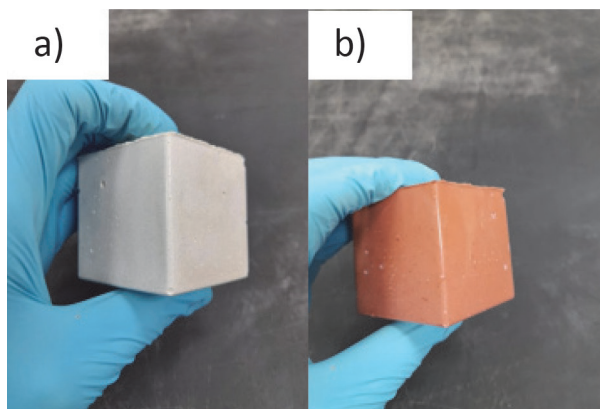
Tijekom njegovanja i sušenja uzoraka na zraku primijećena je značajna promjena boje geopolimera s boksitnim ostatkom; od tamnocrvene do svjetlocrvene boje, slika 3. Do promjene boje dolazi zbog nedovršenog procesa stvrdnjavanja gdje čestice vode nastale tijekom reakcije polimerizacije (polikondenzacije) nisu imale priliku difundirati iz polimerne matrice što je rezultiralo hidratnim oblikom čvrstog polimera [10]. Na slici 3.a prikazani su uzorci odmah nakon njegovanja na $50^\circ\text{C}/24 \text{ h}$, a na slici 3.b prikazani su nakon 2 dana sušenja na sobnoj temperaturi, netom prije ispitivanja tlačne čvrstoće.



Slika 3. Sintetizirani geopolimerni uzorci; sdesna nalijevo referentni uzorak (bijeli) te 20 mas.% zamjena metakaolina s boksitnim ostatkom (nekalcinirani - RT, 500°C , 600°C , 700°C)

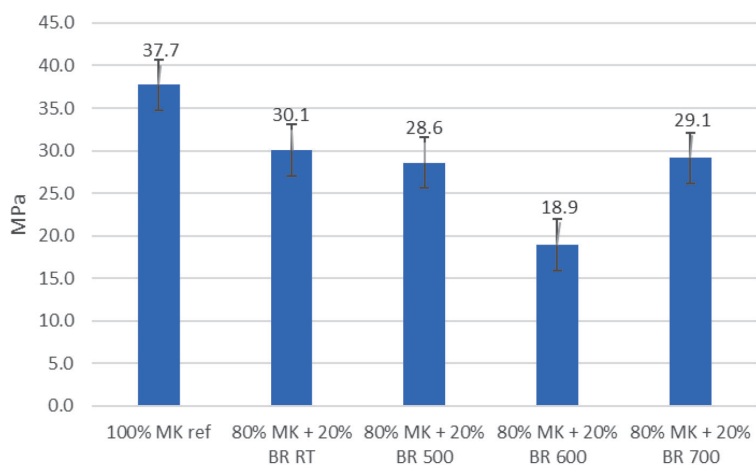
3.3 Tlačna čvrstoća

Zbog izrazito visoke otpornosti geopolimernog materijala na habanje, uzorci su ispitani na tlačnu čvrstoću bez značajnije obrade tlačnih površina, slika 4.



Slika 4. Geopolimerni uzorci: a) referentni metakaolinski geopolimer, b) 20 mas.% boksitnog ostatka kalciniranog na 700 °C

Na slici 5 prikazane su srednje vrijednosti dobivenih tlačnih čvrstoća geopolimera nakon četiri dana. Uočljivo je da referentni geopolimer, MK ref ima najveću tlačnu čvrstoću dok se geopolimerima s nekalciniranim i kalciniranim boksitom na 500 i 700 °C vrijednosti tlačnih čvrstoća kreću oko 29,4 MPa $\pm$ 0,7 MPa. Zbog korištenja nestandardnih kalupa, rezultati mogu služiti isključivo za internu usporedbu kao i za preliminarne optimizacije mješavina. Kod uzoraka s boksitnim ostatkom, kalciniranim na 600 °C, najvjerojatnije je došlo do značajne pogreške u tlačnoj čvrstoći materijala zbog loše ugradnje i/ili zbog neravnih tlačnih površina (nepravilna raspodjela tlačne sile). Naime, srednja vrijednost izmjerenih tlačnih čvrstoća iznosila je 18,9 MPa, što je daleko ispod tlačne čvrstoće nekalciniranog boksitnog ostatka i/ili boksitnog ostatka kalciniranog na 500 °C odnosno 700 °C.



Slika 5. Grafički prikaz dobivenih tlačnih čvrstoća geopolimera nakon 4 dana

4 Zaključak

U preliminarnim istraživanjima prikazanim u ovom radu pokazana je opravdanost potencijalne primjene problematičnog boksitnog ostatka (crvenog mulja) u geopolimernoj tehnologiji u građevinskoj industriji. Na nestandardnim uzorcima korištenima u istraživanjima nakon samo četiri dana njegovanja postignute su relativno velike čvrstoće od 29,4 MPa. Primjenom boksitnog ostatka u geopolimerima ne samo da se ekonomično postupa s velikim količinama problematičnog crvenog mulja, već se na taj način smanjuje i potrebna količina prirodnih sirovina i energije u proizvodnom procesu, odnosno CO₂ emisije. Zamjenom 20 mas.% metakaolina s osušenim, nekalciniranim, boksitnim ostatkom, geopolimer i dalje zadržava visoku tlačnu čvrstoću u iznosu od 30,1 MPa. Daljnja ispitivanja bit će usmjerena na spektrometrijsku analizu geopolimerne strukture te na ispitivanje fizikalno-kemijske stabilnost materijala.

Zahvala

Novčana sredstva za izradu ovog rada osigurana su u okviru istraživačkog projekta "Alternativna veziva za beton (ABC): Razumijevanje mikrostrukture za predviđanje trajnosti", oznaka projekta: UIP-05-2017-4767, koji je financirala Hrvatska zaklada za znanost. Zahvaljujem Mariji Lukić, *mag. ing. cheming* na pomoći i Marinku Markiću, *mr. sc.* na ustupanju laboratorija Comprehensive Water Technology d.o.o. na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Literatura

- [1] Smiljanić, S., Ostojić, G., Vasiljević, Lj.: Uticaj hemijskog i mineraloškog sastava crvenog mulja na parametre alkaliteta, *Zaštita materijala* 58 (2017) 4, pp. 515-529.
- [2] Aluminium Insider - Red mud – addressing the problem, 2016, <https://aluminiuminsider.com/red-mud-addressing-the-problem/>
- [3] The Guardian – Hungary declares a state of emergency after sludge disaster, 2010, <https://www.theguardian.com/world/2010/oct/05/hungary-sludge-disaster-state-of-emergency>
- [4] NBCnews – Red sludge floods towns in Hungary, 2010, <https://www.nbcnews.com/id/wbna39503888>
- [5] Burai, P., Smailbegović, A., Lenart, C., Berke, J., Milics, G., Tomor, T., Biro, T.: Preliminary analysis of red mud spill based on aerial imagery, *AGD Landscape & Environment* 5 (2011) 1, pp. 47-57.

- [6] Zadarski (Slobodna Dalmacija) – Kako je Tvornica glinice Jadral umjesto uspjeha donijela propast Obrovcu, tamo niti jedan project više nije uspio, čak I sanacija bazena s lužinom!, <https://zadarski.slobodnadalmacija.hr/zadar/4-kantuna/kako-je-tvornica-glinice-jadral-umjesto-uspjeha-donijela-propast-obrovcu-tamo-niti-jedan-projekt-vise-nije-uspio-cak-i-sanacija-bazena-s-luzinom-542486>
- [7] Bezik, D.: Utjecaj crvenog mulja i drugih ostataka proizvodnje aluminijske na okoliš, *završni rad*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
- [8] Kriven. W.M., 5.9 Geopolymer-Based Composites (Chapter), *Comprehensive Composite Materials II*, (ur. Zweben, C.H., Beaumont, P.), Academic Press, Oxford, pp. 269-280, 2018.
- [9] Ren, B., Zhao, Y., Bai, H., Kang, S., Zhang, T., Song, S.: Eco-friendly geopolymer prepared from solid wastes: A critical review, *Chemosphere* 267 (2020).
- [10] Cesul, B.T.: Investigation into Suitability of Geopolymers (Illite & Metakaolin) for the Space Environment, *doktorska disertacija*, Air Force Institute of Technology, Ohio.