

# Geopolimeri s dodatkom pepela drvene biomase: promjena svojstava na visokim temperaturama

---

**Kukuljica, Petra**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Civil Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:237:600879>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-18**

*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

GRAĐEVINSKI FAKULTET

Petra Kukuljica

**Geopolimeri s dodatkom pepela drvene  
biomase: promjena svojstava na visokim  
temperaturama**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2024.



Sveučilište u Zagrebu

GRAĐEVINSKI FAKULTET

Petra Kukuljica

**Geopolimeri s dodatkom pepela drvene  
biomase: promjena svojstava na visokim  
temperaturama**

DIPLOMSKI RAD

Izv. prof. dr. sc. Marija Jelčić Rukavina

Zagreb, 2024.



University of Zagreb

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

Petra Kukuljica

**Geopolymers with addition of wood biomass  
ash: change of properties at high temperatures**

MASTER THESIS

Assoc.prof. Marija Jelčić Rukavina

Zagreb, 2024.



OBRAZAC 3

POTVRDA O POZITIVNOJ OCJENI PISANOG DIJELA DIPLOMSKOG RADA

Student/ica :

Petra Kukuljica

(Ime i prezime)

0082061612

(JMBAG)

zadovoljio/la je na pisanom dijelu diplomskog rada pod naslovom:

Geopolimeri s dodatkom pepela drvene biomase: promjena svojstava na visokim temperaturama

(Naslov teme diplomskog rada na hrvatskom jeziku)

Geopolymers with added wood biomass ash: change in properties at high temperatures

(Naslov teme diplomskog rada na engleskom jeziku)

i predlaže se provođenje daljnjeg postupka u skladu s Pravilnikom o završnom ispitu i diplomskom radu Sveučilišta u Zagrebu Građevinskog fakulteta.

Pisani dio diplomskog rada izrađen je u sklopu znanstvenog projekta: (upisati ako je primjenjivo)

Istraživanje geopolimera za tunelske obloge, Potpora znanstvenim istraživanjima, izv.prof.dr.sc. Marija Jelčić Rukavina

(Naziv projekta, šifra projekta, voditelj projekta)

Pisani dio diplomskog rada izrađen je u sklopu stručne prakse na Fakultetu: (upisati ako je primjenjivo)

-

(Ime poslodavca, datum početka i kraja stručne prakse)

Datum:

17.rujan 2024.

Mentor:

izv.prof.dr.sc. Marija Jelčić Rukavina

Potpis mentora:

Komentor:

-



**OBRAZAC 5**

**IZJAVA O IZVORNOSTI RADA**

Ja :

**Petra Kukuljica, 008 206 1612**

(Ime i prezime, JMBAG)

student/ica Sveučilišta u Zagrebu Građevinskog fakulteta ovim putem izjavljujem da je moj pisani dio diplomskog rada pod naslovom:

**Geopolimeri s dodatkom pepela drvene biomase: promjena svojstava na visokim temperaturama**

(Naslov teme diplomskog rada na hrvatskom jeziku)

izvorni rezultat mogega rada te da se u izradi istoga nisam koristio/la drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Datum:

18.9.2024

Potpis:

*Petra Kukuljica*



**OBRAZAC 6**

**IZJAVA O ODOBRENJU ZA POHRANU I OBJAVU PISANOG DIJELA DIPLOMSKOG RADA**

Ja :

**Petra Kukuljica, 24378644137**

(Ime i prezime, OIB)

ovom izjavom potvrđujem da sam autor/ica predanog pisanog dijela diplomskog rada i da sadržaj predane elektroničke datoteke u potpunosti odgovara sadržaju dovršenog i obranjenog pisanog dijela diplomskog rada pod naslovom:

**Geopolimeri s dodatkom pepela drvene biomase: promjena svojstava na visokim temperaturama**

(Naslov teme diplomskog rada na hrvatskom jeziku)

koji je izrađen na sveučilišnom diplomskom studiju Građevinarstvo Sveučilišta u Zagrebu Građevinskog fakulteta pod mentorstvom:

**izv. prof. dr. sc. Marija Jelčić Rukavina**

(Ime i prezime mentora)

i obranjen dana:

**26.9.2024.**

(Datum obrane)

Suglasan/suglasna sam da pisani dio diplomskog rada u cijelosti bude javno dostupan, te da se trajno pohrani u digitalnom repozitoriju Građevinskog fakulteta, repozitoriju Sveučilišta u Zagrebu te nacionalnom repozitoriju.

Datum:

18.9.2024.

Potpis:

*Petra Kukuljica*

## SAŽETAK

Građevinski sektor značajno doprinosi negativnom utjecaju na okoliš zbog prekomjerne upotrebe betona, jer proizvodnja betona koristi prirodne resurse i dovodi do velikih emisija ugljikovog dioksida zbog potrebe za cementom. Da bi se osigurao napredak sektora, nužno je težiti održivoj gradnji i pronaći prikladne alternative betonu. Jedna od alternativa je upotreba geopolimera, odnosno alkalno aktiviranog aluminosilikatnog materijala koji se, između ostalog, odlikuje izvrsnim mehaničkim svojstvima pri visokim temperaturama. Njegova proizvodnja se oslanja na korištenju otpadnih materijala i ima nizak ugljični otisak, što potiče sve brojnija istraživanja i razvoj geopolimera. U ovom radu istražen je utjecaj visokih temperatura (do 1000 °C) na svojstva geopolimernih pasta na bazi opeke ili zgure sa dodatkom pepela drvene biomase (5 %, 10 % i 15% na masu opeke ili zgure). Analizirana su fizikalna svojstva (masa, dimenzije, brzina ultrazvuka), mehanička svojstva (savojna i tlačna čvrstoća) i mikrostrukturna svojstva (TG analiza). Uzorci geopolimerne paste na bazi zgure i pepela drvene biomase postižu visoku čvrstoću pri sobnim temperaturama, no njihova se svojstva jako degradiraju nakon izlaganja visokim temperaturama. Suprotno tome, uzorci geopolimerne paste od opeke i pepela drvene biomase pokazuju poboljšanje svojstava pri visokim temperaturama, pri čemu mješavina opeke s 15 % pepela drvene biomase postiže najbolje rezultate u pogledu preostale čvrstoće.

**Ključne riječi:** geopolimeri; pepeo drvene biomase; opeka; zgura; utjecaj visokih temperatura



## SUMMARY

The construction sector significantly contributes to environmental degradation through the excessive use of concrete. Concrete production consumes natural resources and results in large carbon dioxide emissions due to the cement required. To ensure the sector's progress, it is crucial to pursue sustainable building practices and explore viable alternatives to concrete. One such alternative is the use of geopolymers, or alkali-activated aluminosilicates, which are known for their excellent mechanical properties at high temperatures. Geopolymers are produced using waste materials and have a low carbon footprint, driving further research and development in this area. This thesis examines the effect of high temperatures (up to 1000°C) on the properties of geopolymer pastes made from waste bricks or slag, with the addition of wood biomass ash (at 5%, 10%, and 15% of the mass of bricks or slag). The physical properties (mass, dimensions, ultrasonic velocity), mechanical properties (flexural and compressive strength), and microstructural properties (TG analysis) were analyzed. Geopolymer paste specimens made from slag and wood biomass ash exhibited high strength at room temperature, but their properties significantly deteriorated after exposure to high temperatures. In contrast, the specimens made from brick and wood biomass ash showed improved performance at elevated temperatures, with the brick mixture containing 15% wood biomass ash yielding the best residual strength results.

Key words: geopolymers; wood biomass ash; brick; slag; change of properties at high temperatures

---

**SADRŽAJ**

|   |     |
|---|-----|
| SAŽETAK.....  | i   |
| SUMMARY.....  | ii  |
| SADRŽAJ.....  | iii |
| 1 UVOD.....   | 1   |
| 2 STANJE PODRUČJA.....  | 2   |
| 2.1 Geopolimeri.....  | 2   |
| 2.1.1 Pregled povijesnog razvoja i primjene geopolimera.....      | 2   |
| 2.1.2 Općenito o geopolimerima.....                               | 4   |
| 2.1.3 Sirovine za pripremu geopolimera.....                       | 5   |
| 2.1.4 Geopolimerizacija - proizvodni proces.....                  | 12  |
| 2.2 Svojstva geopolimera u odnosu na običan beton.....            | 13  |
| 2.3 Otpornost geopolimera na visoke temperature.....              | 19  |
| 2.3.1 Utjecaj visokih temperatura na svojstva geopolimera.....    | 19  |
| 2.4 Zaključci stanja područja.....                                | 31  |
| 3 OPIS EKSPERIMENTALNOG RADA.....                                 | 32  |
| 3.1 Materijali korišteni za spravljanje mješavina.....            | 33  |
| 3.2 Priprema alkalnog aktivatora.....                             | 35  |
| 3.3 Postupak miješanja i pripreme uzoraka za ispitivanje.....     | 36  |
| 3.4 Metode ispitivanja.....                                       | 39  |
| 3.4.1 Metode ispitivanja u svježem stanju.....                    | 39  |
| 3.4.2 Metode ispitivanja u očvrslom stanju.....                   | 41  |
| 3.4.3 Izlaganje uzoraka požarnim temperaturama.....               | 47  |
| 4 REZULTATI ISPITIVANJA.....                                      | 50  |
| 4.1 Svojstva u svježem stanju.....                                | 50  |
| 4.1.1 Temperatura uzoraka.....                                    | 50  |
| 4.1.2 Konzistencija.....  | 51  |
| 4.2 Mehanička svojstva nakon 7, 28 i 90 dana.....                 | 53  |
| 4.2.1 Savojna čvrstoća.....                                       | 53  |
| 4.2.2 Tlačna čvrstoća.....  | 55  |
| 4.3 Fizikalna svojstva nakon izlaganja visokim temperaturama..... | 57  |
| 4.3.1 Vizualni pregled.....                                       | 57  |

---

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 4.3.2 | Masa uzoraka.....   | 59 |
| 4.3.3 | Gustoća uzoraka .....   | 60 |
| 4.3.4 | Brzina prolaska ultrazvuka .....                                      | 61 |
| 4.4   | Mehanička svojstva nakon izlaganja visokim temperaturama.....         | 63 |
| 4.4.1 | Svojna čvrstoća.....  | 63 |
| 4.4.2 | Tlačna čvrstoća .....   | 65 |
| 4.5   | Termogravimetrijska analiza .....                                     | 67 |
| 5     | RASPRAVA.....   | 69 |
| 5.1   | Svojstva geopolimera ispitanih na sobnoj temperaturi.....             | 69 |
| 5.2   | Svojstva geopolimera koji su se izlagali požarnim temperaturama ..... | 70 |
| 6     | ZAKLJUČAK.....  | 73 |
| 7     | LITERATURA.....   | 75 |
| 8     | POPIS SLIKA .....   | 81 |
| 9     | POPIS TABLICA.....  | 83 |

## 1 UVOD

Razvoj građevinskih materijala je ključan za napredak građevinske industrije i odgovara na različite zahtjeve suvremenog društva. Jedan od najvećih problema suvremenog doba je onečišćenje okoliša, a građevinski sektor koji se smatra jednim od najvećih zagađivača teži ekološki održivoj gradnji. Građevinarstvo se uvelike temelji na upotrebi betona, koji kao takav utječe i na okoliš u kojem se nalazi. Dugovječnost i mogućnost široke primjene u građevinarstvu rezultat su izvanrednih svojstava i dugog vijeka trajanja, što je ujedno i razlog njegovog stoljetnog korištenja u ovoj industriji. Prilikom proizvodnje betona velika je potrošnja prirodnih resursa poput kamena, pijesaka i vode. Također, neizostavna komponenta betona je cement pri čijoj proizvodnji dolazi do velike potrošnje energije i ispuštanja stakleničkog plina, ugljikovog dioksida, ( $\text{CO}_2$ ) u okoliš. Portland cementa je odgovoran za oko 7% ukupne svjetske emisije  $\text{CO}_2$  [1] jer se prilikom njegove proizvodnje generira približno 850 kilograma  $\text{CO}_2$  u okoliš. Premda potražnja za portlandskim cementom postoji i dalje, zabrinutost zbog njegovog utjecaja na okoliša raste te su stoga istraživači danas prisiljeni pronalaziti alternativna rješenja. Inovacije u području građevinskih materijala su usmjerene na smanjenje emisije ugljikovog dioksida, korištenje recikliranih materijala i razvoja ekološki prihvatljivijih veziva. Tijekom proteklih desetljeća, ulaže se sve više napora da se portland cement djelomično ili potpuno zamjeni ekološki prihvatljivijim alternativama. Jedna od najperspektivnijih alternativa su geopolimerni materijali, koji bi u budućnosti mogli značajno smanjiti upotrebu portland cementa [2]. Dobra mehanička svojstva geopolimera pri povišenim temperaturama te niska temperatura obrade, iskorištavanje otpadnih materijala u procesu proizvodnje te niski ugljični otisak potaknuli su više istraživanja i razvoj geopolimera [3], [4].

Cilj ovog diplomskog rada je istražiti ponašanje geopolimernih pasta napravljenih od opeke ili zgure uz dodatak pepela drvene biomase u omjerima od 5%, 10% i 15% na ukupnu masu suhih sastojaka. Zaključci su doneseni na temelju analize rezultata ispitivanja tlačne i savojne čvrstoće uzoraka starosti 7 i 28 dana koji nisu izloženi visokim temperaturama ( $450^\circ$  i  $1000^\circ\text{C}$ ) te uzoraka starijih od 90 dana koji su podvrgnuti izlaganju visokim temperaturama. Analiza je uključila ispitivanje fizikalnih svojstava, uključujući mjerenje mase, dimenzija i brzine ultrazvuka, kao i mehaničkih svojstava, poput tlačne i vlačne čvrstoće, te termogravimetrijsku analizu. Rad je podijeljen u šest poglavlja koja obuhvaćaju pregled i razvoj geopolimernih materijala kroz povijest, svojstva geopolimera, utjecaj visokih temperatura na njihova mehanička svojstva, opis eksperimentalnog dijela rada, analizu rezultata dobivenih ispitivanjem te zaključke.

## 2 STANJE PODRUČJA

### 2.1 Geopolimeri

Ovaj odlomak ukratko opisuje povijesni razvoj geopolimera, njegovu primjenu, strukturu te proces nastanka, poznat kao geopolimerizacija. Također navedeni su i neki od mogućih prekursora, odnosno sirovina koje se mogu koristiti za proizvodnju geopolimera.

#### 2.1.1 Pregled povijesnog razvoja i primjene geopolimera

Konstrukcije sagrađene za vrijeme Antike, kao što su piramide i hramovi Egipćana, ali i Inka, danas oduševljavaju brojne znanstvenike svojom veličinom i trajnošću. Pritom im je i dalje misterij kako su ti drevni narodi sa svojim znanjima i jednostavnim sredstvima uspjeli sagraditi tako velike građevine koje predstavljaju izazov i današnjoj suvremenoj tehnologiji. Arheolozi su u spisima Egipćana i Inka otkrili pojmove „omekšani kamen“ i „tekući kamen“. Ovo arheološko otkriće sugerira da su možda posjedovali tehnike omekšavanja ili lijevanja kamena što je suprotno od dotadašnjih vjerovanja da su drevne kulture svoje građevine izrađivale koristeći rezani kamen. No ne postoji nijedan opis ili uputstvo koji bi objasnili proces dobivanja „tekućeg kamena“ [5].

S početkom 20. stoljeća dolazi do značajnog napretka u razvoju tehnologija i znanosti, što potiče inovacije građevinskim materijalima. Premda je jedan od najzastupljenijih i najučestalijih građevinskih materijala portland cement, ima svoje nedostatke, poput smanjene trajnosti u agresivnom okolišu, malu vlačnu čvrstoću i negativan utjecaj na okoliš. Kako bi se poboljšala svojstva materijala, razvijaju se tehnologije koje su usmjerene na povećanje čvrstoće, trajnosti i otpornosti materijala na različite agresivne uvjete. Inovacije u proizvodnim procesima omogućuju stvaranje materijala s poboljšanim svojstvima te na taj način doprinose razvoju građevinske industrije i omogućuju izgradnju trajnijih i kvalitetnijih konstrukcija.

Patent njemačkog kemičara Hansa Kühla iz 1908. predstavlja jednu od ranijih inovacija u području kemijskih veziva za građevinske materijale. Kühl je opisao postupak dobivanja vezivnog materijala koji je usporediv s portlandskim cementom, koristeći reakciju alkalnog materijala s čvrstim prekursorom koji sadrži alumosilikatne spojeve [6].

Znanstvenici su desetljećima radili na razvoju vezivnih materijala, a najznačajnijom godinom smatra se 1978. kada je francuski znanstvenik Joseph J. Davidovits patentirao prvo vezivo bazirano na alkalno aktiviranom metakaolinu [5]. Nove vezivne materijale naziva

geopolimerima, a proces njihovog nastanka naziva geopolimerizacija. J. J. Davidovits [5] geopolimere definira kao anorganske, čvrste, stabilne i nezapaljive pri visokim temperaturama, polimerne materijale koji, uz prisutnost alkalnih aktivatora, transformiraju, polimeriziraju i očvrstu pri niskim temperaturama. Proces njihova nastanka, točnije geopolimerizaciju, definira kao kemijsku reakciju polaznih sirovina to jest alumosilikata i alkalijskih metala silikatne otopine (natrija ili kalija iz vodenog stakla), u visoko lužnatim uvjetima. Tijekom ovog procesa formiraju se amorfne do semikristalične trodimenzijske polimerne Si–O–Al mreže, koje su povezane preko zajedničkih kisikovih atoma.

Davidovits je posebno zainteresiran za istraživanje egipatskih piramida te je o tome proveo brojna istraživanja, a napisao i knjigu „They built the pyramids“ [7]. U toj knjizi iznosi svoje zaključke da su kameni blokovi piramida lijevani *in situ* metodom te da su pritom korišteni usitnjeni vapnenac kao agregat i vezivo temeljeno na alkalijskim alumosilikatima. Francuski znanstvenik smatra da su drevni narodi u doba Antike koristili tehniku gradnje koja je danas predmet istraživanja.

Nakon objave prvih Davidovitsovih radova, interes i razvoj geopolimernih materijala naglo su porasli diljem svijeta. Brojnim istraživanjima je potvrđeno da se geopolimeri mogu upotrebljavati za razne namjene. Mogu poslužiti kao zamjena portlandskom cementu u građevinskoj industriji. Također, zbog sposobnosti vezivanja teških metala i drugih štetnih tvari koriste se za imobilizaciju i stabilizaciju toksičnih i radioaktivnih otpada. A zahvaljujući maloj vlastitoj težini, otpornosti na visoke temperature i koroziju, geopolimeri se primjenjuju u proizvodnji automobila, letjelica i plovila.

Onečišćenje okoliša predstavlja jedan od najvećih izazova u suvremenom dobu, a građevinski sektor, koji se smatra jedim od najvećih zagađivača danas, teži ekološki održivoj gradnji. Građevinarstvo se uvelike oslanja na upotrebu betona, koji kao takav utječe i na okoliš u kojem se nalazi. Kako je već spomenuto u uvodu, prilikom proizvodnje betona velika je potrošnja prirodnih resursa poput kamena, pijesaka i vode. Također, neizostavna komponenta betona je cement čija proizvodnja zahtijeva značajnu potrošnju energije te rezultira emisijom stakleničkog plina ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) u okoliš [1]. Usporedbom geopolimernog betona i običnog betona s portland cementom zamijećena je smanjena emisija CO<sub>2</sub> za oko 50 % do 80 %, što ima značajan utjecaj u pogledu održivosti [8].

Upravo je ekološki aspekt razlog provođenja sve većeg broja istraživanja i primjene geopolimera u građevinarstvu. Upotreba geopolimera predstavlja ekološki prihvatljiviju varijantu i to zbog više razloga. Za proizvodnju cementa odnosno, sintezu cementnog klinkera, potrebna je velika količina energije jer se proces odvija pri temperaturama od oko 1450 °C. Suprotno tomu, sinteza geopolimera koristi otpadne materijale i prirodne sirovine

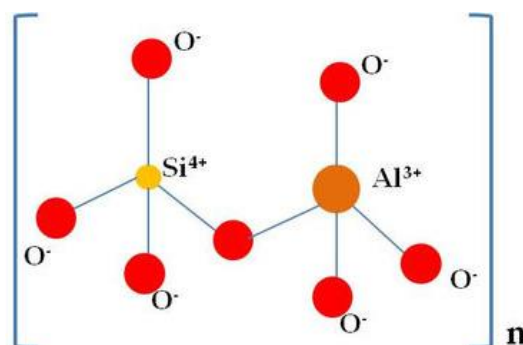
koje ne zahtijevaju toplinsku obradu, dok se sam proces geopolimerizacije odvija pri znatno nižim temperaturama, od 60 do 90 °C [9].

Proizvodnja cementa je ekološki nepovoljna i energetska zahtjevna, a cement kao kompozitni materijal ima ograničen vijek trajanja zbog sklonosti reakcijama s agresivnim okolišem. Građevine izrađene od betona podložne su kemijskim reakcijama, naročito sa sulfatima, koji nepovoljno utječu na mehanička svojstva cementnog kompozitnog materijala. S druge strane, kemijska postojanost geopolimera je znatno bolja; ne reagiraju s agresivnim ionima iz okoline i otporni su na sulfatnu koroziju. To osigurava njihovu dugotrajnost i čvrstoću kroz duži vremenski period [2].

### 2.1.2 Općenito o geopolimerima

Anorganski polimeri sastavljeni od mreža ili lanaca mineralnih molekula povezanih kovalentnim vezama nazivaju se geopolimerima. Proces formiranja geopolimera, očvršćivanje, vezivanje, odnosno geopolimerizacija, odvija se na sobnim temperaturama. Materijal, koji se stvara ovim procesom, nema uređenu strukturu to jest amorfan je pri niskim, sobnim i srednje visokim temperaturama. Međutim, na višim temperaturama, struktura geopolimera je kristalna. Geopolimeri na bazi natrija (Na) kristaliziraju na temperaturama iznad 500 °C, dok oni na bazi kalija (K) kristaliziraju na temperaturama iznad 1000 °C [4].

Struktura geopolimernih materijala opisuje se kao faza aluminosilikatnog gela sastavljenog od kovalentno vezanih tetraedarskih trodimenzionalnih jedinica aluminata ( $AlO_4$ ) i silikata ( $SiO_4$ ), koji su međusobnom povezani atomima kisika što prikazuje slika 1.



Slika 1: Strukturalna jedinica geopolimera [4]

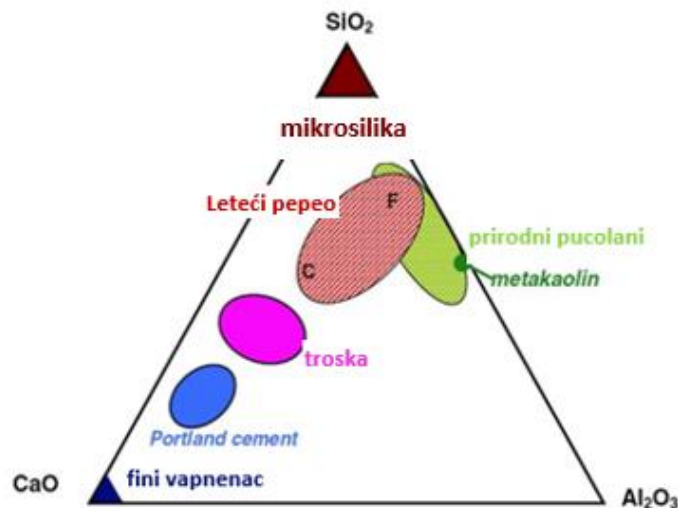
Ovakva kompleksna polimerna mrežasta struktura svrstava geopolimere u anorganske polimere te im omogućuje njihova izvrsna fizikalna, mehanička i toplinska svojstva poput

velike rane čvrstoće, otpornosti na kemijske utjecaje, niske poroznosti, male vodopropusnosti, niske toplinske vodljivosti i toplinske stabilnosti [4].

### 2.1.3 Sirovine za pripremu geopolimera

Materijali koji su bogati silicijevim i aluminijskim oksidima u amorfnom stanju mogu poslužiti kao izvrsni polazni materijali za proizvodnju geopolimera. Među najčešće korištenim materijalima za sintezu geopolimera ubrajaju se prirodni minerali i industrijski otpadni produkti [10]. Metakaolin, leteći pepeo s niskim sadržajem kalcij oksida (CaO), prirodni Si-Al minerali, te kombinacije žarenih i nežarenih glina najčešće su u upotrebi zbog svojih povoljnih kemijskih svojstava. Veći udio silicij dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) i aluminijskog oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u materijalu značajno poboljšava njegovu prikladnost za proizvodnju geopolimera. Ovi oksidi su ključni za formiranje stabilne trodimenzionalne mreže aluminat-silikatnih veza tijekom procesa geopolimerizacije. Materijali bogati ovim oksidima omogućuju bolje mehaničke karakteristike i dugotrajnu otpornost geopolimernih proizvoda.

Ternarni dijagram, prikazan na slici 2, grafički prikazuje omjere CaO,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u različitim pucolanima. Omjer ovih oksida određuje reaktivnost materijala i kvalitetu konačnog geopolimernog proizvoda [11].

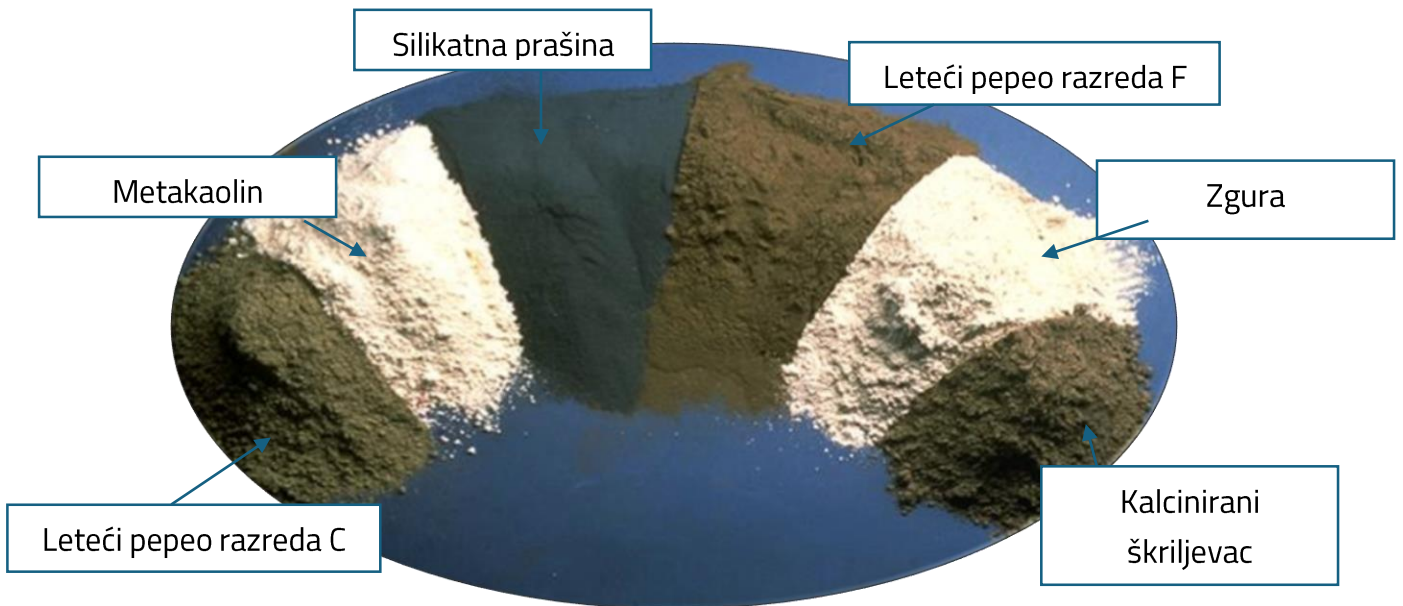


Slika 2: Ternarni dijagram prikaza omjera CaO,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11]

Slika 3 prikazuje neke od sirovina koji se mogu iskoristiti u proizvodnji geopolimera. Na slici, s lijeva na desno, prikazani su: leteći pepeo razreda C, metakaolin, silikatna prašina, leteći pepeo razreda F, zgura i kalcinirani škriljevac. Budući da se u eksperimentalnom dijelu rada prikazuju rezultati ispitivanja uzoraka geopolimera, u nastavku je dano stanje područja korištenih sirovina i njihov utjecaj na svojstva geopolimera: pepela drvene biomase, zgure i



opeke. Također su opisani leteći pepeo i metakaolin, koji se mogu koristiti pri proizvodnji geopolimera.



Slika 3: Sirovine za proizvodnju geopolimera [3]

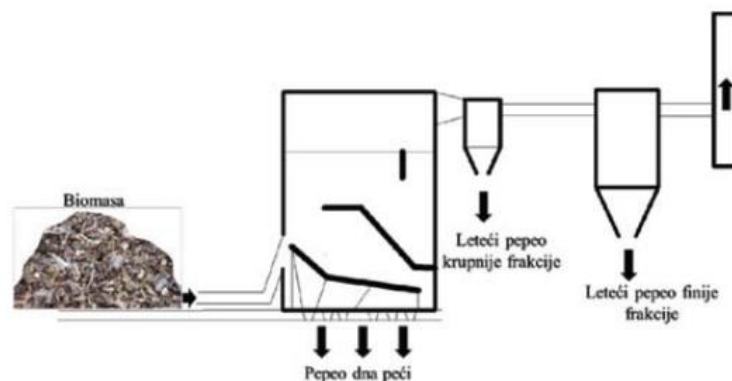
### 2.1.3.1 Pepeo drvene biomase

Pepeo drvene biomase je nusproizvod sagorijevanja drvene biomase u energetske postrojenjima. U posljednje vrijeme sve je češće korištenje drvene biomase kao obnovljivog izvora energije, što dovodi do sve većih količina otpadnog pepela koji je potrebno ekološki prihvatljivo i ekonomski opravdano iskoristiti. Drvena biomasa uključuje sve šumske drvene materijale, poput stabala, krošanja i grana, kao i drvene ostatke nastale preradom drveta. Također obuhvaća razne vrste drvenog otpada, uključujući ostatke s čišćenja vodotoka i prometnica, kao i otpad nastao održavanjem zelenih površina. Tijekom izgaranja jedne tone drvene biomase proizvodi se 5 MWh energije i 20-50 kg pepela [12]. Postoji nekoliko metoda za recikliranje pepela drvene biomase, no većina se još uvijek odlaže na odlagalištima. Glavni razlozi za to uključuju logističke poteškoće, varijacije u svojstvima pepela, kontaminaciju zbog miješanja s tretiranim drvom te nedostatak standarda i zakonodavstva. Ovi problemi mogu uzrokovati dodatne poteškoće, poput onečišćenja zraka finim česticama pepela koje vjetar može raspršiti, kao i zagađenja tla i podzemnih voda. Stoga je važno pravilno projektirati i održavati odlagališta kako bi se smanjili ovi negativni utjecaji [13].

Prema procjenama iz 2020. godine, oko 31% svjetskog kopna prekrivaju šume, a zauzimaju i 45% površine zemalja Europske unije te 35% površine Republike Hrvatske [14]. Ova značajna šumska bogatstva pružaju odličan potencijal za proizvodnju energije iz drvene

biomase. U posljednjim desetljećima došlo je do značajnog povećanja broja bioenergana u Europi, dok je izgradnja takvih postrojenja u Hrvatskoj tek u počecima. Prema podacima iz 2018. godine, u Hrvatskoj postoji 29 bioenergana s ukupnom godišnjom potrošnjom biomase od 819.820 tona. Na temelju ankete, prosječna proizvodnja pepela iznosi 3,1% početne mase biomase. Ova procjena ukazuje na to da ukupna količina pepela iz postojećih bioenergana u Hrvatskoj iznosi 25.414 tona godišnje. Od toga, 65 % (16 519 t) otpada na pepeo s dna peći i 35 % (8895 t) na leteći pepeo [12].

Pepeo drvene biomase sastoji se od mješavine anorganskih i organskih komponenti, čiji sastav može značajno varirati ovisno o različitim čimbenicima. Na ove varijacije utječu vrsta biomase koja se koristi, tehnologija sagorijevanja u postrojenju, temperatura toplinske obrade, kao i lokacija prikupljanja i način skladištenja pepela. Pepeo koji nastaje tijekom izgaranja drvene biomase može se podijeliti u dvije kategorije: pepeo s dna peći i leteći pepeo [12]. Na slici 4 shematski su prikazana mjesta nastanka pepela s dna peći i letećeg pepela drvene biomase. Krupnije čestice letećeg pepela, veličine nekoliko mikrometara ( $\mu\text{m}$ ), nastaju povlačenjem čestica pepela sa sloja goriva. S druge strane, finije čestice pepela, čiji je promjer manji od  $1 \mu\text{m}$ , imaju složeniji proces nastanka koji uključuje procese poput nukleacije i kondenzacije [12].



Slika 4: Podjela pepela drvene biomase ovisno o mjestu skupljanja u postrojenju [15]

Gustoća pepela drvene biomase je u rasponu od 2,3 i 2,6  $\text{g}/\text{cm}^3$ , dok je volumna masa u rasponu od 150 i 1300  $\text{kg}/\text{m}^3$  [16]. Promatrajući kemijski sastav najprisutniji anorganski spojevi su: kalcij (Ca), kalij (K), silicij (Si), fosfor (P) i magnezij (Mg). Prema dostupnim izvorima [17], prosječan kemijski sastav pepela drvene biomase iz energana na području Republike Hrvatske je sljedeći: kalcij oksid ( $\text{CaO}$ ): 47,78%, silicij dioksid ( $\text{SiO}_2$ ): 12,72%, kalij oksid ( $\text{K}_2\text{O}$ ): 9,45%, magnezij oksid ( $\text{MgO}$ ): 4,90%, aluminij oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ): 3,17% i fosfor pentoksid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ): 2,57%. Zbog značajnih razlika u kemijskom sastavu između pepela drvene biomase i letećeg pepela dobivenog izgaranjem ugljena, prije primjene pepela drvene biomase potrebno je provesti detaljnu karakterizaciju kako bi se utvrdilo zadovoljava li postojeće kriterije za

primjenu pepela u cementu prema normi EN 450-1:2013 [18]. Iako pepeo drvene biomase uglavnom ne ispunjava ove uvjete, i dalje nalazi primjenu u građevinskoj industriji za različite svrhe. Koristi se za proizvodnju geopolimera, opeke, betonskih blokova, rubnjaka, kanalice, podloga za ceste, kolničkih konstrukcija, mortova, gipskartonskih ploča, laganih agregata i drugih građevinskih materijala [12].

Više istraživanja pokazalo je da upotreba pepela drvene biomase kao zamjena za cement može rezultirati sporijim prirastom tlačne čvrstoće, smanjenjem tlačne čvrstoće i savojne čvrstoće, minimalnim porastom kapilarnog upijanja, povećanom poroznosti, odgođenim vremenom vezivanja, povećanom potrebom za vodom i smanjenjem vrijednosti difuzije klorida [19], [20]

Za usporedbu dviju vrsta pepela drvene biomase, konkretno pepela s dna peći i letećeg pepela, cement je zamijenjen do 7 % s pepelom drvene biomase. Kada je korišten pepeo s dna peći, novonastali mort postigao je čvrstoću 42,5 MPa [21]. S druge strane, leteći pepeo može zamijeniti do 20 % portland cementa i još uvijek omogućiti postizanje normirane tlačne čvrstoće morta od 42,5 MPa [22].

Prilikom pregleda dostupne literature nije pronađeno kako pepeo drvene biomase utječe na svojstva kad se koristi kao djelomična zamjena prekursorima u geopolimerima.

### 2.1.3.2 Zgura

Zgura, poznata i kao troska ili šljaka je otpadni proizvod nastao tijekom proizvodnje sirovog željeza u visokim pećima. Kad izlazi iz peći, zgura je rastaljena. Polaganim hlađenjem na zraku, mineralni sastojci obično se javljaju u obliku kristalnih melilita, koji na sobnoj temperaturi ne reagiraju s vodom. Fino mljeveni materijal pokazuje slabu hidrauličnu i pucolansku reakciju. U slučajnu brzog hlađenja tekuće zgure vodom ili kombinacijom zraka i vode, veći dio vapna, magnezija, silicija i aluminija zadrži se u nekristaliziranom ili staklastom stanju. Takav vodom hlađeni proizvod naziva se granulirana zgura zbog zrna veličine pijeska. Ako je hlađenje bilo provedeno zrakom uz ograničenu količinu vode, materijal je u obliku peleta i naziva se peletizirana zgura. Granulirana zgura obično ima veći sadržaj stakla. Staklo hlađeno većom brzinom na višim temperaturama imati će nesređenu strukturu i zbog toga će biti reaktivnije. Zgura je prljavo bijele boje i obično sadrži: 35 – 45 % kalcijevog oksida (CaO), 32 – 38 % silicijevog dioksida (SiO<sub>2</sub>), 8 – 16 % aluminijevog oksida (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i 5 – 15 % magnezijeva oksida (MgO) [23]. Mljevena granulirana zgura visoke peći jedan je od široko korištenih materijala u građevinskoj industriji. Njena gustoća kreće se u rasponu od 2,4 do 3,0 g/cm<sup>3</sup>, volumna masa iznosi oko 800 kg/m<sup>3</sup>. Dugogodišnja istraživanja i brojne praktične

primjene potvrdile su da je ovaj materijal ekonomičan, ekološki prihvatljiv te visoko otporan na kemijske utjecaje [24].

Kao što je prethodno spomenuto zgura iz visokih peći ima nesređenu, amorfnu strukturu zbog čega je vrlo reaktivna pa se smatra pogodim materijalom za alkalnu aktivaciju. Prema istraživanjima u literaturi, zgura je doprinijela povećanju tlačne čvrstoće, bilo da se koristila kao dodatak mljevenoj opeci [25], [26] ili letećem pepelu [27]. Također, zgura doprinosi ubrzanom početku vezivanja što smanjuje potrebu za povećanom temperaturom prilikom očvršćivanja, ali i smanjuje obradljivost te povećava skupljanje uslijed sušenja zbog čega je prilikom odabira sastava mješavina potrebno posebno pripaziti [25], [28].

### 2.1.3.3 Opeka

Opeka spada u anorganske materijale i jedna je od najstarijih građevinskih materijala koji se koristiti i danas. Osnovna sirovina za proizvodnju opeke je glina, koja se pomiješana s pijeskom i vodom koristi za izradu opeke. Glina je sedimentni materijal nastao raspadom silikatnih stijena. Dostupna je gotovo svugdje u svijetu i ima je u velikim količinama. Glina, kao osnovna komponenta opeke, ima značajan utjecaj na konačne karakteristike proizvoda. Prema dostupnim izvorima [29], prosječan kemijski sastav opekarskih glina, prikupljenih od lokalnih proizvođača opeke je sljedeći: silicij dioksid ( $\text{SiO}_2$ ): 53,75 % - 63,45%, aluminij oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ): 16,23% - 18,11%, željezov tri oksid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): 6,39% - 8,46 %, kalcij oksid ( $\text{CaO}$ ): 0,5 % - 2,75%, magnezij oksid ( $\text{MgO}$ ): 1,22% - 3,02 %, natrij oksid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ): 0,21 % - 1,20 % kalij oksid ( $\text{K}_2\text{O}$ ): 1,24 % - 2,69 %. Zbog svog sastava, obogaćenog aluminosilikatima, drobljena ili mljevena opeka koristi se kao prekursor u geopolimernim materijalima, često u kombinaciji s drugim prekursorima. Istraživanja su pokazala da upotreba opeke kao prekursora dovodi do povećanja čvrstoće geopolimera s vremenom. Međutim, primijećeno je da što je veći udio opeke to je vodoupojnost geopolimera veća. Gustoća mljevene opeke obično se kreće između 2,0 i 2,4  $\text{g/cm}^3$  dok se njena volumenska masa kreće u rasponu od 500 do 1000  $\text{kg/m}^3$ .

Korištenje opeke kao građevnog materijala ima tisućljetnu povijest. Najstariji primjerci opeke stari su oko 6000 godina i potječu iz antičkog Babilona, gdje se opeka izrađivala ručno i sušila na suncu [29]. Ključnu ulogu u razvoju i usavršavanju korištenja opeke kao građevinskog materijala imali su Rimljani. Njihova inovativna primjena opeke značajno je utjecala na arhitekturu i građevinske tehnike koje su se koristile u kasnijim razdobljima [30]. U posljednjih nekoliko godina tržište građevinskog materijala se značajno razvilo, postao je dostupan veliki broj materijala i tehnologija gradnje. Ipak, opeka ostaje neizostavan građevinski materijal. Laka dostupnost u prirodi, poznavanje materijala zbog duge povijesti

korištenja, dokazana trajnost, minimalno održavanja, pristupačnost, poznavanje građevinske tehnike i estetski efekti razlozi su uporabe opeke i danas, ali ponajviše u slabije razvijenim zemljama [31].

Promatrano iz aspekta ekologije, problematika korištenja opeke je značajna potrošnja energije i vađenje sirovina. Svaki građevinski materijal troši energiju tijekom cijelog svog životnog vijeka, od obrade sirovina, proizvodnje, prodaje, montaže, korištenja, održavanja, demontaže i rušenja, pa sve do gospodarenja otpadom ili konačnog recikliranja i ponovne uporabe. Poželjna je što manja potrošnja sive energije, to jest energije koja dolazi iz neobnovljivih izvora poput nafte, ugljena i plina. Ukupna energija potrebna za proizvodnju opeke procjenjuje se na 580 kWh/m<sup>3</sup>. U usporedbi s tim, energija potrebna za ostale materijale kao što su sirova glina iznosi 2-5 kWh/m<sup>3</sup>, dok beton zahtijeva 500 kWh/m<sup>3</sup> [31]. Ova velika razlika u količini energije koja se koristi za izradu opeke, za razliku od obrade gline, može se pripisati procesu pečenja, koji je ključan za proizvodnju opeke i zahtijeva značajnu količinu energije. Količina potrebne energije ovisi o temperaturi pečenja, koja varira ovisno o svojstvima gline i obično se kreće između 800 i 1100 °C. Proces pečenja je ključni čimbenik u ukupnoj energetskej potrošnji i značajno doprinosi ekološkom otisku opeke.

Projektiranje građevina obično se planira za razdoblje od 50 godina, no konstrukcije od opeke mogu trajati znatno duže. Prilikom uklanjanja građevina zidanih opekama nastaje problem zbog potrebe za uklanjanjem i odlaganjem ruševina. Ovaj problem dijelom se rješava recikliranjem, gdje se materijali, koji su već korišteni i otpad prerađuju fizikalnim i/ili kemijskim metodama u nove sirovine ili proizvode. Recikliranje opeke može uključivati njeno mljevenje u prah, koji se potom koristi na različite načine [31]. Na primjer, prerađena opeka može služiti za izgradnju cesta i nasipa, kao supstrat za biljke, pijesak za teniske terene i mnoge druge primjene. Pored recikliranja, ponovna uporaba opeke predstavlja drugo učinkovito rješenje za problem odlaganja ruševina. Opeka, koja je već jednom korištena može se pažljivo demontirati i ponovno ugraditi u nove građevine. Ova metoda, ne samo da smanjuje količinu otpada već i čuva resurse i energiju potrebnu za proizvodnju nove opeke. Ponovna uporaba opeke može biti posebno atraktivna u projektima obnove ili izgradnje s naglaskom na održivost i očuvanje kulturne baštine.

#### 2.1.3.4 Leteći pepeo

Leteći pepeo je fini prah koji se dobiva izgaranjem ugljene prašine u termoelektranama, a dijeli se prema mineraloškom sastavu i svojstvima te sadržaju kalcijevog oksida [32]. Pepeo s manje od 10 % CaO pretežno nastaje izgaranjem antracita i bitumenskog ugljena dok pepeo sa sadržajem od 15 do 40 % CaO pretežno nastaje izgaranjem lignita i

subbitumenskog ugljena [23]. Prema normi ASTM C 618 [33], leteći pepeo s manjim udjelom CaO pripada razredu F, dok onaj s većim udjelom CaO pripada razredu C [17]. Leteći pepeo razreda F sastoji se uglavnom od alumosilikatnog stakla zbog visokog udjela silicija i aluminija. Većina pepela iz modernih peći, bez obzira na udio kalcija, obično sadrže približno 60 do 80 % stakla, 10 do 30 % kristalne komponente i do 5 % neizgorenog ugljika [23]. Čestice letećeg pepela su sfernog oblika veličine 5 do 8  $\mu\text{m}$ , dok gustoća letećeg pepela varira od 540 do 860  $\text{kg}/\text{m}^3$  [32]. Primjena letećeg pepela je ključna u cementnoj industriji, gdje se koristi kao zamjena za cement. Ova praksa donosi značajne ekološke prednosti, poput smanjenja emisije  $\text{CO}_2$  i smanjenja količine otpada. Iako je zamjena cementa letećim pepelom najčešća primjena, sve više se istražuje i potencira upotreba letećeg pepela u proizvodnji geopolimera. Dodavanje letećeg pepela u mješavine betona smanjuje potrebu za vodom, što rezultira poboljšanjem svojstava betona, poput tlačne čvrstoće i propusnosti. Fine i sitne čestice letećeg pepela smanjuju volumen zraka u betonskoj smjesi, što uzrokuje povećanu gustoću. Međutim, dodavanje letećeg pepela produžuje vrijeme vezivanja i može uzrokovati niže rane čvrstoće betona. S druge strane, ako se gledaju veće starosti ( $\geq 90$  dana), beton s letećim pepelom postiže veću čvrstoću u usporedbi s betonom bez dodatka pepela [34].

Dok kod geopolimera na bazi letećeg pepela tlačna čvrstoća ovisi o različitim čimbenicima, uključujući koncentraciju alkalnih otopina, omjere silicija i aluminija (Si/Al), sadržaj kalcija, te uvjete očvršćivanja poput temperature i trajanja postupka. Međutim, takvi geopolimeri često pokazuju krhkost i sklonost pucanju, što ne samo da ograničava njihovu primjenu, već negativno utječe na trajnost. Ova svojstva mogu zahtijevati dodatnu prilagodbu formulacije ili metode kako bi se poboljšala otpornost na pucanje i osigurala dugovječnost materijala [35].

#### 2.1.3.5 Metakaolin

Metakaolin je prirodni slojeviti aluminosilikatni materijal, koji se dobiva zagrijavanjem kaolinske gline na temperaturama od 700 do 900  $^{\circ}\text{C}$  pod kontroliranim uvjetima, a trajanje zagrijavanja ovisi o procesu [23]. Gustoća metakaolina, koja ovisi o njegovom sastavu i procesu proizvodnje, obično se kreće od 2,5 do 2,6  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Veličina čestice varira, s prosječnim rasponom između 2 i 10  $\mu\text{m}$ . Jednako kao i druge sirovine za proizvodnju geopolimera, metakaolin se najčešće koristi kao zamjena portlandskog cementa u količini 5 % do 15%. Osim s ekološkog aspekta, upotreba metakaolina u proizvodnji betona pridonosi i poboljšanju čvrstoće, obradivosti te smanjenju vodoupojnosti betona. Zbog značajnog sadržaja silicij dioksida ( $\text{SiO}_2$ ), 50 - 55 %, i aluminij oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 40 - 45 %, metakaolin je pogodan za proizvodnju geopolimera, što se sve više istražuje [36].

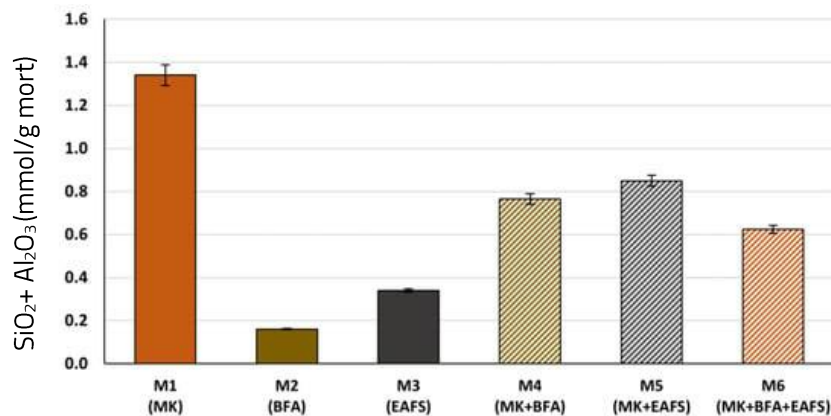
#### 2.1.4 Geopolimerizacija - proizvodni proces

Geopolimerizacija je kemijska reakcija u kojoj čvrsti prekursori reagiraju s tekućim alkalnim aktivatorom, stvarajući geopolimerni materijal. Za ovu reakciju potrebni su prekursori bogati silicijem i aluminijem, kao što su pepeo drvene biomase, metakaolin, zgura, opeke i silicijska prašina (nabrojani u prethodnom poglavlju). Tekuća alkalna otopina djeluje kao aktivator u procesu geopolimerizacije pod visokim alkalnim uvjetima na Si-Al mineralu, rezultirajući složenim polimernim slijedom Si-O-Al-O veza [11]. Alkalni aktivator sastoji se od dvije komponente: otopine koja služi kao sirovina za natrijev ili kalijev silikat i otopine alkalnog hidroksida koja služi kao sredstvo za otapanje. Reakcijom tih dviju komponenti nastaje vezivo. Ovi alkalni aktivatori imaju visoku koncentraciju OH- iona, koji tijekom geopolimerizacije reagiraju sa sirovinama. Vrsta korištenog alkalnog aktivatora, njegov materijal i sastav od presudne su važnosti za krajnji proizvod. Uobičajeno je korištenje natrijevog hidroksida (NaOH) otopljenog u pročišćenoj vodi, što je čest izbor u literaturi zbog svoje učinkovitosti [11]. Molarnost, odnosno mjera koncentracije otopljene tvari u otopini, obično se kreće u rasponu od 4 M do 20 M (mola). Prilikom miješanja otopina NaOH i  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  oslobađaju se veće količine topline, zbog čega je potrebno otopinu ohladiti prije upotrebe što zahtijeva više vremena za pripremu. Uz to nije praktično ni sigurno korištenje velikih količina korozivnih alkalnih otopina koje mogu nagristi ili oštetiti tkiva i materijale. Stoga se umjesto tekućih, mogu koristiti čvrsti aktivatori poput bezvodnog natrijevog metasilikata ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) s kojim se može lakše i sigurnije rukovati tijekom procesa miješanja s vodom. Istraživanjima je utvrđeno da su omjeri tekućine i veziva (L/b) u rasponu od 0,40 do 0,55 ili omjeri vode i krutine (W/s) od 0,20–0,35 pogodni za sastav mješavine geopolimera [8]. Međutim, za specifične primjene kao što je pasivna zaštita od požara u zgradama, prednost se daje kalijevom hidroksidu (KOH) umjesto NaOH. Geopolimeri na bazi kalija imaju sposobnost podnošenja temperatura viših od 1200 °C, ostajući izdržljivi tijekom i nakon požara, što ih čini idealnim za ovu namjenu [4]. Osim pravilnog odabira tipa hidroksida, ključno je i pravilno određivanje molarnosti otopine. Veća molarnost otopine NaOH u kombinaciji s određenom količinom  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ili vodenog stakla ubrzava proces geopolimerizacije, što rezultira povećanom tlačnom čvrstoćom materijala [11]. Tako, optimizacija molarnosti ne samo da poboljšava mehanička svojstva konačnog proizvoda, već i ubrzava sam proces proizvodnje, što može biti značajna prednost u industrijskoj primjeni. Dodavanje  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  u otopinu može povoljno utjecati na razvoj čvrstoće geopolimera, jer dodatak silikata ubrzava reakciju formiranja geopolimernih struktura. Međutim, prevelika količina može imati suprotan učinak. Višak nereagiranih Si iona može usporiti ili čak onemogućiti daljnje stvaranje geopolimera te ometati isparavanje vode, što

negativno utječe na konačna mehanička svojstva materijala te je zbog toga potrebno obratiti pažnju na omjer  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  i KOH ili NaOH otopine[37].

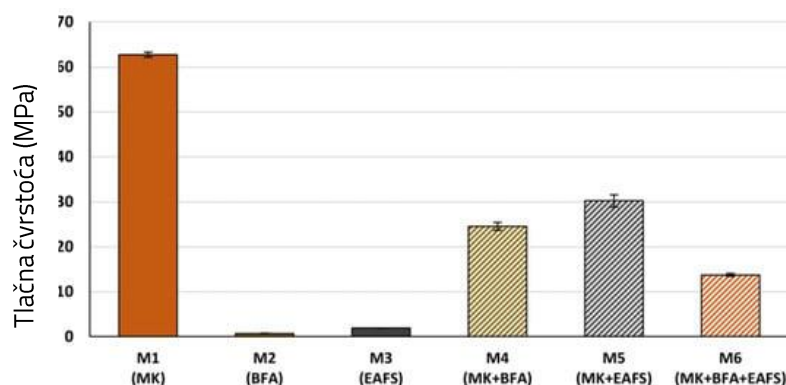
## 2.2 Svojstva geopolimera u odnosu na običan beton

S obzirom na ključnu ulogu aluminatnih i silikatnih vrsta u procesu sinteze geopolimera, procjena količina otopljenih aluminatnih i silikatnih spojeva od velike je važnosti pri određivanju sastava geopolimerne mješavine. U članku *Evaluation of the Potential of Metakaolin, Electric Arc Furnace Slag, and Biomass Fly Ash for Geopolymer Cement Compositions*[38], ukupna količina aluminatnih i silikatnih spojeva otpuštenih iz metakaolina (MK), letećeg pepela iz biomase (BFA) i zgure iz elektrolyučnih peći (EAFS) određena je jednostavnim spektrofotometrijskim metodama.



Slika 5: Ukupna količina otopljenog  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [38]

Na temelju rezultata testova otapanja za svaki od ovih prekursora, procijenjene su ukupne količine otopljenih silikata i aluminata za šest različitih mješavina geopolimernog morta, a rezultati su prikazani na slici 5.



Slika 6: Sedmodnevna tlačna čvrstoća uzoraka [38]



Nakon 7 dana očvršćivanja, uzorci iz svake mješavine podvrgnuti su ispitivanju tlačne čvrstoće. Analiza rezultata, prikazanih na slici 6, pokazuje da trend tlačne čvrstoće vrlo blisko prati trend procijenjenih ukupnih količina otopljenog  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (prikazanih na slici 5). Zaključeno je da količina otopljenih aluminosilikata ima značajnu ulogu u određivanju mehaničkih svojstava GPC morta.

Osim  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  igra važnu ulogu u poboljšanju svojstava geopolimernih mortova, posebno u povećanju čvrstoće i dugoročne stabilnosti. Istraživanje [39] pokazuje da prisutnost  $\text{CaO}$  ubrzava proces vezivanja i očvršćivanja geopolimera stvaranjem amorfnog  $\text{Ca-Al-Si}$  gela, koji smanjuje poroznost. Tijekom alkalne aktivacije,  $\text{CaO}$  oslobađa  $\text{Ca}^{2+}$  ione, koji reagiraju s aluminijevim i silicijevim ionima, stvarajući gelove koji ojačavaju strukturu geopolimera. To omogućuje brže očvršćivanje i povećava početnu čvrstoću materijala, što je posebno korisno u građevinarstvu.

U istraživanju koje su proveli Zhang H. i sur. [40] sa Tehničkog sveučilišta Južne Kine ispitan je geopolimer proizveden korištenjem metakaolina i letećeg pepela kao prekursora u omjeru 50:50. Kao aktivator korišten je alkalno silikatni aktivator sa silikatnim modulom  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  od 1,0. Također, u smjesu je dodan pijesak. Rezultati ispitivanja tlačne i savojne čvrstoće uzoraka starosti sedam dana, na sobnoj temperaturi prikazani su u Tablici 1.

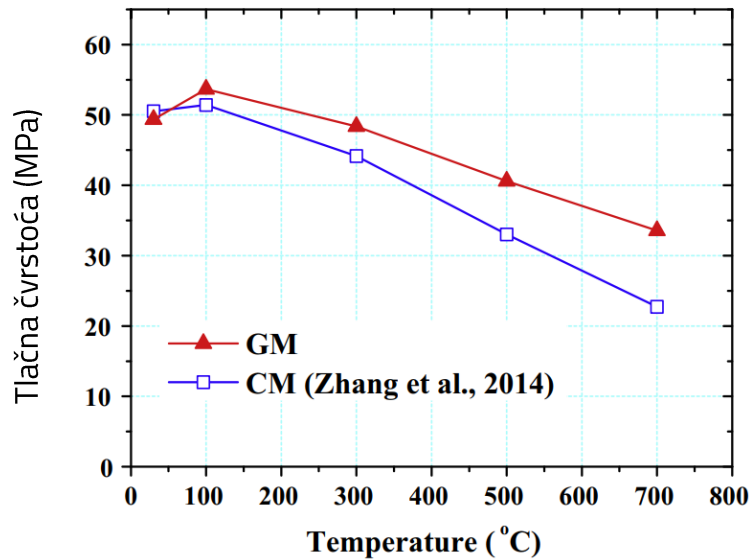
Tablica 1: Tlačna i savojna čvrstoća uzoraka geopolimernog i cementnog morta [40]

| Vrsta uzoraka                 | Savojna čvrstoća (MPa) | Tlačna čvrstoća (MPa) |
|-------------------------------|------------------------|-----------------------|
| geopolimerni mort             | 9,32                   | 49,35                 |
| Obični portland cementni mort | 8,14                   | 36,57                 |

Na osnovu rezultata ispitivanja može se primijetiti da su savojna i tlačna čvrstoća geopolimera veće nego kod cementnog morta iste starosti i temperature njegovanja.

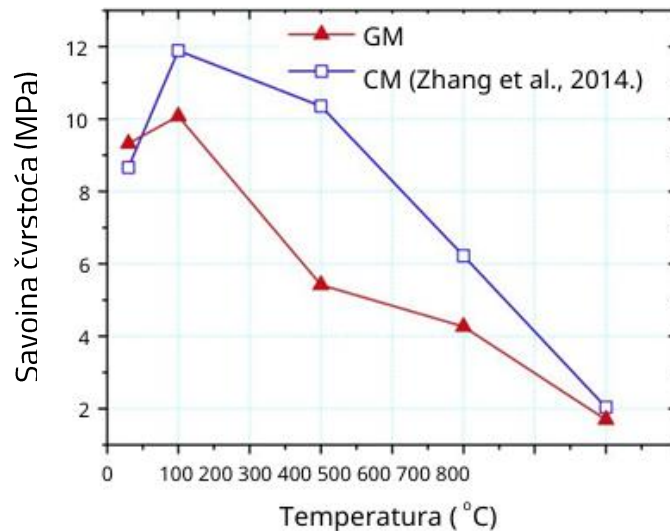
Uzorci su ispitani i nakon izlaganja visokim temperaturama od  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  i  $700\text{ }^\circ\text{C}$  [40]. Kako bi se ispitala mehanička svojstva uzoraka nakon izlaganja tim temperaturama, uzorci su prvo zagrijani na ciljnu temperaturu u električnoj peći, pri čemu je brzina zagrijavanja iznosila  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Kada je postignuta ciljana temperatura, uzorci su držani na toj vršnoj temperaturi 60 minuta kako bi se postigla toplinska stabilnost. Nakon toga, grijanje u peći je isključeno i uzorci su ostavljeni da se prirodno ohlade. Kada su se uzorci ohladili na sobnu temperaturu, ispitana je njihova preostala čvrstoća koristeći postupke kao i za uzorke ispitane na sobnoj temperaturi. Dijagram na slici 7 prikazuje promjenu tlačne čvrstoće geopolimernog morta u ovisnosti o temperaturi kojoj su uzorci bili izloženi. Radi lakše usporedbe, prikazani su i rezultati ispitivanja na portland cementnom mortu, iz studije autora Zhang [41]. Uzorci su zamiješani prema odnosu mase vode : cementa : pijesaka koji

je 0,4:1:2,4, a nakon miješanja očvršćivali su 7 dana pod vodom na konstantnoj temperaturi od 22 °C i pri vlažnosti od 5 %.



Slika 7: Dijagram promjene tlačne čvrstoće ovisno o temperaturi kojoj su uzorci bili izloženi [40]

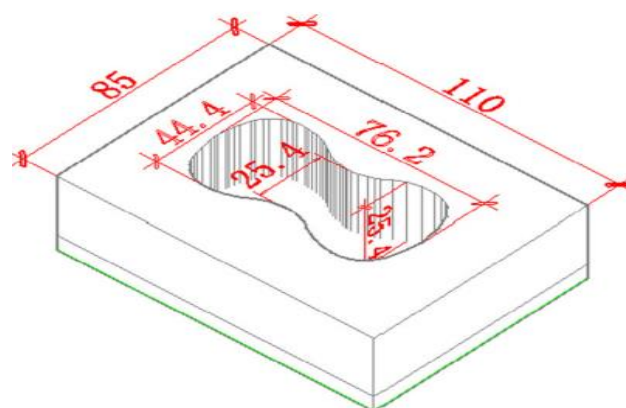
Iz dijagrama na slici 7 može se vidjeti da se tlačna čvrstoća geopolimernih i cementnih uzoraka lagano povećava nakon izlaganja temperaturi od 100 °C, a zatim opada nakon dosezanja temperature od 300°C. Iako je tlačna čvrstoća geopolimera na temperaturi okoline vrlo blizu u odnosu na cementne uzorke, geopolimeri pokazuju manju degradaciju tlačne čvrstoće nakon izlaganja povišenim temperaturama te zbog toga imaju i veću tlačnu čvrstoću na temperaturama od 300°C do 700°C. Paralelno s ispitivanjem tlačne čvrstoće, ispitana je i savojna čvrstoća geopolimernih uzoraka istraživanja Zhang H. i sur. [40]. Rezultati su prikazani dijagramom na slici 8 iz kojeg se može jasno vidjeti da nakon izlaganja povišenim temperaturama, i geopolimerni i cementni uzorci pokazuju blago povećanje čvrstoće na savijanje na 100°C, nakon čega slijedi smanjenje čvrstoće na 200°C od 700°C.



Slika 8: Dijagram promjene savojne čvrstoće savojne čvrstoće ovisno o temperaturi kojoj su uzorci izloženi [40]

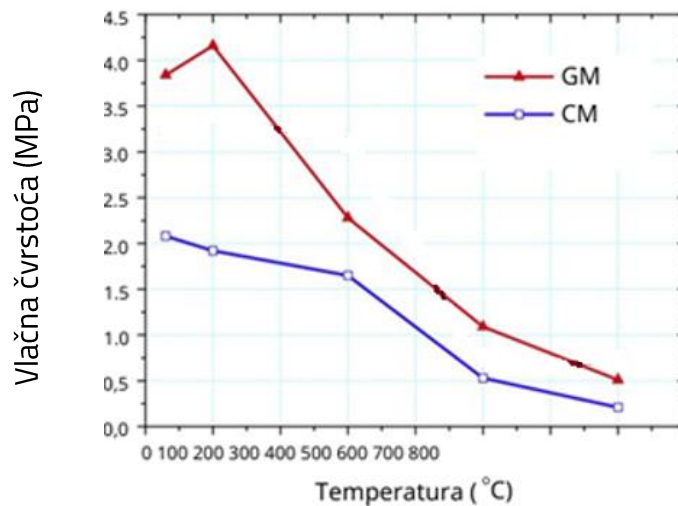
Savojna čvrstoća uzoraka geopolimera je veća od uzoraka cementa na sobnoj temperaturi, ali nakon izlaganja povišenim temperaturama postaje manja. Razlog toga je veća osjetljivost savojne čvrstoće na razvoj unutarnjih mikrostrukturnih oštećenja, kao što je širenje pukotina i razvoj pora, pri povišenim temperaturama.

Ispitana [40] je i vlačna čvrstoće na uzorcima u obliku broja 8, za razliku od uzoraka za ispitivanje savojne i tlačne čvrstoće, koji su bili u obliku prizme dimenzija 40x40x160mm. Dimenzije čeličnog kalupa za uzorke u obliku broja 8 prikazane su u milimetrima na slici 9.



Slika 9: Čelični kalup za uzorke u obliku broja 8 [40]

Rezultate prikazuje slika 10 iz koje se vidi da se vlačna čvrstoća geopolimera povećava na 100°C, a zatim brzo opada na 300°C do 700°C.



Slika 10: Dijagram promjene vlačne čvrstoće ovisno o temperaturi kojoj su uzorci izloženi [40]

Dijagram prikazuje usporedbu uzoraka geopolimernog morta (GM), cementnog morta (CM) i polimerom modificiranog cementnog morta (PMCM). Geopolimerni uzorci posjeduju veću vlačnu čvrstoću od cementnih uzoraka, ali razlika u vlačnoj čvrstoći se smanjuje povećanjem temperature

U istraživanju [40] je provedeno dilatometrijsko ispitivanje, koje je pokazalo da nema značajnog toplinskog širenja u geopolimernoj pasti u rasponu temperatura od 25°C do 100°C. Međutim, na temperaturama između 100°C i 300°C dolazi do skupljanja, koje se iznad 300°C nastavlja, ali sporije. Suprotno tome, geopolimerni mort pokazuje blago toplinsko širenje u rasponu od 25°C do 800°C, sa sporim širenjem od 25°C do 590°C, a zatim ostaje gotovo konstantno u rasponu od 590°C do 800°C. Zaključeno je da na temperaturama iznad 100°C, dolazi do značajne toplinske nekompatibilnosti između geopolimerne paste i agregata, što uzrokuje pojavu mikropukotina na prijelaznoj zoni geopolimerne paste i agregata. Dakle, toplinska nekompatibilnost između geopolimerne paste i agregata je jedan glavnih razlog za gubitak čvrstoće geopolimerne žbuke nakon izlaganja temperaturama iznad 100 °C.

Ispitivanjem uzoraka geopolimernog betona [42], izrađenog od letećeg pepela s niskim sadržajem kalcija, agregata, alkalne otopine (molarnosti 8M i 14M), vode i superplastifikatora, dobivena je vrijednost prosječne tlačne čvrstoće od 60 MPa s nižom koncentracijom alkalne otopine i 40 MPa s višom. Tlačna čvrstoća s vremenom ne raste značajno, dok viša prosječna temperatura tijekom njegovanja povećava sedmodnevnu tlačnu čvrstoću. Nakon miješanja, uzorci u ovom istraživanju postavljeni su u peć na 60°C ili izloženi pari na istoj temperaturi, tijekom 24 sata.

Što se tiče trajnosnih svojstava, rezultati ispitivanja pokazuju da geopolimerni beton na bazi letećeg pepela ima izvanrednu otpornost na prodor sulfata. Nakon godinu dana izloženosti natrijevom sulfatu, na površini nisu primijećena oštećenja, niti je došlo do značajnih promjena u masi i tlačnoj čvrstoći uzoraka. Ova zapažanja sugeriraju da ne postoji mehanizam za formiranje gipsa ili etringita iz glavnih produkata geopolimerizacije te da geopolimerni beton ima veću otpornost na prodor sulfata u odnosu na običan beton. Za razliku od otpornosti na sulfate, otpornost na sumpornu kiselinu nije jednako dobra. Izlaganje uzoraka otopini sumporne kiseline rezultira oštećenjem površine i gubitkom mase od oko 3% nakon godinu dana, uz istovremeno smanjenje tlačne čvrstoće uslijed degradacije geopolimerne matrice.

Istraživanja [43], [44], [45] su također pokazala da je portland cementni beton imao znatno nižu otpornost na sumpornu kiselinu u usporedbi s geopolimernim betonom, posebno onim proizvedenim miješanjem letećeg pepela i kaolina, koji je pokazao izvrsna trajnosna svojstva. Određeno je da prosječno smanjenje tlačne čvrstoće geopolimernog betona nakon izlaganja kiselini iznosi 14,91%. Studija Abhilasha i suradnika [46] također potvrđuje minimalno smanjenje tlačne čvrstoće geopolimernog betona nakon 28 dana izlaganja sumpornoj i solnoj kiselini.

S.H.G.Mousavinejad i M. Sammak u članku *Strength and chloride ion penetration resistance of ultra-high-performance fiber reinforced geopolymer concrete* [47] su usporedili otpornost različitih vrsta betona na prodiranje klorida, uključujući geopolimerni beton, geopolimerni beton ojačan čeličnim vlaknima, obični beton i beton ojačan čeličnim vlaknima, koristeći normu ASTM C1202-19 [48]. Propusnost betona procijenjena je na temelju ukupnog naboja koji je prošao kroz uzorke, pri čemu su sve vrijednosti bile između 1000 i 2000 C (kulona), svrstavajući ih u kategoriju niske propusnosti klorida. Najveću propusnost kloridnih iona pokazao je obični beton s vrijednošću od 1764 C, dok je najnižu propusnost imao geopolimerni beton s 1321 C. Obični beton je također pokazao najveću dubinu prodiranja klorida i koeficijent difuzije, dok je geopolimerni imao najniže vrijednosti u tim kategorijama. Dodatak čeličnih vlakana u geopolimerni beton povećao je njegovu propusnost kloridnih iona, no unatoč tome, geopolimerni beton je zadržao bolju otpornost na kloride u usporedbi s običnim betonom.

Postoji značajan broj eksperimentalnih istraživanja koje su dokazale poboljšana svojstva geopolimera u odnosu na običan beton. Geopolimeri se ističu visokom tlačnom čvrstoćom i čvrstoćom na savijanje, kao i izvrsnom prionjivošću na portland cementni mort i betonsku podlogu. Ova svojstva ukazuju na to da je geopolimerni mort obećavajući materijal za popravak i sanaciju betonskih konstrukcija. Međutim, dosadašnji eksperimentalni rezultati dobiveni su samo pri sobnoj temperaturi. Da bi se geopolimerni mort mogao sigurno koristiti

u područjima s povećanim rizikom od požara, neophodno je detaljno razumjeti njegova mehanička svojstva pri visokim temperaturama. Posebno je važno istražiti kako se ove karakteristike mijenjaju pod utjecajem ekstremne topline, budući da bi to moglo utjecati na dugoročnu stabilnost i sigurnost konstrukcija. Daljnja istraživanja i studije usmjerene na ponašanje geopolimera pri visokim temperaturama ključne su za njihovu širu primjenu u građevinskoj industriji, posebno u područjima s visokim rizikom od požara.

## **2.3 Otpornost geopolimera na visoke temperature**

Otpornost geopolimera na visoke temperature ovisi o nizu čimbenika, uključujući vrstu i sastav korištenih sirovina, alkalnog aktivatora te temperaturu tijekom očvršćivanja. Geopolimerni beton, koji se ponekad naziva geokret [11], ima veću otpornost na visoke temperature u usporedbi s običnim betonom. To je zato što geokret, koji u sastavu nema cementa, nema ni produkte hidratacije cementa koji nastaju reakcijom cementa i vode. Produkti hidratacije, CSH gel i kalcijev hidroksid,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , zadržavaju vodu u strukturi betona [49]. Ukoliko je običan beton izložen temperaturi većoj od  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , voda vezana u njegovoj strukturi isparava, stvarajući tako unutarnja naprezanja koja mogu uzrokovati nastanak pukotina i degradaciju strukture betona. Također, pri visokim temperaturama, kalcijev hidroksid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) se razgrađuje na kalcijev oksid ( $\text{CaO}$ ) i vodenu paru ( $\text{H}_2\text{O}$ ), što dovodi do gubitka vode vezane u strukturi betona, smanjuje čvrstoću betona te može uzrokovati stvaranje pukotina. Osim toga prilikom hlađenja  $\text{CaO}$  može ponovno reagirati s vodom i stvara se  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  uzrokujući tako volumne promjene koje dodatno narušavaju strukturu betona [11]. To znači da geopolimerna struktura ostaje stabilnija i manje sklona pucanju. Geopolimeri imaju amorfnu, mrežastu strukturu sličnu keramičkim materijalima koji su karakteristični po svojoj otpornosti na visoke temperature.

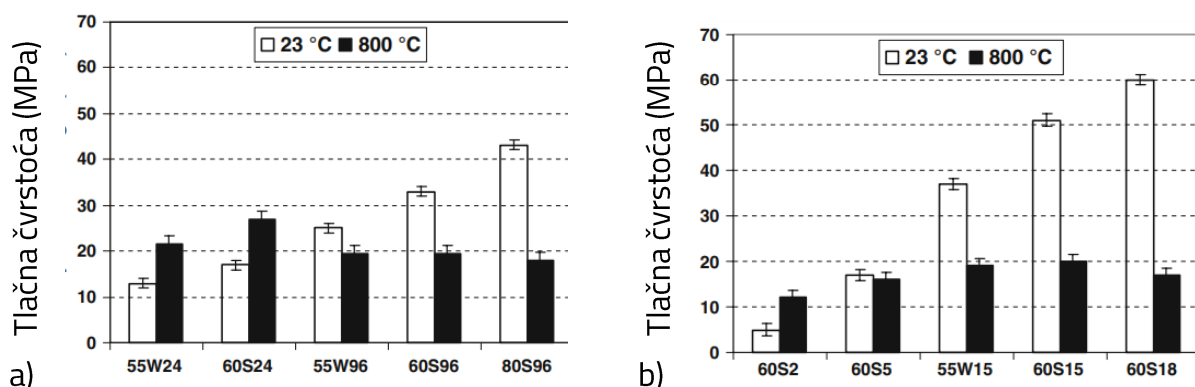
### **2.3.1 Utjecaj visokih temperatura na svojstva geopolimera**

Požar ili povišene temperature predstavljaju jedan od ekstremnih uvjeta okoline kojima svaka konstrukcija može biti izložena tijekom svog vijeka trajanja. Požari su prijetnja sigurnosti (života) ljudi i njihove imovine u urbanim i ruralnim područjima. Mogu biti izuzetno opasni i smrtonosni posebice u visokim zgradama gdje obitava veći broj ljudi, tunelima, nuklearnim reaktorima te spremnicima za skladištenje zapaljivih goriva [50]. Pošto se geopolimeri smatraju adekvatnom zamjenom betonu bitno je razumijevanje njihova ponašanja pri izloženosti visokim temperaturama i u uvjetima požara. Provedena su brojna istraživanja, pri čemu su identificirani i istraženi najvažniji parametri.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada obrađen je utjecaj visokih temperatura na tlačnu i savojnu čvrstoću geopolimera izrađenih od mješavine opeke i pepela drvene biomase te zgure i pepela drvene biomase. S obzirom na to da ovo područje još uvijek nije dovoljno istraženo, navedeni sastavi geopolimera nisu obrađeni u dostupnoj literaturi. Stoga se u sljedećim odlomcima razmatra utjecaj visokih temperatura na geopolimere sličnog, ali različitog sastava.

### 2.1.3.1 Utjecaj na tlačnu čvrstoću

Za razliku od materijala na bazi portland cementa, čvrstoća geopolimera nakon izlaganja povišenim temperaturama može se ponekad povećati, a ponekad smanjiti [40], [51]. U radu [51] su rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće uzoraka geopolimera, napravljenih s dvije različite vrste letećeg pepela (A i B) očvršćivali na različitim temperaturama, pokazali da je nakon zagrijavanja na 800 °C i hlađenja, čvrstoća uzoraka u nekim slučajevima veća, a u nekim manja, što je prikazano na slikama 11 a) i 11 b). Za pripremu uzoraka geopolimernog morta korišten je prethodno spomenuti leteći pepeo, riječni pijesak i alkalni aktivator na bazi NaOH čija je molarnost 10 mola. Za sve mješavine korišteni su isti omjeri komponenti; omjer pijeska i letećeg pepela je 3, a omjer alkalnog aktivatora i letećeg pepela iznosi 0,605. XRF analiza je pokazala da je pepeo A (korišten u mješavinama prikazanih na slici 11 a) bogatiji silicij-dioksidom ( $\text{SiO}_2$ ), dok pepeo B (korišten u mješavinama prikazanih na slika 11 b) sadrži više aluminij-oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sastav pepela A je sljedeći: 23,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 72,2 %  $\text{SiO}_2$ , 0,2 % CaO i 0,6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dok pepeo B ima 30,6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 48,4 %  $\text{SiO}_2$ , 2,7 % CaO i 12,1 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

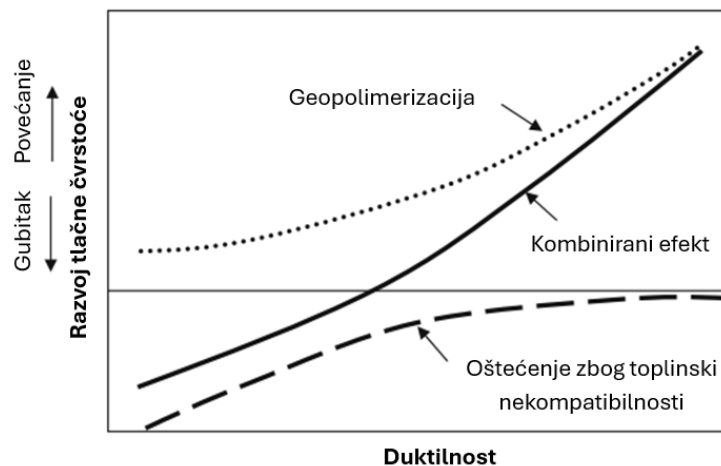


Slika 11: Prikaz tlačne čvrstoće uzoraka različitih sastava: a) uzorci spravljeni s pepelom A b) uzorci spravljeni s pepelom B [51]

Na prikazanim grafovima, prvi broj u oznaci uzoraka predstavlja temperaturu prilikom očvršćivanja, drugi broj predstavlja broj sati očvršćivanja. Slovom S su označeni uzorci koji su, nakon što su zamiješani, držani u kalupima, zamotani u plastičnu foliju te stavljeni u peć.,

dok su slovom W označeni uzorci koji su nakon miješanja stavljeni u kalupe, zamotani u plastičnu foliju te stavljeni u posudu punu vode koja se nalazi u peći. Tako oznaka 55W24 znači da su uzorci nakon ugradnje u kalupe, zamotani u plastičnu foliju te stavljeni u posudu punu vode koja se nalazi u peći zagrijanom na temperaturu od 55 °C . Uzorci su u peći stajali 24 sata.

Ovo ponašanje usko je povezano s dva suprotna procesa koji se odvijaju pri visokim temperaturama. Prvi proces je dodatna geopolimerizacija neizreagiranog letećeg pepela i/ili sintetiziranje, što rezultira povećanjem čvrstoće. Drugi proces je oštećenje uzorka uslijed toplinske nekompatibilnosti komponenti geopolimera, u ovom slučaju letećeg pepela i pijeska koja proizlazi iz temperaturnog gradijenta. U ovom istraživanju izmjerena je temperaturna razlika temperature u središtu i temperature na površini geopolimera koja je iznosila 100 °C kad su uzorci bili izloženi temperaturi od 800 °C. Međutim, važnu ulogu ima i sposobnost materijala da se prilagodi toplinskim nekompatibilitetima koju karakterizira duktilnost materijala. Duktilnost, odnosno sposobnost materijala da podnese plastičnu deformaciju bez loma, igra ključnu ulogu u ovom kontekstu. Slika 12 prikazuje odnos gore navedenih procesa geopolimerizacije i oštećenja zbog toplinske nekompatibilnosti komponenti , duktilnosti i tlačne čvrstoće.

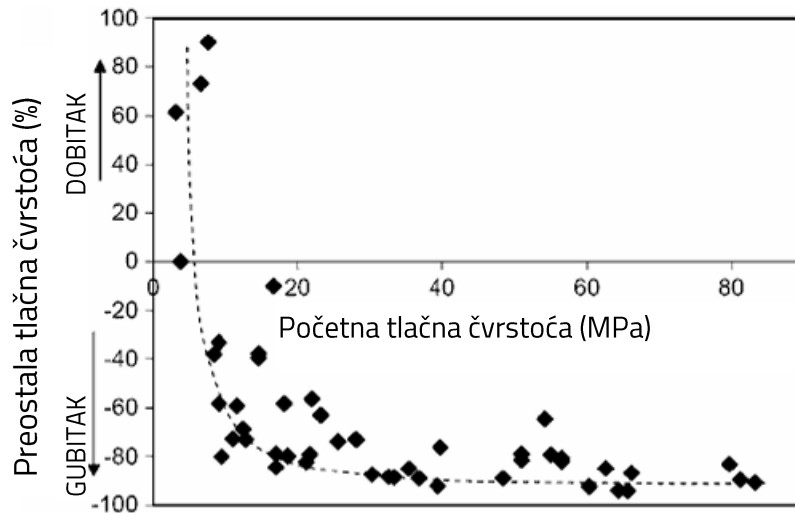


Slika 12: Shematski prikaz dva paralelna procesa u geopolimernim mortovima na povišenim temperaturama [51]

Materijali koji mogu izdržati veću deformaciju bez krhkog loma su duktilniji. Ispitivanja su pokazala da se duktilnost smanjuje s povećanjem početne čvrstoće te da se čvrstoća geopolimernih mortova, nakon izlaganja visokim temperaturama, poveća kad je duktilnost iznad određene granice, dok se čvrstoća smanji kad je duktilnost bila ispod granice. Ovaj trend sugerira da postoji važna veza između početne čvrstoće i tendencije geopolimernog morta da poveća ili izgubi čvrstoću pri visokim temperaturama. Ova dva suprotna procesa,



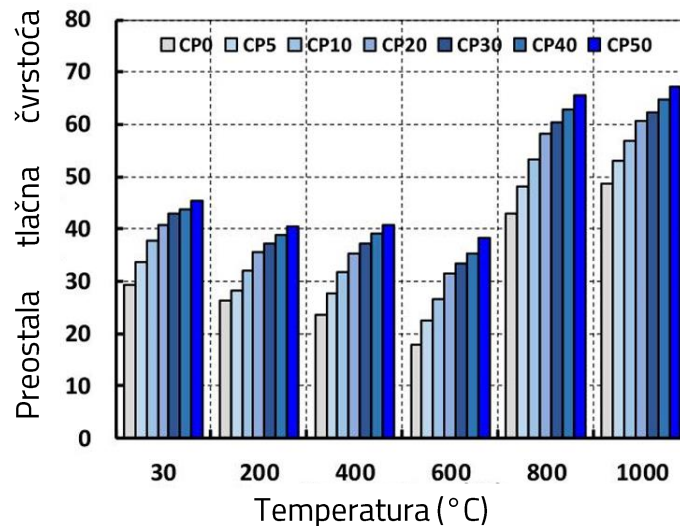
daljnja geopolimerizacija i toplinska degradacija, odvijaju se istovremeno u geopolimernim mortovima pri povišenim temperaturama. Hoće li se čvrstoća povećati ili smanjiti, ovisi o tome koji proces postane dominantan. Ako su sastavi mješavina isti (kao što su ovom primjeru) i toplinska nekompatibilnost isti, ravnoteža između ova dva procesa ovisi o razini duktilnosti materijala [51]. M. Guerrieri i J.G. Sanjayan [52] proveli su ispitivanja tlačne čvrstoće geopolimernih pasta napravljenih od letećeg pepela i zgure pri visokim temperaturama, te su došli do sličnih zaključaka. Pripremili su uzorke s različitim omjerima letećeg pepela i zgure, uz dodatak alkalnog aktivatora. Alkalni aktivator je napravljen od vodenog stakla ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), otopine NaOH (molarosti 8 M), natrijevog metasilikata ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) u prahu i hidratiziranog vapna koja se dodava u odnosu 4 % na ukupnu masu veziva da bi se povećala čvrstoća. Silikatni modul aktivatora -  $M_s$  ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) je vrijednosti od 0, 0,5, 1,0, 1,5 i 2,0. Količina alkalnog aktivatora se određuje tako da bude 4 % i 8 % Na u odnosu na ukupnu masu veziva. Korištena je i destilirana voda prema omjeru vode i vezivo od 0,5. U taj omjer uključuje se i hidratizirano vapno. Nakon miješanja, uzorci su držani na sobnoj temperaturi, a zatim su premješteni, na 2 sata, u vlažnu komoru s vlagom od  $95 \pm 3\%$  i temperaturom od  $80 \pm 1$  °C. Prethodna istraživanja su pokazala da uzorci alkalijski aktiviranog letećeg pepela zahtijevaju visoku temperaturu za očvršćivanje kako bi se postigla visoka rana čvrstoća [53], dok zgura aktivirana alkalijima može postići visoku ranu čvrstoću već na sobnoj temperaturi [54]. Kako bi se spriječilo pucanje površine uzoraka aktiviranih zgurom, osigurana je visoka vlažnost [55]. Tlačna čvrstoća uzoraka ispitana je nakon 24 sata, a ostatak uzoraka zagrijavan je u električnoj peći do 800 °C te potom ispitan. Rezultati su pokazali da su sustavi sa 100% alkalijski aktiviranim letećim pepelom imali najnižu tlačnu čvrstoću, što se pripisuje niskom sadržaju kalcija u vezivima, budući da veziva s niskim sadržajem kalcija zahtijevaju veće koncentracije alkalija za razvoj čvrstoće. U ovom istraživanju, sadržaj kalcija u letećem pepelu iznosio je 6,2%, dok je u zguri iznosio 42,1%. Čvrstoća uzoraka povećavala se s većim udjelom zgure, dosegnuvši maksimum od 40 MPa za sustav s 35% letećeg pepela i 65% zgure, a udio Na iznosio je 8 % na ukupnu masu. Međutim, čvrstoća se smanjila na približno 33 MPa kod 100% alkalno aktivirane zgure s udjelom Na od 8%, što je pripisano mikropukotinama nastalim uslijed očvršćivanja.



Slika 13: Korelacija tlačne čvrstoće prije i nakon izlaganja visokoj temperaturi [52]

Najveća preostala tlačna čvrstoća nakon zagrijavanja na 800 °C iznosila je oko 20 MPa. Dijagram početne i preostale čvrstoće, sa slike 13, jasno pokazuje snažan odnos između početne čvrstoće i eksponencijalnog opadanja preostale čvrstoće pri visokim temperaturama; kako početna čvrstoća raste, preostala čvrstoća se značajno smanjuje. Ovo ispitivanje potvrdilo je prethodne rezultate [51] i zaključak da je sposobnost materijala s visokom duktilnošću da se prilagodi toplinskoj nekompatibilnosti komponenti glavni razlog smanjenog gubitka čvrstoće. Visoka početna čvrstoća obično je povezana s nižom duktilnošću, što dovodi do većih gubitaka čvrstoće pri zagrijavanju.

Osim letećeg pepela i zgure, velike količine keramičkog otpada predstavljaju izazov za uklanjanje u pogledu utjecaja na okoliš zato se u radu Alaa M. Rashada [56] istraživao utjecaj keramičkog otpadnog praha (Ceramic-Waste-Powder) u pastama od zgure aktivirane natrijevim silikatom. U mješavinama je zgura je mijenjana u postocima 5%, 10%, 20%, 30%, 40% i 50% sa keramičkim otpadnim prahom. Udio keramičkog otpadnog praha u mješavini predstavlja broj u oznaci mješavine tako da CP5 znači da je mješavina sastavljena od 5 % keramičkog otpadnog praha 5% i 95 % zgure. Uzorci su očvršćivali na visokoj temperaturi okoline od 45 °C kako bi se simuliralo očvršćivanje u uvjetima vrućeg vremena. Nakon što su uzorci 91 dan bili izloženi temperaturi od 45 °C zagrijani su na temperaturu od 200 C, 400 C, 600 C, 800 C ili 1000 C. Utjecaj dodatka keramičkog otpada u uzorcima izloženih visokim temperaturama, procijenjena je mjerenjem tlačne čvrstoće nakon zagrijavanja. Rezultati prikazani na slici 14 pokazuju preostalu tlačnu čvrstoću različitih očvršćivih pasta nakon izlaganja temperaturama u rasponu od 200 do 1000 °C tijekom 2 sata. Preostala tlačna čvrstoća izravno ovisi o postotku keramičkog otpada i razini temperature.

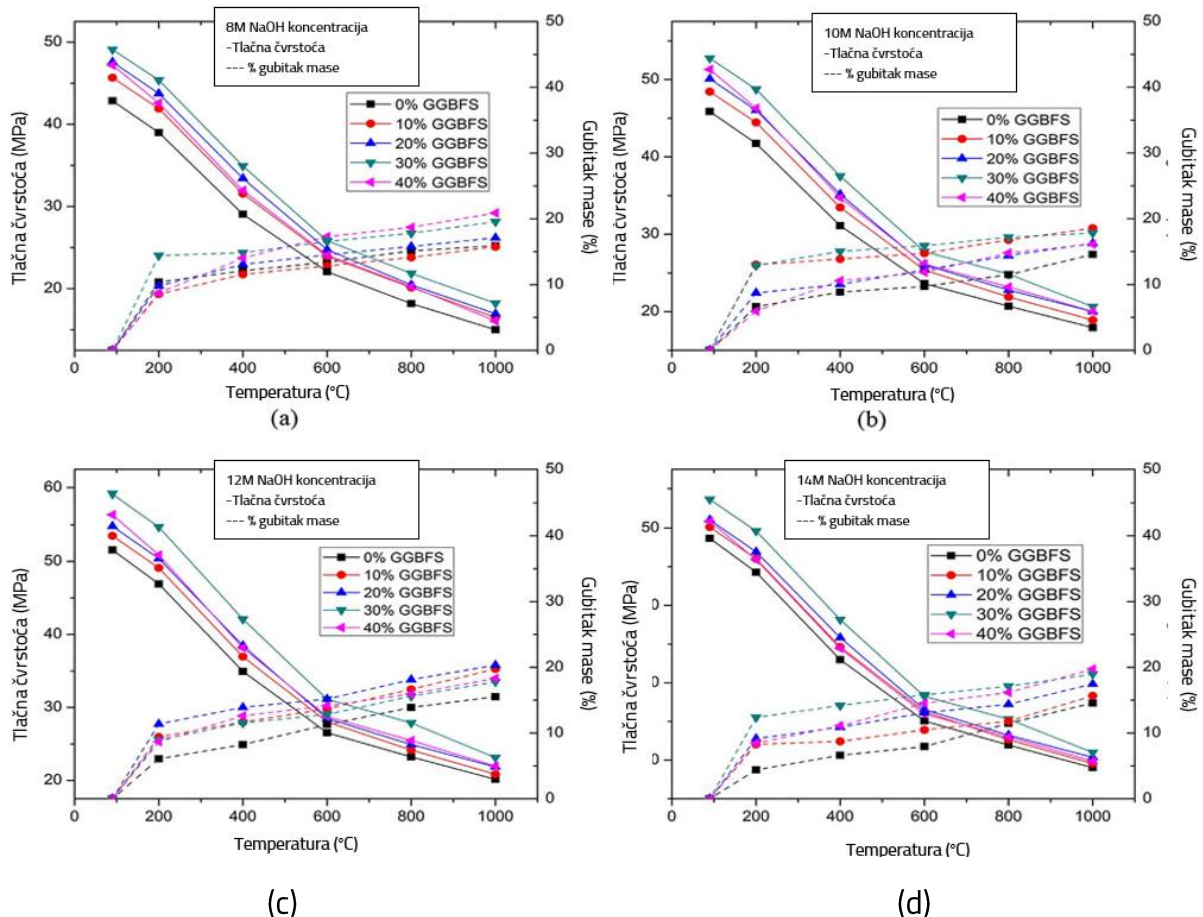


Slika 14: prikaz utjecaja visokih temperatura na tlačnu čvrstoći uzoraka zguře i keramičkog otpada [56]

U početku, tlačna čvrstoća uzorka bez keramičkog otpada (C-P0) pokazuje smanjenje na 200 °C i 400 °C, nakon čega dolazi do značajnog pada na 600 °C, gdje doseže najnižu vrijednost. Na 800 °C i 1000 °C primijećen je porast čvrstoće. Slično se događa i kod uzoraka s dodanim 5%, 10%, 20%, 30%, 40% i 50% keramičkog otpada. Uzorci s dodatkom keramičkog otpada pokazuju veću tlačnu čvrstoću u odnosu na uzorke bez keramičkog otpada (C-P0) pri istim temperaturama. Opće povećanje preostale tlačne čvrstoće svih vrsta pasta nakon zagrijavanja na temperature od 800 °C i 1000 °C pripisuje se taljenju lužina. Na temperaturama iznad 800 °C, lužine u kombinaciji s čvrstim materijalima mogu uzrokovati djelomično sintetiziranja neizreagiranih kristalnih faza iz preostalih sirovina, što poboljšava rezidualna mehanička svojstva na 1000 °C i pomaže geopolimerima da izdrže visoke temperature bez degradacije. Ova studija [56] potvrđuje da ugradnja keramičkog otpada do 50% pozitivno utječe na tlačnu čvrstoću nakon zagrijavanja u svim temperaturnim režimima, pri čemu se preostala čvrstoća povećava s većim udjelom keramičkog otpada.

U još jednom istraživanju provedenom u Indiji [57] suradnici ispitali su uzorke geopolimernog morta sastavljenog od letećeg pepela (razreda F) s djelomičnom zamjenom mase granuliranom zgurom u postotcima od 10%, 20%, 30% i 40%. Za pripremu geopolimernog morta korišteni su vezivni materijali i sitni agregat u masenom omjeru 1:3. Otopina alkalnog aktivatora bila je kombinacija NaOH i  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  u četiri različite molarne koncentracije: 8 M, 10 M, 12 M i 14 M. Nakon miješanja sastojaka, uzorci su zagrijavani u peći 24 sata na temperaturama od 60°C do 100°C. Svi uzorci kombinacija četiri molarnosti i četiri omjera zguře i letećeg pepela su očvršćivali temperaturama od 60°C, 70°C, 80°C, 90°C ili 100°C. Zatim su izvađeni iz kalupa i ostavljeni na sobnoj temperaturi ( $35 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Na dijelu uzoraka ispitana je tlačnu čvrstoću nakon 28 dana, dok je drugi dio bio izložen povišenim

temperaturama od 200°C do 1000°C. Uzorci su potom ohlađeni te je na njima ispitana tlačna čvrstoća. Također je izmjeren gubitak težine uzoraka tako što je njihova masa utvrđena laboratorijskom vagom prije i nakon izlaganja visokim temperaturama. Na slikama 15 a), b), c), d) prikazani su rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće uzoraka nakon izlaganja visokim temperaturama te njihov gubitak mase. Oznaka GGBFS predstavlja granuliranu zgurom tako da, na primjer, roza linija 40 % GGBFS na grafovima prikazuje vrijednosti tlačne čvrstoće uzoraka mješavina čini je udio zgurom 40 %, a letećeg pepela 60 %.



Slika 15: Prikaz rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće uzoraka nakon izlaganja visokim temperaturama te njihov gubitak mase

Najveća tlačna čvrstoća postignuta je za mješavinu s 30% djelomične zamjene letećeg pepela zgurom, neovisno o molarnoj koncentraciji NaOH. Analizom tlačne čvrstoće uzoraka prije i nakon izlaganja visokim temperaturama utvrđeno je da se tlačna čvrstoća smanjuje s povećanjem temperature. Ovo smanjenje vrijedi za sve mješavine i sve koncentracije otopine.

Također, postotak gubitka mase povećava se s porastom temperature. Gubitak mase svih mješavina geopolimernog morta može se pripisati isparavanju vlage iz uzoraka. Primijećen je nagli gubitak težine uzoraka kada su izloženi temperaturi od 200°C, nakon čega slijedi

stalno povećanje gubitka mase do 800°C. Daljnji porast temperature do 1000°C uzrokuje značajan dodatni gubitak mase. Za sve mješavine geopolimernog morta izložene visokim temperaturama vrijedi da se tlačna čvrstoća smanjuje s povećanjem postotka gubitka mase. Ovaj fenomen može se pripisati isparavanju slobodne vode u malim količinama nakon izlaganja temperaturama iznad 200°C, što može uzrokovati stvaranje pornog tlaka i oštećenja u matrici.

### 2.1.3.2 Utjecaj na savojnu čvrstoću

U istraživanju [58] ispitana je savojna čvrstoća geopolimernih betonskih greda na bazi letećeg pepela (razreda F). Za izradu geopolimera korišten je alkalni aktivator, koji je pripremljen miješanjem NaOH, molarnosti 10 M, i Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Omjer Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> i NaOH iznosi 2,5. Maseni omjer alkalnog aktivatora i letećeg pepela iznosi 0,55. Kao agregat korišten je drobljeni granulirani agregat veličine 20 mm, dok je prirodni riječni pijesak kao fini agregat. Volumen agregata je 70 % ukupnog volumena mješavine, a omjer sitnog agregata prema ukupnom agregatu je 0,35.

Nakon miješanja komponenti, izlivena je mješavina u čelične kalupe dimenzija 150x200x1100 (mm). Prethodno je u kalupu postavljena je armatura te su zadane su tri različita debljine zaštitnog sloja (20 mm, 30 mm i 40 mm). Ista mješavina lijevana je i u kocke dimenzija 150 mm. Dodana su i pojačanja. Nakon što su uzorci izvibrirani, stajali su 60 min u laboratorijskim uvjetima te potom stavljeni u peć na temperaturu od 100°C gdje su proveli 24 sata prije vađenja. Uzorci su potom podvrgnuti zagrijavanju na visoke temperature (200 C, 400 C, 600 C i 800 C). Nakon hlađenja uzorci prizme su ispitani na savijanje, a kocke su ispitane na tlak, rezultati su prikazani u tablici 2.

Tablica 2: Rezultati ispitivanja tlačne i savojne čvrstoće [58]

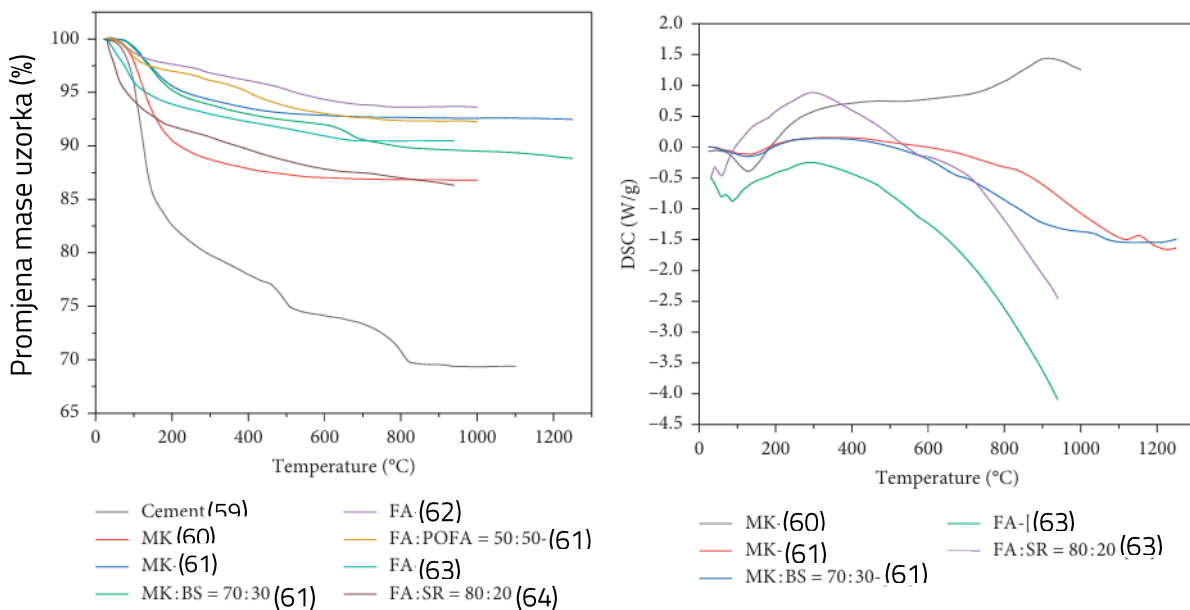
| TEMPERATURA<br>(°C) | Tlačna čvrstoća<br>kocki (MPa) | Opterećenje do pojave prve<br>pukotine (kN) |      |      | Opterećenje do sloma (kN) |      |      |
|---------------------|--------------------------------|---|------|------|---------------------------|------|------|
|                     |                                | Debljina zaštitnog sloja                    |      |      | Debljina zaštitnog sloja  |      |      |
|                     |                                | 20 mm                                       | 30mm | 40mm | 20 mm                     | 30mm | 40mm |
| sobna               | 57.30                          | 45  | 43   | 40   | 101                       | 99   | 98   |
| 200                 | 42.52                          | 42  | 42   | 36   | 94                        | 95   | 92   |
| 400                 | 37.33                          | 36  | 39   | 33   | 92                        | 92   | 78   |
| 600                 | 30.82                          | 33  | 36   | 33   | 85                        | 90   | 75   |
| 800                 | 32.88                          | 30  | 33   | 30   | 68                        | 75   | 66   |

Tlačna čvrstoća geopolimernog betona zagrijavanjem na temperature od 600 °C i 800 °C se ne smanjuje zbog geopolimerizacije neizreagiranih čestica prekursora. Dok se nosivost

grede smanjuje zagrijavanjem na 600 °C što može bit posljedica smanjene čvrstoće armaturnog čelika ugrađenog u gredu.

### 2.1.3.3 Gubitak mase geopolimera nakon izlaganja visokoj temperaturi

Toplinska stabilnost materijala može se procijeniti metodom termogravimetrijske analize (TG). Ova metoda toplinske analize omogućava kontinuirano praćenje promjene mase uzorka dok se temperatura mijenja tijekom vremena. Na Slici 16 a) je prikazan rezultat TG analize, gdje su podaci prikupljeni iz više različitih literaturnih izvora [59], [60], [61], [62], [63], [64] radi usporedbe. Slika 16 b) prikazuje rezultat DSC analize, odnosno diferencijalne skenirajuće kalorimetrije koja mjeri razliku toplinskog toka uzorka i referentnog materijala dok se temperatura u kontroliranim uvjetima mijenja. Endotermni vrh na krivulji prikazan je kao pad, jer je toplinski tok prema uzorku veći nego prema referentnom uzorku. Ovaj pad na grafu označava da uzorak apsorbira toplinu iz okoline. S druge strane, egzotermni vrh se pojavljuje kao uzvišenje na grafu, što znači da uzorak oslobađa toplinu, pa toplinski tok prelazi iz uzorka u okolinu.



Slika 16:a)rezultat TG analize [65]

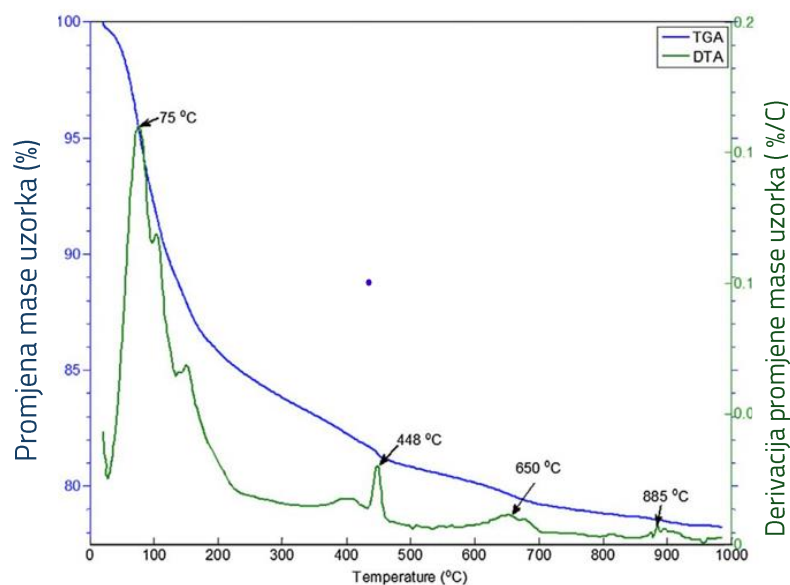
b) rezultat DSC analize [65]

Analizom prethodne slike 16 a) može se uočiti da geopolimer s metakaolinom (MK), koji pokazuje najveći gubitak mase među geopolimerima, gubi oko 13% mase na 600 °C [60]. Usporedimo li to s cementnom pastom [59], koja pri istoj temperaturi gubi više od 25% mase, vidljiva je značajna razlika. Dodatak zgure (BS) povećava toplinsku stabilnost geopolimera, pri čemu geopolimer izrađen od mješavine 30% zgure i 70% metakaolina gubi samo 9,43% mase kada se zagrije na 1250 °C [61]. Geopolimeri s letećim pepelom (FA)

pokazuju sličnu stabilnost; prilikom zagrijavanja geopolimernog morta s letećim pepelom na 600 °C, gubitak mase iznosi oko 6%. Međutim, zamjena letećeg pepela pepelom od palminog ulja (POFA) uzrokuje značajnu razliku u gubitku mase geopolimernog morta [62], gdje veći sadržaj pepela od palminog ulja smanjuje temperaturu potrebnu za postizanje istog gubitka mase. Za geopolimernu pastu koja koristi leteći pepeo kao jedini izvorni materijal, gubitak mase iznosi 19,8% pri zagrijavanju na 600 °C, dok pri temperaturi od 800 °C iznosi 20,2% [63].

Na svim krivuljama dijagrama slike 16 b) se vidljivi mali endotermni vrhovi na temperaturama od 50 °C do 150 °C što je posljedica isparavanja slobodne vode. Na temperaturama od 300 °C do 500 °C pojavljuju se egzotermni vrhovi uzrokovani prijelaznom faza mineralnog sastava.

U članku [66] provedena je TG analiza, prikazana na slici 17, uzoraka geopolimernog betona mješavine letećeg pepela (70 %) i zgure (30 %). Za pripremu aktivatora korišten je KOH, molarnost 7 M, i  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Količina aktivatora određenja je iz omjera vode i veziva koji iznosi 0,25 no za postizanje bolje obradivosti dodana je voda pa omjer vode i veziva iznosi 0,3. Također, dodan je i fini agregat ( $630 \text{ kg/m}^3$ ) i krupni agregat ( $1150 \text{ kg/m}^3$ ).



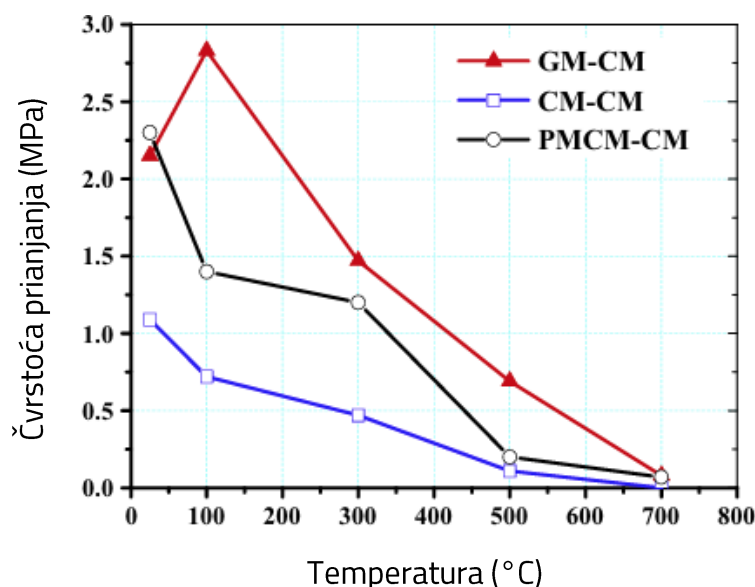
Slika 17: Rezultat TG analize [66]

Značajan gubitak mase (20 %) zabilježen je na intervalu od 100 °C do 450 °C, u tom intervalu zabilježen je i najveći endotermni vrh krivulje derivacije promjene mase uzorka, a temperaturi od 75 °C njegova vrijednost iznosi 0,16 %/°C koji je posljedica gubitka slobodne vode i Ca-Si-H gela. Vrh na temperaturi 448 °C posljedica je gubitka Ca-Al-Si-H i Ca-Al-H matrice. Manji vrhovi na temperaturama od 650 °C i 885 °C uzrokovani su razgradnjom komponenata kalcijevog karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ).

Na temelju gornjih rezultata može se zaključiti da geopolimeri imaju izvrsnu toplinsku stabilnost, a gubitak mase pri visokim temperaturama uvelike ovisi o sirovinama i sastavu geopolimera. Gubitak mase i očuvanje čvrstoće geopolimera također su pod utjecajem promjena u sastavu i faznim prijelazima materijala tijekom zagrijavanja na visoke temperature. Najznačajniji gubitak mase kod svih geopolimera događa se između sobne temperature i 200 °C zbog isparavanja slobodne i djelomično kemijski vezane vode. Drugi veći gubitak mase, u rasponu od 300 do 650 °C, povezan je s dehidroksilacijom Si-OH, Al-OH i Ca-OH skupina. Konačni gubitak mase obično se javlja iznad 750 °C uslijed razgradnje karbonatnih komponenti [65].

### 2.1.3.1 Kvaliteta veze geopolimernog morta i betonske podloge

Budući da je jedna od mogućih primjena geopolimernog morta sanacija i dobetoniranje, Zang i suradnici [40] su istražili mehanička svojstva te ispitali prionjivost geopolimernog morta na podlogu u uvjetima visokih temperatura, pri čemu su dobili zadovoljavajuće rezultate[40]. Ispitivanje čvrstoće prianjanja između geopolimernog morta i cementnog morta te betona provedeno je na kompozitnim uzorcima pri sobnoj temperaturi, kao i nakon izlaganja temperaturama od 100, 300, 500 i 700 °C. Cilj je bio odrediti prionjivost geopolimernog morta na podlogu. Čvrstoća veze određena je dijeljenjem maksimalnog opterećenja s površinom sučeljka.

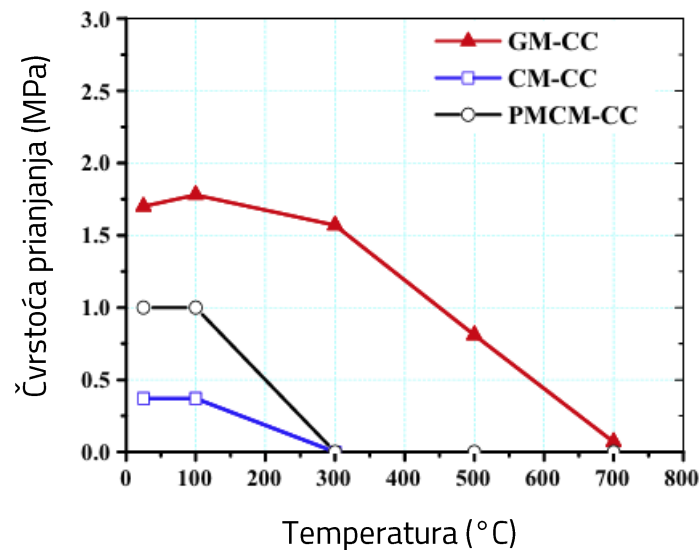


Slika 18: Dijagram promjene čvrstoće veze geopolimera s cementnom podlogom [40]

Rezultati su prikazani na dijagramu, na slici 18, te pokazuju da čvrstoća veze geopolimernog (GM) i cementnog (CM) morta raste pri temperaturi od 100 °C, ali zatim brzo opada u rasponu od 300 do 700 °C. Nakon izlaganja temperaturi od 700 °C, čvrstoća veze gotovo

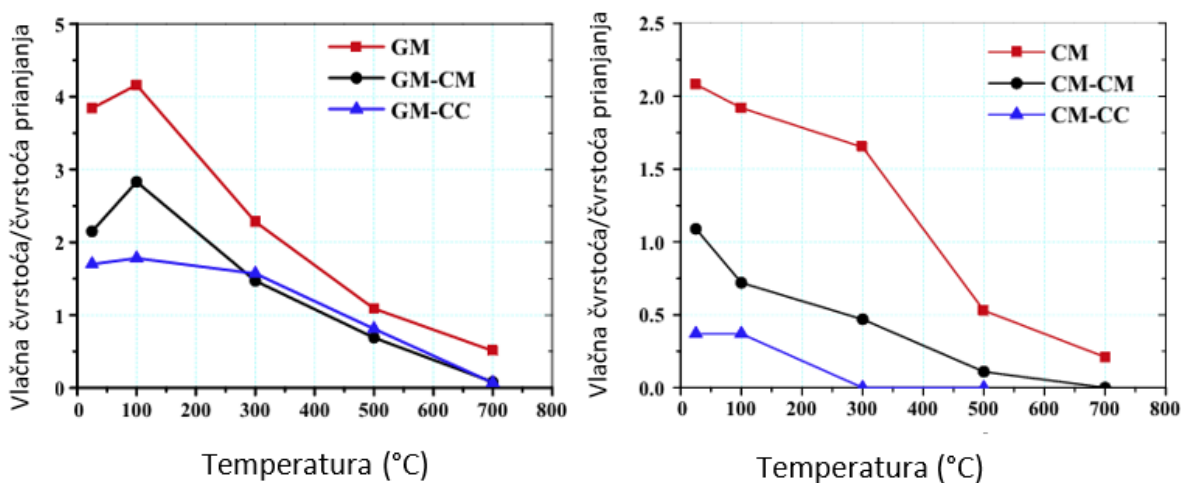


potpuno nestaje. Pored ovih rezultata, prikazani su i rezultati ispitivanja prionjivosti cementnog morta i morta ojačanog polimerom (PMCM) na cementnoj podlozi. Vidi se da geopolimerni mort ima znatno veću čvrstoću veze u rasponu od 25 do 700 °C u usporedbi s cementnim mortom. U usporedbi s polimerom ojačanim cementnim mortom, geopolimerni mort pokazuje nešto manju čvrstoću veze na sobnoj temperaturi, ali značajno bolju otpornost na visokim temperaturama.



Slika 19: Dijagram promjene čvrstoće veze geopolimera s betonskom podlogom [40]

Slika 19 s dijagramom uspoređuje čvrstoću prianjanja geopolimernog morta (GM), cementnog morta (CM) i polimerom ojačanog morta (PMCM) na betonskoj podlozi (CC). Vidljivo je da geopolimerni mort postiže veću čvrstoću prionjivosti tijekom cijelog ispitivanja, na temperaturama od 25 do 700 °C.



Slika 20: Dijagram odnosa vlačne čvrstoće i čvrstoće prianjanja geopolimernog morta ovisno o temperaturi izlaganja [40]

Usporedbom rezultata vlačne i čvrstoće prijanjanja, na slici 20, može se zaključiti da je veća razlika vlačne čvrstoće i čvrstoće prijanjanja kod geopolimera nego kod cementnog morta. Uzrok tome je reakcija otopine kalijevog silikata u geopolimeru i kalcijevog hidroksida, produkta hidratacije cementa, koja se događa na sučeljku geopolimera i podloge. Ta reakcija prikazana je jednadžbom:



Kalcijev silikat hidrat prvenstveno odgovoran za čvrstoću materijala na bazi cementa. Gornja reakcija na granici geopolimera i podloge povećava sadržaj kalcijevog silikatnog hidrata i smanjuje sadržaj kalcijevog hidroksida u zoni sučeljka, što dovodi do povećanja čvrstoće prionjivosti geopolimera i podloge.

## 2.4 Zaključci stanja područja

Geopolimeri su anorganski polimeri sastavljeni od mreža ili lanaca mineralnih molekula povezanih kovalentnim vezama, a proces njihovog formiranja se naziva geopolimerizacija. Ova kemijska reakcija uključuje interakciju čvrstih prekursora s tekućim alkalnim aktivatorom, pri čemu nastaje geopolimerni materijal. Struktura ovog materijala je amorfna pri niskim, sobnim i srednje visokim temperaturama, dok na višim temperaturama prelazi u kristalni oblik. Materijali bogati silicijevim i aluminijevim oksidima omogućuju bolje mehaničke karakteristike i dugotrajnu otpornost geopolimernih proizvoda [4]. Kalcijev oksid također ima bitnu ulogu u poboljšanju svojstava geopolimernih mortova, osobito povećanju čvrstoće. Neki od mogućih prekursora su: pepeo drvene mase, zgura, opeka, leteći pepeo i metakaolin. Uspoređujući cementni i geopolimerni mort, geopolimerni mort je postigao veće čvrstoće na sobnoj temperaturi, ali i bolje ponašanje nakon izlaganja visokim temperaturama. Čvrstoća geopolimernog morta nakon zagrijavanja u nekim se slučajevima povećala, dok se u drugim smanjuje, što je rezultat dva procesa koji se odvijaju u geopolimeru tijekom zagrijavanja. Prvi proces je naknadna geopolimerizacija, pri čemu dolazi do reakcije čestica koje prethodno nisu reagirale, što pridonosi povećanju čvrstoće geopolimera. Drugi proces koji se odvija paralelno i te narušava mehanička svojstva materijala je smanjenje čvrstoće zbog toplinske nekompatibilnosti komponenti. Tijekom zagrijavanja, različite komponente reagiraju na različite načine- neki se skupljaju, drugi šire što stvara naprezanja unutar materijala može dovesti do pojave pukotina. Sposobnost materijala da se prilagodi toplinskoj nekompatibilnosti ima veliku ulogu u njegovoj konačnoj čvrstoći. Duktilniji materijali imaju bolju sposobnost prilagodbe toplinskoj nekompatibilnosti. Zbog toga vrijedi da uzorci veće početne čvrstoće, manje duktilnosti prilikom zagrijavanja gube čvrstoću dok kod uzoraka s manjom početnom čvrstoćom, ali većom duktilnošću, vrijedi suprotno.

### 3 OPIS EKSPERIMENTALNOG RADA

U ovom radu provedena su eksperimentalna ispitivanja kako bi se istražio utjecaj visokih temperatura na fizikalna i mehanička svojstva geopolimernih pasta izrađenih od:

- opeke s različitim udjelima pepela drvene biomase (5 %, 10 %, 15%)
- zgure s različitim udjelima pepela drvene biomase (5 %, 10 %, 15%)

Za svrhu ispitivanja projektirane su mješavine i napravljeni uzorci prema sastavu koji je prikazan u Tablici 2. za geopolimer s opekom i pepelom drvene biomase, gdje WB1 predstavlja mješavinu u kojoj je udio pepela drvene biomase 5 %, dok je kod mješavine WB2 udio pepela drvene mase 10 %, a mješavine WB3 15 %.

Tablica 3. prikazuje sastav projektiranih mješavina geopolimernih pasta sa zgurom i pepelom drvene biomase, gdje mješavina ZP1 predstavlja mješavinu zgure s udjelom pepela drvene biomase od 5 %, mješavina ZP2 s udjelom od 10 %, a ZP3 s udjelom od 15 %. U tablicama 3 i 4 su prikazane količine za 1 m<sup>3</sup> mješavine.

Projektiranje sastava mješavina je temeljeno na do sad poznatim podacima i provedenim ispitivanjima [4]. Određeno je da je omjer  $L/S$  (liquid/ solid), odnosno omjer alkalnog aktivatora i prekursora, jednak 0,3. Isti  $L/S$  vrijedi za sve mješavine. Za pripremu alkalnog aktivatora korišten je kalijev hidroksid (KOH), molariteta 10 mol/l, i vodeno staklo (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) potrebne količine prikazane u tablici 6.

Tablica 3: Sastav projektiranih mješavina za m<sup>3</sup> geopolimera od opeke i pepela drvene biomase

| OZNAKA MJEŠAVINE  |                      | WB1                     | WB2     | WB3     |         |
|-------------------|----------------------|-------------------------|---------|---------|---------|
| PREKURSORI        | OPEKA                | udio m <sub>p</sub> (%) | 95      | 90      | 85      |
|                   |                      | masa (kg)               | 1362.67 | 1290.95 | 1219.23 |
|                   | PEPEO DRVENE BIOMASE | udio m <sub>p</sub> (%) | 5       | 10      | 15      |
|                   |                      | masa(kg)                | 71.72   | 143.44  | 215.16  |
| ALKALNI AKTIVATOR |                      | masa(kg)                | 641.67  | 641.67  | 641.67  |
|                   |                      | volumen(l)              | 430     | 430     | 430     |
| L/S               |                      | (mL/g)                  | 0.3     | 0.3     | 0.3     |

Tablica 4: Sastav projektiranih mješavina za 1 m<sup>3</sup> geopolimera od zgure i pepela drvene biomase

| OZNAKA MJEŠAVINE  |                      | ZP1                     | ZP2     | ZP3     |         |
|-------------------|----------------------|-------------------------|---------|---------|---------|
| PREKURSORI        | ZGURA                | udio m <sub>p</sub> (%) | 95      | 90      | 85      |
|                   |                      | masa (kg)               | 1362.67 | 1290.95 | 1219.23 |
|                   | PEPEO DRVENE BIOMASE | udio m <sub>p</sub> (%) | 5       | 10      | 15      |
|                   |                      | masa(kg)                | 71.72   | 143.44  | 215.16  |
| ALKALNI AKTIVATOR |                      | masa(kg)                | 641.67  | 641.67  | 641.67  |
|                   |                      | volumen(l)              | 430     | 430     | 430     |
| L/S               |                      | (mL/g)                  | 0.3     | 0.3     | 0.3     |

### 3.1 Materijali korišteni za spravljanje mješavina

Za spravljanje mješavina korišteni su sljedeći prekursori:

- Opeka Winerberger Tenisit prikazana na Slici 21 a)
- Pepeo drvene biomase Žakanje prikazan na Slici 21 b)
- Zgura prikazana na Slici 21 c)



Slika 21: a) opeka b)zgura c) pepeo drvene biomase

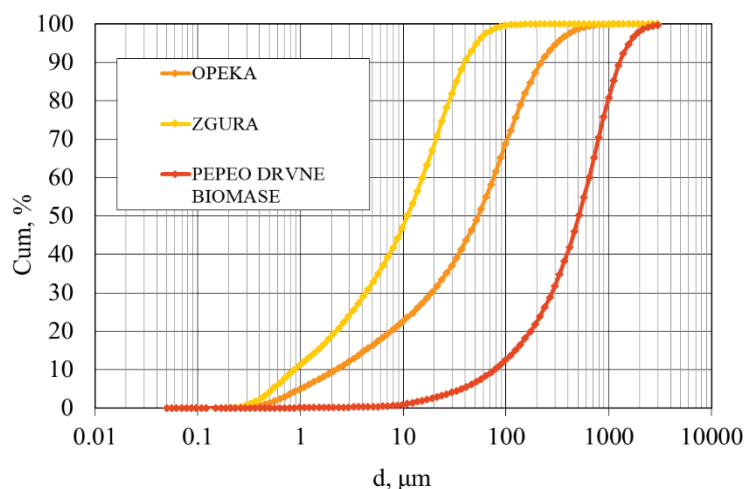
Rendgenskom fluorescencijom (engl. *X-ray Fluorescence, XRF*) analizom utvrđeni su udjeli oksida opeke, zgure i pepela drvene biomase, prikazani su u sljedećoj tablici 5.

Tablica 5: Kemijska analiza opeke, zgure i pepela drvene biomase

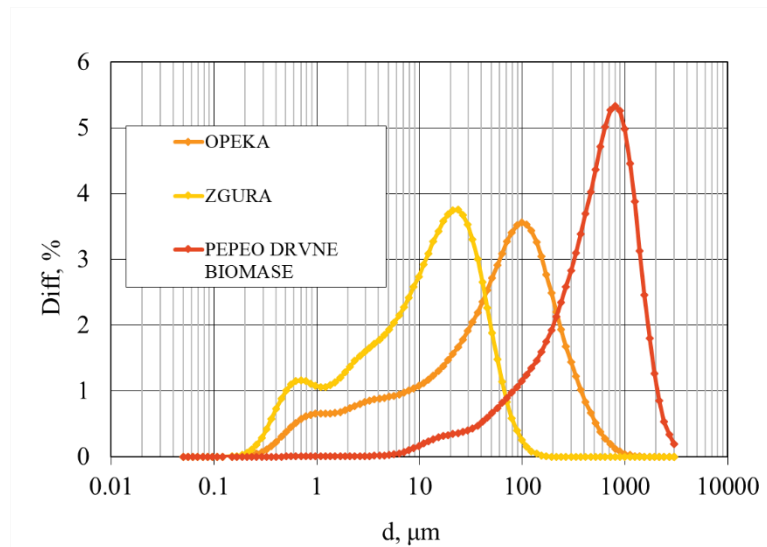
|                                | MJERNA JEDINICA | PREKURSORI |       |          |
|--------------------------------|-----------------|------------|-------|----------|
|                                |                 | OPEKA      | ZGURA | BIOPEPEO |
| P <sub>2</sub> O <sub>F</sub>  | mas. %          | 0,08       | <0,1  | 2,78     |
| Na <sub>2</sub> O              | mas. %          | <0,1       | <0,1  | 0,86     |
| K <sub>2</sub> O               | mas. %          | 2,21       | 0,61  | 6,58     |
| CaO                            | mas. %          | 1,41       | 44,45 | 45,32    |
| MgO                            | mas. %          | 1,38       | 7,41  | 5,17     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | mas. %          | 20,10      | 11,30 | 6,35     |
| TiO <sub>2</sub>               | mas. %          | 1,06       | 0,94  | 1,52     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | mas. %          | 5,08       | 0,64  | 2,56     |
| SiO <sub>2</sub>               | mas. %          | 68,55      | 31,35 | 27,38    |
| MnO <sub>2</sub>               | mas. %          | <0,1       | 0,32  | 1,05     |
| SO <sub>3</sub>                | mas. %          | 0,08       | 3,12  | 1,53     |

Opeka sadrži visok udio aluminosilikata (SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a ali udio kalcijeva oksida (CaO). Zgura ima visok udio CaO i nešto manji udio aluminosilikata, sličan sastav ima i pepela drvene biomase. Veći udio aluminosilikata povećava čvrstoću mješavina dok CaO ubrzava proces vezivanja i očvršćivanja geopolimer formiranjem amorfnog Ca–Al–Si gela, koji smanjuje mikrostrukturnu poroznost.

Za određivanje raspodjele veličina čestica primijenjena je metoda laserske difrakcije, što je prikazano na slikama 22 i 23.



Slika 22: Dijagram odnosa promjera (d) i kumulativne distribucije (Cum) čestica



Slika 23: Dijagram odnosa promjera (d) i (Diff) čestica

Rezultati pokazuju da pepeo drvene biomase ima najveću veličinu čestice, dok zgura ima najmanje čestice.

### 3.2 Priprema alkalnog aktivatora

Slika 24 prikazuje bijele luskice kalijevog hidroksida (KOH) koje je potrebno otopiti u destiliranoj vodi kako bi se dobila otopina. Korištene luskice sadrže najviše 1,0 % natrija (Na), 0,02 % klorida (Cl) i 0,001 % teških metala. Potrebne količine za pripremu otopine kalijevog hidroksida navedene su u tablici 6, dok su količine potrebne za pripremu litre otopine određene pomoću kemijskog kalkulatora za pripremu otopina [67].



Slika 24: Luskice kalijev hidroksida

Tablica 6: Sastav otopine KOH

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| željena otopina               | KOH    |
| konačni volumen (l)           | 1      |
| željena koncentracija (mol/l) | 10     |
| čistoća čvrste soli (%)       | 89     |
| masa čvrste soli (g)          | 630.39 |

U staklenu tikvicu uliven je dio potrebne destilirane vode, nakon čega su kroz lijevak postepeno dodane bijele ljuskice kalijevog hidroksida (KOH). Tijekom otapanja ljuskica KOH u vodi oslobađa se toplina, zbog čega je tikvica tijekom cijelog procesa miješanja držana u hladnoj vodi i polako rotirana. Kako bi se dobila jedna litra otopine KOH, korišteno je nešto više od jedne litre destilirane vode. Prije daljnje pripreme alkalnog aktivatora, otopina KOH-a je ostavljena da se ohladi i postane potpuno prozirna.

Nakon hlađenja, otopina kalcijeva hidroksida pomiješana s vodenim staklom ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) - Geosil. Miješanje je izvršeno u omjeru  $\text{KOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 1.6/1.0$ . Sastav za dobivanje litre alkalnog aktivatora prikazan je u tablici 7. Prije upotrebe, aktivator treba odstajati barem 2 dana te se potom ponovno dobro promiješati.

Tablica 7: Količine KOH i  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  za pripremu litre alkalnog aktivatora

| Količine za 1L alkalnog aktivatora |               |                           |
|------------------------------------|---------------|---------------------------|
| Komponenta                         | KOH (otopina) | $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ |
| <b>Masa (g)</b>                    | <b>537</b>    | <b>954</b>                |
| Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )       | 1.397         | 1.55                      |
| Volumen (cm <sup>3</sup> )         | 384.6         | 615.4                     |

### 3.3 Postupak miješanja i pripreme uzoraka za ispitivanje

Prvo je izvagana masa sastojaka unaprijed određena sastavom za svaku mješavinu. Zatim se alkalni aktivator ručno miješao s prethodno pomiješanim suhim komponentama, odnosno prekursorima. Ovaj korak ručnog miješanja je ključan jer omogućuje smanjenje prašenja tijekom daljnjeg miješanja u mehaničkoj miješalici. Nakon ručnog miješanja, smjesa se prenosi u miješalicu za mort, prikazanu na slici 25. U miješalici za mort, smjesa se podvrgava intenzivnom miješanju kako bi se postigla homogena disperzija svih sastojaka. Proces miješanja uključuje fazu sporog miješanja koja omogućava vlaženje i

disperziju aktivatora kroz suhe komponente, te fazu brzog miješanja koja osigurava potpuni kontakt između svih čestica, čime se postiže ujednačena konzistencija i optimalna reaktivnost smjese.



Slika 25: Miješalica

Mješavine opeke i pepela drvene biomase (WB) miješane su 3 minute pri niskoj brzini, a zatim 8 minuta pri visokoj brzini. S druge strane, mješavine zgure i pepela drvene biomase (ZP) miješane su 3 minute pri niskoj brzini i dodatne 3 minute pri visokoj brzini. Kraće vrijeme miješanja za mješavine sa zgurom i pepelom razlog je brzog očvršćivanja smjese, što onemogućava njihovu adekvatnu ugradnju u kalupe. Korišteni su čelični kalupi standardnih dimenzija koji su namijenjeni za ugradnju morta za ispitivanje čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće, jedan takav kalup prikazan je na slici 26 .



Slika 26: : Čelični kalup u koji je ugrađena mješavina [68]

Za potrebe ovog istraživanja, za svaku od 6 mješavina izrađeno je po 16 uzoraka u obliku prizme dimenzija 40 x 40 x 160 mm. Svi uzorci su ugrađeni u kalupe, vibrirani radi eliminacije



zarobljenih mjehurića zraka, zamotani prozirnom folijom kako bi se spriječilo isparavanje, te potom smješteni u sušionik, sa slike 27, na temperaturu od 70 °C. Izuzetak čini 6 uzoraka koji su ostavljeni na sobnoj temperaturi. Uzorci su ostali u peći dva dana, nakon čega su raskalupljeni.



Slika 27: Uzorci u sušioniku

### 3.4 Metode ispitivanja

Tablica 8: Ispitivanja provedena u ovom eksperimentalnom radu

| Ispitivanje  | Norma/metoda                 | Starost               | Uzorci                       |
|--|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Ispitivanja provedena na prekursorima  |                              |                       |                              |
| XRF analiza – kemijski sastav oksida   | -                            |                       | Prah, 100 g                  |
| Određivanje gustoće  | -                            |                       | Prah, 100 g                  |
| Raspodjela veličine čestica metodom laserske difrakcije                              | -                            |                       | Prah, 100 g                  |
| Ispitivanja provedena na geopolimernim pastama                                       |                              |                       |                              |
| Određivanje konzistencije rasprostiranjem  | HRN EN 12350-5:2019 [69]     | Odmah nakon miješanja | Pasta                        |
| Mjerenje temperature   | -                            |                       | Pasta                        |
| Ispitivanja uzoraka u očvrnulom stanju prije i nakon izlaganja visokim temperaturama |                              |                       |                              |
| Tlačna čvrstoća  | HRN EN 12390-3:2019 [70]     | 7/28/90 dana          | prizma, 40x40x160 mm         |
| Vlačna čvrstoća  |                              |                       |                              |
| Gubitak mase   | -                            | 90 dana               | prizma, 40x40x160 mm         |
| Promjena brzine prolaska ultrazvuka  | HRN EN 12504-4:2021 [71]     | 90 dana               | prizma, 40x40x160 mm         |
| TG analiza   | HRN EN ISO 11358-1:2022 [72] | 90 dana               | Prah izvađen iz paste, 20 mg |

Tablica 8 prikazuje popis ispitivanja koja su provedena na mješavinama čiji je postupak pripreme opisan u poglavlju 3.3. Ispitivanja su obuhvatila prekursora, geopolimerne paste (svježe stanje) provedena su ispitivanja na prekursorima, geopolimernim pastama (svježe stanje) te očvrsnule uzorke starosti 7, 28 i 90 dana. Ispitivanja na očvrnulim uzorcima su provedena prije i nakon izlaganja visokim temperatura.

#### 3.4.1 Metode ispitivanja u svježem stanju

##### 3.4.1.1 Mjerenje temperature

Neposredno nakon ugradnje kalup, u svježe izmiješanu mješavinu unesena je igla digitalnog ubodnog termometra, a pritom se pazilo da se mjeri temperatura sredine mješavine i da se

ne dodiruje čelični kalup kako prikazuje slika 28 . Nakon što je temperatura na termometru postala stalna, očitana je u °C.



Slika 28: Mjerenje temperature mješavine

#### 3.4.1.2 Određivanje konzistencije

Konzistencija geopolimerne mješavine određena je u skladu s normom HRN EN 12350-5:2019 [69]. Svježe pripravljena mješavina geopolimera ugrađena je u navlažene kalupe koji su postavljeni na potresni stolić prikazan na slici 29 a). Nakon što se mješavina 10 puta udarila batom, površina je zaglađena, a kalup uklonjen. Potresni stolić je zatim podignut i spušten 15 puta (Slika 29 b)).



a)

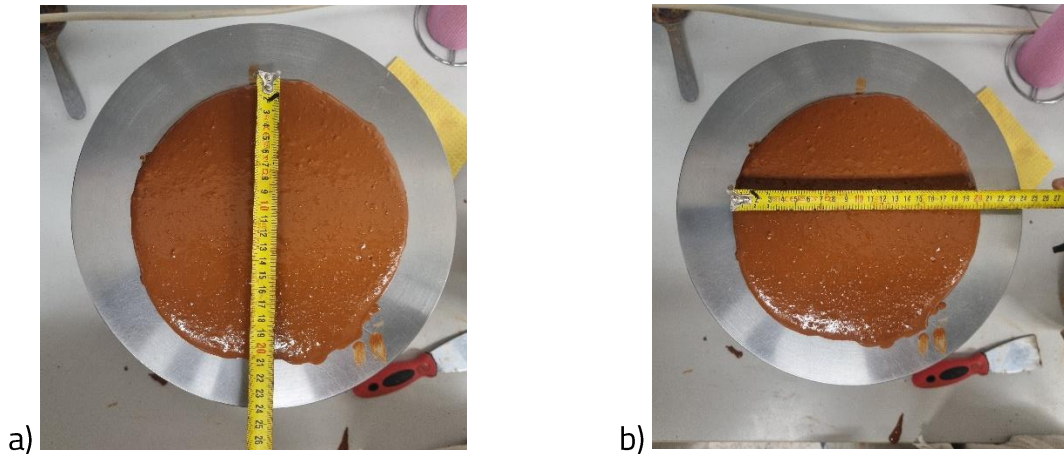
Slika 29: a) Potresni stolić



b)

b) Rasprostiranje na potresnom stoliću

Svježa mješavina se raširila, te su izmjerena dva promjera u okomitim smjerovima. Slike 30 a) i 30 b) prikazuju mjerenje promjera u okomitim smjerovima. Srednja vrijednost tih mjerenja predstavlja traženi promjer rasprostiranja u milimetrima.



Slika 30: a) Mjerenje promjera

b) Mjerenje promjera

### 3.4.2 Metode ispitivanja u očvrslom stanju

Ispitivanja svojstava u očvrslom stanju izvršena su nakon 7 i 28 dana od ugradnje uzoraka, kao i nakon izlaganja visokim temperaturama i hlađenja na sobnu temperaturu.

#### 3.4.2.1 Mjerenje dimenzija

Za određivanje brzine prolaska ultrazvuka, gustoće, savojne i tlačne čvrstoće, kao i promjene tih svojstava prije i nakon izlaganja požarnim temperaturama, potrebno je znati dimenzije uzoraka. Zbog toga su dimenzije izmjerene neposredno prije zagrijavanja i nakon hlađenja. Za mjerenje je korišteno digitalno pomično mjerilo prikazano na slici 31, kojim su širina (a), visina (h) i duljina (b) svakog uzorka izmjerene tri puta kako bi se izračunala srednja vrijednost, koja se zatim koristi za određivanje navedenih svojstava.



Slika 31: Digitalno pomično mjerilo

### 3.4.2.2 Mjerenje mase uzoraka

Masa svakog uzorka određena je prije i nakon izlaganja požarnim temperaturama, pri čemu je korištena vaga prikazana na slici 32. Riječ je o tehničkoj vagi KERN PFB s točnošću od 0,01 g.



Slika 32: Tehnička vaga

### 3.4.2.3 Određivanje gustoće uzorka

Koristeći prethodno određene podatke gustoća uzorka određuje se formulom:

$$\rho \left( \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{m(\text{kg})}{a(\text{m}) \cdot b(\text{m}) \cdot h(\text{m})}$$

Gdje je :  $\rho$  – gustoća uzorka ( kg/m<sup>3</sup>)

$m$  – masa uzorka (kg)

$a, b, h$  – širina, duljina i visina uzorka (m)

### 3.4.2.4 Određivanje brzine prolaska ultrazvuka

Brzina prolaska ultrazvuka kroz uzorke određuje se formulom:

$$v \left( \frac{\text{m}}{\text{s}} \right) = \frac{s(\text{mm})}{t(\mu\text{s})} \times 1000$$

Gdje je :  $v$  – brzina prolaska ultrazvuka ( m/s)

$s$  – udaljenost sonde ultrazvuka, stranica uzorka (mm)

$t$  – vrijeme (  $\mu\text{s}$ )

Ispitivanje je provedeno u skladu s normom HRN EN 12504-4:2021[71], tako da su sonde ultrazvučnog uređaja postavljene i pridržane na krajevima najdulje stranice uzorka, čime je izmjereno vrijeme potrebno za prolaz ultrazvučnih valova. Na slici 33 je prikazan ultrazvučni uređaj zajedno s sondama koje su postavljene za mjerenje vremena prolaska ultrazvučnih valova kroz uzorak. Udaljenost između sondi, prethodno određena preciznim mjerenjem dimenzija uzorka, omogućila je izračun brzine ultrazvuka koristeći gore navedenu jednadžbu.



Slika 33: Mjerenje brzine prolaska ultrazvuka

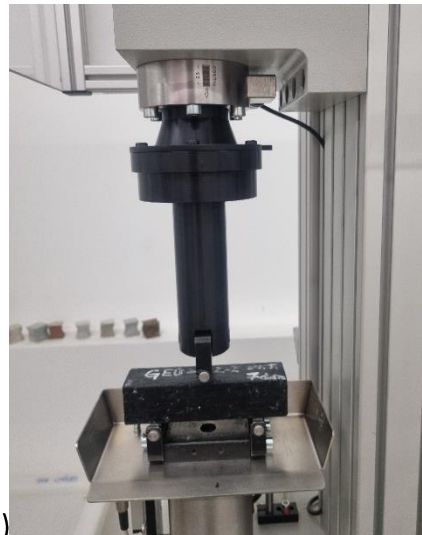
### 3.4.2.5 Ispitivanje savojne čvrstoće

Prateći normu HRN EN 12390-3:2019 [70][25] provedeno je ispitivanje čvrstoće na savijanje. Uzorci dimenzija 40x40x160 mm prethodno su izmjereni i izvagani te postavljeni u prešu za nanošenje opterećenja tako da se opterećenje nanese okomito na smjer ugradnje. Slike 34 a) i 35 a) prikazuju uzorke u preši prije, slike 34 b) i 35 b) nakon nanošenja opterećenja.



a)

Slika 34: a) Uzorak WB u preši



b)

b) Uzorak ZP u preši

Ispitivanje je uključilo uzorke svih mješavina stare 7 i 28 dana koji nisu izloženi visokim temperaturama, kao i uzorke podvrgnute visokim temperaturama (450°C i 1000°C) koji su potom ohlađeni na sobnu temperaturu. Za svaki navedeni slučaj ispitana su po tri uzorka.



a)

Slika 35: a) Uzorak WB u preši nakon loma



b)

b) Uzorak ZP u preši nakon loma

Ispitivanje je provedeno pomoću preše (proizvođača Form+test Prufsteme) s maksimalnim unosom sile od ...kN i brzinom nanošenja od 0,01 – 0,1 kN/s . Opterećenje je nanoseno jednoliko, a kao rezultat zabilježena je najveća sila pri kojoj je došlo do loma uzorka. Savojna čvrstoća izračunata je prema izrazu:

$$f_{ct} = \frac{3}{2} \cdot \frac{F \cdot l}{b \cdot h^2} \quad [\text{N/mm}^2]$$

Gdje je :  $f_{ct}$  – savojna čvrstoća uzorka [N/mm<sup>2</sup>]

$F$  – maksimalna sila u trenutku loma [N]

$l$  – udaljenost oslonaca [mm]

$b$  – širina poprečnog presjeka uzorka [mm]

$h$  – visina poprečnog presjeka uzorka [mm]



a)

Slika 36: a) Uzorci WB nakon ispitivanja



b)

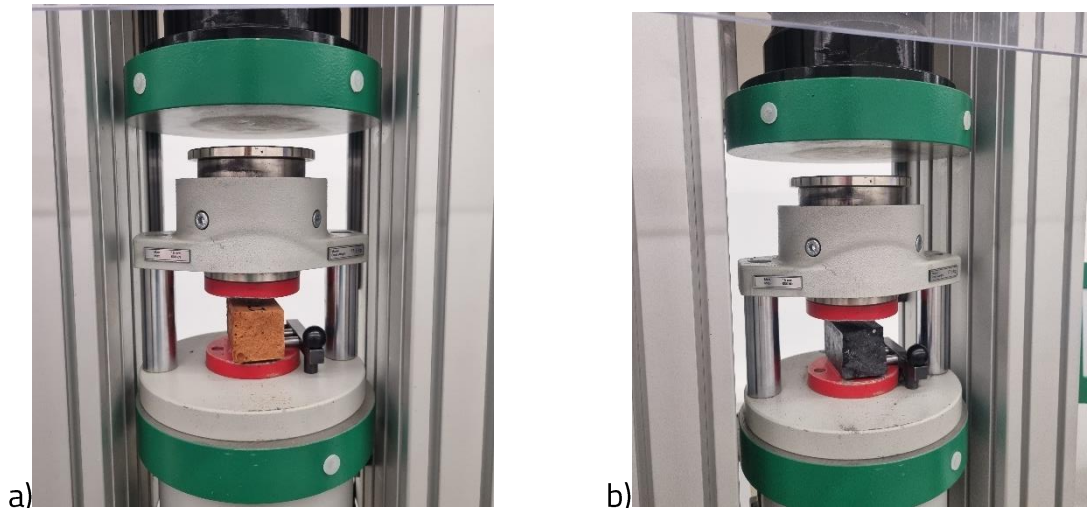
b) Uzorci ZP nakon ispitivanja

Ispitivanjem savojne čvrstoće uzorci su prepolaženi (slika 36 a) i b)) i te tako pripremljeni za daljnje ispitivanje tlačne čvrstoće. Ovim načinom ispitivanja omogućuje se maksimalno iskorištavanje uzoraka.



### 3.4.2.6 Ispitivanje tlačne čvrstoće

Ispitivanje uzoraka provedeno je prema normi i HRN EN 12390-3:2019 [70][73]. Očvrsnule prizme ispitane su na preši (proizvođača Form+test Prufsteme) postepenim nanošenjem sile do loma, a konačne čvrstoće određene su proračunom. Tlačna čvrstoća mjerena je primjenom sile na raspolovljene uzorke brzinom od 0,5 do 1,0 kN/s (slika 37 a) i b)) sve do trenutka loma.



Slika 37: a) Uzorak WB u preši

b) Uzorak ZP u preši

Zabilježena sila loma uvrštena je u formulu za proračun tlačne čvrstoće:

$$f_c = \frac{F}{A} = \frac{F}{b \cdot h} \text{ [N/mm}^2\text{]}$$

Gdje je :  $f_c$  – tlačna čvrstoća uzorka (N/mm<sup>2</sup>)

$F$  – maksimalna sila u trenutku loma [N]

$A$  – površina uzorka [mm<sup>2</sup>]

$b$  – širina poprečnog presjeka uzorka [mm]

$h$  – visina poprečnog presjeka uzorka [mm]

Na slici 38 prikazani su uzorci mješavine WB nakon ispitivanja tlačne čvrstoće, dok je kod uzoraka ZP došlo do eksplozivnog pucanja.



Slika 38: Izgled loma uzoraka WB nakon ispitivanja tlačne čvrstoće

### 3.4.2.7 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika koja se koristi za procjenu toplinske stabilnosti materijala i određivanje udjela hlapljivih komponenti praćenjem promjene mase uzorka pri zagrijavanju konstantnom brzinom [74]. Ispitivanje se provodi prema normi HRN EN ISO 11358-1:2022 [75].

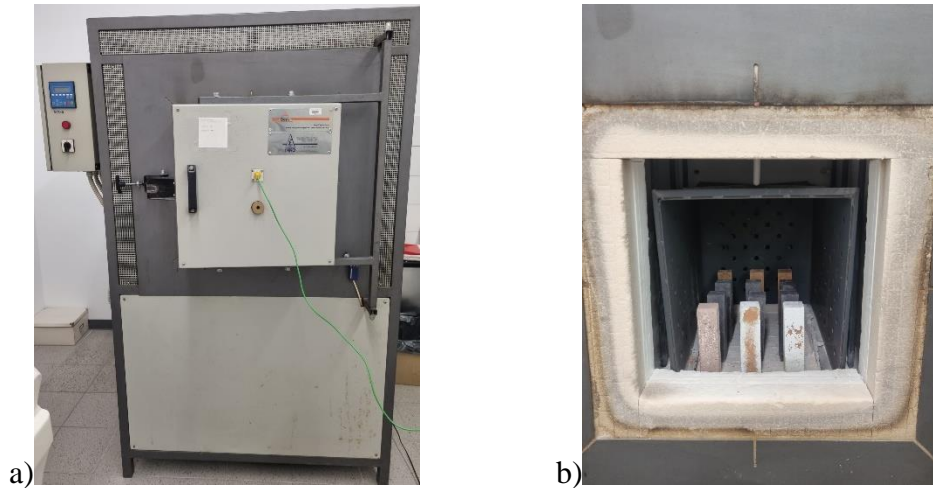
Mala količina uzorka, težine oko 19 mg, usitnjena je u prah i smještena u uređaj prikazan na slici 39. Uzorak praha zatim je postupno zagrijavan konstantnom brzinom od 5 °C /min, sve dok nije dosegnuta temperatura od 1000 °C. Tijekom zagrijavanja, uređaj sa slike 39 je kontinuirano mjerio masu uzorka, pri čemu je kao rezultat dobiven dijagram promjene mase u ovisnosti o temperaturi i njegova derivacija.



Slika 39: Uređaj za termogravimetrijsku analizu [74]

### 3.4.3 Izlaganje uzoraka požarnim temperaturama

Za potrebe ispitivanja korištena je električna peć, sa slike 40 a) , snage 40 kW s radnim prostorom dimenzija 400x600x400 mm i maksimalnom temperaturom od 1400°C. Peć, koja može postići maksimalnu temperaturu od 1400°C opremljena je s dva termoelementa tipa NiCr-Ni, rezolucije 1.0°C, koji prate razvoj temperature unutar peći. Jedan termoelement je ugrađen u vrata peći, a drugi u gornji dio peći [76]. U jednom ciklusu zagrijavanja tretirano je 12 uzoraka dimenzija 40x40x160 mm (slika 40 b)).



Slika 40: a) Električna peć

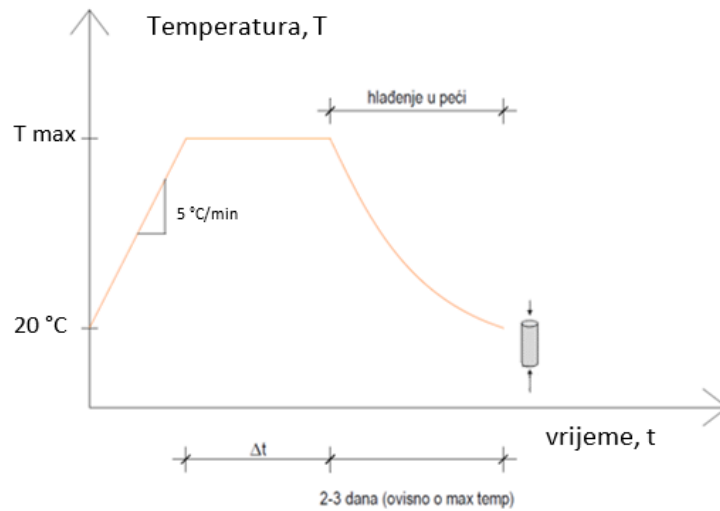
b) Uzorci u peći

Uzorci starosti od 90 dana, prikazani na slici 40 b), bili su podvrgnuti toplinskoj obradi u skladu s preporukama RILEM HTC 200 [77] kako bi se smanjenjem sadržaja vlage minimaliziralo eksplozivno pucanje.

Za ispitivanje odabrane su dvije temperature: 450 °C i 1000 °C. Temperatura od 450 °C odabrana je kako bi se analizirala svojstva geopolimera nakon isparavanja slobodne vode, a prije nego što započnu procesi sinteriranja i kristalizacije. Temperatura od 1000 °C odabrana je za utvrđivanje čvrstoće i stabilnosti geopolimera nakon što su se procesi sinteriranja i kristalizacije već odvili.

Ciklus toplinskog tretiranja, prikazan na slici 41, odvijao se u 3 koraka:

1. Uzorci sobne temperature (20 °C) zagrijavani su do maksimalne temperature brzinom od 5 °C/min unutar peći.
2. Maksimalna postignuta temperatura u peći održavana je sve dok se nisu postigli stacionarni uvjeti u poprečnom presjeku uzorka, odnosno dok se nije postigla jednolika temperatura u cijelom uzorku
3. Uzorci su prirodno hlađeni unutar zatvorene peći do sobne temperature (oko 20 °C) kako bi se izbjegla pojava dodatnih mikropukotina uzrokovanih toplinskim naprezanjima ili apsorpcija vlage koja bi mogla dovesti do daljnjeg razaranja uzoraka.



Slika 41: Ciklus toplinskog tretiranja uzoraka

Vrijeme hlađenja u peći ovisilo je o maksimalno postignutoj temperaturi. Nakon što su se uzorci ohladili na sobnu temperaturu, izmjerene su njihove dimenzije, masa i brzina prolaska ultrazvuka. Ovi su rezultati zatim uspoređeni s prethodno izmjerenim dimenzijama, masom i brzinom prolaska ultrazvuka istih uzoraka, ali prije izlaganja požarnim temperaturama.

## 4 REZULTATI ISPITIVANJA

U ovom dijelu rada prikazani su rezultati ispitivanja koji su provedeni s ciljem istraživanja utjecaja visokih požarnih temperatura na mehanička svojstva ispitivanih geopolimernih mješavina.

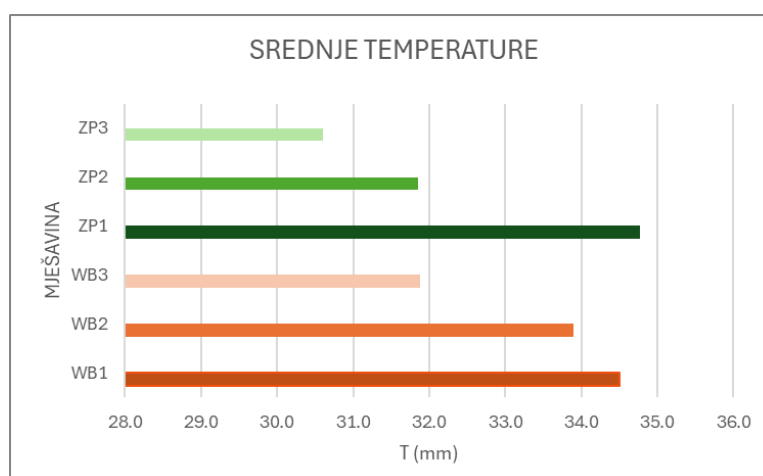
Rezultati su razdijeljeni u dvije grupe:

1. grupa : uzorci geopolimera od opeke s različitim udjelima pepela od drvene biomase (5 %, 10%, 15%) – WB1, WB2, WB3
2. grupa : uzorci geopolimera od zgure s različitim udjelima pepela od drvene biomase (5 %, 10%, 15%) – ZP1, ZP2, ZP3

### 4.1 Svojstva u svježem stanju

#### 4.1.1 Temperatura uzoraka

Temperature uzoraka neposredno nakon ugradnje prikazane su na slici 42. Duljina miješanja za sve mješavine nije bila jednaka; miješanje mješavine od opeke i pepela drvene mase (WB) trajalo je 11 minuta dok je miješanje mješavine od zgure i pepela drvene biomase (ZP) zbog brzog vezanja i očvršćivanja trajalo 6 minuta.



Slika 42: Temperature uzoraka nakon ugradnje

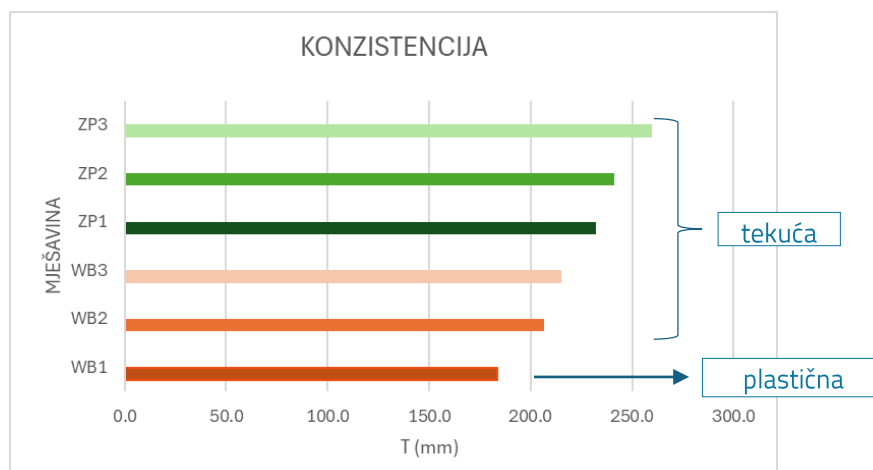
Promatrajući mješavine opeke i pepela drvene biomase (WB) vidljivo je da mješavina s najmanjim udjelom pepela - 5 % (WB1) ima najveću temperaturu i to za 2 % veću u odnosu na mješavinu s 10 % pepela drvene bio mase (WB2) i 8 % u odnosu na mješavinu s 15 %

pepela drvene bio mase (WB3). Kod mješavina zgure i pepela drvene biomase smanjenjem udjela zgure za 5 % odnosno 10 % temperatura se smanji za 8 % odnosno 12 %.

Povećanjem udjela pepela drvene biomase u mješavini s opekom ili zgurom dolazi do smanjenja temperature mješavine. Ovo se događa zato što pepeo drvene biomase ima manju reaktivnost, odnosno niži sadržaj aluminata i silikata u usporedbi s opekom ili zgurom. Što je više reaktivnih komponenata u mješavini to će geopolimerizacija, egzoterman proces koji oslobađa toplinu (povećava temperaturu), nastupiti prije. Kako se povećava udio pepela drvene biomase, učinak smanjenje reaktivnosti, zbog kojeg dolazi do sporijeg porasta temperature, postaje izraženiji.

#### 4.1.2 Konzistencija

Slika 43 prikazuje rezultate ispitivanja konzistencije pomoću metode rasprostiranja na potresnom stoliću. Prikazane su srednje vrijednosti promjera rasprostiranja - T(mm), dobivene mjerenjem dvaju međusobno okomitih promjera. Dijagram jasno pokazuje da se povećanjem zamjene opeke ili zgure pepelom drvene biomase povećava konzistencija.



Slika 43: Prikaz vrijednosti promjera T (mm) za svaku mješavinu

Prema normi određena je konzistencija mješavina; je li mješavina kruta, plastična ili tekuća. Promjer rasprostiranja (T) mješavine WB1 je u rasponu od 140 mm do 200 mm što odgovara plastičnoj konzistenciji dok promjer rasprostiranja ostalih mješavina je veći od 200 mm te se one svrstaju u mješavine tekuće konzistencije.

WB1 je mješavina opeke i letećeg pepela drvene biomase s najmanjim udjelom – 5% te ona ima najmanji promjer T (mm). Povećanjem količine pepela za 5% promjer T se povećao za 11 %, daljnjim povećanjem udjela pepela za 5 % rezultiralo je dodatnim povećanjem promjera T za 4 %. Sličan trend uočen je i kod mješavina (ZP) zgure i pepela drvene biomase, no te

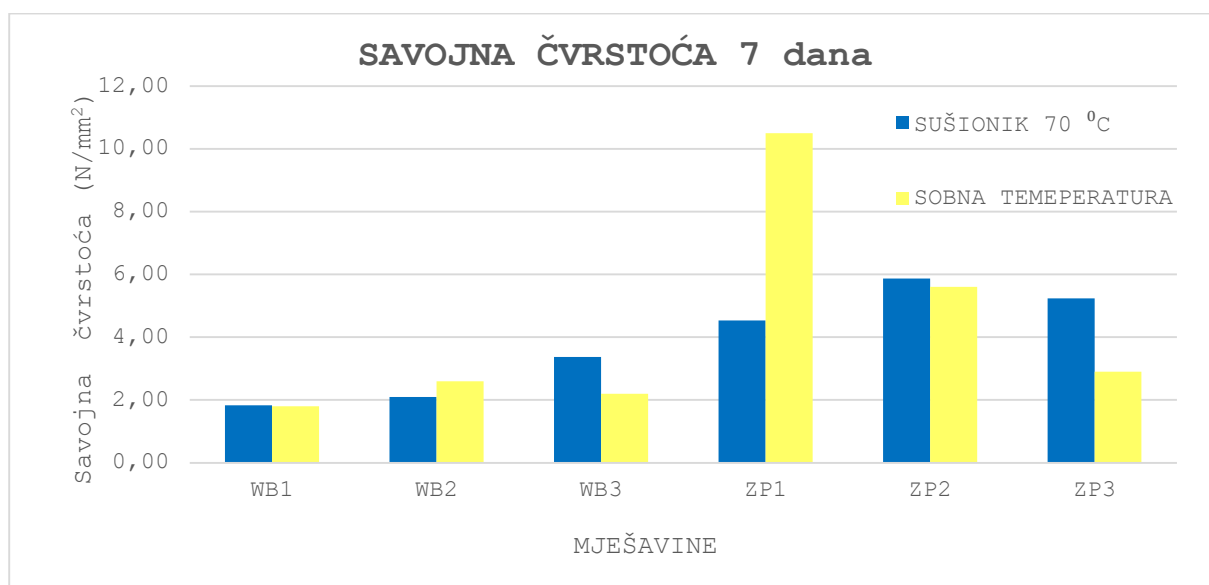
mješavine su više tekuće. Mješavina s 5% pepela drvene biomase (ZP1) ima promjer T manji za 4 %, odnosno 11 %, u usporedbi s mješavinama koje sadrže 10% (ZP2) odnosno 15% (ZP3) pepela drvene biomase.

## 4.2 Mehanička svojstva nakon 7, 28 i 90 dana

### 4.2.1 Savojna čvrstoća

Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće uzoraka prikazani su dijagramima na slikama 44 i 45. Uzorci su ispitani nakon 7, 28 i 90 dana. Čvrstoća nakon 7 dana ispitivana je na uzorcima koji su 2 dana očvršćivali u sušioniku na temperaturi od 70°C, a preostalih 5 dana na sobnoj temperaturi (23°C). Također sedmodnevna čvrstoća ispitana je i na uzorcima koji su 7 dana očvršćivani isključivo na sobnoj temperaturi.

Uzorci na kojima je ispitana čvrstoća nakon 28 i 90 dana očvršćivali su dva dana u sušioniku na temperaturi od 70°C, a zatim su očvršćivanje nastavili na sobnoj temperaturi.



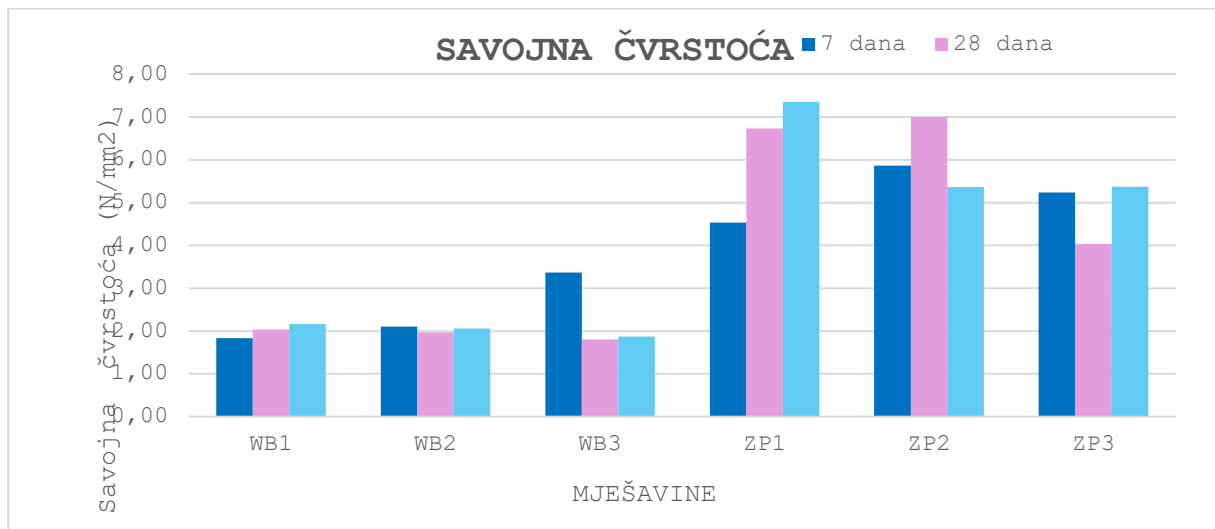
Slika 44: Dijagram vrijednosti savojne čvrstoće uzoraka starosti 7 dana koji su očvrsnuli u različitim uvjetima

Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće mješavina opeke i pepela drvene biomase (WB) pokazuju da se čvrstoće kreću između 1,80 MPa i 2,60 MPa, ovisno o temperaturi njegovanja. Iznimka je mješavina WB3 (15 % pepela drvene biomase), koja je pri očvršćivanju na 70 °C postigla čvrstoću od 3,37 MPa, što je 35 % (ili 1,17 MPa) više u odnosu na istu mješavinu očvršćenu na sobnoj temperaturi.

S druge strane, mješavine zgure i pepela drvene biomase (ZP) postižu veće vrijednosti savojne čvrstoće, iako se javljaju značajnije varijacije ovisno o temperaturi njegovanja. Najveću čvrstoću od 10,50 MPa postigla je mješavina ZP1 (5 % pepela drvene biomase) njegovana na sobnoj temperaturi, što je 57 % (ili 5,97 MPa) više od iste mješavine njegovane u sušioniku. Mješavina ZP2 (90 % zgure i 10 % letećeg pepela) postigla je slične rezultate na



obje temperature, s razlikom od samo 4,5 % (ili 0,27 MPa). Mješavina ZP3 (15 % pepela drvene biomase) pokazala je najniže rezultate savojne čvrstoće na sobnoj temperaturi, dok je njegovana u sušioniku postigla čvrstoću od 5,23 MPa, što je 45 % više u odnosu na sobnu temperaturu.



Slika 45: Dijagram vrijednosti savojne čvrstoće uzoraka starosti 7, 28 i 90 dana

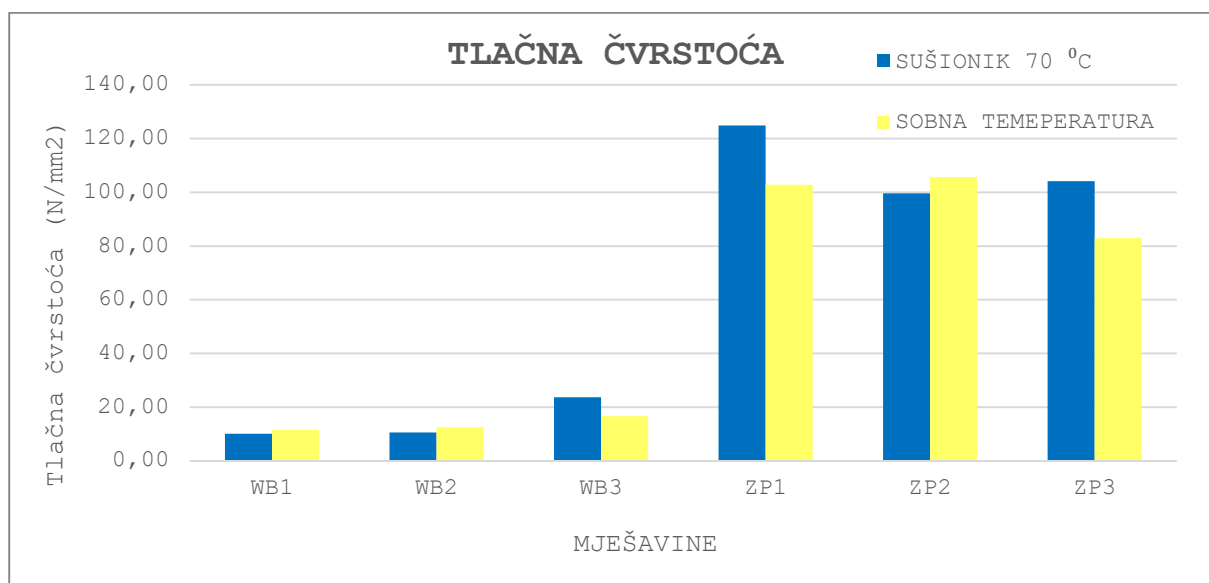
Savojne čvrstoće uzoraka opeke i pepela drvene biomase kreću se između 1,80 MPa i 2,16 MPa, osim u slučaju mješavine opeke s 15 % pepela drvene biomase, koja je nakon sedam dana postigla najveću vrijednost od 3,37 MPa. Ova čvrstoća je za 36 % ili 1,21 MPa veća od sljedeće najveće izmjerene savojne čvrstoće.

Kod uzoraka zgure s dodatkom 5 % pepela drvene biomase, tlačna čvrstoća se s povećanjem starosti uzoraka znatno povećava—za 30,34 % nakon 28 dana i 38,78 % nakon 90 dana u odnosu na tlačnu čvrstoću izmjerenu nakon 7 dana. Kod mješavina s višim postotkom pepela drvene biomase (10 % - ZP2, 15 % - ZP3), savojna čvrstoća nakon 7 i 90 dana iznosi između 5,23 MPa i 5,38 MPa. Međutim, nakon 28 dana, savojna čvrstoća uzoraka ZP2 je veća (7,00 MPa), dok je kod uzoraka ZP3 manja (4,03 MPa)

#### 4.2.2 Tlačna čvrstoća

Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće uzoraka prikazani su dijagramima na slikama 46 i 47. Uzorci su ispitani nakon 7, 28 i 90 dana. Čvrstoća nakon 7 dana ispitivana je na uzorcima koji su 2 dana očvršćivali u sušioniku na temperaturi od 70°C, a preostalih 5 dana na sobnoj temperaturi (23°C). Također sedmodnevna čvrstoća ispitana je i na uzorcima koji su 7 dana očvršćivani isključivo na sobnoj temperaturi.

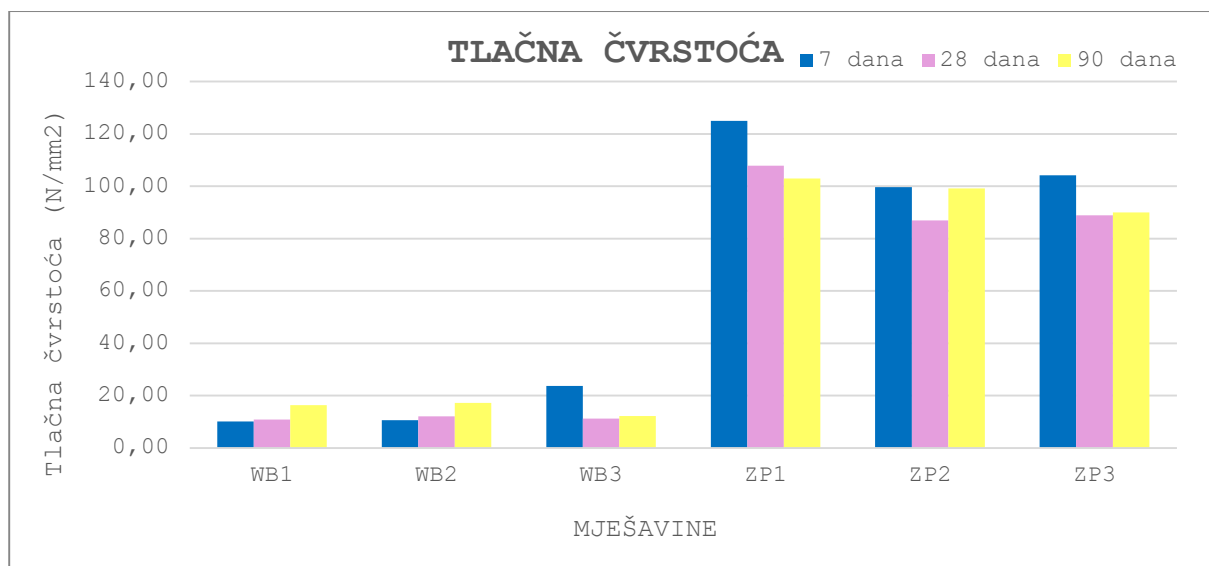
Uzorci na kojima je ispitana čvrstoća nakon 28 i 90 dana očvršćivali su dva dana u sušioniku na temperaturi od 70°C, a zatim su očvršćivanje nastavili na sobnoj temperaturi.



Slika 46: Dijagram vrijednosti tlačne čvrstoće uzoraka starosti 7 dana koji su očvrsnuli u različitim uvjetima

Mješavine opeke i pepela drvene biomase (WB) pokazuju znatno nižu tlačnu čvrstoću u usporedbi s mješavinama zgure i pepela drvene biomase (ZP). Najveća tlačna čvrstoća među WB mješavinama postignuta je kod mješavine WB3 (5 % pepela drvene biomase) nakon sušenja u sušioniku, iznosivši 23,72 MPa, što je za 59,23 MPa manje od najniže tlačne čvrstoće zabilježene kod mješavine zgure i 15 % pepela drvene biomase (ZP3) sušene na sobnoj temperaturi.

Mješavine zgure i pepela drvene biomase (ZP) ostvarile su visoke tlačne čvrstoće nakon 7 dana, bez obzira na način sušenja. Raspon čvrstoća kreće se od 89,95 MPa do 105,70 MPa, dok je najveća čvrstoća od 124,9 MPa postignuta kod mješavine ZP1 (5 % pepela drvene biomase) nakon sušenja u sušioniku.



Slika 47: Dijagram vrijednosti savojne čvrstoće uzoraka starosti 7, 28 i 90 dana













Tlačna čvrstoća mješavina opeke i pepela drvene biomase (WB) nakon 28 i 90 dana, kao i nakon 7 dana, značajno je niža u usporedbi s tlačnom čvrstoćom mješavina zgure i pepela drvene biomase (ZP). Kod mješavina WB1 i WB2, koje sadrže 5 % ili 10 % pepela drvene biomase, najveća tlačna čvrstoća postiže se nakon 90 dana, što predstavlja povećanje od 38 % u odnosu na tlačnu čvrstoću izmjerenu nakon 7 dana. Nakon 28 dana, tlačna čvrstoća veća je za 4 % odnosno 8 % u usporedbi sa sedmodnevnom tlačnom čvrstoćom za WB1 i WB2. Mješavina opeke s dodatkom 5 % pepela drvene biomase (WB1) postigla je najveću sedmodnevnu tlačnu čvrstoću (23,72 MPa), no nakon 28 dana ta čvrstoća pala je na samo 47 % početne vrijednosti, dok je nakon 90 dana iznosila 52 % sedmodnevne tlačne čvrstoće. Mješavine zgure i pepela drvene biomase (ZP) su stabilne i imaju bolje tlačne čvrstoće, što ih čini pogodnijim za primjene gdje je potrebna visoka tlačna čvrstoća. Mješavina zgure s najmanjim udjelom pepela drvene biomase (5 %) postigla je najviše čvrstoće, no s vremenom je došlo do pada čvrstoće. Početna sedmodnevna čvrstoća od 124,90 MPa smanjila se na 86 % nakon 28 dana i na 82 % nakon 90 dana. Mješavine zgure s većim udjelom pepela drvene biomase (ZP2 - 10 % i ZP3 - 15 %) pokazuju niže tlačne čvrstoće u usporedbi sa ZP1, što ukazuje da veći postotak pepela rezultira nižim vrijednostima tlačne čvrstoće. Kod ZP2, tlačna čvrstoća ostaje stabilna nakon 90 dana bez rasta u odnosu na 7. dan, dok ZP3 pokazuje trend smanjenja tlačne čvrstoće nakon 28 i 90 dana.

### 4.3 Fizikalna svojstva nakon izlaganja visokim temperaturama

#### 4.3.1 Vizualni pregled


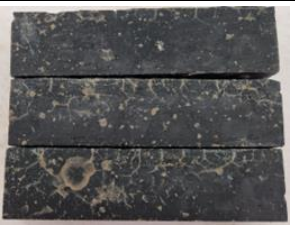










Uzorci su fotografirani prije i nakon izlaganja visokim temperaturama (450°C i 1000°C). Zabilježene fotografije prikazane su u Tablicama 8 i 9.

Tablica 9: Fotografije uzoraka od opeke i letećeg pepela (WB), prije i nakon izlaganja visokim temperaturama

|             |         |         | WB1   | WB2  | WB3   |
|-------------|---------|---------|---|--|---|
| TEMPERATURA | 450 °C  | PRIJE   |    |    |    |
|             |         | POSLIJE |   |   |   |
|             | 1000 °C | PRIJE   |  |  |  |
|             |         | POSLIJE |  |  |  |

Promatrajući gornje fotografije, može se uočiti da su mješavine od opeke i pepela drvene biomase s udjelom od 5 % i 10 % (WB1 i WB2) nakon zagrijavanja na 450°C posvijetlile, pri čemu su na površini WB2 nastale tamne mrlje izraženije nego kod uzoraka WB1. Nakon izlaganja temperaturi od 1000°C, uzorci (WB1 i WB2) su ispucali i izvitoperili se. Uzorci s najvećim udjelom pepela (WB3-15 %) nakon zagrijavanja na 450°C posvijetlili su značajnije nego prethodne dvije mješavine, također na površini imaju tame mrlje, ali u manjoj količini. Nakon zagrijavanja na 1000°C, uzorci WB3 su, kao i ostali WB uzorci, ispucali, no u znatno manjoj mjeri.

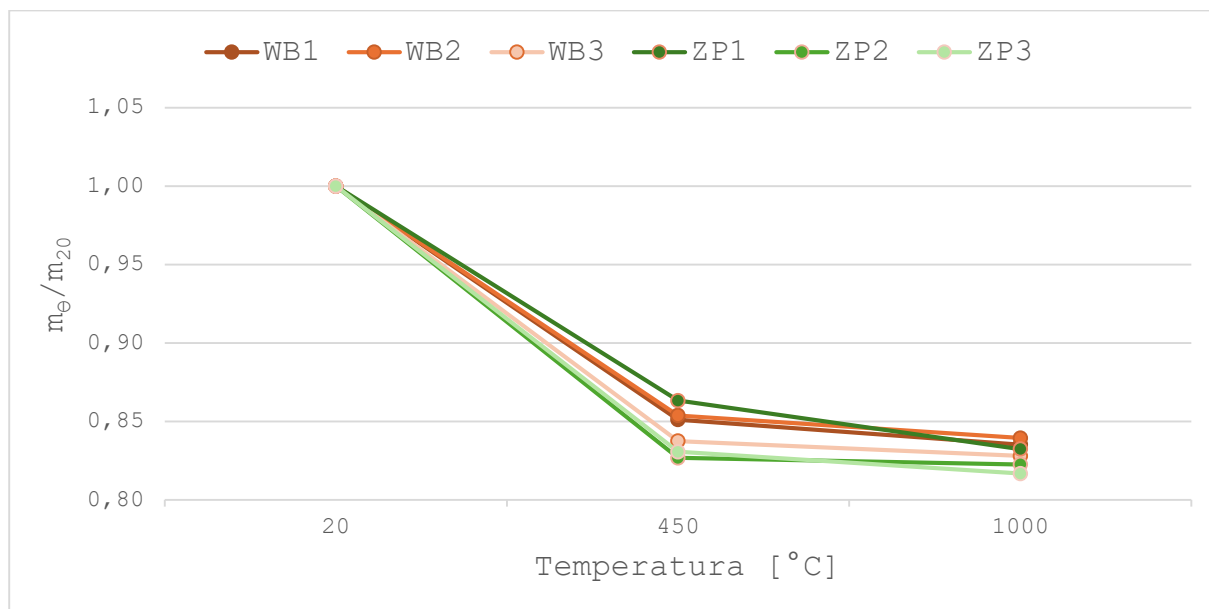
Tablica 10: Fotografije uzoraka od zgre i pepela drvene biomase (ZP), prije i nakon izlaganja visokim temperaturama

|             |         |         | ZP1   | ZP2  | ZP3   |
|-------------|---------|---------|---|--|---|
| TEMPERATURA | 450 °C  | PRIJE   |    |    |    |
|             |         | POSLIJE |    |    |    |
|             | 1000 °C | PRIJE   |  |  |  |
|             |         | POSLIJE |  |  |  |

Svi uzorci od mješavine zgre i pepela drvene biomase (ZP) prije stavljanja u peć imali su tanke mrežaste pukotine uz gornji rub uzorka, okomit na smjer ugradnje. Nakon zagrijavanja na 450 °C, pukotine su se proširile po cijeloj površini uzorka, a uzorci su također posvijetlili. Pri zagrijavanju na 1000 °C, uzorci zgre i pepela drvene biomase potpuno su promijenili boju iz crne u sivu, a njihova površina postala je ispunjena mrežastim pukotinama različitih širina.

### 4.3.2 Masa uzoraka

Nakon izlaganja visokim temperaturama, svi uzorci su izvagani, a njihova masa uspoređena s masom istih uzoraka izmjerenih prije stavljanja u peć, pri temperaturi od 20 °C. Slika 48 prikazuje dijagram promjene mase ovisno o maksimalnoj temperaturi uzoraka u peći.



Slika 48: Dijagram promjene omjera mase uzorke nakon zagrijavanja na povišenu temperaturu i mase uzorka na sobnoj temperaturi

Prilikom zagrijavanja, svi uzorci pokazuju konstantan pad mase, pri čemu se veći gubitak mase događa između 20 °C i 450 °C, dok se manji gubitak odvija između 450 °C i 1000 °C.

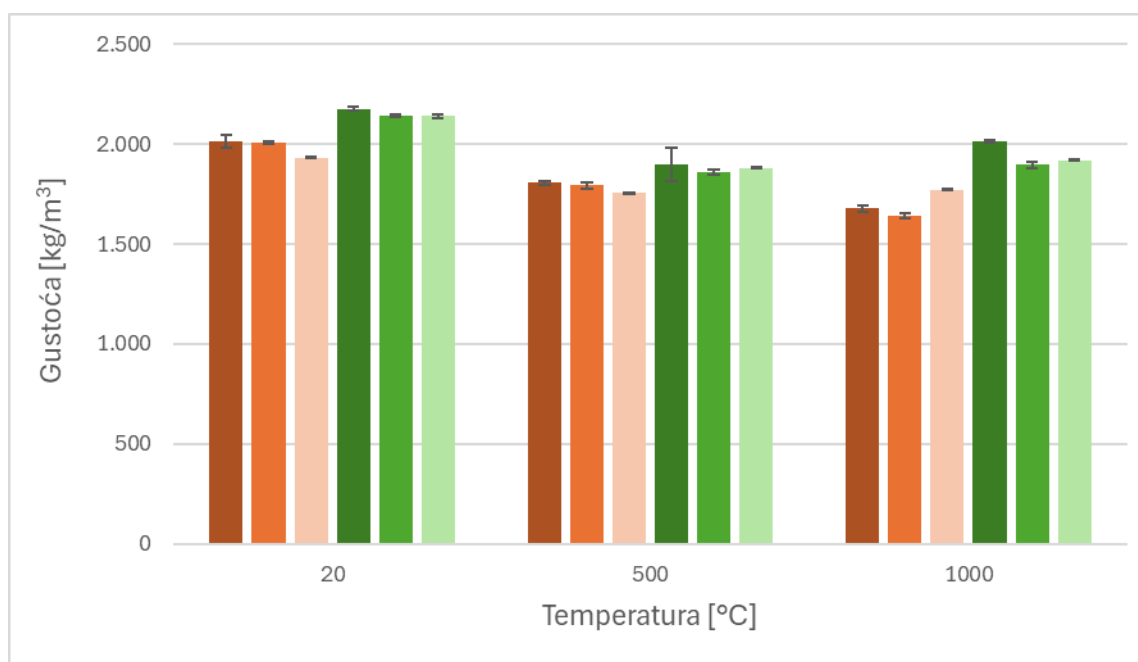
Uzorci opeke s dodatkom pepela drvene biomase u omjerima od 5 % i 10 % (WB1 i WB2) imaju iste krivulje gubitka mase - masa im se smanjila za 15 % nakon zagrijavanja na 450 °C, a dodatnih 1 % su izgubili zagrijavanjem na 1000 °C. Uzorak s najvećim udjelom pepela drvene biomase (WB3-15 %) ima samo 1 % veći gubitak mase i nakon 450 °C i nakon 1000 °C.

Slično ponašanje vidljivo je i kod mješavina zgure i pepela drvene biomase (ZP). Mješavina s najmanjim udjelom pepela drvene biomase (ZP1 – 5 %) pokazuje najmanji gubitak mase - 14 % nakon 450 °C i 17 % nakon 1000 °C. Ostale dvije mješavine (ZP2 i ZP3) imaju jednake krivulje, s gubitkom mase koji je 3 % veći na 450 °C i 1 % veći na 1000 °C.

Sveukupno, svi uzorci pokazuju sličan trend gubitka mase, s najizraženijim gubitkom između 20 °C i 450 °C te dodatnim značajnim gubitkom između 450 °C i 1000 °C. Iako su razlike male, uzorci s manjim udjelom pepela drvene biomase pokazuju manje gubitke mase.

### 4.3.3 Gustoća uzoraka

Na temelju izmjerenih masa i volumena uzoraka, gustoća je određena za svaku mješavinu na sobnoj temperaturi (20 °C) te nakon izlaganja visokim temperaturama (450 °C i 1000 °C). Iz rezultata prikazanih na slici 49 vidljivo je da se gustoća smanjuje sa porastom temperature u svim mješavinama.



Slika 49: Dijagram gustoće uzoraka nakon izlaganja različitim temperaturama

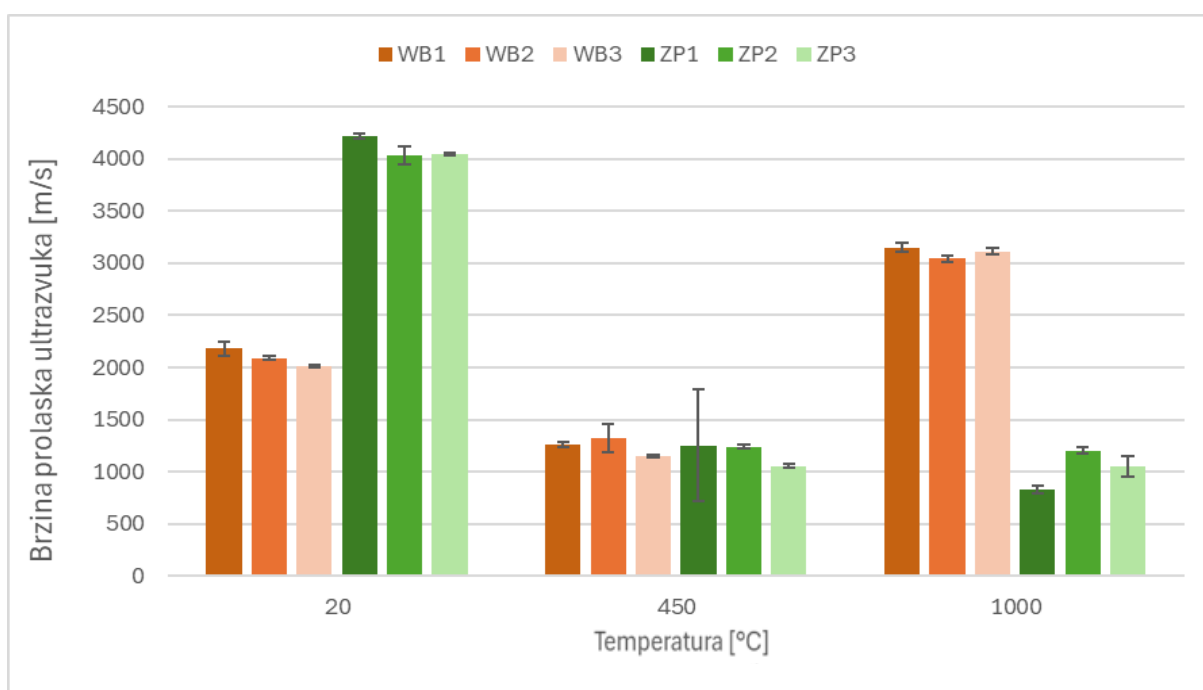
Uzorci mješavine opeke i pepela drvene biomase (WB) imaju manju gustoću što je udio pepela veći. To vrijedi za sve uzorke, osim nakon zagrijavanja na 1000 °C, kada uzorak s najvećim udjelom pepela (WB3-15 %) postiže najveću gustoću. Na sobnoj temperaturi, uzorci opeke s različitim udjelom pepela drvene biomase (WB1 - 5 %, WB2 - 10 %, WB3 - 15 %) imaju gustoću od oko 2000 kg/m<sup>3</sup>. Zagrijavanjem na 450 °C, gustoća se smanjuje za 10 %, 11 % i 9 %, dok se nakon zagrijavanja na 1000 °C gustoća smanjuje za 17 %, 18 % i 8 % u odnosu na početnu gustoću.

Gustoće uzoraka zgure i pepela drvene biomase (ZP) iznose oko 2150 kg/m<sup>3</sup>. Isto kao i kod uzoraka s opekom i pepelom drvene biomase (WB), najveća gustoća je zabilježena kod mješavine s najmanjim udjelom pepela drvene biomase (ZP1 – 5 %). Kod uzoraka zgure i pepela drvene biomase (ZP), zagrijavanje na 450 °C uzrokuje veće smanjenje gustoće nego zagrijavanje na 1000 °C. Na temperaturi od 450 °C, gustoća uzoraka ZP1, ZP2 i ZP3 smanjila se za 13 %, 13 % i 12 %, dok je zagrijavanjem na 1000 °C smanjenje iznosilo 7 %, 11 % i 10 % (u odnosu na gustoću na 20 °C).

Gustoće uzoraka od zgure i pepela drvene biomase (ZP) veće su od gustoća uzoraka od opeke i pepela drvene biomase (WB), kako na sobnoj temperaturi, tako i nakon zagrijavanja na 450 °C i 1000 °C. Kod uzoraka ZP dolazi do većih promjena gustoće nakon zagrijavanja na 450 °C, dok se kod uzoraka WB veće promjene uočavaju nakon zagrijavanja na 1000 °C. Također, primjećuje se da uzorci s najvećim udjelom pepela drvene biomase (WB3 i ZP3 - 15 %) imaju najmanje promjene u gustoći prilikom zagrijavanja.

#### 4.3.4 Brzina prolaska ultrazvuka

Slika 50 prikazuje brzine prolaska ultrazvuka kroz uzorke različitih mješavina, izmjerene na uzorcima pri sobnoj temperaturi (20 °C) te nakon izlaganja uzoraka visokim temperaturama (450 °C i 1000 °C).



Slika 50: Dijagram promjene brzine prolaska ultrazvuka kroz uzorke u ovisnosti o temperaturi kojoj su bili izloženi

Brzina ultrazvuka u mješavinama pepela drvene biomase i opeke, kao i u mješavinama pepela drvene biomase i zgure (WB i ZP), na sobnoj temperaturi je veća što je udio pepela manji. Međutim, nakon zagrijavanja na visoke temperature (450 °C i 1000 °C), taj trend se ne zadržava. Također, mješavine ZP pokazuju znatno veće brzine ultrazvuka od mješavina WB, za najmanje 45 %, no nakon zagrijavanja na visoke temperature ta razlika se smanjuje.

Zagrijavanjem uzoraka opeke i pepela drvene biomase na 450 °C, brzina ultrazvuka smanjuje se za 42 %, 37 % i 43 % za uzorke WB1, WB2 i WB3. Nakon zagrijavanja na 1000



°C, brzina ultrazvuka se povećava za 44 %, 46 % i 55 % (u odnosu na brzinu na sobnoj temperaturi).

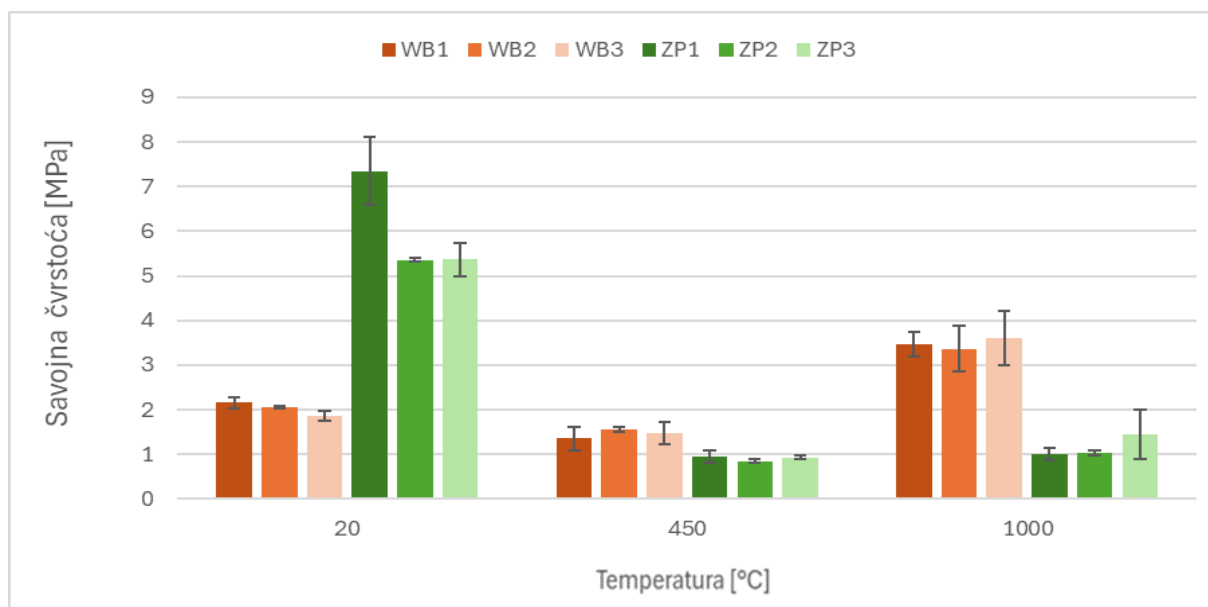
Kod uzoraka zgure i pepela drvene biomase, zagrijavanje na 450 °C rezultira smanjenjem brzine ultrazvuka za 70 %, 69 % i 74 % za uzorke ZP1, ZP2 i ZP3. Nakon zagrijavanja na 1000 °C, brzina ultrazvuka opada za 80 %, 70 % i 74 % ( u odnosu na brzinu na sobnoj temperaturi). Najveće smanjenje brzine ultrazvuka zabilježeno je kod uzorka zgure s 5 % pepela drvene biomase (ZP1), gdje je nakon zagrijavanja na 1000 °C ostalo samo 20 % početne brzine ultrazvuka. Uzorci zgure s 10 % i 15 % pepela drvene biomase pokazali su iste vrijednosti brzine ultrazvuka nakon zagrijavanja na 450 °C i 1000 °C.

#### 4.4 Mehanička svojstva nakon izlaganja visokim temperaturama

Rezultati ispitivanja prikazani su kao srednje vrijednosti i apsolutne devijacije, izračunate na temelju ispitivanja 3 ili 4 uzorka za svaku mješavinu i temperaturu. Također, prikazan je relativni odnos svojstava izmjerenih pri određenoj temperaturi u odnosu na svojstva pri sobnoj temperaturi.

##### 4.4.1 Savojna čvrstoća

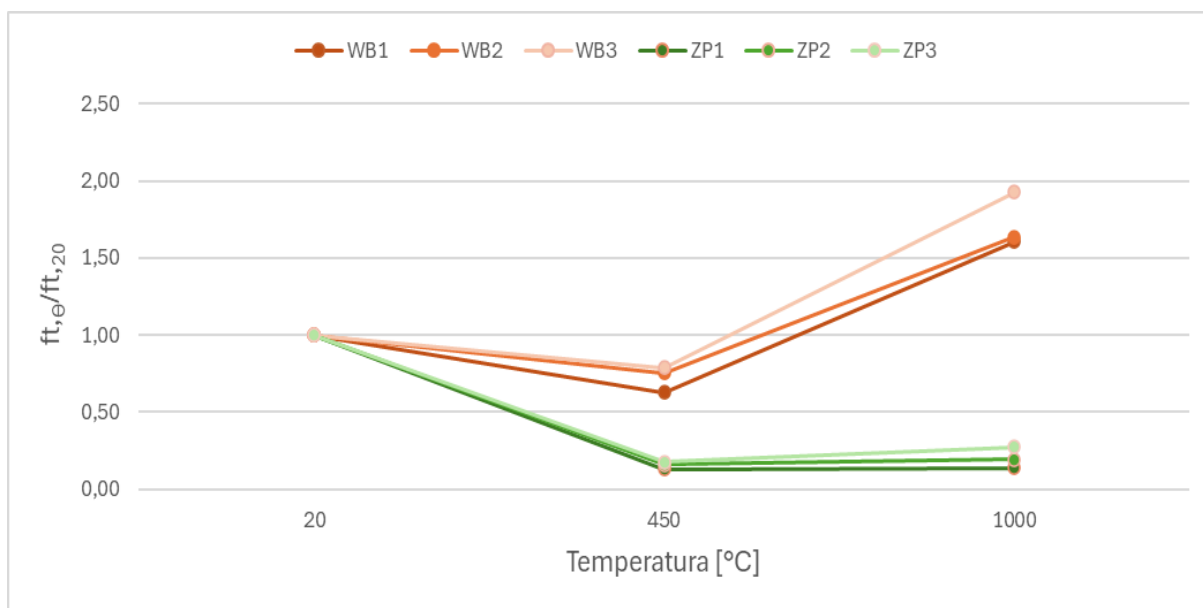
Savojna čvrstoća ispitana je na svim mješavinama pri sobnoj temperaturi, kao i nakon izlaganja visokim temperaturama od 450 °C i 1000 °C, s ciljem analize promjena u vrijednostima savojne čvrstoće. Dijagram na slici 51 prikazuje vrijednosti savojne čvrstoće pri 20 °C te nakon izlaganja temperaturama od 450 °C i 1000 °C dok dijagram na slici 52 prikazuje odnos savojne čvrstoće nakon zagrijavanja na određenu temperaturu i čvrstoće pri sobnoj temperaturi, čime se jasnije vizualiziraju promjene u čvrstoći.



Slika 51: Dijagram savojne čvrstoće uzoraka nakon izlaganja uzoraka temperaturama 20 °C, 450 °C i 1000 °C

U prethodnom poglavlju analiziran je odnos savojnih čvrstoća pri sobnim temperaturama, dok se ovdje fokusiramo na promjene čvrstoće uzrokovane zagrijavanjem na visoke temperature (450 °C i 1000 °C). Zagrijavanjem mješavina opeke i pepela drvene biomase (WB) na 450 °C došlo je do smanjenja čvrstoće, i to za 37 %, 25 % i 21 % kod mješavina opeke s 5 % (WB1), 10 % (WB2) i 15 % (WB3) pepela drvene biomase. Suprotno tome, zagrijavanje na 1000 °C dovelo je do značajnog povećanja čvrstoće, sa porastom od 60 %, 63 % i 93 %

Za razliku od mješavina opeke i pepela drvene biomase (WB), mješavine zgure i pepela drvene biomase (ZP) pokazuju drugačiji trend promjene čvrstoće pri visokim temperaturama. Kod njih, zagrijavanjem na 450 °C dolazi do znatno većeg pada čvrstoće, i to za 88 %, 84 % i 83 %. Pri zagrijavanju na 1000 °C, čvrstoća ovih mješavina također opada u odnosu na čvrstoću pri sobnoj temperaturi, smanjujući se za 86 %, 81 % i 73 %. Iako je pad čvrstoće na 1000 °C nešto manji nego na 450 °C, mješavine zgure i pepela drvene biomase i dalje pokazuju značajno smanjenje čvrstoće u usporedbi s vrijednostima na 20 °C.

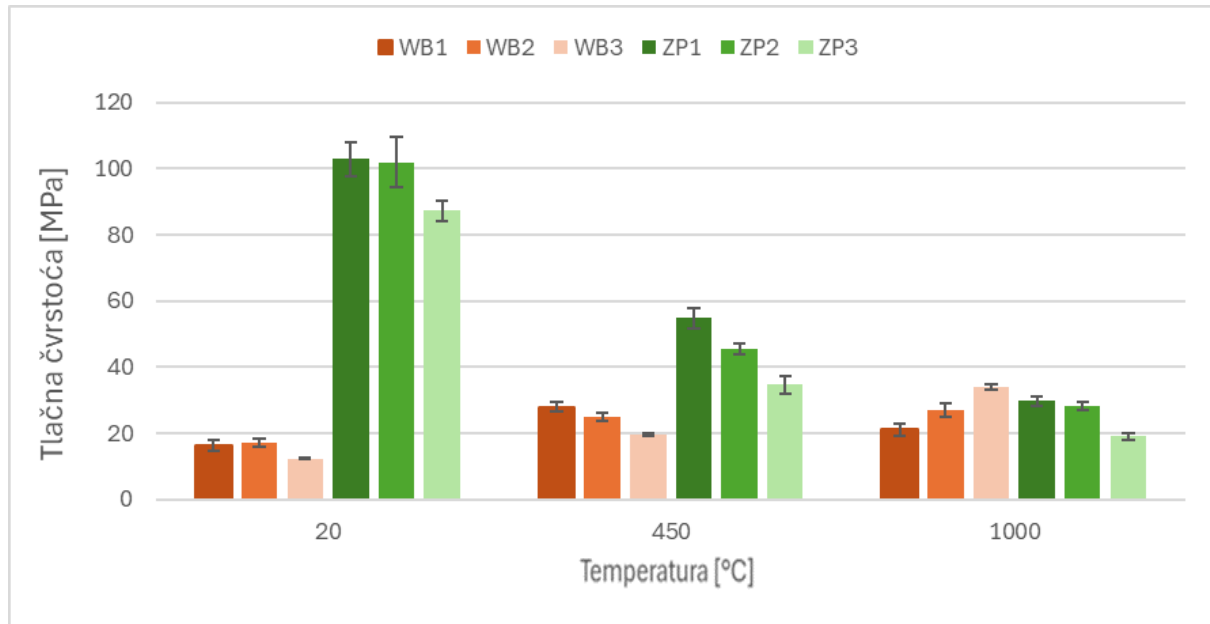


Slika 52: Dijagram odnosa savojne čvrstoće nakon zagrijavanja na određenu temperaturu (450 °C i 1000 °C) i čvrstoće pri sobnoj temperaturi

Sveukupno, može se primijetiti da mješavine opeke i pepela drvene biomase (WB) pokazuju manji gubitak savojne čvrstoće pri zagrijavanju na 450 °C, dok se zagrijavanjem na 1000 °C njihova savojna čvrstoća povećava. Za razliku od toga, kod mješavina zgure i pepela drvene biomase (ZP) dolazi do značajnog pada čvrstoće nakon zagrijavanja, kako na 450 °C, tako i na 1000 °C. Kod obje vrste mješavina vrijedi da veći udio pepela u mješavini dovodi do manjeg pada čvrstoće na 450 °C i većeg povećanja čvrstoće na 1000 °C.

#### 4.4.2 Tlačna čvrstoća

Nakon ispitivanja čvrstoće na savijanje, uzorci dimenzija 40x40x160 mm su prepolovljeni, a na tim polovicama je potom ispitana tlačna čvrstoća. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na slikama 53 i 54.



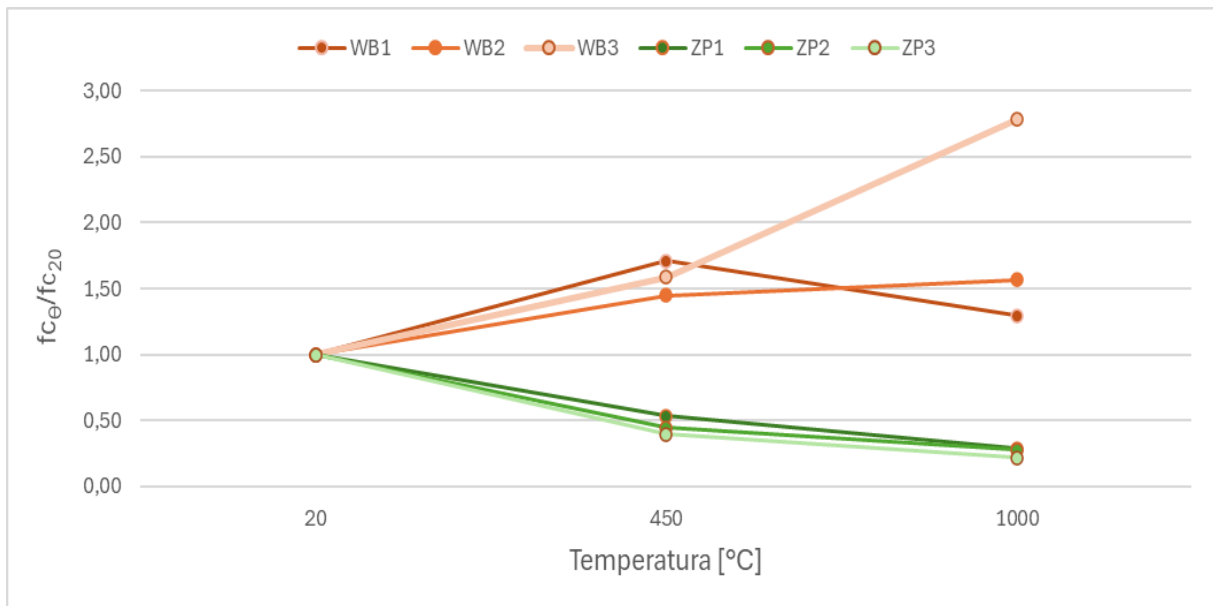
Slika 53: Dijagram tlačne čvrstoće uzoraka nakon izlaganja uzoraka temperaturama 20 °C, 450 °C i 1000 °C

Iako uzorci napravljeni od zgure i pepela drvene biomase (ZP) imaju tlačnu čvrstoću do 7 puta veću u odnosu na uzorke od opeke i pepela drvene biomase (WB) pri sobnoj temperaturi, ova razlika se smanjuje kada se uzorci zagrijavaju na visoke temperature.

Za uzorke opeke s udjelom pepela drvene biomase od 5 %, 10 % i 15 % (WB1, WB2, WB3), čvrstoća se pri zagrijavanju na 450 °C povećava za 55 %, 45 % i 59 %, dok se pri 1000 °C povećava za 18 %, 57 % i 178 % u odnosu na čvrstoću na sobnoj temperaturi.

S druge strane, uzorci zgure s udjelom pepela drvene biomase od 5 %, 10 % i 15 % (ZP1, ZP2, ZP3) pokazuju značajan pad čvrstoće kada se zagrijavaju. Na 450 °C, čvrstoća se smanjuje za 49 %, 54 % i 61 %, dok se na 1000 °C gubitak čvrstoće povećava na 71 %, 72 % i 79 % u odnosu na čvrstoću pri sobnoj temperaturi.

Ove promjene rezultiraju smanjenjem razlike u čvrstoći između uzoraka zgure i pepela drvene biomase (ZP) i opeke i pepela drvene biomase (WB) pri visokim temperaturama.

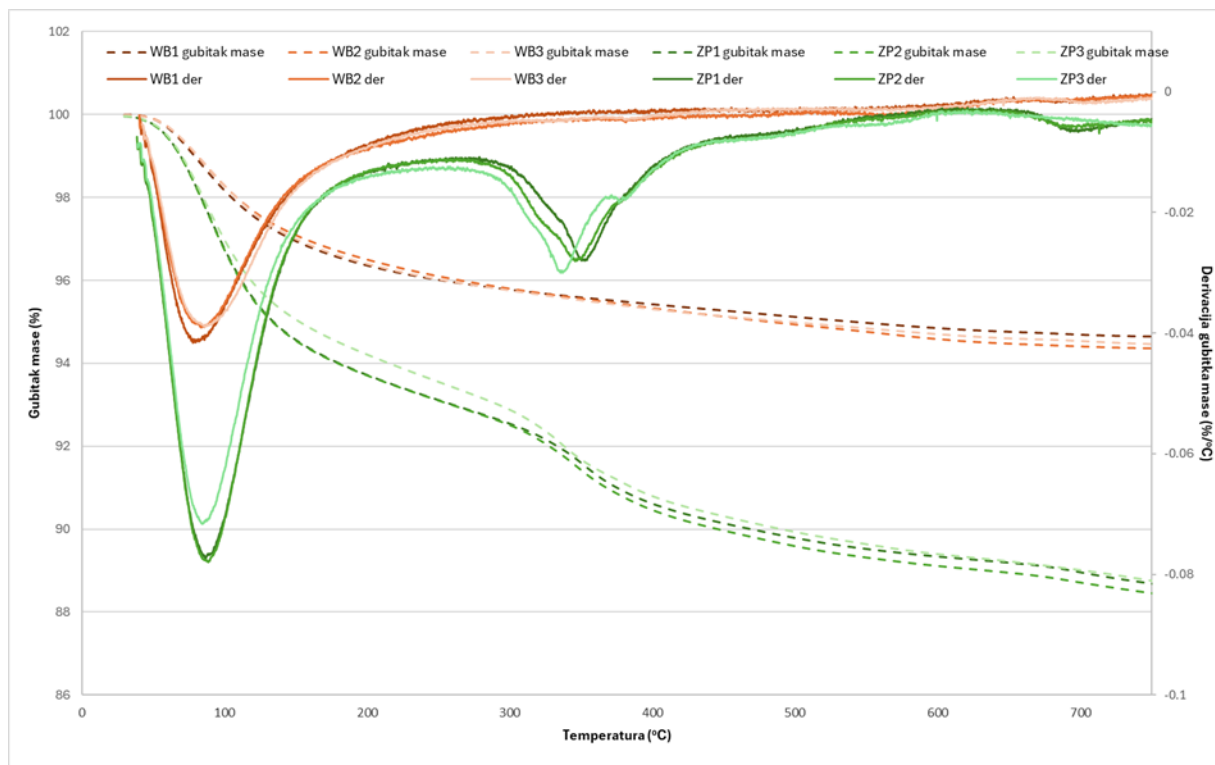


Slika 54: Dijagram odnosa tlačne čvrstoće nakon zagrijavanja na određenu temperaturu (450 °C i 1000 °C) i čvrstoće pri sobnoj temperaturi

Izlaganjem visokim temperaturama, uzorak opeke s 15 % pepela drvene biomase ostvaruje najveći prirast čvrstoće (WB3). Uzorci s udjelom pepela od 5 % i 10 % (WB1, WB2) pokazuju sličan obrazac rasta čvrstoće na 450 °C, ali na 1000 °C njihovi rezultati su znatno lošiji, s manjom čvrstoćom.

Kod uzoraka zgure i pepela drvene biomase (ZP), pad čvrstoće pri zagrijavanju je manji s manjim udjelom pepela. Uzorci s najmanjim udjelom pepela ( ZP1 – 5 % ) postignu veće čvrstoće, i to ne samo pri sobnoj temperaturi već i nakon izlaganja visokim temperaturama. Drugim riječima, manji udio pepela rezultira većom čvrstoćom u svim uvjetima, što sugerira da povećani udio pepela može utjecati na toplinsku stabilnost i proces razgradnje.

## 4.5 Termogravimetrijska analiza



Slika 55: Rezultati termogravimetrijske analize

Termogravimetrijskom analizom dobiven je dijagram prikazan na slici 55.

X-os (apcisa) prikazuje temperaturu izraženu u stupnjevima Celzijusa. Primarna y-os (ordinata) na lijevoj strani dijagrama prikazuje postotak preostale mase u odnosu na početnu masu uzorka kako temperatura raste. Desna y-os prikazuje derivaciju gubitka mase u odnosu na temperaturu (obično izraženo kao  $\%/^{\circ}\text{C}$ ). Ova derivacija pomaže u identificiranju brzine gubitka mase, s vrhovima koji označavaju temperature pri kojima je stopa gubitka mase najveća.

Uzorcima opeke i pepela drvene mase (WB) pokazuju relativno blag pad mase od maksimalno 6 %, što ukazuje na njihovu toplinsku stabilnost. Mješavina opeke s 5 % pepela drvene biomase (WB1) ima najmanji gubitak mase na temperaturama između 450 °C i 1000 °C, iako je na početku zagrijavanja, do 250 °C, pokazivala najveći gubitak mase. Promatrajući derivacije gubitka mase mješavina opeke i pepela drvene biomase, izraženi vrhovi krivulje javljaju se na nižim temperaturama, do 100 °C. Ovdje se također vidi da mješavina WB1, s najmanjim udjelom pepela drvene biomase, ima najveći vrh, odnosno najbrži gubitak mase do 100 °C, nakon čega vrijednost njezine derivacije postaje manja u odnosu na ostale mješavine.

Krivulje gubitka mase uzoraka zgure i pepela drvene biomase (ZP) pokazuju značajniji gubitak mase, osobito pri nižim temperaturama (do 250 °C). Na kraju zagrijavanja, ovi uzorci su pokazali gubitak mase od oko 12 %, što je dvostruko više nego kod uzoraka opeke i pepela drvene biomase (WB). Krivulje uzoraka zgure s udjelom pepela od 5 % i 10 % ( ZP1 i ZP2 ) većinom se poklapaju, pokazujući slično ponašanje te imaju dva izraženija vrha na temperaturama oko 100 °C i 370 °C, dok je treći, manji vrh, prisutan na temperaturi od oko 700 °C. Mješavina zgure s 15 % pepela drvene biomase (ZP3) pokazuje odstupanje u ponašanju, pri čemu je prvi vrh manji, dok je drugi vrh veći u odnosu na prethodna dva uzorka. Kod svih geopolimernih mješavina (WB i ZP) najveći vrh krivulje derivacije gubitka mase zabilježen je na temperaturi od 100 °C. On je uzrokovan gubitkom slobodne vode iz geopolimernih uzoraka [66]. Kod uzoraka geopolimernih mješavina zgure i pepela drvene biomase (ZP) zabilježen je i vrh na temperaturi od 370 °C koji je, prema članku [66], posljedica gubitka Ca-Al-Si-H i Ca-Al-H matrice. Manji vrh na temperaturama od 700 °C mogao bi biti uzrokovan razgradnjom komponenata kalcijevog karbonata ( $\text{CaCO}_3$ )[66].

U cjelini, WB uzorci potvrđuju dobivena mehanička svojstva te upućuju na veću otpornost na opterećenja te stabilan, postupan gubitak mase, što ih čini prikladnijima za primjenu u uvjetima koji zahtijevaju visoku toplinsku stabilnost. Nasuprot tome, ZP uzorci prolaze kroz više faza razgradnje, što dovodi do većeg ukupnog gubitka mase i smanjene toplinske stabilnosti.

## 5 RASPRAVA

### 5.1 Svojstva geopolimera ispitanih na sobnoj temperaturi

Usporedbom rezultata ispitivanja tlačnih i savojnih čvrstoća ispitanih na sobnoj temperaturi nakon 7, 28 i 90 dana prikazanih na dijagramima (slikama 45 i 46), vidljivo je da su uzorci izrađeni od zgure i pepela drvene biomase (ZP) postigli znatno veće čvrstoće u odnosu na uzorke od opeke i pepela drvene biomase (WB).

Na čvrstoću geopolimera značajno utječe sadržaj aluminosilikata ( $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i kalcijeva oksida (CaO). Slike 5 i 6 prikazuju povezanost otopljenih aluminosilikata s tlačnom čvrstoćom uzoraka nakon 7 dana, pri čemu veći udio otopljenih aluminosilikata rezultira višom tlačnom čvrstoćom [11], [38]. Međutim, čvrstoća uzoraka ovisi i o sadržaju CaO, koji prema literaturi [39] ubrzava proces vezivanja i očvršćivanja geopolimera putem formiranja amorfno $\text{g}$  Ca–Al–Si gela, koji smanjuje mikrostrukturalnu poroznost.

Tablica 5 prikazuje rezultate kemijske analize korištenih prekursora. Analiza pokazuje da opeka sadrži visok udio aluminosilikata ( $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ali nizak udio kalcijeva oksida (CaO). Zgura ima visok udio CaO i nešto manji udio aluminosilikata, sličan sastav ima i pepeo drvene biomase. Mješavine su pripremljene s dominantnim udjelom zgure ili opeke, dok je udio pepela drvene biomase manji (5 % - 15%), što rezultira manjim utjecajem na ukupna svojstva.

Na temelju prikazanih tabličnih podataka, rezultata ispitivanja i literature može se zaključiti da mješavine zgure i pepela drvene biomase (ZP) postižu veće čvrstoće zbog visokog sadržaja CaO, koji ubrzava proces vezivanja i očvršćivanja. To je ujedno i razlog zašto je mješavina ZP1 brzo vezivala, što je otežalo proces ugradnje te rezultiralo loše ugrađenim i oštećenim uzorcima, koji su potom podvrgnuti zagrijavanju na  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (tablica 9). Također, mješavine opeke s većim udjelom pepela drvene biomase postižu veće čvrstoće zbog povećanog udjela CaO u smjesi.

Prethodne zaključke potvrđuju i rezultati ispitivanja prikazani na slici 11 [51], gdje su analizirane tlačne čvrstoće uzoraka izrađenih od dviju različitih vrsta letećeg pepela. Uzorci su očvršćivali u različitim uvjetima, a rezultati pokazuju da viša temperatura očvršćivanja dovodi do većih čvrstoća. Također, što je dulje vrijeme očvršćivanja na visokim temperaturama, to je postignuta veća čvrstoća, neovisno o vrsti korištenog pepela.

Ovi rezultati objašnjavaju ispitivanja prikazana na slikama 44 i 46, gdje se vidi da uzorci izrađeni od zgure i pepela drvene biomase (ZP), koji su očvršćivali u sušioniku, postižu veće



čvrstoće u odnosu na one koji su očvršćivali na sobnoj temperaturi. Iznimka je savojna čvrstoća mješavine ZP1, gdje je čvrstoća uzorka očvrstnutog na sobnoj temperaturi dvostruko veća od one očvrstnute u sušioniku. Međutim, taj rezultat temelji se na ispitivanju jednog uzorka očvrstnulog na sobnoj temperaturi te se za konačnu potvrdu rezultata zahtijevaju dodatna ispitivanja. Za utjecaj zagrijavanja u sušioniku korištena su tri uzorka.

Kod uzoraka opeke i pepela drvene biomase (WB), ovaj trend ne vrijedi. Promatrajući vlačne i tlačne čvrstoće WB uzoraka, primjetno je da za udjele pepela od 5 % i 10 % veće čvrstoće postižu uzorci očvrstnuli na sobnoj temperaturi. Međutim, kod najvećeg udjela pepela (15 %), veće čvrstoće postižu uzorci očvrstnuti u sušioniku.

## 5.2 Svojstva geopolimera koji su se izlagali požarnim temperaturama

Geopolimerni uzorci, starosti 90 dana, podvrgnuti su ispitivanju na povišenim temperaturama, pri čemu su prije i nakon izlaganja provedena mjerenja brzine propagacije ultrazvučnih valova, vlačne i tlačne čvrstoće, kao i promjena dimenzija. Na temelju izmjerenih masa, izračunat je gubitak mase uzoraka nakon toplinskog tretmana. Vizualnim pregledom utvrđene su promjene u boji, pojave deformacija te razvoj pukotina.

Ispitivanja su provedena na šest različitih mješavina. Tri mješavine sastojale su se od opeke s različitim udjelima pepela drvene biomase (5 %, 10 % i 15 %), dok su preostale tri mješavine bile izrađene od zgure s dodacima pepela drvene biomase u istim udjelima (5 %, 10 % i 15 %).

Promatrajući uzorke WB, zagrijavanje na 450 °C uzrokovalo je promjenu boje – uzorci su posvijetlili. Prije zagrijavanja, gustoća uzoraka bila je veća kod uzoraka s manjim udjelom pepela. Iako je zagrijavanjem došlo do smanjenja gustoće, zadržan je isti odnos među uzorcima (slika 49). Zabilježeno je i smanjenje dimenzija te mase (slika 48) svih uzoraka. Savojna čvrstoća (slika 51) smanjila se zagrijavanjem, pri čemu je smanjenje bilo najizraženije kod WB1. U članku [40] zabilježeno je smanjenje savojne čvrstoće, što je pripisano visokoj osjetljivosti savojne čvrstoće na razvoj unutarnjih mikrostrukturnih nedostataka, poput širenja pukotina i formiranja pora, pri povišenim temperaturama.

Svi ZP uzorci također su pokazali pad savojne (slika 51), ali i tlačne čvrstoće nakon zagrijavanja (slika 53). Iako su na sobnoj temperaturi postigli visoke čvrstoće, posebno ZP1, zagrijavanjem na 450 °C, a još više na 1000 °C, čvrstoće su drastično pale. Isto se dogodilo i u literaturi [40], [51], [52], [57]. Unatoč tome, uzorci s manjim udjelom pepela zadržali su veće vrijednosti čvrstoće u odnosu na ostale. Prilikom vizualnog pregleda ZP uzoraka (tablica 9) primijećene su određene promjene: kada su zagrijani na 450 °C, male tanke mrežaste pukotine su se proširile i uzorci su posvijetlili. Kada su zagrijani na 1000 °C, uzorci

koji su u početku bili crni promijenili su boju u sivu, a pukotine su se dodatno povećale. Gustoća uzoraka (slika 49), koja je bila podjednaka svima, smanjila se, kao i masa. Kada se usporedi početna masa (slika 48), uzorak ZP1 pokazuje najmanje smanjenje mase.

Za razliku od ZP uzoraka, WB uzorci su nakon zagrijavanja postigli veću čvrstoću nego što su imali na sobnoj temperaturi (slika 53). Na 450 °C zabilježeno je povećanje tlačne čvrstoće. Kada su uzorci zagrijani na 1000 °C, tlačna čvrstoća se dodatno povećala, a savojna čvrstoća je također porasla, osobito kod uzorka WB3 koji sadrži najviše pepela. U usporedbi s čvrstoćom na početnoj temperaturi (slika 54), tlačna čvrstoća se također povećala, pri čemu je najveće povećanje zabilježeno kod mješavine WB3, dok su WB1 i WB2 pokazali nešto manje povećanje. Ovi rezultati su potvrđeni povećanjem brzine prolaska ultrazvuka (slika 50), što ukazuje na kompaktniju strukturu uzoraka. Međutim, pri zagrijavanju na 1000 °C, uzorci WB1 i WB2 su se ispucali i izvitoperili (tablica 8). Zagrijavanjem na 450 °C, boja uzoraka, uključujući WB3, je postala svjetlija. Gustoća i masa su se smanjile (slike 48 i 49). Kod uzorka WB3, koji je postigao najveći prirast čvrstoće, zabilježena su značajno manja oštećenja u usporedbi s ostalim WB mješavinama.

Najsličniji primjer uzoraka WB iz literature je članak [56] koji ispituje utjecaj keramičkog otpada u geopolimernim pastama od zgure. U tom radu je zabilježeno povećanje čvrstoće pri zagrijavanju na temperature od 800 °C do 1000 °C. Zaključeno je da ugradnja keramičkog otpada pozitivno utječe na tlačnu čvrstoću nakon zagrijavanja, a čvrstoća se povećava s većim udjelom keramičkog otpada. Kao razlog navedeno je taljenje lužina pri temperaturama iznad 800 °C, što, u kombinaciji s čvrstim materijalima, može dovesti do djelomične sinteze neizreagiranih kristalnih faza iz preostalih sirovina, poboljšavajući rezidualna mehanička svojstva na 1000 °C i omogućujući geopolimerima da izdrže visoke temperature bez degradacije.

Rezultati TG analize su za sve mješavine pokazali intenzivniji pad mase do temperature od 250 °C. Nakon temperature od 250 °C kod uzoraka WB manji je pad mase, dok kod uzoraka ZP zabilježen je veći gubitak mase posebice na temperaturi od 350 °C.

Jednako kao i u prethodno prikazanom članku [65] najznačajniji gubitak mase događa se između sobne temperature i 200 °C zbog isparavanja slobodne i djelomično kemijski vezane vode. Evaporacija i migracija vode prilikom isparavanja može uzrokovati stvaranje pukotina i pridonijeti smanjenju tlačne čvrstoće. Gubitak mase, na temperaturama između 300 °C i 650 °C, pripisuje se gubitku kemijski vezane vode koja se oslobađa dehidroksilacijom Si-OH, Al-OH i Ca-OH skupina. Konačni gubitak mase obično se javlja iznad 750 °C uslijed razgradnje karbonatnih komponenti [65].

Na temelju gornjih rezultata može se zaključiti da geopolimeri imaju izvrsnu toplinsku stabilnost, a gubitak mase pri visokim temperaturama uvelike ovisi o sirovinama i sastavu geopolimera.

U cjelini, WB uzorci pokazuju veću otpornost na toplinska opterećenja te stabilan, postupan gubitak mase, što ih čini prikladnijima za primjenu u uvjetima koji zahtijevaju visoku toplinsku stabilnost. Nasuprot tome, ZP uzorci prolaze kroz više faza razgradnje, što dovodi do većeg ukupnog gubitka mase i smanjene toplinske stabilnosti.

## 6 ZAKLJUČAK

Onečišćenje okoliša predstavlja jedan od najvećih izazova današnjice, koji zahtijeva hitno rješenje. Građevinski sektor, jedan od najvećih zagađivača, u velikoj mjeri doprinosi ovom problemu zbog prekomjerne upotrebe betona, odnosno cementa, čija proizvodnja troši znatne količine energije i oslobađa velike količine CO<sub>2</sub> u atmosferu. Stoga je razvoj novih građevinskih materijala od ključne važnosti za napredak građevinske industrije i smanjenje njezina negativnog utjecaja na okoliš. Geopolimeri su jedan od novijih materijala za koji se smatra da bi mogao biti adekvatna zamjena betonu, ali ekološki održivija.

U ovom radu prikazano je istraživanje utjecaja visokih požarnih temperatura na fizikalna svojstva (masa, dimenzije i brzina prolaska ultrazvuka), toplinsku stabilnost (TG analiza) i mehanička svojstva (tlačna i vlačna čvrstoća) geopolimerne paste. Ispitivanja su provedena na uzorcima geopolimerne paste od opeke s različitim udjelima pepela drvene biomase od 5 %, 10 % i 15 %, kao i na uzorcima geopolimerne paste od zgure s udjelima pepela od 5 %, 10 % i 15 %. Sastavi mješavina prikazani su u tablicama 3 i 4. Sve su mješavine napravljene s istom kombinacijom alkalnog aktivatora za čiju pripremu korišten otopina KOH/Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Omjer KOH/Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> iznosio je 1,6.

Na temelju dobivenih rezultata, prikazanih u poglavlju 4, može se zaključiti da:

1. Uzorci geopolimerne paste na bazi zgure i pepela drvene biomase (ZP) na sobnoj temperaturi imaju visoke vrijednosti savojne i tlačne čvrstoće. Savojna čvrstoća kreće se između 5,4 i 7,35 MPa, dok tlačna čvrstoća iznosi od 90 do 103 MPa, ovisno o udjelu zamjene zgure pepelom drvene biomase. Povećanjem udjela pepela od 5% do 15% tlačna čvrstoća, ispitana na geopolimernim pastama mješavina zgure i pepela drvene biomase (ZP) starosti 90 dana se smanjila za 15%, što ukazuje da veći udio pepela drvene biomase dovodi do smanjenja tlačne čvrstoće.
2. Zagrijavanjem geopolimerne paste od zgure i pepela drvene biomase (ZP) dolazi do značajnog pada čvrstoće. Nakon zagrijavanja na 450 °C preostalo je 15 % savojne i 45 % tlačne čvrstoće dok prilikom zagrijavanju na 1000 °C, čvrstoća se također smanjuje, preostaje samo 20 % savojne i 25 % tlačne čvrstoće. Što se tiče savojne čvrstoće, veći udio pepela drvene biomase dovodi do manjeg pada čvrstoće. Suprotno tome, kod tlačne čvrstoće veći udio pepela u mješavini rezultira većim padom čvrstoće (78%), pri čemu uzorci s najmanjim udjelom pepela zadržavaju najveće vrijednosti tlačne čvrstoće (pad čvrstoće od 67 %).

3. Uzorci geopolimerne paste od opeke i pepela drvene biomase (WB) pokazuju znatno niže početne vrijednosti tlačne i savojne čvrstoće u odnosu na uzorke od zgure i pepela drvene biomase (ZP). Kod WB uzoraka, mješavine opeke s većim udjelom pepela drvene biomase postižu manje čvrstoće.
4. Zagrijavanjem WB geopolimerne paste na 450 °C dolazi do smanjenja savojne čvrstoće, dok se pri zagrijavanju na 1000 °C savojna čvrstoća povećava. Tlačna čvrstoća se, s druge strane, povećava pri zagrijavanju na temperaturu 450 °C, ali i na 1000 °C. Najbolji rezultati nakon zagrijavanja pokazala se mješavina WB3 s 15 % pepela drvene biomase, kod koje je čvrstoća porasla za 59 % nakon zagrijavanja na 450 °C, te za čak 178 % nakon zagrijavanja na 1000 °C u usporedbi s čvrstoćom na sobnoj temperaturi. Ovi rezultati ukazuju na to da veći udio pepela drvene biomase u geopolimeru s opekom dovodi do značajnijih povećanja čvrstoće pri visokim temperaturama.
5. Mješavine zgure i pepela drvene biomase postižu visoke čvrstoće na sobnoj temperaturi, no njihova čvrstoća pada pri izlaganju visokim temperaturama. Zbog toga bi se ovaj geopolimer mogao koristiti u situacijama gdje je potrebna visoka početna čvrstoća, a gdje nema velike opasnosti od visokih temperatura ili požara. Primjeri za to su temelji zgrada, podmorske građevine i mostovi, no prije primjene potrebno je ispitati trajnosna svojstva ovog materijala u takvim uvjetima.
6. Mješavine opeke i pepela drvene biomase imaju manje početne čvrstoće, no nakon izlaganja visokim temperaturama dolazi do povećanja njihovih čvrstoća. Ovi geopolimerni materijali bi se mogli koristiti pri izradi industrijskih peći, kamina i obloga za peći. Također prikladni su kao nenosivi elementi koji bi nakon požara mogli preuzeti dio opterećenja, te kao obloge za zaštitu konstrukcija izloženih visokim temperaturama. Da bi se jasnije objasnio porast čvrstoće geopolimerne paste s mješavinom opeke i pepela drvene biomase, potrebno je provesti XRD analizu.

## 7 LITERATURA

- [1] Štirmer, N, Utjecaj građevnog materijala na okoliš. Radovi za Znanstveni i umjetnički rad u Požegi; 2012, br.1, str. 293–311.
- [2] Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J., i Jalali S., *Alkali-activated binders: A review.. Part 1 Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products*; Construction and Building Materials. 2008. str. 1305–14.
- [3] Luhar S., Nicolaidis D., i Luhar I., (2021) Fire resistance behaviour of geopolymer concrete: sv.11, An overview, Buildings ;2021, vol. 11, br. 82 , str. 1–30.
- [4] Giannopoulou I, Robert P.M., Sakkas K.M., Petrou M.F., i Nicolaidis D., *High temperature performance of geopolymers based on construction and demolition waste*, Journal of Building Engineering; 2023, vol.. 72, str. 106575
- [5] Davidovits J, Geopolymer : chemistry and applications ; 2008, br.5, 677 str.
- [6] Kuhl Hans. *Slag cement and process of making the same*. 1908.
- [7] Davidovits J. *They Built the Pyramids*, Geopolymer Institute; 2008. Dostupno na: <https://books.google.hr/books?id=voDCTESa04kC>
- [8] Zhong H, Zhang M. *Engineered geopolymer composites: A state-of-the-art review*. Cem Concr Compos. 01. siječanj 2023.;br.135.
- [9] Kong DLY, Sanjayan JG. *Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures*. Cem Concr Compos.; 01. studeni 2008.,str.986–91.
- [10] Kosor T. *Sinteza i karakterizacija geopolimera temeljenih na letećem pepelu*, Disertacija, Sveučilište u Splitu, Kemijsko- tehnološki fakultet, 2017
- [11] Amran M, Al-Fakih A, Chu SH, Fediuk R, Haruna S, Azevedo A, i ostali. *Long-term durability properties of geopolymer concrete: An in-depth review*. Case Studies in Construction Materials,2021., br.15
- [12] Milovanović B, Štirmer N, Carević I, Baričević A., *Pepeo drvne biomase kao sirovina u betonskoj industriji*, Građevinar 6; 2019.
- [13] Karlton E, Saarsalmi A, Ingerslev M, Mandre M, Andersson S, Gaitnieks T, i ostali. *Poglavlje 4 Wood ash recycling-possibilities and risks, Sustainable Use of Forest Biomass for Energy; A Synthesis with Focus on the Baltic and Nordic Region*, 2008, str. 79-108
- [14] Janowiak MK, Webster CR. *Promoting Ecological Sustainability in Woody Biomass Harvesting*. Journal of Forestry; 2010.

- [15] Štirmer N, Carević I, Cerковиć S, Grubor M, Bjegović D. *Inovativni građevni proizvodi s pepelom drvne biomase*. Godišnjak 2020. Akademije tehničkih znanosti Hrvatske; 2020. str. 13-25
- [16] Bošnjak K, Vranić M, Mašek T, Brčić M. *Primjene pepela iz biomase na travnjacima Poljoprivreda*. 2022.; br.28; str.85–94.
- [17] Kostanić Jurić K, Štirmer N. *Primjena pepela drvne biomase u cementnim kompozitima*, Simpozij doktorskih studija građevinarstva, Zagreb; 2018. str. 131-8
- [18] „HRN EN 450-1:2013 - Leteći pepeo za beton -1. dio: Definicije, specifikacije i kriteriji sukladnost (EN 450-1:2012)“
- [19] Cheah CB, Ramli M. *Mechanical strength, durability and drying shrinkage of structural mortar containing HCWA as partial replacement of cement*. Constr Build Mater. 2012.; br.30: str.320–9.
- [20] Agrela F, Cabrera M, Morales MM, Zamorano M, Alshaaer M. *Biomass fly ash and biomass bottom ash*. U: New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete. Elsevier; 2018. str. 23–58.
- [21] Sklivaniti V, Tsakiridis PE, Katsiotis NS, Velissariou D, Pistofidis N, Papageorgiou D, i ostali. *Valorisation of woody biomass bottom ash in Portland cement: A characterization and hydration study*. J Environ Chem Eng; 2017.; br.5: str.205–13.
- [22] Tosti L, van Zomeren A, Pels JR, Comans RNJ. *Technical and environmental performance of lower carbon footprint cement mortars containing biomass fly ash as a secondary cementitious material*. Resour Conserv Recycl.; 2018.; br.134: str25–33.
- [23] Dubravka Bjegović, Nina Štirmer. *Teorija i tehnologija betona*. Zagreb; 2015.
- [24] Aldawsari S, Kampmann R, Harnisch J, Rohde C. *Setting Time, Microstructure, and Durability Properties of Low Calcium Fly Ash/Slag Geopolymer: A Review.*, Materials. 2022. br.15
- [25] Hwang CL, Yehualaw MD, Vo DH, Huynh TP, Largo A. *Performance evaluation of alkali activated mortar containing high volume of waste brick powder blended with ground granulated blast furnace slag cured at ambient temperature*. Constr Build Mater. 2019.;br.223: str.657–67.
- [26] Zawrah MF, Gado RA, Feltin N, Ducourtieux S, Devoille L. I. H. Aziz, M. M. Al Bakri Abdullah, C. Y. Heah, and Y. M. Liew, "Behaviour changes of ground granulated blast furnace slag geopolymers at high temperature," Advances in Cement Research, 2020.vol. 32, no. 10, str. 465–475, Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with

---

granulated blast-furnace slag for geopolymer production. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016.;br.103:str.237–51.

[27] Luga E, Atis CD, Karahan O, Ilkentapar S, Gorur EB. *Svojstva čvrstoće mješavina zgre/letećeg pepela aktiviranih pomoću natrijevog metasilikata*. *Građevinar*. 2017.; br.69(3):str.199–205.

[28] Aziz IH, Al Bakri Abdullah MM, Heah CY, Liew YM. *Behaviour changes of ground granulated blast furnace slag geopolymers at high temperature*. *Advances in Cement Research*. 2020.; br.32(10):str.465–75.

[29] Šantek Bajto J, Štirmer N. Mogućnosti primjene pepela drvene biomase u proizvodnji opeke. *Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu*; 2019. str. 81–93.

[30] Čaušević A, Rustempašić N. Kratak historijski pregled razvoja zidanih konstrukcija.

[31] Brojan L. Opeka in njena problematika. *Arhitektonski fakultet u Ljubljani*, 2009. str.86-93

[32] Dubravka Bjegović, Nina Štirmer. *Teorija i tehnologija betona*. Zagreb;2015

[33] „ASTM C 618 - Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete“

[34] Mršič-Božinović F. Utjecaj mineralnih dodataka na svojstva betona. Završni R. *Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije. Sveučilište u Splitu*; 2015

[35] Zhuang XY, Chen L, Komarneni S, Zhou CH, Tong DS, Yang HM, i ostali. *Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications.*, *Journal of Cleaner Production*; 2016. str. 253–67.

[36] Black L. *Low clinker cement as a sustainable construction material*. *Sustainability of Construction Materials*. 2016.;str.415–57.

[37] Youssef N, Rabenantoandro AZ, Dakhli Z, Chapiseau C, Waendendries F, Hage Chehade F, i ostali. *Reuse of waste bricks: a new generation of geopolymer bricks*. *SN Appl Sci*. 2019.; br.1(10).

[38] Archer de Carvalho T, Gaspar F, Marques AC, Mateus A. *Evaluation of the Potential of Metakaolin, Electric Arc Furnace Slag, and Biomass Fly Ash for Geopolymer Cement Compositions*. *Materials*. 2023.;br.16(7).

[39] Komnitsas K, Zaharaki D. *Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry*. Sv. 20, *Minerals Engineering*. 2007. str. 1261–77.



- [40] Zhang HY, Kodur V, Wu B, Cao L, Wang F. *Thermal behavior and mechanical properties of geopolymer mortar after exposure to elevated temperatures*. Constr Build Mater. 2016.;br.109:str.17–24.
- [41] Zhang HY, Kodur V, Qi SL, Cao L, Wu B. *Development of metakaolin-fly ash based geopolymers for fire resistance applications*. Constr Build Mater. 2014.;br.55:str.38–45
- [42] Wallah SE, Rangan B V. *Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: long-term properties*. 2006.
- [43] Charkhtab Moghaddam S, Madandoust R, Jamshidi M, Nikbin IM. *Mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with crumb rubber and steel fiber under ambient and sulfuric acid conditions*. Constr Build Mater. 2021.;str.281:122571.
- [44] Mehta A, Siddique R. *Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete*. Constr Build Mater. 2017.;br.146:str.136–43.
- [45] Valencia-Saavedra WG, Mejía de Gutiérrez R, Puertas F. *Performance of FA-based geopolymer concretes exposed to acetic and sulfuric acids*. Constr Build Mater. 2020.;br.257:
- [46] Abhilash P, Sashidhar C, Reddy R. *Evaluation of performance of Geopolymer Concrete in acid environment*. International Research Journal of Engineering and Technology. 2008.;vol.04.
- [47] Mousavinejad SHG, Sammak M. *Strength and chloride ion penetration resistance of ultra-high-performance fiber reinforced geopolymer concrete*. Structures. 2021.;br.32:str.1420–7.
- [48] „ASTM C1202-19 - Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration“
- [49] Les Vickers, Arie van Riessen, William D. A. Rickard. *Strength and chloride ion penetration resistance of ultra-high-performance fiber reinforced geopolymer concrete*. 2015. str. 99–110.
- [50] Ma Q, Guo R, Zhao Z, Lin Z, He K. *Mechanical properties of concrete at high temperature—A review*. Constr Build Mater. 2015.;br.93:str.371–83.
- [51] Pan Z, Sanjayan JG, Rangan B V. *An investigation of the mechanisms for strength gain or loss of geopolymer mortar after exposure to elevated temperature*. J Mater Sci. 2009. ;br.44(7):str. 1873–80.
- [52] Guerrieri M, Sanjayan JG. *Behavior of combined fly ash/slag-based geopolymers when exposed to high temperatures*. Fire Mater.2010.;br.34(4):str.163–75.

- [53] Kong DLY, Sanjayan JG, Sagoe-Crentsil K. *Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures*. Cem Concr Res. 2007.;br.37(12):str.1583–9.
- [54] Collins FG, Sanjayan JG. *Early age strength and workability of slag pastes activated by NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*. Cement and Concrete Research . 1998.;
- [55] Collins FG, Sanjayan JG. . *Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete*. Cement and Concrete Research 2000. 2000.;
- [56] Rashad AM, Essa GMF. *Effect of ceramic waste powder on alkali-activated slag pastes cured in hot weather after exposure to elevated temperature*. Cem Concr Compos. 2020.;br.111.
- [57] Chithambaram SJ, Kumar S, Prasad MM. *Thermo-mechanical characteristics of geopolymer mortar*. Constr Build Mater.2019.;br.213:str.100–8.
- [58] Mathew G, Joseph B. *Flexural behaviour of geopolymer concrete beams exposed to elevated temperatures*. Journal of Building Engineering. 2018.;br.15:str.311–7.
- [59] Alarcon-Ruiz L, Platret G, Massieu E, Ehlacher A. *The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste*. Cem Concr Res. 2005.;br.35(3):str.609–13.
- [60] Chen JY, Tao S, Lei XR, Zhu XY. *The characteristics of metakaolinite-based geopolymer at different temperature*. U: Applied Mechanics and Materials. 2014. str. 152–5.
- [61] Villaquirán-Cacedo MA, de Gutiérrez RM, Sulekar S, Davis C, Nino JC. *Thermal properties of novel binary geopolymers based on metakaolin and alternative silica sources*. Appl Clay Sci.2015.; br.118:str.276–82.
- [62] Ranjbar N, Mehrali M, Alengaram UJ, Metselaar HSC, Jumaat MZ. *Compressive strength and microstructural analysis of fly ash/palm oil fuel ash based geopolymer mortar under elevated temperatures*. Constr Build Mater.2014.;br.65:str.114–21.
- [63] Abdulkareem OA, Mustafa Al Bakri AM, Kamarudin H, Khairul Nizar I, Saif AA. *Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete*. Constr Build Mater. 2014.;br.50:str.377–87.
- [64] Zhao X, Liu C, Wang L, Zuo L, Zhu Q, Ma W. *Physical and mechanical properties and micro characteristics of fly ash-based geopolymers incorporating soda residue*. Cem Concr Compos. 2019.;br.98:str.125–36.
- [65] He R, Dai N, Wang Z. *Thermal and Mechanical Properties of Geopolymers Exposed to High Temperature: A Literature Review*. Advances in Civil Engineering. 2020.;2020.

- [66] Pasupathy K, Berndt M, Castel A, Sanjayan J, Pathmanathan R. *Carbonation of a blended slag-fly ash geopolymer concrete in field conditions after 8 years. Constr Build Mater.* 2016.;br.125:str.661–9.
- [67] Generalić E. *Periodni sustav elemenata, kalkulatori i besplatni materijali.* 2024
- [68] Vouk D., Nakić D., Štirmer N., Serdar M., Baričević A. *Uspostavni istraživački projekt: Rezultati ispitivanja na cementnom mortu.* Katedra za zdravstvenu hidrotehniku, Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2015.
- [69] HRN EN 12350-5:2019-Ispitivanje svježega betona - 5. dio: Ispitivanje rasprostiranjem
- [70] HRN EN 12390-3:2019 - Ispitivanje očvrnuloga betona - 3. dio: Tlačna čvrstoća ispitnih uzoraka
- [71] HRN EN 12504-4:2021 - Ispitivanje betona u konstrukcijama - 4. dio: Određivanje brzine ultrazvučnog impulsa
- [72] HRN EN ISO 11358-1:2022 - Plastika - Termogravimetrija (TG) polimera - 1. dio: Opća načela
- [73] HRN EN 1015-11:2000 - Metode ispitivanja mortova za žiđe - 11. dio: Određivanje čvrstoće pri savijanju i tlačne čvrstoće očvrstlog morta
- [74] Termogravimetrijska analiza, Laboratory for Advanced Testing of Materials, stranica Građevinskog fakulteta u Zagrebu, Izvor:<https://www.grad.hr/latom/index.php/hr/oprema-2/termogravimetrijska-analiza-tga/>. (pristupljeno: rujan, 2024.)
- [75] HRN\_EN\_ISO\_11358-1\_2022.
- [76] Kozlik M. *Istraživanje otpornosti na požar betona spravljenog s otpadnim materijalima.* Natječaj za dodjelu Rektorove nagrade, Zagreb, 2021.
- [77] U. Schneider. Recommendation of RILEM TC 200-HTC: *Mechanical concrete properties at high temperatures-modelling and applications*: PGeneral presentation. 2007. str. 841–53.

## 8 POPIS SLIKA

|  |    |
|--|----|
| Slika 1: Strukturalna jedinica geopolimera [4].....  | 4  |
| Slika 2: Ternarni dijagram prikaza omjera CaO, SiO <sub>2</sub> i Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [11].....                             | 5  |
| Slika 3: Sirovine za proizvodnji geopolimera [3] .....   | 6  |
| Slika 4: Podjela pepela drvene biomase ovisno o mjestu skupljanja u postrojenju [15].....  | 7  |
| Slika 5: Ukupna količina otopljenog SiO <sub>2</sub> i Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [38].....  | 13 |
| Slika 6: Sedmodnevna tlačna čvrstoća uzoraka [38].....   | 13 |
| Slika 7: Dijagram promjene tlačne čvrstoće ovisno o temperaturi kojoj su uzorci bili izloženi [40].....                                | 15 |
| Slika 8: Dijagram promjene savojne čvrstoće savojne čvrstoće ovisno o temperaturi kojoj su uzorci izloženi [40].....                   | 16 |
| Slika 9: Čelični kalup za uzorke u obliku broja 8 [40] .....   | 16 |
| Slika 10: Dijagram promjene vlačne čvrstoće ovisno o temperaturi kojoj su uzorci izloženi [40].....                                    | 17 |
| Slika 11: Prikaz tlačne čvrstoće uzoraka različitih sastava: a)uzorci spravljani s pepelom A b)uzorci spravljani s pepelom B [51]..... | 20 |
| Slika 12: Shematski prikaz dva paralelna procesa u geopolimernim mortovima na povišenim temperaturama [51].....                        | 21 |
| Slika 13: Korelacija tlačne čvrstoće prije i nakon izlaganja visokoj temperaturi [52].....   | 23 |
| Slika 14: prikaz utjecaja visokih temperatura na tlačnu čvrstoći uzoraka zgure i keramičkog otpada [56] .....                          | 24 |
| Slika 15: Prikaz rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće uzoraka nakon izlaganja visokim temperaturama te njihov gubitak mase.....       | 25 |
| Slika 16:a)rezultat TG analize [65]                      b) rezultat DSC analize [65].....   | 27 |
| Slika 17: Rezultat TG analize [66].....  | 28 |
| Slika 18: Dijagram promjene čvrstoće veze geopolimera s cementnom podlogom [40] ....   | 29 |
| Slika 19: Dijagram promjene čvrstoće veze geopolimera s betonskom podlogom [40].....   | 30 |
| Slika 20: Dijagram odnosa vlačne čvrstoće i čvrstoće prijanjanja geopolimernog morta ovisno o temperaturi izlaganja [40].....          | 30 |
| Slika 21: a) opeka    b)zgura    c) pepeo drvene biomase .....   | 33 |
| Slika 22: Dijagram odnosa promjera (d) i kumulativne distribucije (Cum) čestica.....   | 34 |
| Slika 23: Dijagram odnosa promjera (d) i (Diff) čestica.....   | 35 |
| Slika 24: Ljuskice kalijev hidroksid.....  | 35 |
| Slika 25: Miješalica.....  | 37 |
| Slika 26: : Čelični kalup u koji je ugrađena mješavina.....  | 37 |

|   |    |
|---|----|
| Slika 27: Uzorci u sušioniku .....  | 38 |
| Slika 28: Mjerenje temperature mješavine.....   | 40 |
| Slika 29: a) Potresni stolić                      b) Rasprostiranje na potresnom stoliću .....  | 40 |
| Slika 30: a) Mjerenje promjera                      b) Mjerenje promjera.....   | 41 |
| Slika 31: Digitalno pomično mjerilo .....   | 41 |
| Slika 32: Tehnička vaga.....  | 42 |
| Slika 33: Mjerenje brzine prolaska ultrazvuka.....  | 43 |
| Slika 34: a) Uzorak WB u preši                      b) Uzorak ZP u preši .....  | 44 |
| Slika 35: a) Uzorak WB u preši nakon loma      b) Uzorak ZP u preši nakon loma.....   | 44 |
| Slika 36: a) Uzorci WB nakon ispitivanja      b) Uzorci ZP nakon ispitivanja.....   | 45 |
| Slika 37: a) Uzorak WB u preši                      b) Uzorak ZP u preši .....  | 46 |
| Slika 38: Izgled loma uzoraka WB nakon ispitivanja tlačne čvrstoće .....  | 46 |
| Slika 39: Uređaj za termogravimetrijsku analizu .....   | 47 |
| Slika 40: a) Električna peć                      b) Uzorci u peći.....  | 48 |
| Slika 41: Ciklus toplinskog tretiranja uzoraka.....   | 49 |
| Slika 42: Temperature uzoraka nakon ugradnje .....  | 50 |
| Slika 43: Prikaz vrijednosti promjera T (mm) za svaku mješavinu .....   | 51 |
| Slika 44: Dijagram vrijednosti savojne čvrstoće uzoraka starosti 7 dana koji su očvrsnuli u različitim uvjetima.....                            | 53 |
| Slika 45: Dijagram vrijednosti savojne čvrstoće uzoraka starosti 7, 28 i 90 dana.....   | 54 |
| Slika 46: Dijagram vrijednosti tlačne čvrstoće uzoraka starosti 7 dana koji su očvrsnuli u različitim uvjetima.....                             | 55 |
| Slika 47: Dijagram vrijednosti savojne čvrstoće uzoraka starosti 7, 28 i 90 dana.....   | 56 |
| Slika 48: Dijagram promjene omjera mase uzorke nakon zagrijavanja na povišenu temperaturu i mase uzorka na sobnoj temperaturi.....              | 59 |
| Slika 49: Dijagram gustoće uzoraka nakon izlaganja različitim temperaturama.....  | 60 |
| Slika 50: Dijagram promjene brzine prolaska ultrazvuka kroz uzorke u ovisnosti o temperaturi kojoj su bili izloženi.....                        | 61 |
| Slika 51: Dijagram savojne čvrstoće uzoraka nakon izlaganja uzoraka temperaturama 20 °C, 450 °C i 1000 °C.....                                  | 63 |
| Slika 52: Dijagram odnosa savojne čvrstoće nakon zagrijavanja na određenu temperaturu (450 °C i 1000 °C) i čvrstoće pri sobnoj temperaturi..... | 64 |
| Slika 53: Dijagram tlačne čvrstoće uzoraka nakon izlaganja uzoraka temperaturama 20 °C, 450 °C i 1000 °C.....                                   | 65 |
| Slika 54: Dijagram odnosa tlačne čvrstoće nakon zagrijavanja na određenu temperaturu (450 °C i 1000 °C) i čvrstoće pri sobnoj temperaturi.....  | 66 |
| Slika 55: Rezultati termogravimetrijske analize .....   | 67 |

## 9 POPIS TABLICA

|  |    |
|--|----|
| Tablica 1: Tlačna i savojna čvrstoća uzoraka geopolimernog i cementnog morta [40] .....                                  | 14 |
| Tablica 2: Rezultati ispitivanja tlačne i savojne čvrstoće [58].....   | 26 |
| Tablica 3: Sastav projektiranih mješavina za $m^3$ geopolimera od opeke i pepela drvene biomase.....                     | 32 |
| Tablica 4: Sastav projektiranih mješavina za $1 m^3$ geopolimera od zgure i pepela drvene biomase.....                   | 33 |
| Tablica 5: Kemijska analiza opeke, zgure i pepela drvene biomase.....  | 34 |
| Tablica 6: Sastav otopine KOH.....   | 36 |
| Tablica 7: Količine KOH i $Na_2SiO_3$ za pripremu litre alkalnog aktivatora.....   | 36 |
| Tablica 8: Ispitivanja provedena u ovom eksperimentalnom radu .....  | 39 |
| Tablica 8: Fotografije uzoraka od opeke i letećeg pepela (WB), prije i nakon izlaganja visokim temperaturama.....        | 57 |
| Tablica 9: Fotografije uzoraka od zgure i pepela drvene biomase (ZP), prije i nakon izlaganja visokim temperaturama..... | 58 |