

TEZĂ DE DOCTORAT

MATERIALE GEOPOLIMERICE ECOLOGICE PE BAZĂ DE DEȘEURI ȘI SUBPRODUSE INDUSTRIALE

Autor:

Drd. ing. Nicolaie MARIN

Coordonator de doctorat:

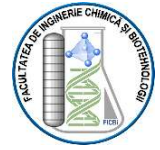
Prof. Habil.dr. ing. Cristina ORBECI

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Dr. Ing. Ileana RĂU	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Cristina ORBECI	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București
Referent	Conf. Dr. Ing. Larisa Mădălina MELIȚĂ	de la	Universitatea Tehnică de Construcții București
Referent	CS II Dr. Lidia KIM	de la	Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Ecologie Industrială – INCD ECOIND
Referent	Conf. Dr. Ing. Constantin BOBIRICĂ	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București



Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
FACULTATEA de INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII
Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii



TEZĂ DE DOCTORAT

MATERIALE GEOPOLIMERICE ECOLOGICE PE BAZĂ
DE DEȘEURI ȘI SUBPRODUSE INDUSTRIALE

Autor:

Drd. ing. Nicolaie MARIN

Coordonator de doctorat:

Prof. Habil.dr. ing. Cristina ORBECI

CUPRINS

Introducere	8
Capitolul I. Stadiul actual al cunoașterii privind fabricarea geopolimerilor din deșeuri industriale și produse secundare	11
I.1. Aspecte generale	11
I.2. Descrierea procesului de geopolimerizare	14
I.3. Mecanismul procesului de geopolimerizare	15
I.4. Materii prime utilizate ca precursori geopolimerici.....	18
I.5. Tipuri de activatori alcalini utilizați la fabricarea geopolimerilor.....	20
I.5.1. Activatori convenționali	20
I.5.2. Activatori alternativi	23
Capitolul II. Caracteristici ale cenușii de termocentrală și ale nămolului roșu	26
II.1. Caracteristici ale cenușii de termocentrală	27
II.1.1. Aspecte generale.....	27
II.1.2. Cenușa de vatră (bottom ash).....	28
II.1.3. Cenușa ușoară sau zburătoare (fly ash)	32
II.2. Caracteristici ale nămolului roșu	40
Capitolul III. Caracteristici ale deșeurilor de sticlă de tip DEEE	45
III.1. Deșeuri de sticlă provenite de la tuburile catodice (CRT)	45
III.1.1. Aspecte generale.....	45
III.1.2. Caracteristici fizico-chimice ale sticlei CRT	50
III.2. Deșeuri de sticlă provenite de la lămpile fluorescente	53
III.2.1. Aspecte generale.....	53
III.2.2. Caracteristicile lămpilor fluorescente	53
III.2.3. Tratarea deșeurilor de tipul lămpilor fluorescente scoase din uz	60
Obiectivele cercetării	64
Capitolul IV. Prepararea geopolimerilor de tip „two-part” pe bază de cenușă ușoară și adaos de sticlă ca material activ suplimentar	66
IV.1. Obiective specifice.....	66
IV.2. Materiale și metode	66
IV.2.1. Materiale.....	66
IV.2.2. Prepararea sortimentelor de geopolimeri.....	69
IV.2.3. Metode de analiză și testare	70
IV.3. Rezultate și discuții.....	72
IV.3.1. Testarea comportării la levigare	72

IV.3.2. Testarea rezistenței la compresiune.....	73
IV.3.3. Caracterizarea morfologică și structurală.....	74
IV.4. Concluzii parțiale	85
Capitolul V. Prepararea geopolimerilor de tip „one-part” pe bază de cenușă ușoară și adaos de nămol roșu utilizând activatori solizi alternativi pe bază de deșeuri de sticlă	86
V.1. Obiective specifice.....	86
V.2. Materiale și metode	87
V.2.1. Materiale.....	87
V.2.2. Sinteza activatorilor alcalini solizi	87
V.2.3. Prepararea cimenturilor de tip „one-part” pe bază de nămol roșu și cenușă ușoară	88
V.2.4. Caracterizarea și testarea activatorilor alcalini solizi sintetizați și a geopolimerilor de tip „one-part” preparați	90
V.3. Rezultate și discuții.....	92
V.3.1. Solubilitatea în apă	92
V.3.2. Caracterizarea activatorilor solizi	95
V.3.3. Testarea activatorilor solizi pentru fabricarea geopolimerilor de tip „one-part” pe bază de cenușă ușoară și adaos de nămol roșu	105
V.4. Concluzii parțiale	111
Capitolul VI. Evaluarea comportării la levigare pe termen lung a geopolimerilor de tip „one-part” pe baza testelor de levigare de conformitate.....	112
VI.1. Obiective specifice.....	112
VI.2. Materiale și metode	113
VI.2.1. Materiale.....	113
VI.2.2. Sinteza activatorilor solizi	114
VI.2.3. Prepararea geopolimerilor de tip „one-part” de testat	114
VI.2.4. Teste de levigare.....	115
VI. 3. Rezultate si discuții.....	116
VI.3.1. Descrierea modelului de levigare	116
VI.3.2. Rezultatele testelor TCLP	118
VI.3.3. Evaluarea comportamentului la levigare pe termen lung.....	119
VI.4. Concluzii parțiale	124

VII. Concluzii generale	125
Contribuții originale și perspective de dezvoltare ulterioară.....	127
Diseminarea rezultatelor cercetării experimentale	129
Bibliografie.....	131
Listă de figuri	149
Listă de tabele.....	152

Introducere

În contextul economiei circulare și al eforturilor mai intense la nivel european și global pentru reducerea amprentei de carbon, materiile prime secundare devin din ce în ce mai importante. Acestea sunt căutate pentru a diminua exploatarea resurselor naturale și pentru a spori sustenabilitatea. Sectorul construcțiilor, în special, adoptă utilizarea materiilor prime secundare, înlocuind parțial sau total materiile prime naturale cu diverse subproduse și deșeuri industriale. Un exemplu este industria lianților anorganici pe bază de ciment, care utilizează deșeuri industriale precum cenușă de termocentrală și zgură de furnal pentru a reduce amprenta de carbon asociată procesului de fabricație.

Această teză de doctorat se concentrează pe valorificarea materiilor prime secundare și explorează obținerea de noi materiale, în special geopolimeri, utilizând aproape exclusiv deșeuri și subproduse industriale. **Capitolul I** al tezei prezintă stadiul actual al cunoașterii privind fabricarea geopolimerilor din materii prime secundare, descriind procesul de geopolimerizare și mecanismul de activare alcalină a precursorilor geopolimerici. De asemenea, sunt detaliate materiile prime secundare frecvente în fabricarea geopolimerilor și categoriile de activatori alcalini utilizați în procesul de activare a acestora. În **Capitolul II**, se prezintă două tipuri de deșeuri de sticlă utilizate în sinteza noilor sortimente de geopolimeri studiați în această teză de doctorat. Sunt detaliate caracteristicile fizico-chimice ale deșeurilor de sticlă provenite de la tuburile catodice ale televizoarelor și monitoarelor scoase din uz (sticlă de tip CRT) și ale deșeurilor de sticlă provenite de la lămpile fluorescente scoase din uz. De asemenea, sunt discutate principalele metode de tratare a acestor deșeuri, fie în scopul valorificării lor, fie pentru îndepărtarea componentelor periculoase. **Capitolul III** prezintă date experimentale legate de sinteza și caracterizarea unor sortimente de geopolimeri de tip „two-part” pe bază de cenușă ușoară de termocentrală, cu adaos activ de deșeuri de sticlă provenite de la lămpile fluorescente scoase din uz. Se descrie metoda de proiectare a amestecurilor de sinteză, procesul de sinteză propriu-zis și se caracterizează geopolimerii. **Capitolul IV** al tezei de doctorat prezintă rezultatele experimentale obținute cu referire la sinteza și caracterizarea unor sortimente de geopolimeri de tip „one-part” pe bază de cenușă ușoară de termocentrală și nămol roșu. Se descrie, de asemenea, procedura de obținere a activatorului alcalin solid pe bază de deșeuri de sticlă de tip CRT prin fuziune alcalină cu hidroxid de sodiu. Produsele de sinteză obținute sunt caracterizate din punct de vedere structural și morfologic, evidențiindu-se performanțele acestora. În **Capitolul V**, se prezintă un studiu experimental detaliat privind comportarea la levigare a geopolimerilor de tip one-part. Acești geopolimeri sunt obținuți din cenușă ușoară de termocentrală și nămol roșu, activați cu un activator alcalin solid bazat pe deșeuri de sticlă de tip CRT. Capitolul descrie procedura de testare la levigare și modelele utilizate pentru a estima mobilitatea pe termen lung a contaminanților conținuți în materiile prime secundare. De asemenea, sunt prezentate detalii referitoare la comportarea la levigare a contaminanților în geopolimerii obținuți, evidențiind performanțele acestora în condiții agresive de mediu. **Capitolul VI** conține concluziile generale ale cercetării experimentale din cadrul tezei de doctorat, precum și contribuțiile originale și perspectivele de dezvoltare ulterioară în acord cu tematica studiată.

În finalul tezei se evidențiază aportul original al cercetării, direcțiile de continuare a studiului, lista lucrărilor publicate și a conferințelor unde s-au comunicat rezultatele experimentale, precum și sursele bibliografice consultate.

Teza are 152 de pagini, 39 de figuri, 18 de tabele și 163 de surse bibliografice.

Teza de doctorat a fost valorificată prin 3 publicații, dintre care 2 articole în jurnale indexate ISI și 1 articol în Buletinul Științific UPB. Totodată, rezultatele au fost comunicate la 2 conferințe internaționale.

Cuvinte cheie: deșeuri de sticlă, fuziune alcalină, activatori solizi, cenușă zburătoare, cenușă de vatră, nămol roșu, materiale monocomponente activate alcalin, lămpi fluorescente, geopolimer, metale grele, comportament de levigare.

Partea I-a. STUDIU DOCUMENTAR

Capitolul I. Stadiul actual al cunoașterii privind fabricarea geopolimerilor din deșeuri industriale și produse secundare

I.1. Aspecte generale

Cantitatea mare de deșeuri generate astăzi este o problemă gravă pentru mediu și pentru populație. Achiziționarea de materiale de construcție (în special cimentul Portland) implică extragerea de materii prime neregenerabile precum calcarul și argila, cu un consum ridicat de energie. Consumul total al acestora este de aproximativ 20 de miliarde de tone pe an, iar producția de beton reprezintă mai mult de o treime din acest consum. Deoarece costul materiilor prime depinde de distanța de transport, se observă o tendință de exploatare a acestora cât mai aproape de șantiere, ceea ce crește numărul de cariere și impactul asupra biodiversității. Utilizarea materiilor prime secundare devine tot mai importantă pentru a reduce consumul de resurse naturale și a spori sustenabilitatea economică.

Geopolimerizarea este o tehnică simplă pentru obținerea materialelor de construcție similare cu cimentul Portland, utilizând deșeuri industriale ca sursă de materii prime. Prin reacții chimice, se formează structuri polimerice de tip Si-O-Al și Si-O-Si, echilibrate de ioni alcalini. Geopolimerii sunt polimeri anorganici, obținuți prin activarea alcalină a materialelor aluminosilicatică, cu o microstructură variabilă în funcție de parametrii de fabricare.

Geopolimerii, materiale ecologice utilizate în construcții, au proprietăți mecanice excelente și o amprentă de carbon redusă. Aceștia au găsit aplicații în diverse industrii, inclusiv înlocuirea materialelor tradiționale. Un aspect interesant este capacitatea lor de autoreparare. Aceștia prezintă proprietăți excelente, cum ar fi rezistența la coroziune și la foc, conductivitate termică scăzută și capacitatea de a imobiliza contaminanții periculoși. Prin mecanismul de geopolimerizare, defectele (fisuri) sunt reparate, iar proprietățile mecanice cresc treptat în timp. Reziduurile din demolări și construcții pot fi o sursă potențială de precursori pentru geopolimeri.

Așa cum s-a arătat mai sus, principalul avantaj (Figura 1) al utilizării lianților tip geopolimer îl reprezintă consumul redus de combustibil și reducerea emisiilor de dioxid de carbon de 80% până la 90%.

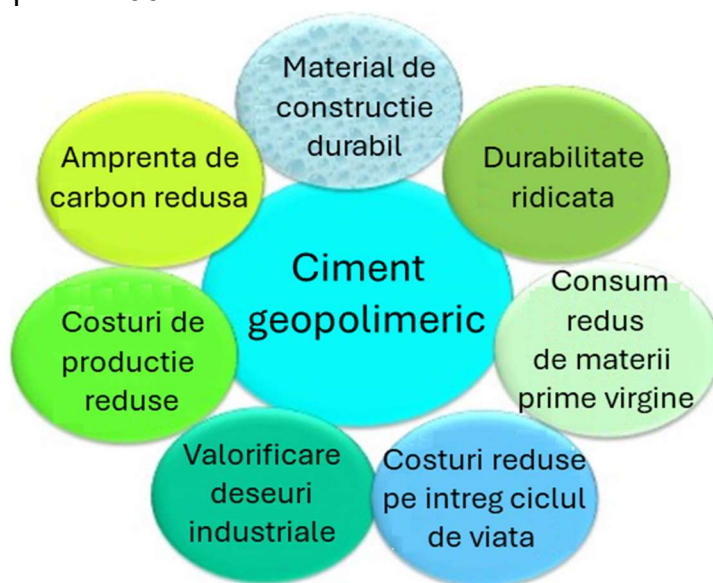


Figura 1. Avantaje ale cimentului geopolimeric (Singh, 2022).

Cimentul geopolimeric, obținut din deșeuri și subproduse industriale, prezintă multiple avantaje: consum redus de combustibil și emisii reduse de CO₂, durabilitate excelentă, rentabilitate crescută, rezistență superioară și capacitate de a rezista la foc. Construcțiile cu ciment geopolimeric necesită mai puțină întreținere și sunt potrivite pentru diverse proiecte, de la drumuri la poduri și clădiri.

I.2. Descrierea procesului de geopolimerizare

Geopolimerii sunt materiale inorganice, ceramică, alcătuite din rețele covalente, non-cristaline (amorf). Aceștia pot fi obținuți din deșeuri și subproduse industriale. Geopolimerii prezintă proprietăți excelente, cum ar fi rezistența la coroziune și la foc, și pot fi folosiți în diverse proiecte de construcții, de la drumuri la poduri și clădiri. Un exemplu de geopolimer este sialatul (silicon-oxo-aluminat), cu o structură alcătuită din tetraedrii de SiO₄ și AlO₄. Ionii pozitivi, Na⁺, K⁺ și Ca²⁺, echilibrează sarcina negativă a Al₃₊ în structură.

I.3. Mecanismul procesului de geopolimerizare

Geopolimerizarea implică transformarea materiei prime (aluminosilicați) prin dizolvare într-o soluție alcalină. Această soluție formează un amestec complex de specii silicatică, aluminatică și aluminosilicatică, iar apoi se formează faza de gel. Apa joacă rolul de mediu de reacție, iar timpul de gelificare variază în funcție de condiții și compoziție.

Partea a II-a. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Obiectivele cercetării

Obiectivele principale ale tezei de doctorat au fost:

Obținerea de geopolimeri ecologici folosind materii prime secundare (cenușă ușoară de termocentrală, nămol roșu și deșeuri de sticlă) prin activarea cu activatori clasici și alternativi. Acest obiectiv a fost realizat prin prepararea de geopolimeri de tip „two-part” și „one-part”, sinteza de activatori solizi alternativi pe bază de deșeuri de sticlă și caracterizarea acestora.

Examinarea performanțelor tehnice ale geopolimerilor obținuți pentru identificarea oportunităților de valorificare în domeniul construcțiilor. Acest obiectiv a fost realizat prin condiționarea preliminară și caracterizarea materiilor prime, precum și prin caracterizarea fizico-chimică a geopolimerilor de tip „two-part” și „one-part”.

Evaluarea comportării la levigare pe termen lung a geopolimerilor obținuți pentru a determina potențialul lor periculos în raport cu mediul înconjurător. Acest obiectiv a fost realizat prin testarea comportării la levigare a geopolimerilor și evaluarea comportării lor pe termen lung pe baza testelor și modelelor de levigare.

Aceste rezultate subliniază potențialul de valorificare a deșeurilor în producția de geopolimeri ecologici, oferind o alternativă durabilă în sectorul construcțiilor.

Capitolul IV. Prepararea geopolimerilor de tip „two-part” pe bază de cenușă ușoară și adaos de sticlă ca material activ suplimentar

IV.1. Obiective specifice

Principalele obiective ale acestui capitol au fost:

- ✓ Caracterizarea fizico-chimică a materiilor prime utilizate pentru prepararea sortimentelor de geopolimeri cu activatori lichizi.
- ✓ Prepararea sortimentelor de geopolimeri pe baza de cenușă ușoară de termocentrală și adaos de sticlă uzată utilizând activatori lichizi.
- ✓ Testarea performanțelor mecanice și a comportării la levigare a geopolimerilor obținuți.
- ✓ Caracterizarea geopolimerilor obținuți prin analiză morfologică și mineralogică.
- ✓ Analiza rezultatelor obținute și evaluarea potențialului aplicativ al sortimentelor de geopolimeri obținuți.

IV.2. Materiale și metode

IV.2.1. Materiale

Pentru prepararea geopolimerilor, s-a folosit cenușă ușoară de clasa F de la o termocentrală pe cărbune și deșeuri de sticlă din lămpi fluorescente liniare scoase din uz. Sticla, acoperită în interior cu un strat subțire de pulbere fluorescentă, a fost adăugată sistemului sub formă de pulbere pentru a înlocui cenușa zburătoare. Sticla a fost zdrobită și măcinată până la o dimensiune a particulelor mai mică de 74 μm.

Compoziția oxidică și alte proprietăți chimice și fizice ale materiilor prime sunt prezentate în Tabelul 10. Caracteristicile tehnice ale lămpilor fluorescente scoase din uz sunt prezentate în Tabelul 11.

Pentru prelucrarea în siguranță a lămpilor fluorescente, a fost proiectat un sistem de mărunțire care permite recuperarea mercurului găsit în faza de vapori în interiorul acestora. Fiecare tub fluorescent a fost introdus într-un tub ranforsat de policlorură de vinil, conectat la o sticlă cu o soluție de amestec acid. Înainte de măcinare, o pompă peristaltică a fost setată la viteza maximă timp de 10 minute pentru a trece vaporii de mercur în soluția acidă. La sfârșitul fiecărei operațiuni, capacele de la capetele tubului

fluorescent au fost separate, iar sticla zdrobită a fost colectată și pregătită pentru măcinare.

IV.2.2. Prepararea sortimentelor de geopolimeri

Au fost create cinci tipuri diferite de geopolimeri, în funcție de procentul de cenușă ușoară înlocuit cu pulbere de sticlă: 0%, 5%, 10%, 15% și 25% (de masă). Toate sortimentele au fost preparate la același raport masic L - S de 0,35. Cenușa ușoară și pulberea de sticlă au fost amestecate manual în fază uscată, apoi amestecate cu activatorul. Pasta rezultată a fost turnată în cofraje cilindrice și vibrată timp de 2 minute. Cofrajele au fost sigilate și uscate la 60°C timp de 24 de ore, apoi păstrate la 20°C pentru încă 24 de ore. După scoaterea din cofraje, probele au fost sigilate din nou și menținute la 20°C timp de încă 26 de zile. Pentru fiecare sortiment, s-au preparat probe în duplicat. Detalii suplimentare despre aceste amestecuri sunt prezentate în Tabelul 12.

IV.2.3. Metode de analiză și testare

După un timp de uscare de 28 de zile, conform standardelor, probele de geopolimeri au fost supuse unei serii de teste fizice și chimice. Acestea au inclus testarea rezistenței la compresiune conform procedurii standard pentru probe cilindrice (ASTM C39/C39M-14) și evaluarea comportării la levigare în raport cu mercurul conținut, conform testului de conformare la levigare TCLP (Metoda 1311).

Conținutul total de mercur din materiile prime și analiza mercurului din levigate au fost determinate conform procedurii standard de determinare a mercurului în deșeurile solide sau semisolide (Metoda 7471B), folosind un spectrometru de absorbție atomică tip contrAA-300 (Analytik-Jena, Germania).

Compoziția chimică a materiilor prime a fost determinată prin fluorescență de raze X (XRF) pe un spectrofotometru S4 Pioneer (Bruker AXS, Germania). Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului au fost determinate la 77,35 K pe analizorul Autosorb-iQ 2ST/MP (Quantachrome Instruments, SUA), iar suprafețele au fost calculate din izoterme utilizând metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Analiza mineralogică a materialelor sub formă de pulbere anhidră a fost efectuată prin difractometrie cu raze X (XRD) utilizând un goniometru Bruker AXS D5005 (Bruker, Germania). Observațiile morfologice ale geopolimerilor au fost efectuate utilizând un microscop electronic cu scanare cu emisie în câmp SUPRA 55VP (Carl Zeiss, Germania). Probele au fost acoperite cu pulbere de platină cu un aparat de acoperire prin pulverizare (BAL-TEC/SCD 005).

IV.3. Rezultate și discuții

IV.3.1. Testarea comportării la levigare

Testele de conformare la levigare (TCLP) au identificat caracteristicile periculoase ale deșeurilor, în special în ceea ce privește conținutul de mercur. Concentrația de mercur în levigat este aproape dublă față de limita maximă admisă de standardele universale de tratare pentru aceste deșeuri (40 CFR 268.48). În contrast, concentrația de mercur în levigatele aferente amestecurilor geopolimerice solidificate este mult sub limita standard, chiar și pentru amestecurile care conțin un procent ridicat de deșeuri de sticlă. Pentru amestecurile martor (fără deșeuri de sticlă) și cele cu doar 5% deșeuri de sticlă, concentrația de mercur este sub limita de detecție. Acest lucru indică eficacitatea utilizării geopolimerilor în imobilizarea mercurului.

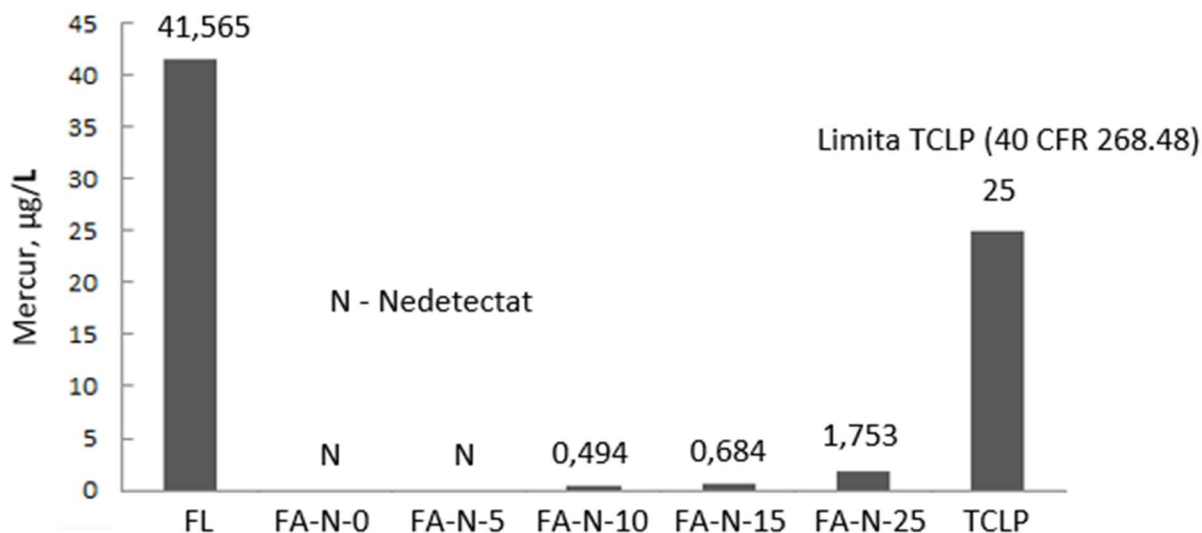


Figura 20. Rezultatele testelor de levigare TCLP.

Toate aceste rezultate sugerează un potențial foarte bun al geopolimerilor de a imobiliza mercurul care este componenta periculoasă a acestor deșeuri.

IV.3.2. Testarea rezistenței la compresiune

Rezultatele testelor de rezistență la compresiune pentru cele cinci sortimente de geopolimeri, prezentate în Figura 21, arată că adăugarea de deșeuri de sticlă îmbunătățește proprietățile mecanice. Deși performanța scade cu creșterea cantității de sticlă, scăderea nu este semnificativă. Acest lucru sugerează că deșeurile de sticlă sunt active în procesele de geopolimerizare.

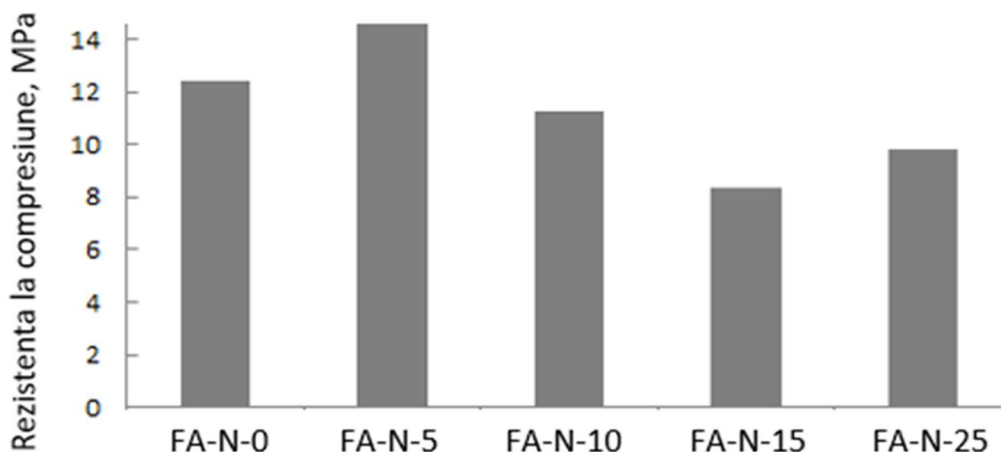


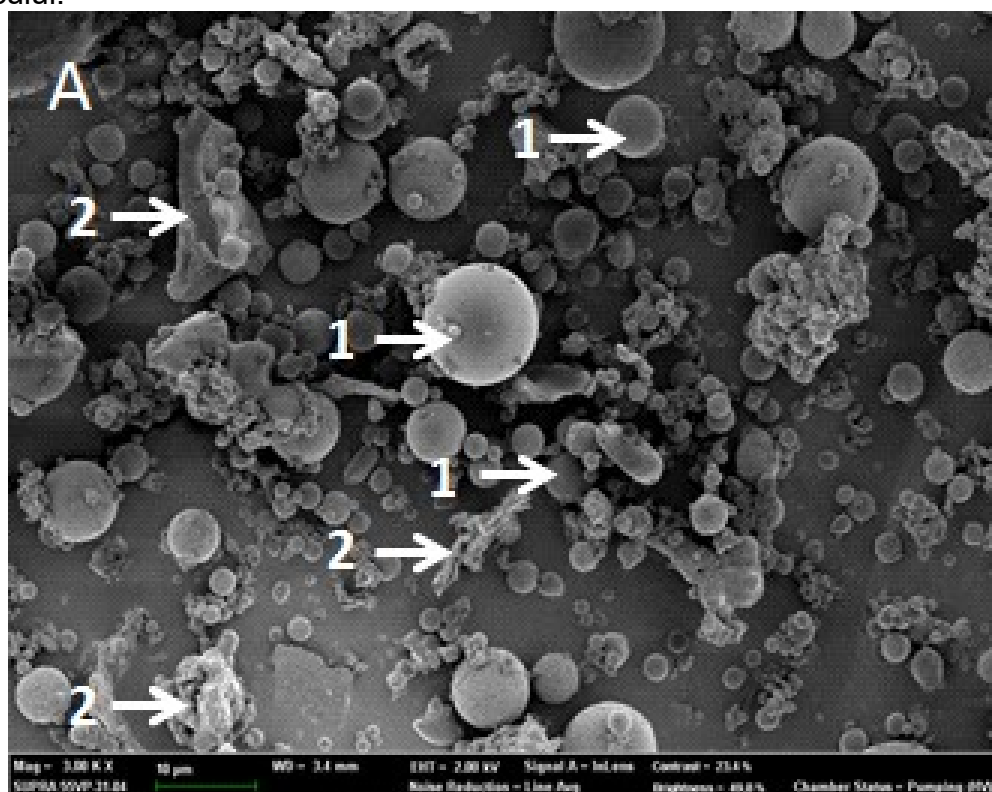
Figura 21. Influența adaosului de sticlă asupra rezistenței la compresiune a geopolimerilor.

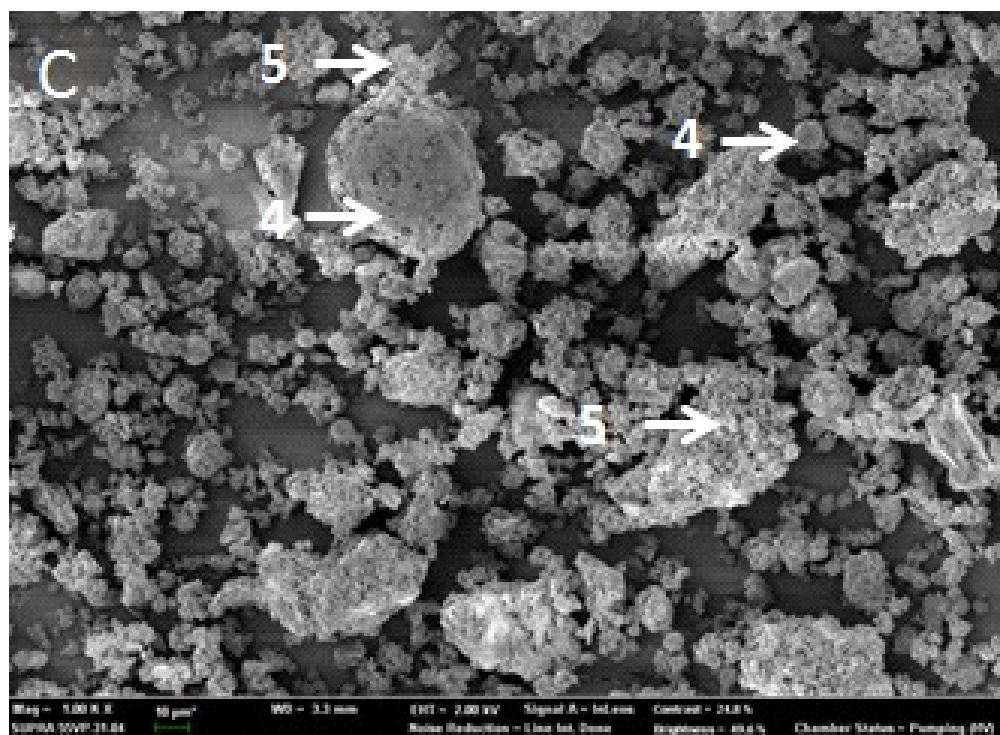
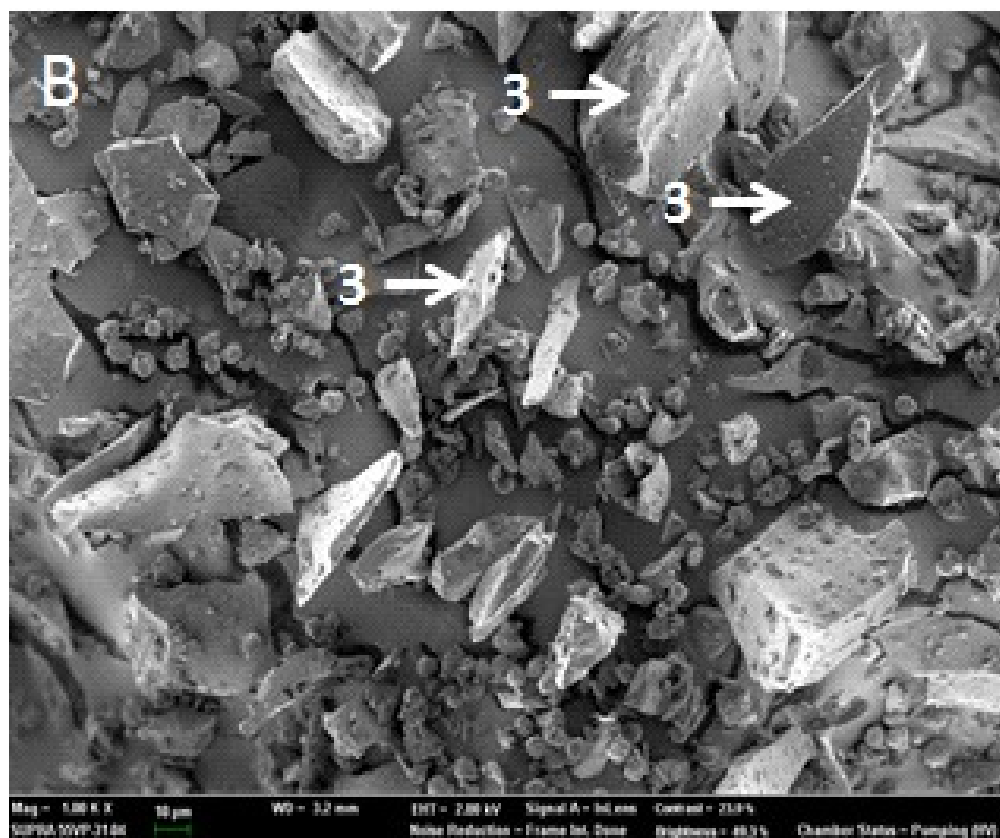
Activarea pulberii de deșeuri de sticlă duce la formarea unui gel de silicat de sodiu, care crește rezistența geopolimerului după întărire. Cu toate acestea, adăugarea unei proporții mai mari de pulbere de deșeuri de sticlă la amestec perturbă raportul molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, datorită conținutului scăzut de alumină din deșeurile de sticlă. Acest lucru poate duce la formarea unei cantități mai mari de gel de silicat de sodiu în detrimentul gelului de aluminosilicat de sodiu. În plus, modificarea raportului molar $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ prin adăugarea unei cantități crescânde de deșeuri de sticlă duce la o scădere a acestui raport

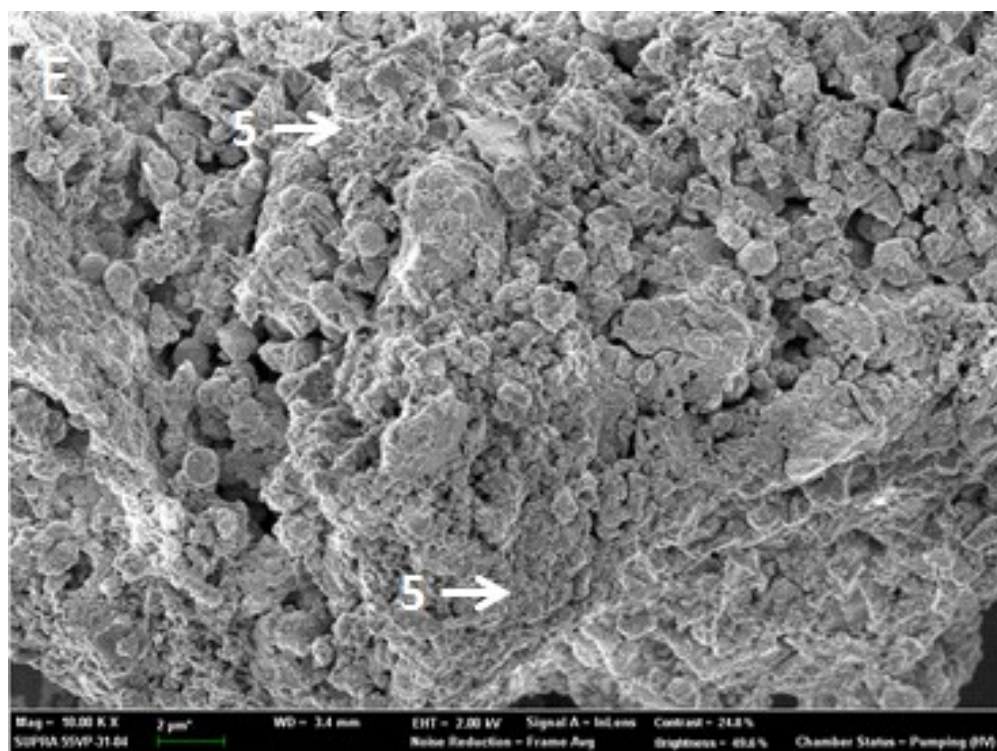
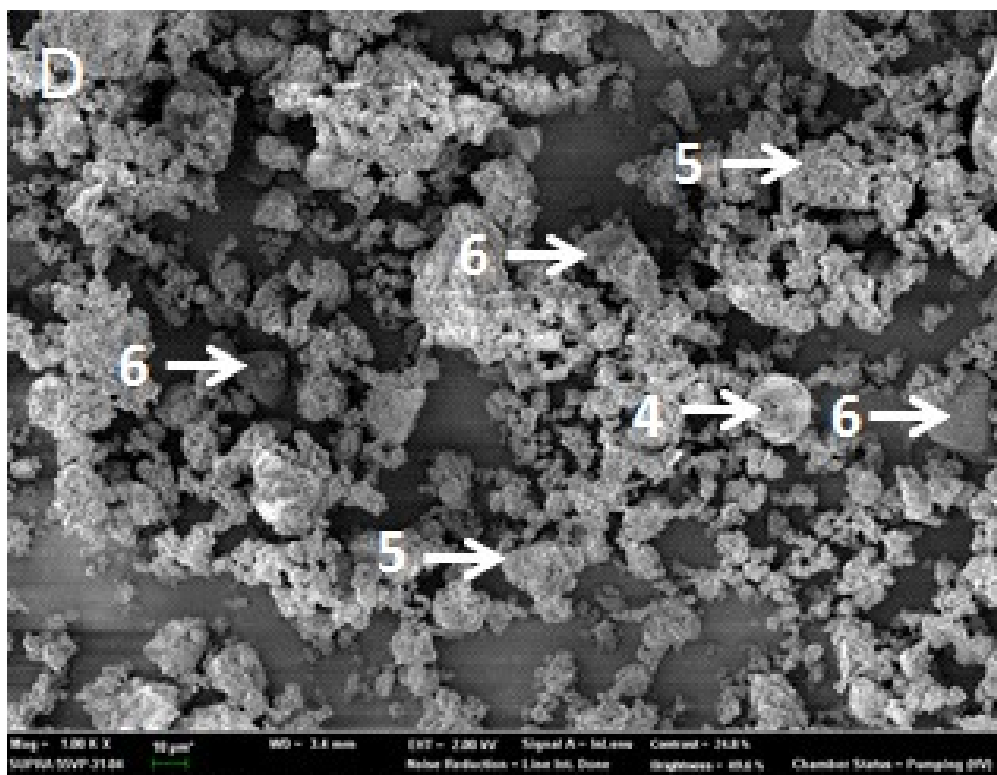
în gelul de silicat de sodiu format, ceea ce duce la o scădere a proprietăților mecanice ale gelului și, în cele din urmă, a geopolimerului.

IV.3.3. Caracterizarea morfologică și structurală

Rezultatele sugerează că atât levigarea, cât și comportamentul mecanic al geopolimerilor sunt influențate semnificativ de caracteristicile mineralogice și microstructurale ale acestora, precum și de caracteristicile inițiale ale materiilor prime. Particulele de cenușă ușoară de termocentrală sunt în principal sfere compactate de diferite dimensiuni, iar pulberea de deșeuri de sticlă prezintă o distribuție eterogenă a particulelor cu formă neregulată și netede. Comparativ cu materialele care nu au reacționat, amestecurile activate evidențiază morfologia specifică a geopolimerilor și prezența cenușii ușoare care a reacționat parțial sau deloc, precum și a particulelor de deșeuri de sticlă. Aceste observații indică un grad moderat de geopolimerizare a amestecului.







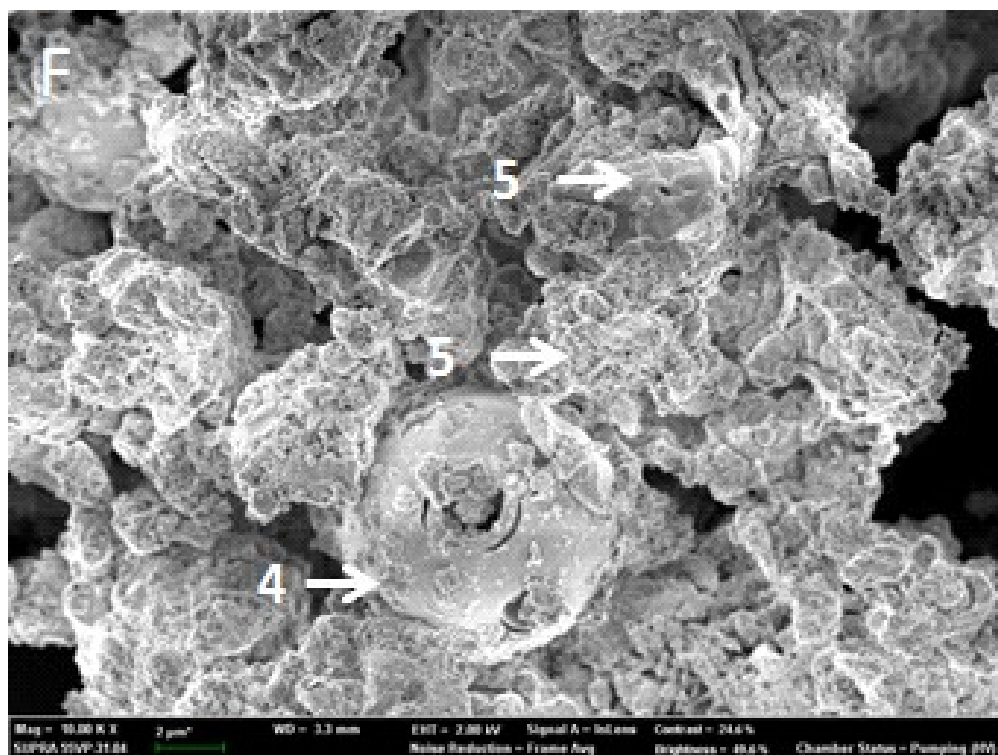


Figura 22. Micrografiile electronice ale materiilor prime și a două amestecuri geopolimerice: (A) cenușă ușoară; (B) deșeuri de sticlă; (C și E) amestec FA-N-0; (D și F) amestec FA-N-10.

Micrografiile sugerează că amestecul FA-N-10 a reacționat moderat, cu prezența unor particule de deșeuri de sticlă care nu au reacționat. Aceste particule au o suprafață netedă, indicând o aderență slabă la matricea geopolimerului, ceea ce duce la o scădere a rezistenței mecanice a geopolimerului. Comparativ cu amestecul FA-N-0, amestecul FA-N-10 pare să aibă un gel continuu solidificat care acoperă unele porțiuni relativ mari din materialul precipitat, datorită formării unei cantități mari de gel de silicat de sodiu în timpul activării pulberii de deșeuri de sticlă. Cu toate acestea, există câteva goluri relativ mari între aceste zone acoperite, care ar putea fi atribuite aderenței slabe dintre matricea geopolimerului și suprafața netedă a particulelor de deșeuri de sticlă.

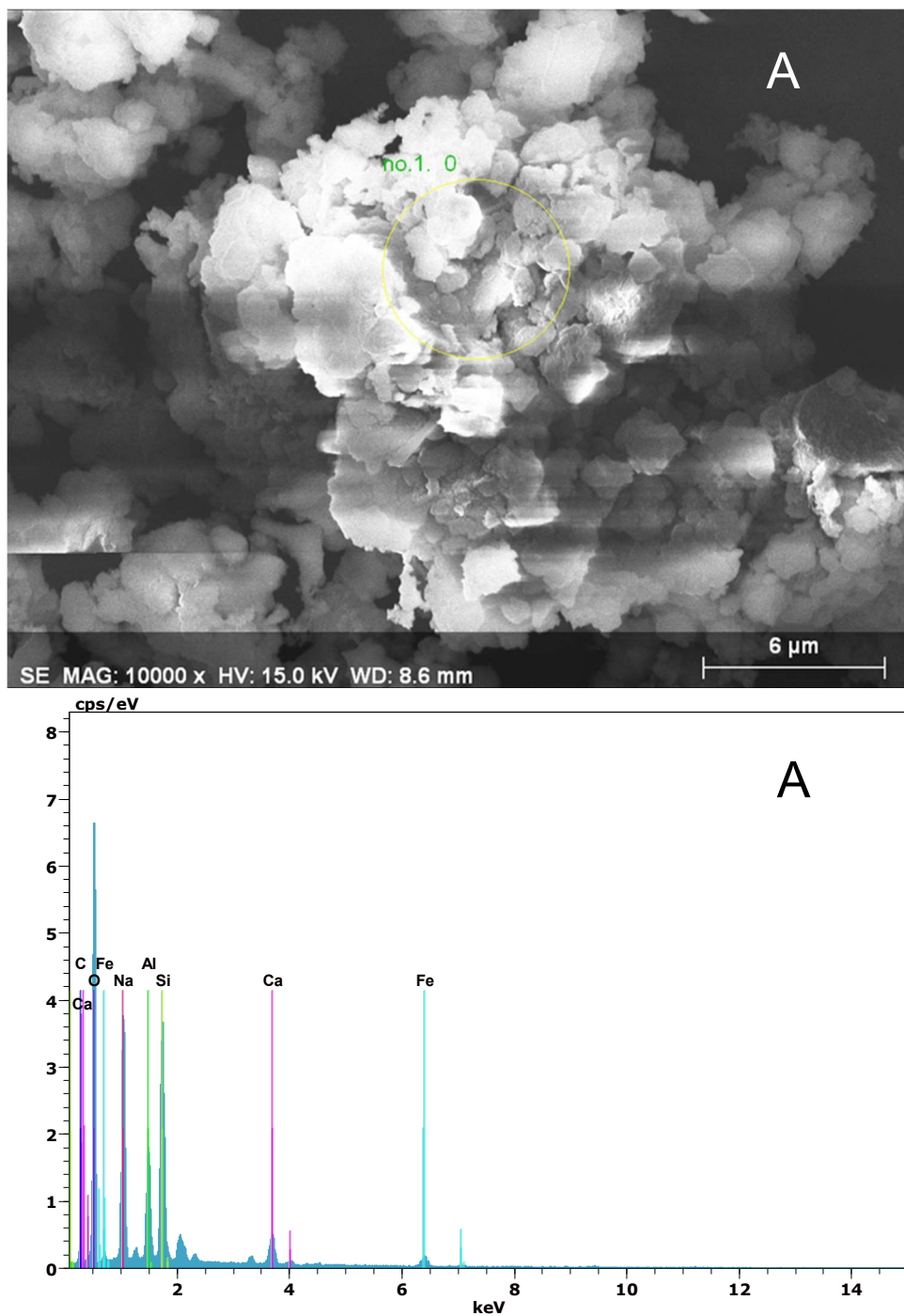


Figura 23. Micrografiile și spectrele EDX ale geopolimerului FA-N-0

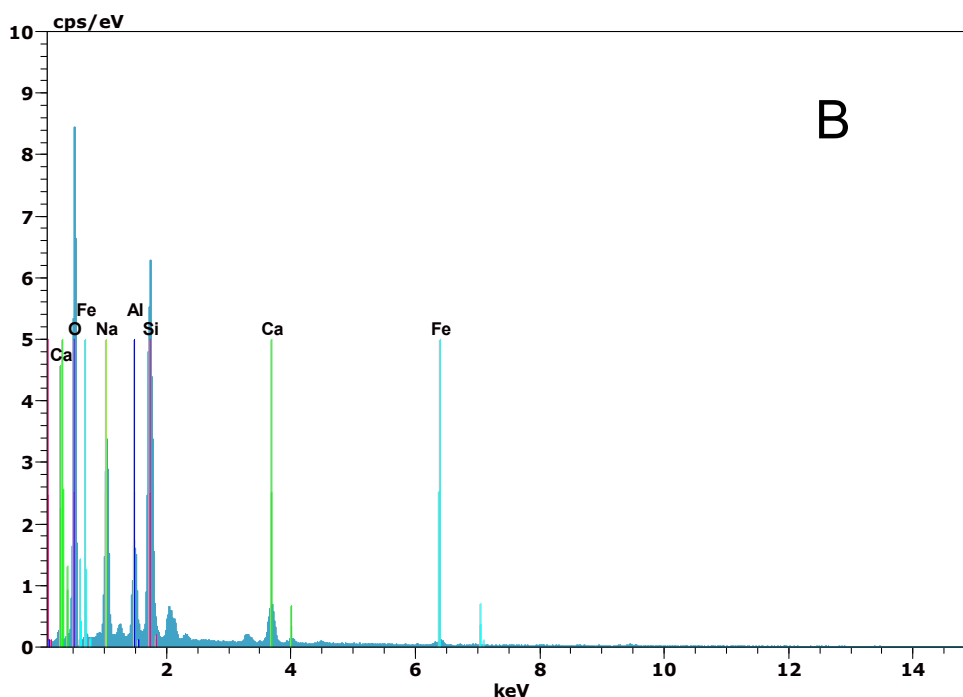
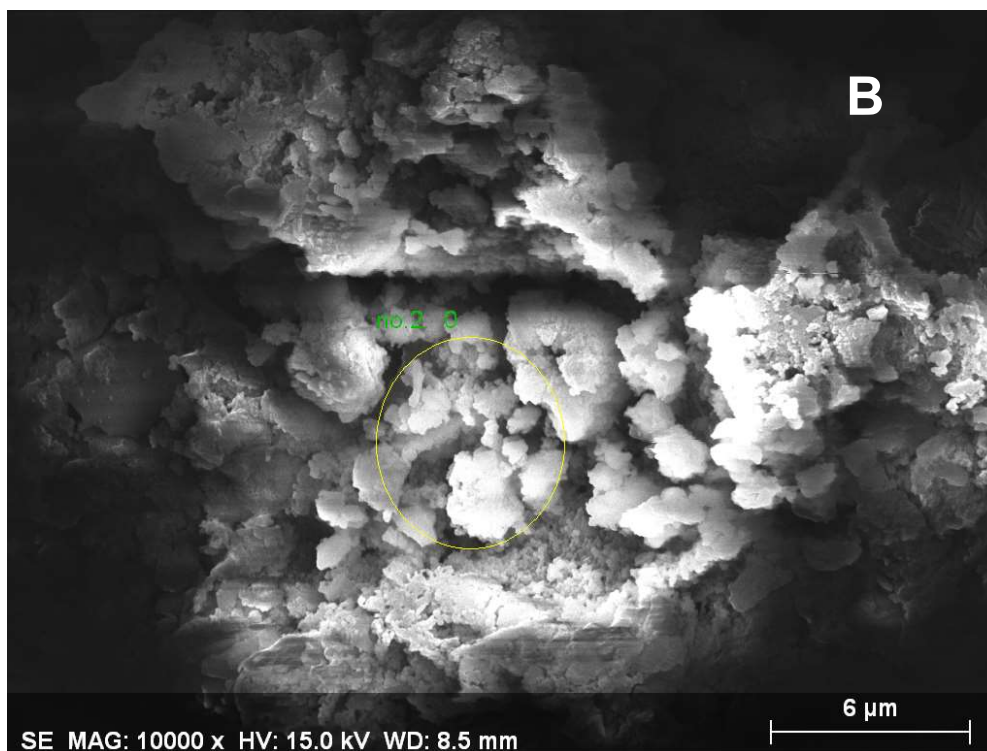
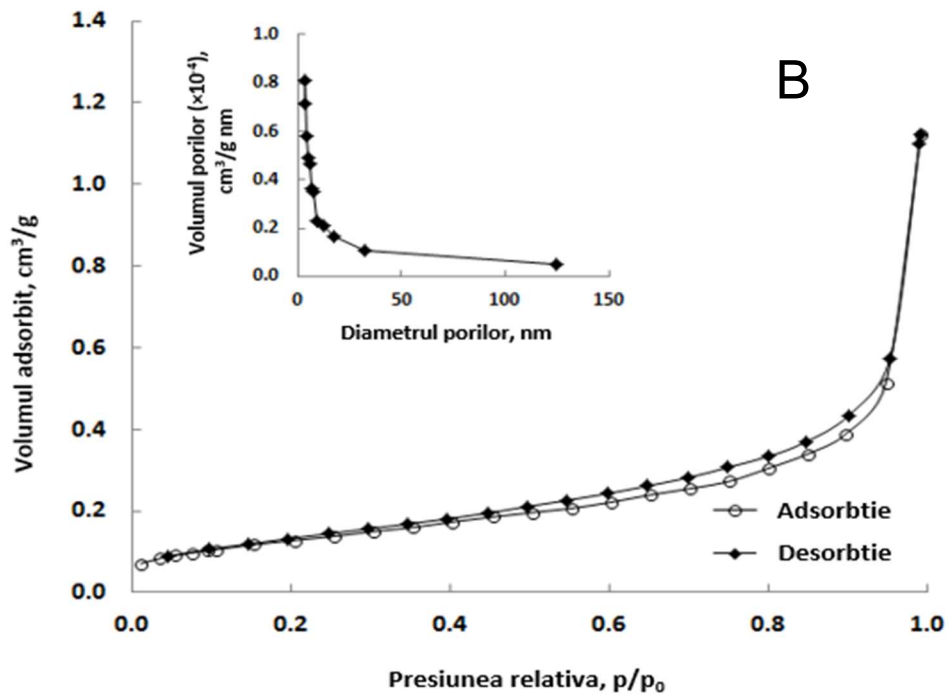
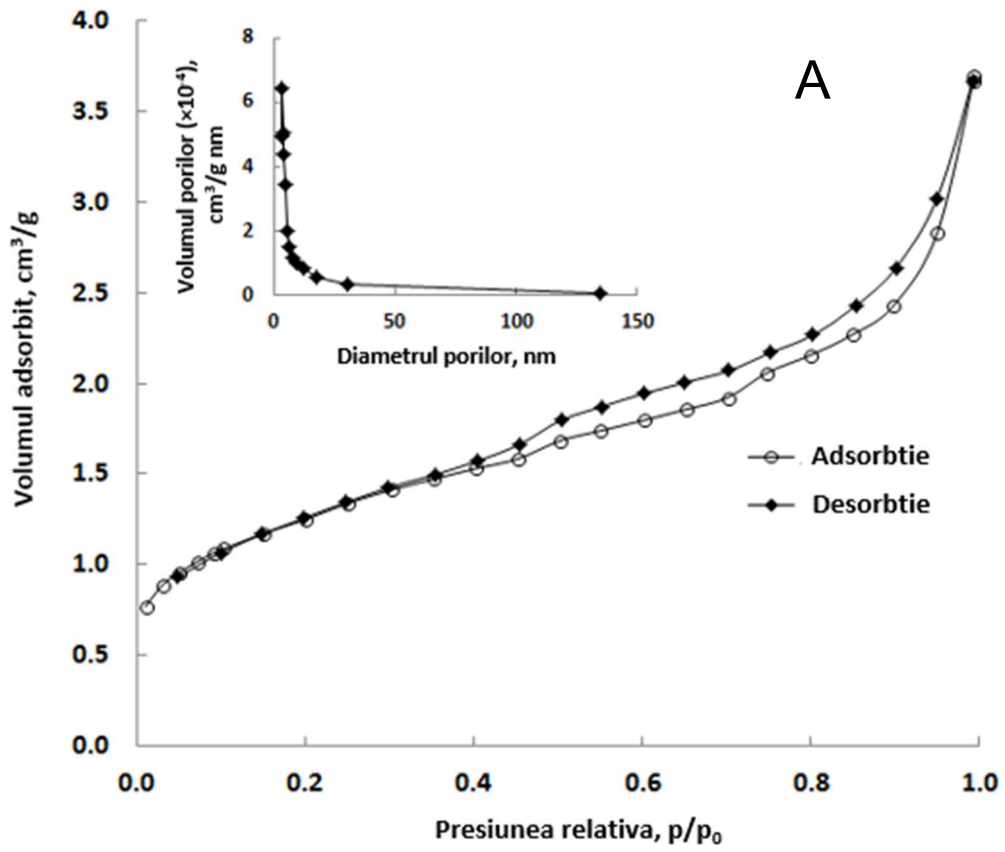


Figura 24. Micrografiile și spectrele EDX ale geopolimerului FA-N-10

Analiza EDX a geopolimerilor FA-N-0 și FA-N-10 (Figura 23 și Figura 24) indică un raport molar Si/Al de 2.14 pentru FA-N-0 și 3.26 pentru FA-N-10, precum și un raport molar de Na/Al de 1.17 pentru FA-N-0 și 1.34 pentru FA-N-10. Materialele activate alcalin care au raportul molar Si/Al cuprins în intervalul 1-3 și raportul molar Na/Al apropiat de unitate au structură aluminosilicatică specifică geopolimerilor formată în special din geluri de tip aluminosilicat de sodiu hidrat (N-A-S-H). Valorile mari ale raportului Si/Al sunt asociate cu fracția vitroasă nereacționată a amestecului activat alcalin, aceasta formând defecte de rețea care au un efect negativ asupra proprietăților mecanice a acestuia. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele obținute prin analiză SEM și teste de rezistență la compresiune.



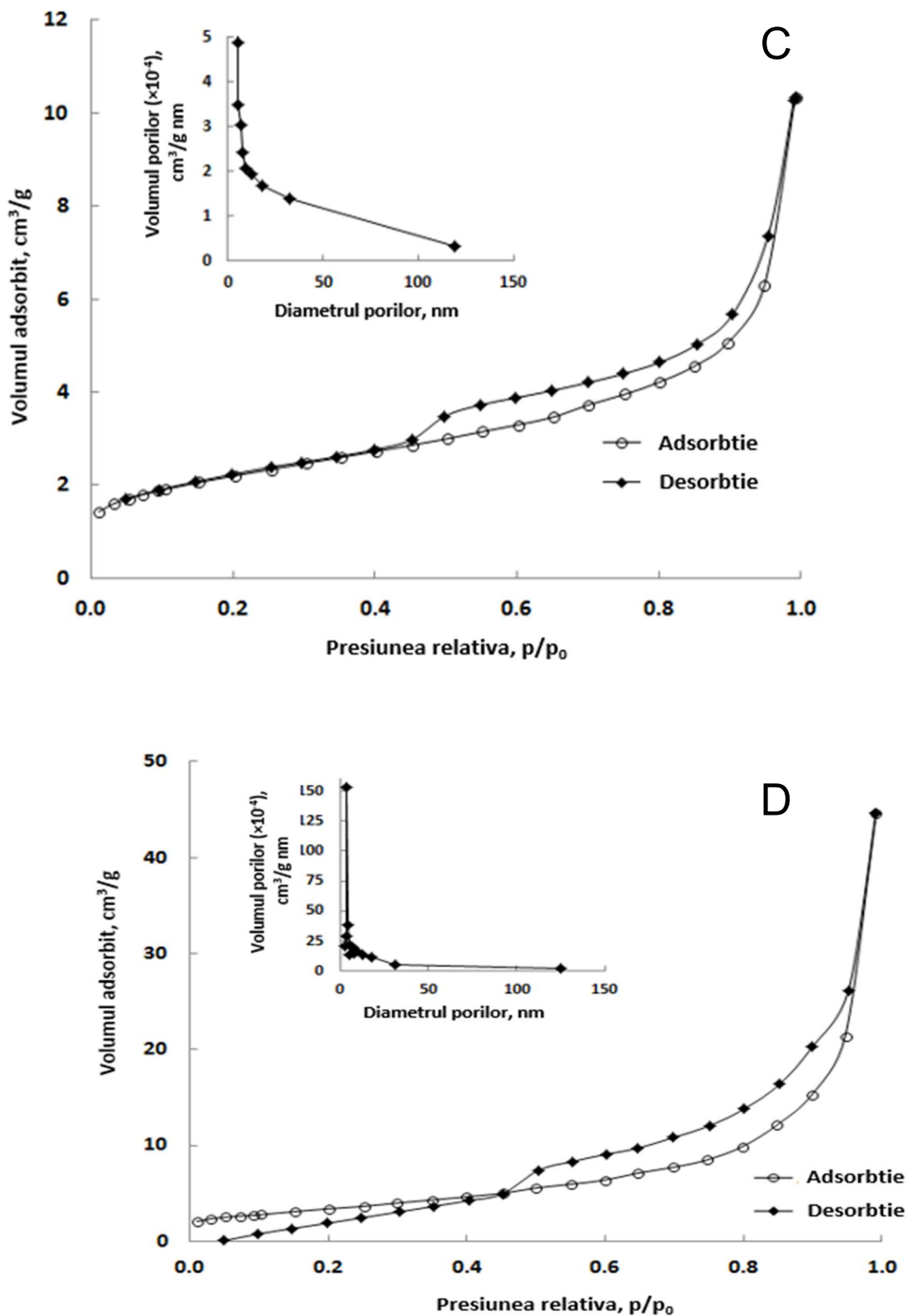


Figura 25. Izoterme de adsorbție-desorbție a azotului și distribuția mărimii porilor atât ale materiilor prime, cât și ale geopolimerilor: (A) cenușă ușoară; (B) deșuri de sticlă; (C) amestec FA-N-0; (D) amestec FA-N-10.

Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pentru materii prime și geopolimeri au relevat informații despre structura porilor. Aceste izoterme pot fi de tip II (b), cu o buclă de histererezis de tip H3, tipică pentru materialele mezoporoase. Majoritatea porilor din toate materialele au un diametru de aproximativ 3,8 nm, cu o tendință de extindere la

valori mai mari în cazul amestecului FA-N-10. Volumul total al porilor pentru amestecul FA-N-0 este de $1,403 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$, în timp ce pentru amestecul FA-N-10 este de $7,459 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$. Suprafața BET pentru amestecul FA-N-0 este de $7,834 \text{ m}^2/\text{g}$, în timp ce pentru amestecul FA-N-10 este de $12,55 \text{ m}^2/\text{g}$. Aceste rezultate indică o diferență semnificativă între cele două sisteme geopolimerice în ceea ce privește caracteristicile lor microstructurale, susținând rezultatele obținute din testele de rezistență la compresiune și analiza SEM.

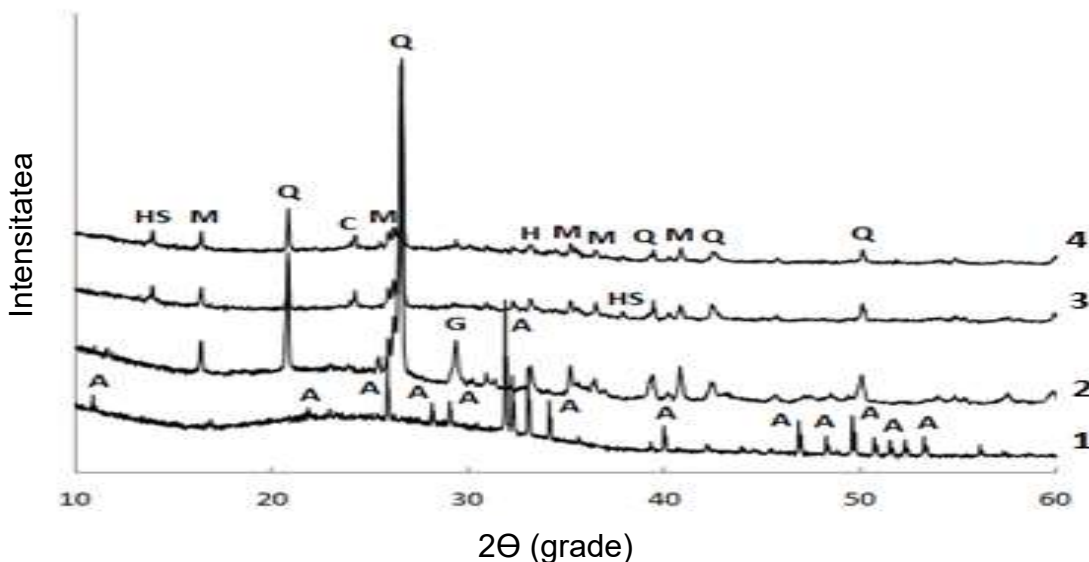


Figura 26. Spectrele XRD ale materiilor prime și geopolimerilor; 1. deșeuri de sticlă, 2. cenușă de termocentrală, 3. amestec FA-N-0; (D) amestec FA-N-10, Q = cuarț; M = mulit, H = hematit, G = ghips; A = hidroxiapatită; HS = hidroxisodalit; C = cancrinit

Analiza XRD a arătat că materiile prime sunt constituite în principal din fază vitroasă cu câteva faze cristaline minore, cum ar fi cuarțul, mulitul, hematitul și ghipsul pentru cenușa ușoară și hidroxiapatita pentru deșeurile de sticlă. Geopolimerii au o structură slab cristalină, asociată cu formarea gelurilor de silicat și aluminosilicat. Comparând spectrele geopolimerilor cu cele ale materiilor prime, se observă că fazele cristaline prezente inițial nu au fost foarte mult modificate în timpul reacțiilor de activare. În cele două sisteme activate au fost identificate alte două faze cristaline, anume zeoliții hidroxisodalit și cancrinit.

IV.4. Concluzii parțiale

Rezultatele studiului arată că geopolimerii obținuți din cenușă de termocentrală și deșeuri de sticlă pot imobiliza eficient mercurul. Adăugarea de deșeuri de sticlă influențează performanțele mecanice și microstructura geopolimerilor. O cantitate adecvată de deșeuri de sticlă poate îmbunătăți performanțele mecanice și capacitatea de imobilizare a mercurului.

Capitolul V. Prepararea geopolimerilor de tip „one-part” pe bază de cenușă ușoară și adaos de nămol roșu utilizând activatori solizi alternativi pe bază de deșuri de sticlă

V.1. Obiective specifice

Principalele obiective ale acestui capitol au fost:

- ✓ Sintetiza unei noi clase de activatori solizi pe bază de sticlă uzată prin fuziune alcalină. Se are în vedere optimizarea procesului de fuziune alcalină;
- ✓ Caracterizarea activatorilor solizi sintetizați prin analiză mineralogică, morfologică și spectroscopică;
- ✓ Prepararea de cimenturi geopolimerice utilizând cele mai performante sortimente de activatori solizi;
- ✓ Prepararea mai multor sortimente de geopolimeri utilizând cimenturi geopolimerice cu activator solid, urmată de testarea rezistenței la compresiune a acestora;
- ✓ Caracterizarea geopolimerilor pentru care s-au înregistrat cele mai bune performanțe mecanice prin analiză mineralogică, morfologică și spectroscopică.

V.2. Materiale și metode

V.2.1. Materiale

Deșeurile de sticlă de la tuburile catodice (CRT) au fost măcinate până la o dimensiune a particulelor sub 75 μm . Compoziția de oxizi a sticlei CRT, cenușei ușoare și nămolului roșu este prezentată în Tabelul 13. Hidroxidul de sodiu a fost utilizat pentru a sintetiza activatorul alcalin solid. Cenușa ușoară, furnizată de o termocentrală pe bază de cărbune, și nămolul roșu, un reziduu de bauxită furnizat de o fabrică de rafinare a aluminei, au fost de asemenea utilizate ca materii prime.

V.2.2. Sinteza activatorilor alcalini solizi

Pulberea de CRT și granulele de NaOH au fost amestecate în stare uscată în trei raporturi diferite de masă NaOH:CRT până la obținerea unor amestecuri omogene. Sortimentele de activatori alcalini solizi rezultate sunt codificate și prezentate în Tabelul 14.

Amestecurile CRT-NaOH au fost păstrate timp de 2 ore într-un cuptor electric la temperaturi de 500, 600 și 700 $^{\circ}\text{C}$ (fuziune alcalină). La sfârșitul fuziunii alcaline, activatorii alcalini solizi sintetizați au fost răciți și măcinați fin.

V.2.3. Prepararea cimenturilor de tip „one-part” pe bază de nămol roșu și cenușă ușoară

Cimenturile de tip „one-part” au fost preparate prin amestecarea cenușii ușoare, nămolului roșu și a activatorului solid. După 28 de zile de întărire, acestea au fost testate pentru rezistență la compresiune și analizate morfologic și spectroscopic. Cementul a fost amestecat cu apă la un raport masic apă/ciment de 0,5, turnat în cofraje și tratat termic la 80 $^{\circ}\text{C}$ timp de 28 de zile.

V.2.4. Caracterizarea și testarea activatorilor alcalini solizi sintetizați și a geopolimerilor de tip „one-part” preparați

Activatorii alcalini solizi au fost testați pentru solubilitate în apă și s-a determinat conținutul lor de Si și Na. Aceștia au fost, de asemenea, caracterizați prin analize spectroscopice și mineralogice. Geopolimerii de tip „one-part” au fost caracterizați din punct de vedere morfologic și spectroscopic și au fost testați pentru rezistența la compresiune. Metodele utilizate includ flamfotometrie, spectrometrie, spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), spectroscopie fotoelectronică cu raze X (XPS),

rezonanță magnetică nucleară cu unghi magic de rotație (MAS-NMR), difractometrie cu raze X (XRD) și microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (SEM/EDX).

V.3. Rezultate și discuții

V.3.1. Solubilitatea în apă

Solubilitatea în apă a activatorilor solizi este esențială pentru fabricarea geopolimerilor de tip „one-part”. Acești activatori trebuie să furnizeze alcalii necesari pentru a ataca legăturile T-O-T (T: Si sau Al) din precursori, formând grupări T-OH care ulterior condensează și formează geluri de aluminosilicați. Solubilitatea activatorilor solizi depinde de condițiile de sinteză. Sortimentele cu un raport masic NaOH: CRT de 2, sintetizate la o temperatură de 600°C, au cea mai mare solubilitate. Acest lucru corespunde și celui mai mic raport masic SiO₂/Na₂O solubil în apă, care depinde de temperatura de sinteză a activatorilor solizi. Temperatura de sinteză controlează tipul de silicați de sodiu formați și ponderea acestora în compoziția activatorului. Creșterea cantității de hidroxid de sodiu duce la o creștere a procentului de activator solubilizat.

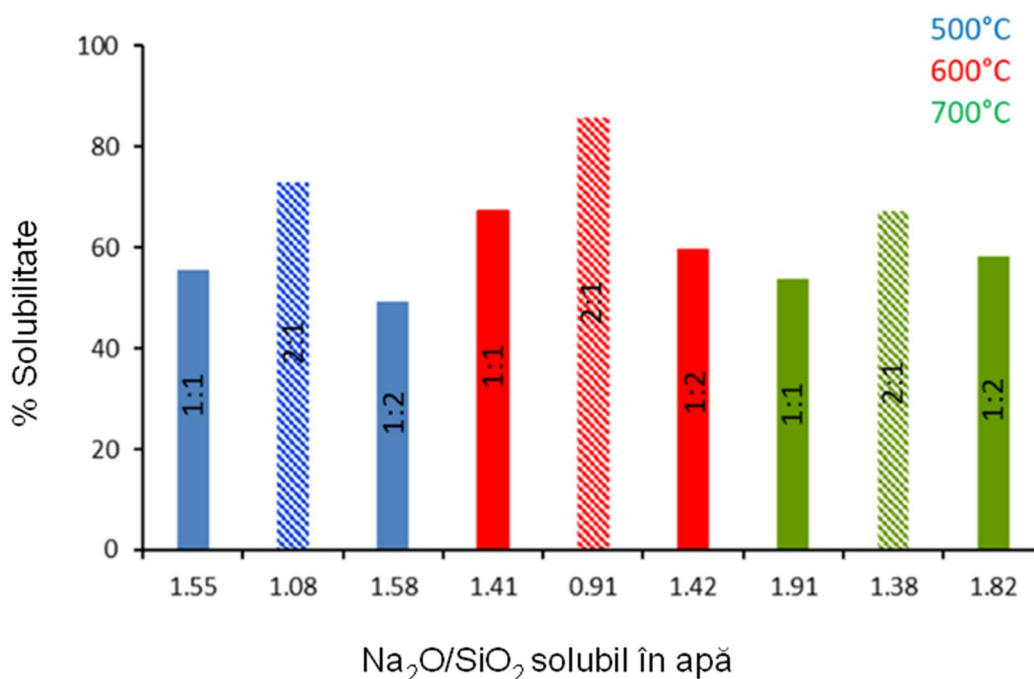


Figura 27. Solubilitatea în apă a activatorilor solizi sintetizați.

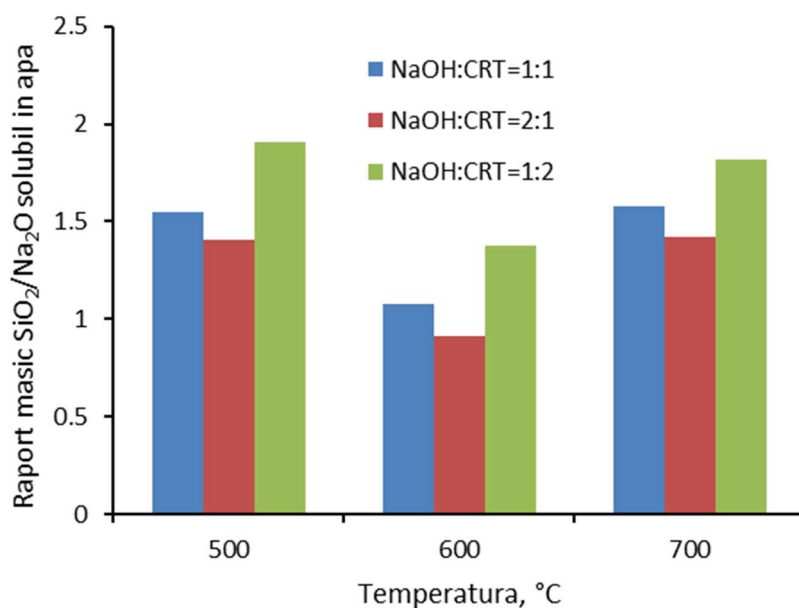


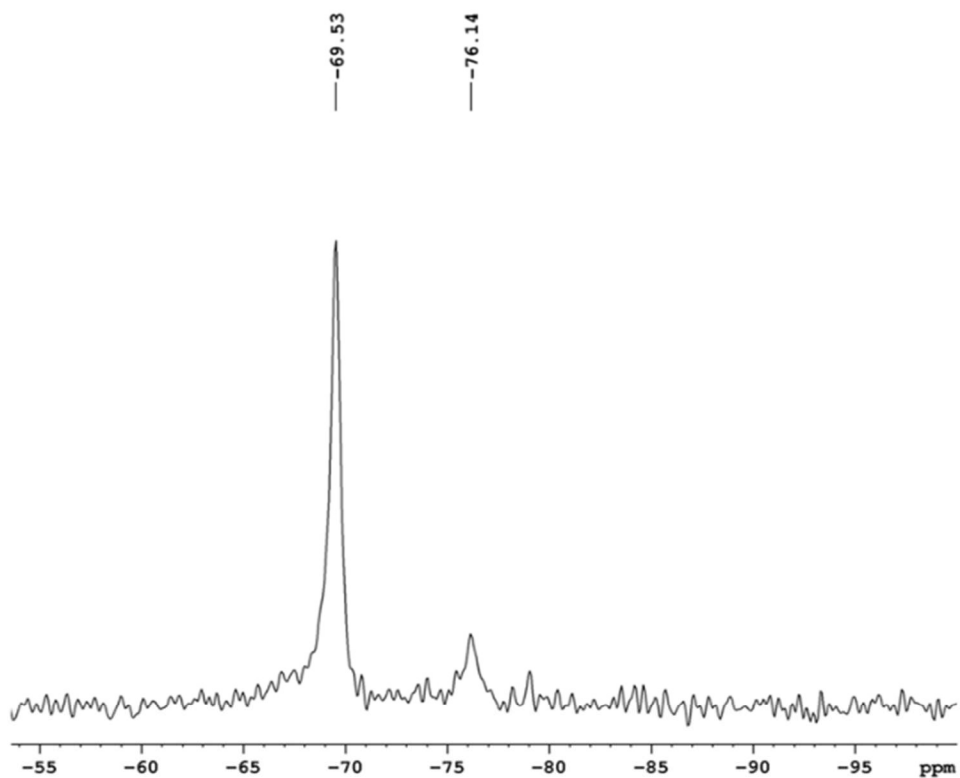
Figura 28. Raportul de masă $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ solubil în apă în funcție de temperatura de fuziune alcalină.

Solubilitatea activatorilor solizi în apă este crucială pentru fabricarea geopolimerilor de tip „one-part”. Solubilitatea depinde de condițiile de sinteză, cu cele mai bune rezultate obținute pentru un raport masic NaOH:CRT de 2:1 și o temperatură de sinteză de 600°C . Acest lucru se datorează faptului că la această temperatură se formează silicați de sodiu ușor solubili în apă. La temperaturi mai mari, se formează silicați de sodiu mai complexi cu solubilitate mai mică. De asemenea, o parte din hidroxidul de sodiu poate rămâne nereacționat sau poate reacționa cu alte componente ale sticlei, contribuind la alcalinitatea activatorului solid.

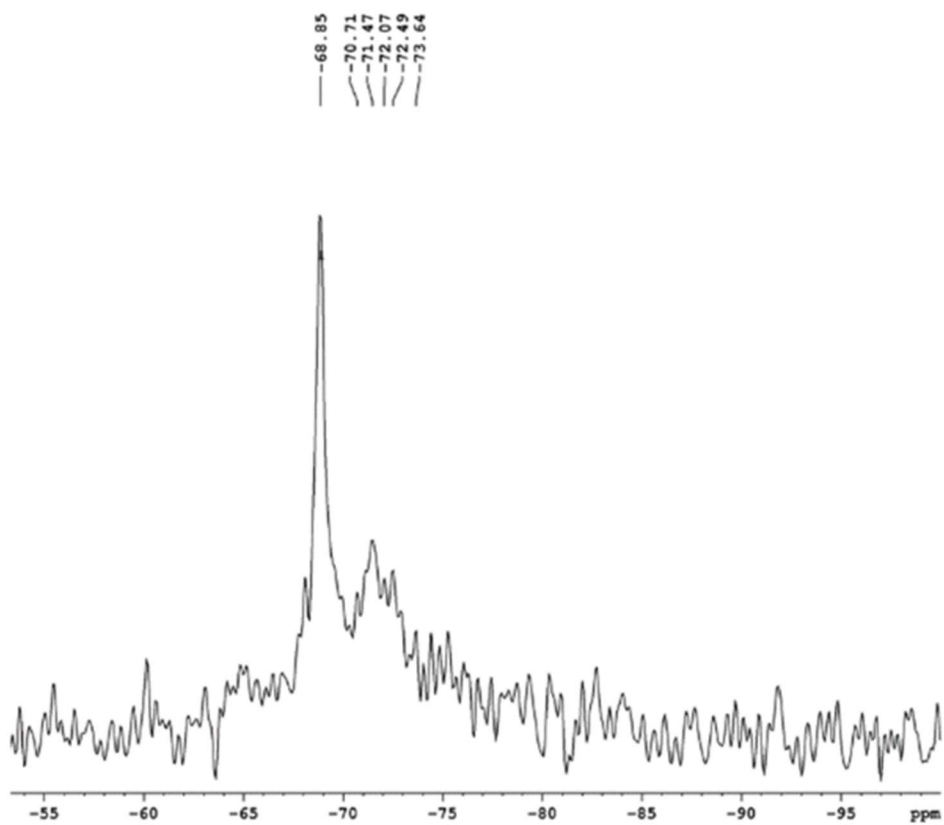
V.3.2. Caracterizarea activatorilor solizi

V.3.2.1. Analiza ^{29}Si MAS-NMR

Măsurătorile ^{29}Si MAS-NMR au arătat că gradul de conectivitate al tetraedrelor SiO_4 din activatorii solizi este influențat de temperatura de sinteză. Pentru sortimentul NaOH:CRT=2:1 600, peak-urile din spectru sunt asociate cu unitățile Q1. Pentru sortimentul NaOH:CRT=2:1 500, peak-urile sunt asociate cu unitățile Q1 și Q2. Pentru sortimentul NaOH:CRT=2:1 700, se observă o tranziție către unitățile Q2 și Q3. Pe măsură ce crește proporția unităților Q3 și Q4, crește gradul de conectivitate al tetraedrelor SiO_4 și scade reactivitatea acestora în procesul de activare.



a.



b.

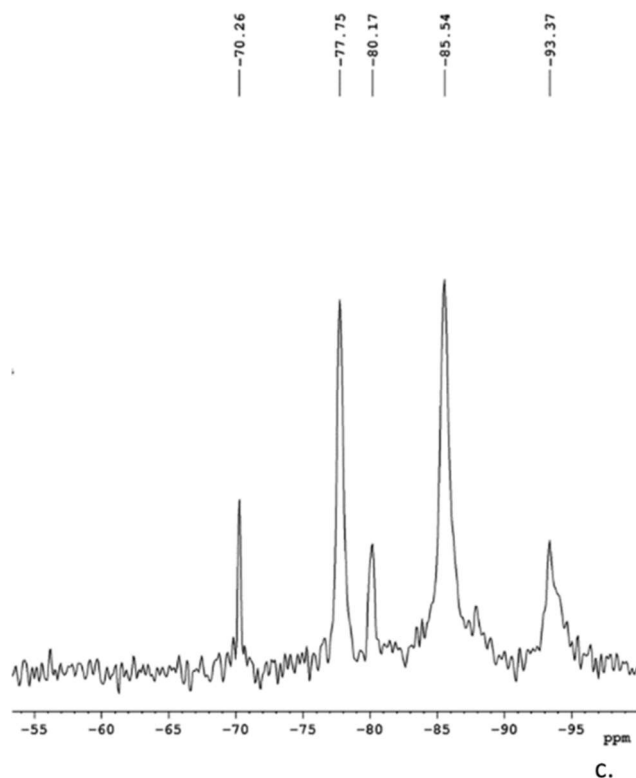
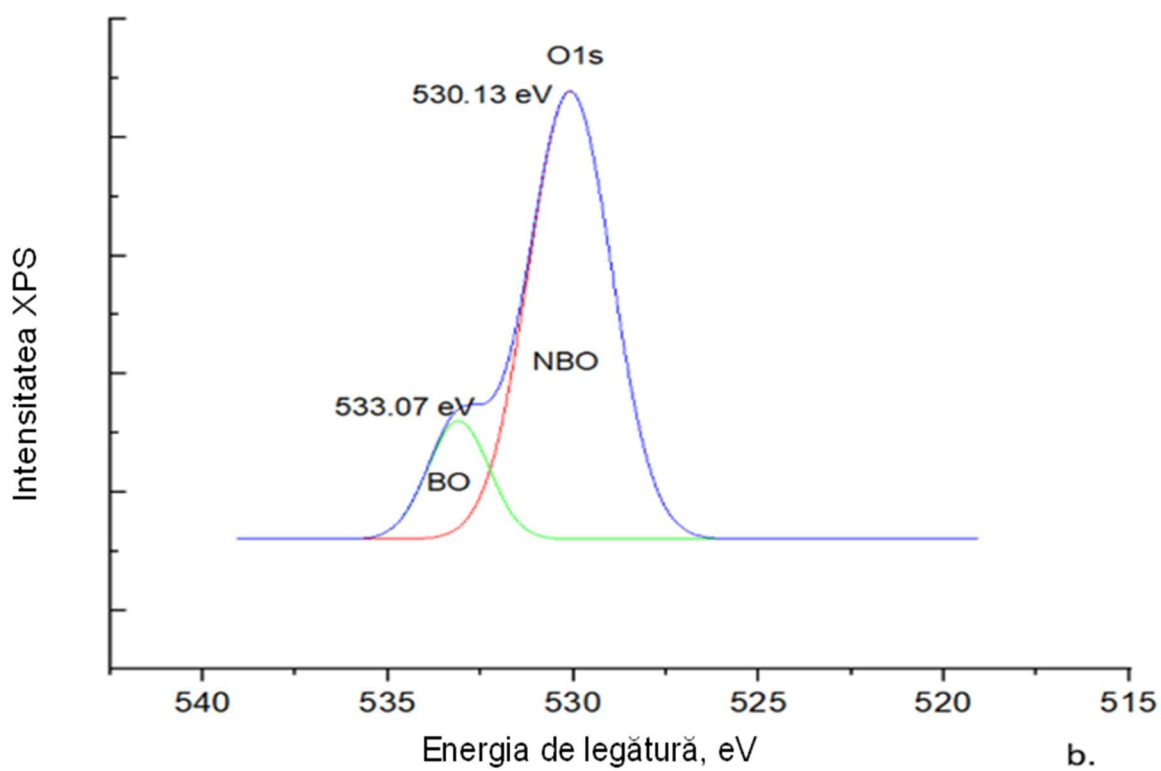
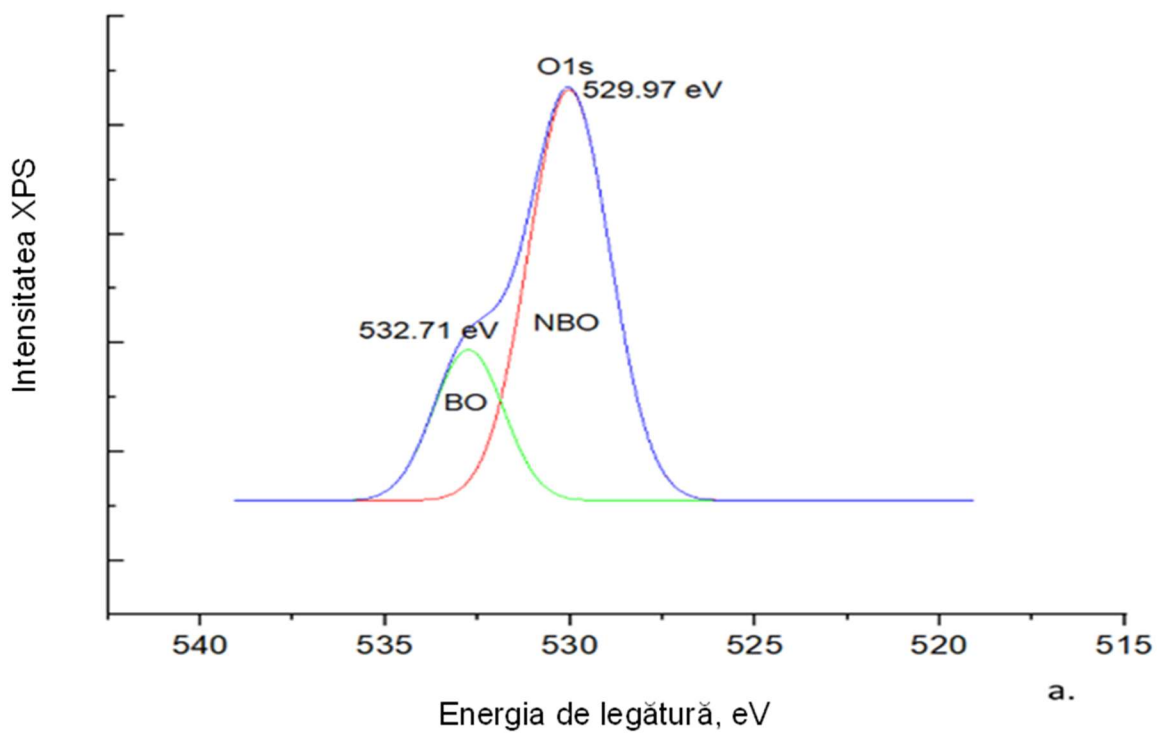


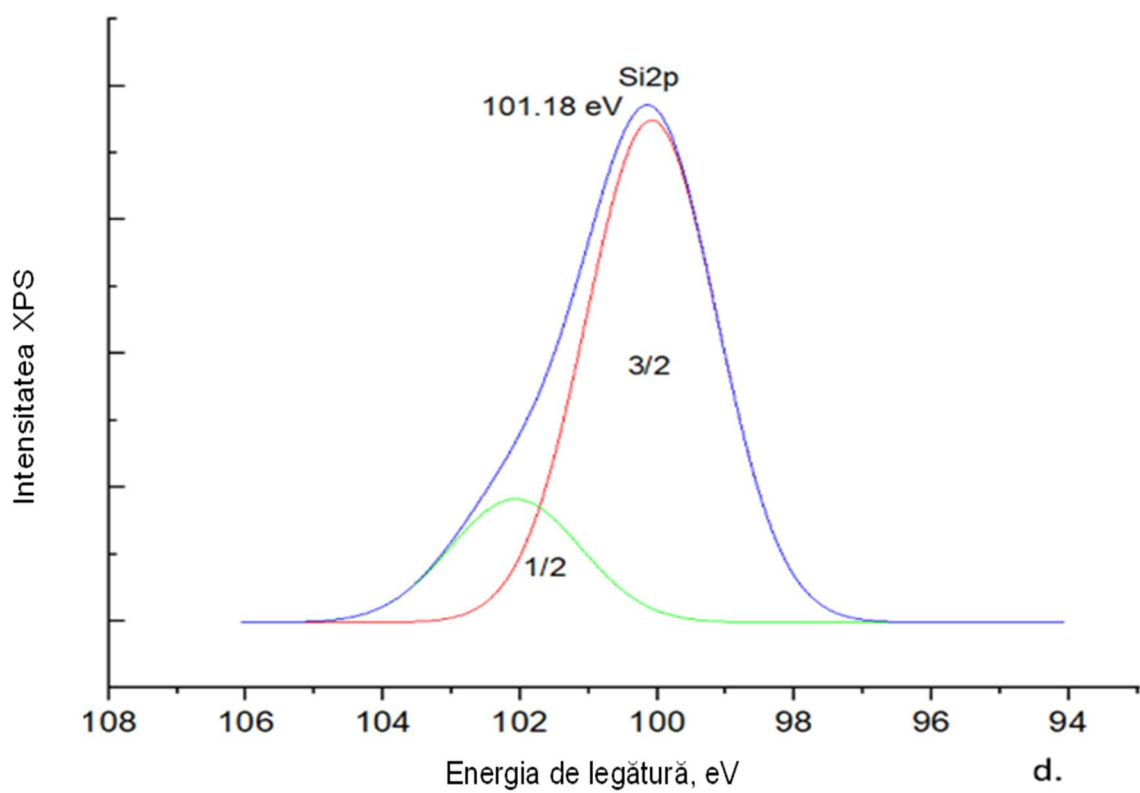
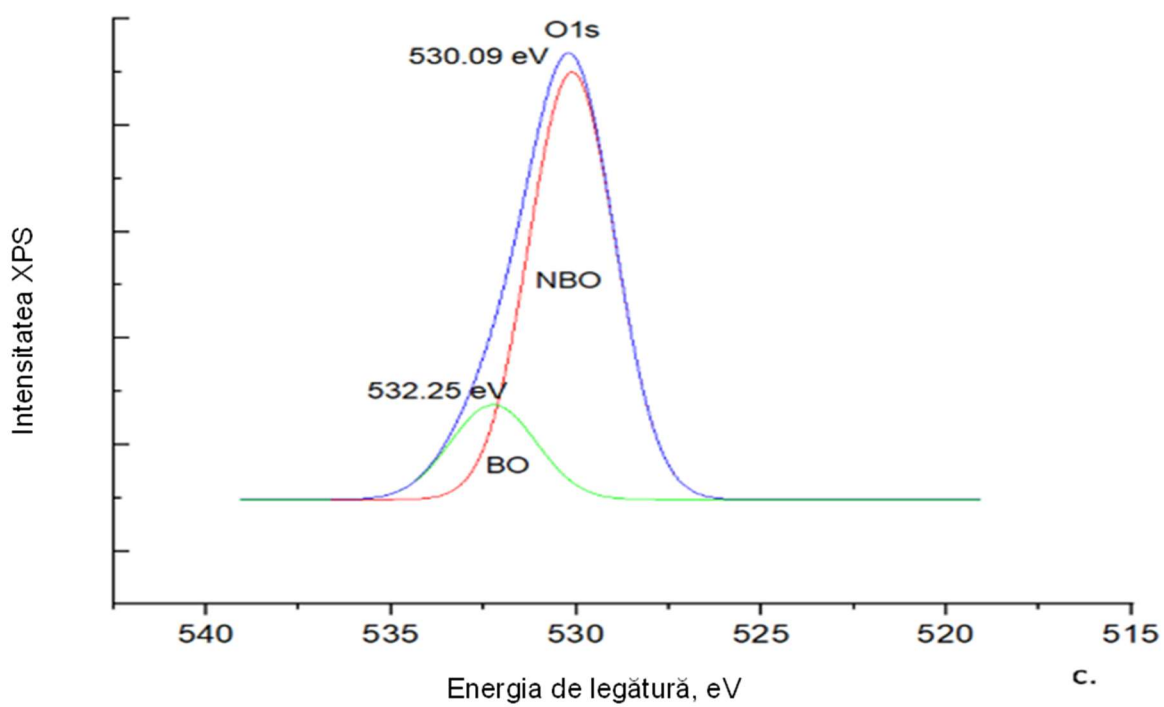
Figura 29. Spectrele ^{29}Si MAS-NMR ale activatorilor solizi: a. NaOH: CRT=2:1 600; b. NaOH: CRT=2:1 500; c. NaOH: CRT=2:1 700

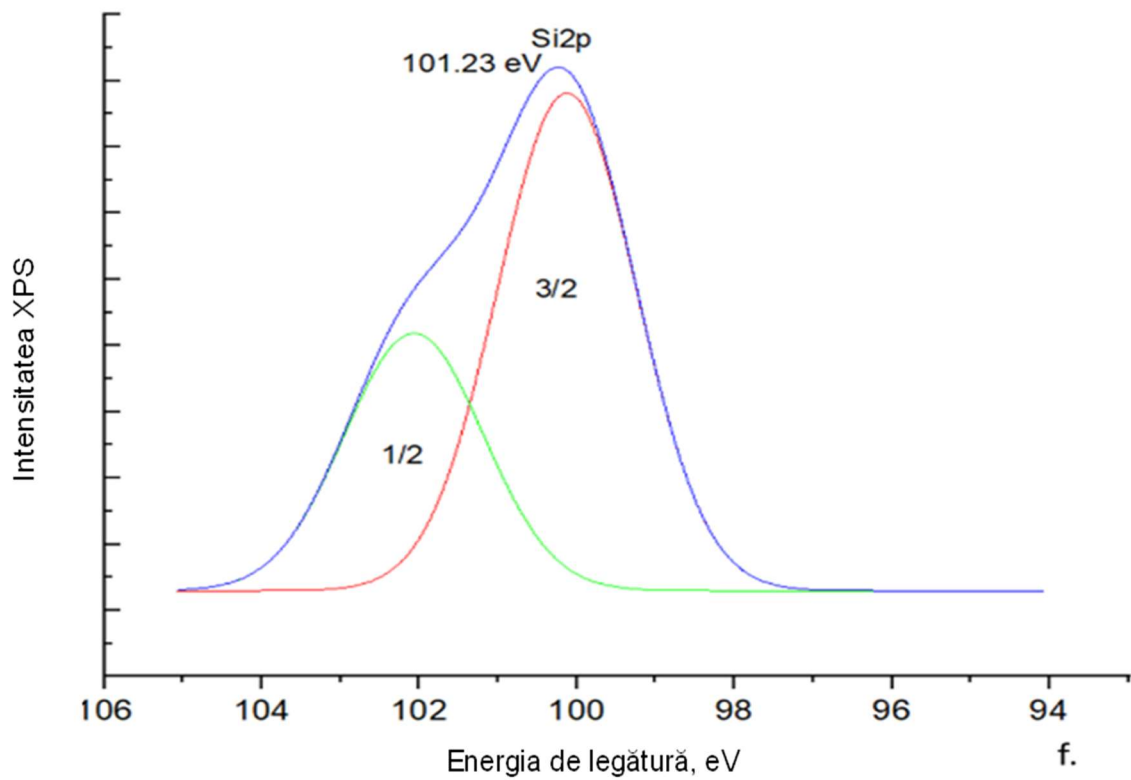
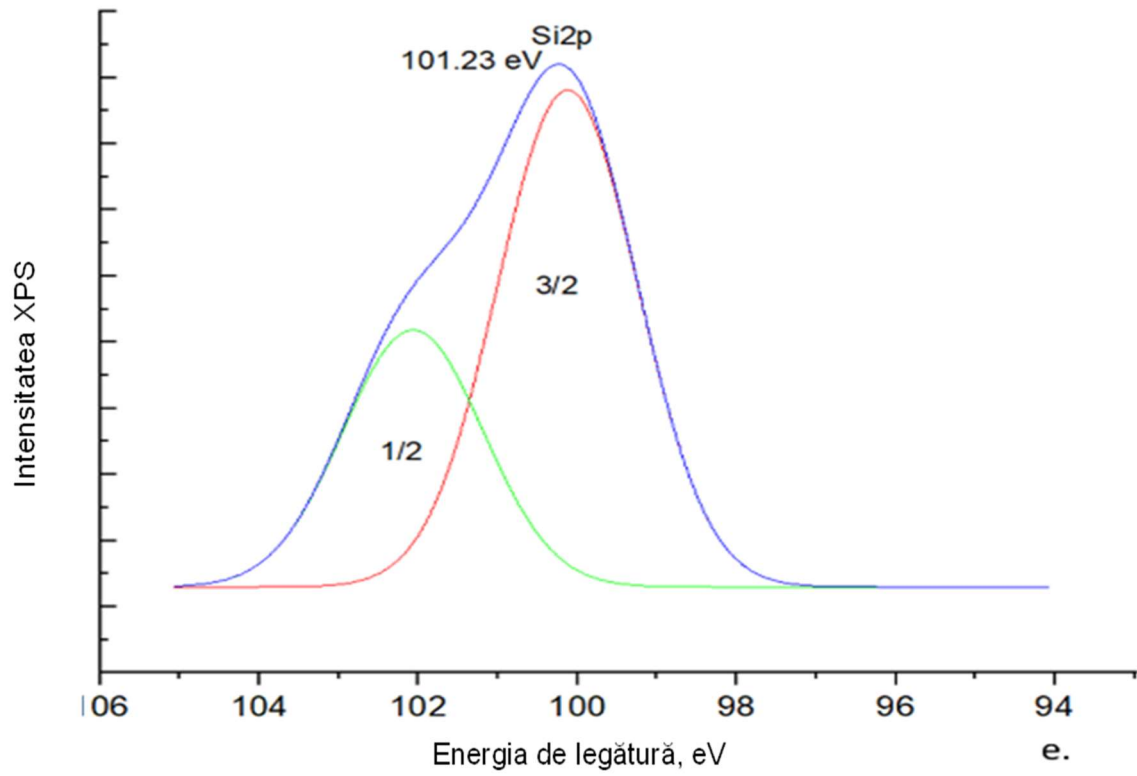
V.3.2.2. Spectroscopie XPS

Spectrele O 1s

În procesul de fuziune alcalină a sticlei CRT cu NaOH, Na_2O desface legăturile în rețeaua tetraedrică a SiO_4 și introduce un nou atom de oxigen în sistem. Acest lucru duce la formarea de atomi de oxigen legați de un singur atom de siliciu (oxigen fără legătură - NBO: Si-O-), care dobândesc o sarcină negativă. Ionii de sodiu se asociază cu acești atomi de oxigen cu sarcină negativă. Deoarece oxigenul de legătură (BO: Si-O-Si) are o densitate electronică slabă, este necesară o cantitate mai mare de energie pentru a elimina un fotoelectron din orbitalul O 1s, rezultând o energie de legătură mai mare. În schimb, NBO are o densitate electronică mai mare, necesitând mai puțină energie pentru a elimina un fotoelectron de pe orbitalul O 1s, rezultând o energie de legătură mai mică. Aceste observații sunt susținute de spectrele O 1s măsurate prin XPS cu deconvoluție gaussiană a peak-urilor.







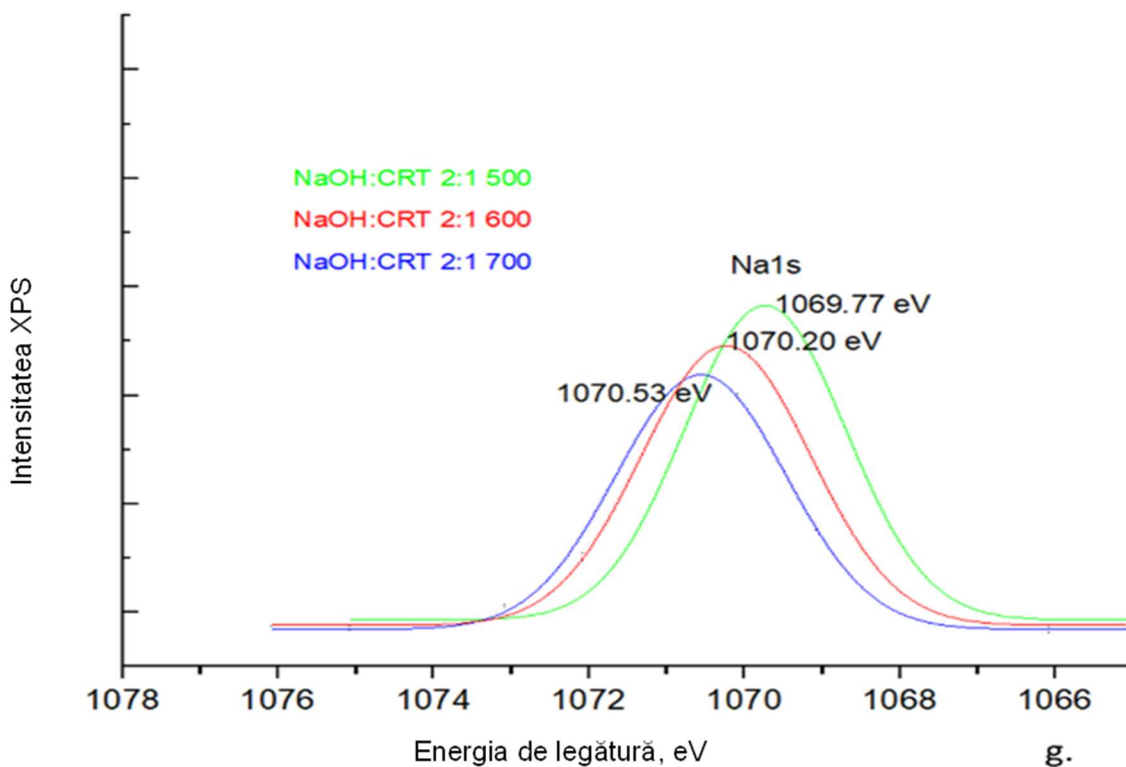


Figura 30. Spectre XPS cu deconvoluție gaussiană a peak-urilor: a. O 1s pentru NaOH: CRT 2:1 500; b. O 1s pentru NaOH: CRT 2:1 600; c. O 1s pentru NaOH: CRT 2:1 700; d. Si 2p pentru NaOH: CRT 2:1 500; e. Si 2p pentru NaOH: CRT 2:1 600; f. Si 2p pentru NaOH: CRT 2:1 700; g. Na 1s.

Rezultatele prezentate în Figura 30 indică că energia de legătură pentru BO și NBO se deplasează spre valori mai mari pentru activatorul solid sintetizat la 600°C, comparativ cu cel sintetizat la 500°C. Această tendință nu se menține pentru activatorul sintetizat la 700°C, unde energia de legătură este din nou deplasată spre valori mai mici. Acest comportament poate fi explicat prin modificările în densitatea electronică a atomilor de oxigen în funcție de numărul de atomi de siliciu de care sunt legați.

Analizând raportul $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ solubil al activatorilor solizi, se observă o concordanță între valorile acestui raport și rezultatele obținute din spectrele O 1s. Scăderea raportului $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ solubil de la 1,08 pentru sortimentul de activatori solizi sintetizați la 500°C la 0,91 pentru sortimentul sintetizat la 600°C indică prezența mai multor atomi de siliciu în sistem. Acest lucru ar putea duce la o scădere a densității electronice a atomilor de oxigen și, astfel, energia de legătură atât pentru BO, cât și pentru NBO este deplasată către valori mai mari.

În mod similar, creșterea raportului $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de la 0,91 pentru sortimentul de activator solid sintetizat la 600°C la 1,82 pentru sortimentul sintetizat la 700°C reflectă o scădere a numărului de atomi de Si din sistem. Acest lucru ar putea, de asemenea, să crească densitatea electronică a atomilor de oxigen și, astfel, să modifice energia de legătură atât pentru BO, cât și pentru NBO la valori mai mici.

Se pare că prezența unei cantități mai mari de SiO_2 solubil în sistem duce la o creștere a fracției NBO în detrimentul fracției BO. Astfel, s-a stabilit că pentru sortimentul sintetizat la 500°C, fracția de BO este de 0,27 și cea de NBO de 0,73, pentru sortimentul sintetizat la 600°C fracția de BO este de 0,23 și cea de NBO de 0,77, iar pentru sortimentul sintetizat la 700°C fracția de BO este de 0,25 și cea de NBO de 0,75.

Spectrele Si 2p

Spectrele XPS ale Si 2p, cu peak-urile deconvolvute prin metoda gaussiană, indică că energia de legătură a peak-ului Si 2p variază similar cu energia de legătură a peak-ului O 1s. Energia de legătură este deplasată spre valori mai mari pentru amestecul sintetizat la 600°C, comparativ cu cel sintetizat la 500°C, și este din nou deplasată spre valori mai mici pentru amestecul sintetizat la 700°C. Creșterea conținutului de Na₂O în sistem duce la o creștere a densității electronice la nivelul nucleelor de Si, ceea ce are ca efect deplasarea energiei de legătură a Si 2p_{3/2} către valori mai mici.

Acest comportament sugerează că gradul de conectivitate al tetraedrului SiO₄ (Q_n) depinde de numărul de atomi NBO legați de atomul central de Si. Pe măsură ce numărul de atomi NBO legați de atomul central de Si crește, densitatea de electroni a atomului central de Si crește și, prin urmare, energia de legătură a peak-ului Si 2p scade sistematic de la unități Q₄ la unități Q₀. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele obținute în urma analizei ²⁹Si MAS-NMR, unde sortimentul de activator solid sintetizat la 600°C este caracterizat de unități Q₁, în comparație cu celelalte sortimente care par a fi caracterizate în principal de unități Q₂ și Q₃.

Spectrele Na 1s

Spectrele XPS ale Na 1s cu peak-urile deconvoluționate prin metoda gaussiană sunt prezentate în Figura 30 g. După cum se poate observa, deși există o mică deplasare a energiei de legătură odată cu creșterea temperaturii de sinteză a activatorilor solizi, se poate afirma în continuare că sodiul există într-o singură configurație de legătură.

V.3.2.3. Analiza FT-IR

Spectrele FT-IR ale activatorilor solizi evidențiază diverse benzi de absorbție care corespund diferitelor tipuri de vibrații ale legăturilor chimice. Acestea includ vibrații simetrice de întindere a legăturilor Si-O(Na) la 877,54 cm⁻¹, vibrații de deformare asimetrică a legăturilor (H)O-Si-O(Na) și (H)O-Si-O(H) la 621,03 cm⁻¹ și 754,11 cm⁻¹, respectiv. De asemenea, sunt prezente vibrații de întindere asimetrică a legăturilor Si-O-Si la 1026,05 cm⁻¹ și Si-O(Na) la 1161,06 cm⁻¹. Banda de absorbție accentuată la 1427,21 cm⁻¹ este atribuită vibrației de întindere a legăturilor O-C-O din Na₂CO₃, iar benzile de absorbție la 1774,38 cm⁻¹ și 2983,65 cm⁻¹ sunt atribuite vibrațiilor de încovoiere a moleculelor H-O-H și vibrațiilor de întindere a O-H, respectiv.

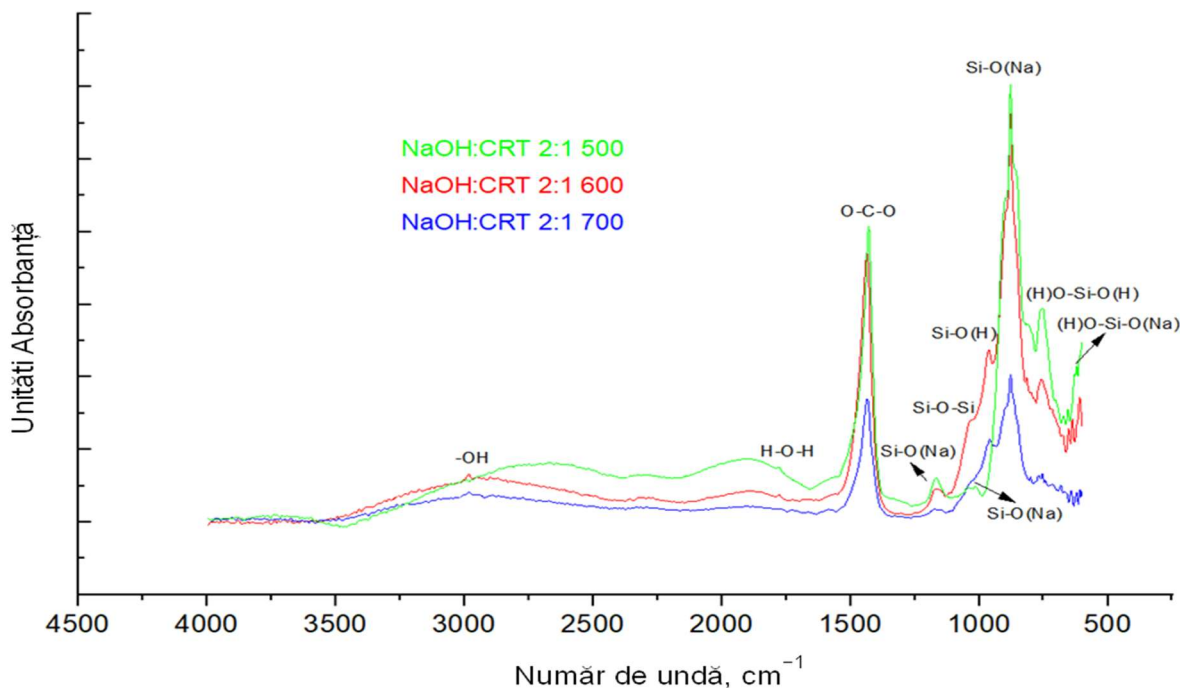
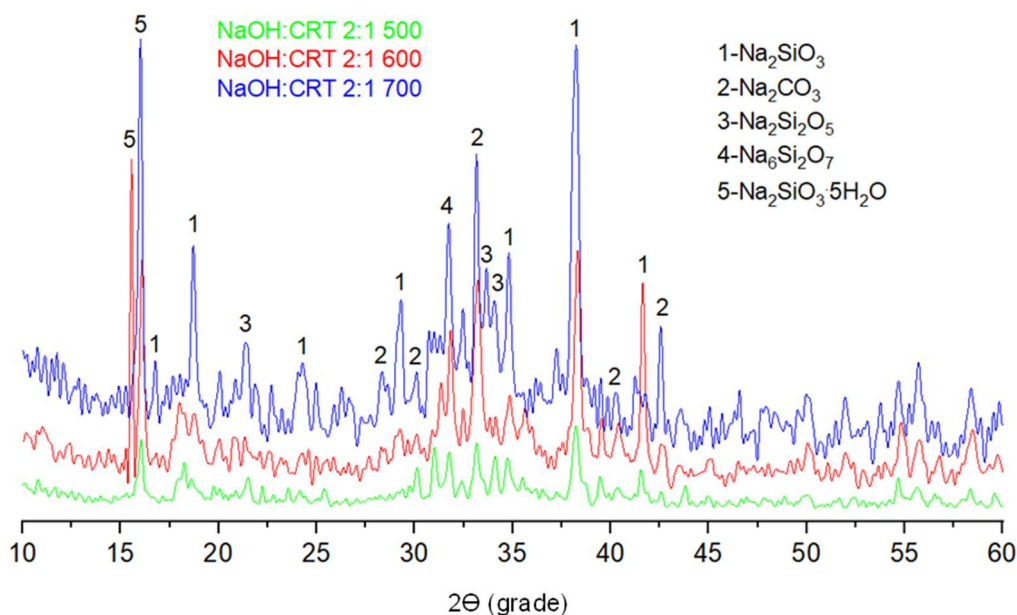


Figura 31. Spectrele FT-IR ale activatorilor solizi.

Rezultatele analizei FT-IR sunt în concordanță cu cele obținute prin analizele MAS-NMR și XPS. Banda de absorbție la aproximativ 880 cm^{-1} poate fi atribuită unităților Q1 (Si-O-3NBO), iar cea la aproximativ 958 cm^{-1} poate fi atribuită unităților Q2 (Si-O-2NBO). Semnalul larg în intervalul $1020\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ poate include două peak-uri suprapuse, atribuite legăturii siloxanice Si-O-Si și unităților Q3 (Si-O-1NBO). Aceste interpretări sunt susținute de literatura de specialitate (Gaggiano et al., 2013; Vinai și Soutsos, 2018).

V.3.2.4. Analiza XRD

**Figura 32.** Spectrele XRD ale activatorilor solizi.

Spectrele de difracție XRD ale activatorilor solizi arată benzi joase și dispersate, indicând o structură cristalină neordonată, posibil datorită formării unui gel bogat în siliciu. O bandă largă observată în intervalul $30\text{-}35^\circ$ poate fi asociată cu sticla nereacționată sau cu formarea polimerilor bogați în siliciu. Benzile ascuțite indică prezența fazei cristaline a metasilicatulului de sodiu (Na_2SiO_3), silicatulului de sodiu pentahidrat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) și carbonatului de sodiu (Na_2CO_3).

La temperaturi de reacție de 600°C și 700°C , apar noi benzi ascuțite asociate cu alte specii de silicat de sodiu, cum ar fi disilicatul de sodiu ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) și piroxilicatul de sodiu ($\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$). Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele obținute prin RMN, XPS și analiza FT-IR, indicând formarea speciilor mai complexe de silicat de sodiu, precum $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) și $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), la temperaturi de reacție mai ridicate. Aceste observații sunt confirmate și de alte lucrări științifice.

V.3.3. Testarea activatorilor solizi pentru fabricarea geopolimerilor de tip „one-part” pe bază de cenușă ușoară și adaos de nămol roșu

V.3.3.1. Rezistența la compresiune

Figura 33 prezintă rezistența la compresiune a geopolimerilor de tip „one-part” preparați cu activatorii solizi sintetizați în această lucrare.

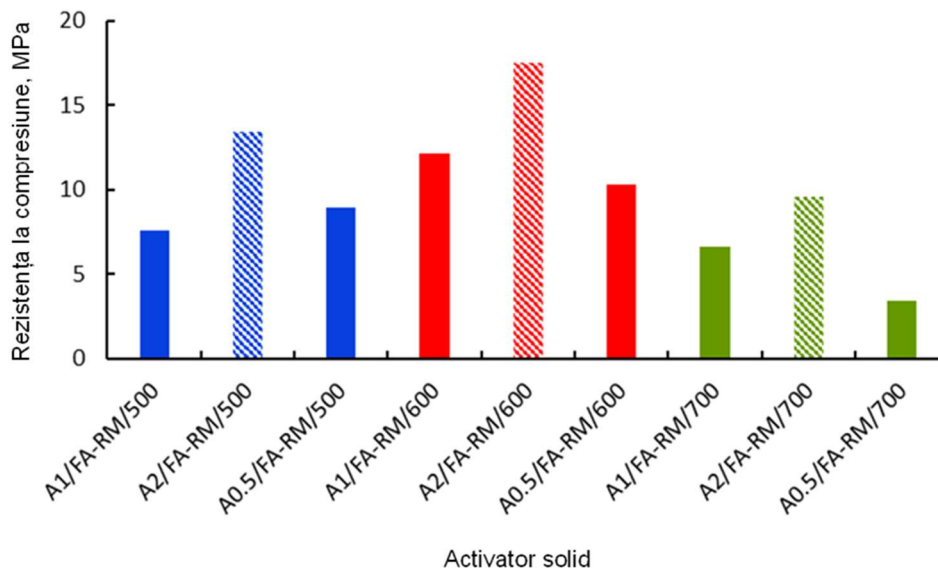


Figura 33. Rezistența la compresiune a geopolimerilor de tip „one-part”.

Rezultatele privind rezistența la compresiune a activatorilor solizi sunt în concordanță cu solubilitatea acestora în apă. Materialele preparate cu activatori solizi sintetizați la un raport masic NaOH:CRT de 2 și temperaturi de reacție de 600°C prezintă cea mai bună rezistență la compresiune. Solubilitatea în apă a activatorilor solizi este o proprietate definitorie care influențează proprietățile geopolimerilor de tip „one-part”. Temperatura de sinteză de 600°C oferă cele mai bune rezultate, indiferent de raportul masic inițial al reactanților. Rezistența la compresiune a sortimentului A2/FA-RM/600 este de 1,3 ori mai mare decât cea a sortimentului A2/FA-RM/500 și de 1,8 ori mai mare decât cea a sortimentului A2/FA-RM/700. În continuare, vor fi caracterizate cele trei tipuri de geopolimeri de tip „one-part” cu cea mai bună solubilitate în apă.

V.3.3.2. Analiza SEM-EDX

Micrografiile SEM și spectrele EDX ale geopolimerilor de tip „one-part” sunt prezentate în Figura 34.

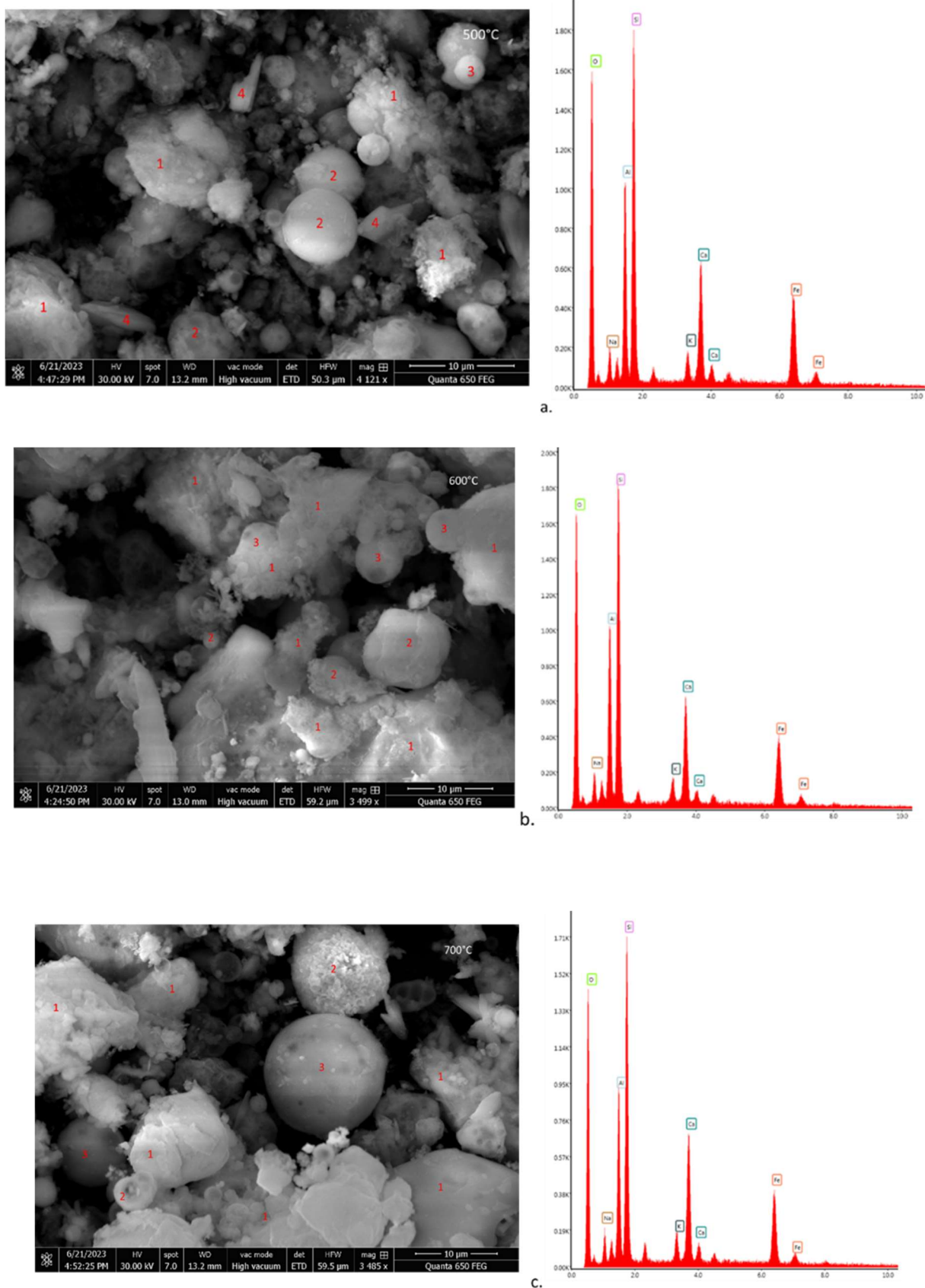


Figura 34. Micrografiile și spectrele EDX ale geopolimerilor de tip „one-part”: a. A2/FA-RM/500; b. A2/FA-RM/600; c. A2/FA-RM/700.

Micrografiile sortimentelor A2/FA-RM/500, A2/FA-RM/600 și A2/FA-RM/700 evidențiază diferențe în structura materialului amorf aluminosilicatic. Sortimentul A2/FA-

RM/500 prezintă zone cu material amorf și particule sferice parțial acoperite cu gel amorf. Sortimentul A2/FA-RM/600 are o masă mai extinsă de material amorf și o proporție mai mică de particule de cenușă ușoară acoperite cu gel amorf. Sortimentul A2/FA-RM/700 prezintă o masă amorfă mai puțin compactă și particule de cenușă ușoară complet nereacționate.

Analiza EDX indică modificări în compoziția fazelor gelului amorf în funcție de tipul de activator solid utilizat. Sortimentul A2/FA-RM/600 are o compoziție care sugerează o rețea de aluminosilicați mai bine dezvoltată, cu un raport molar Na/Al apropiat de unitate. Acesta se apropie cel mai mult de raportul molar optim teoretic Na/Si necesar pentru echilibrul de sarcină în rețeaua de legătură. Toate cele trei sortimente indică posibila formare a unui gel cu conținut scăzut de calciu. Aceste observații sunt în concordanță cu literatura de specialitate.

V.3.3.3. Analiza FT-IR

Spectrele FT-IR ale sortimentelor de activatori solizi arată că principala bandă de absorbție se încadrează în intervalul 973-980 cm^{-1} , atribuită vibrației de întindere asimetrică a legăturilor Si-O-Si sau Si-O-Al în fazele aluminosilicaticice. Există o deplasare a acestei benzi spre un număr de undă mai mare de la 973 cm^{-1} pentru sortimentul A2/FA-RM/500 la 980 cm^{-1} pentru sortimentul A2/FA-RM/600, indicând un grad de polimerizare mai mare a fazelor aluminosilicaticice. Aceasta este invers proporțională cu rezistența la compresiune. Benzile de absorbție în intervalul 1422-1431 cm^{-1} sunt atribuite vibrației de întindere O-C-O a grupărilor carbonat. Benzile de absorbție la aproximativ 1645 cm^{-1} și 3365 cm^{-1} sunt atribuite vibrației de încovoiere a legăturilor H-O-H și vibrației de întindere a O-H, respectiv.

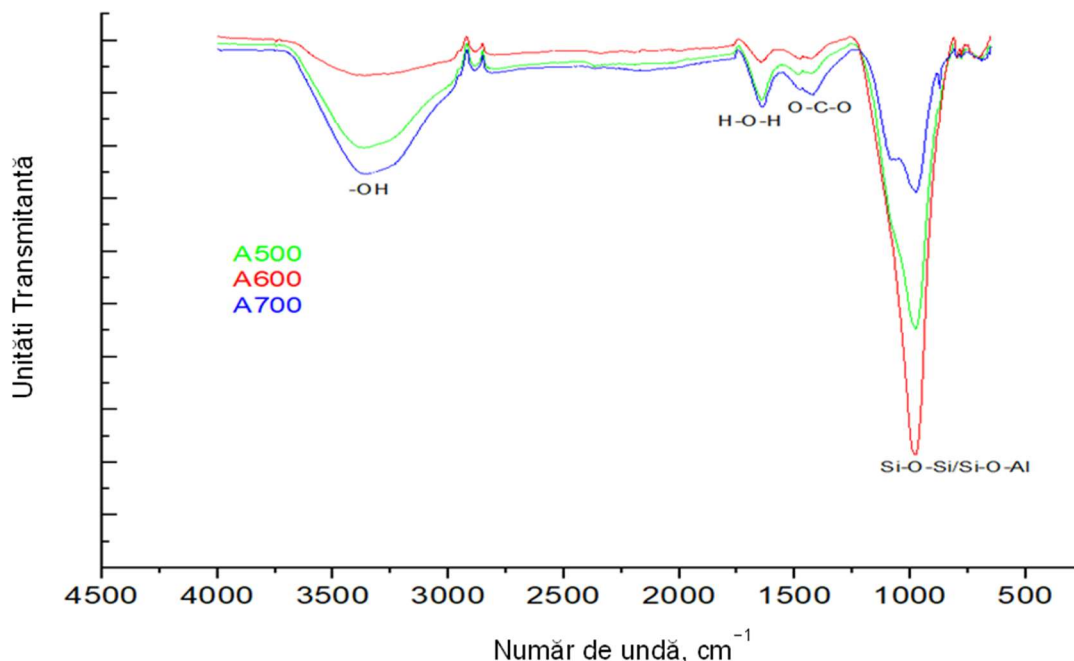


Figura 35. Spectrele FT-IR ale geopolimerilor de tip „one-part”.

V.4. Concluzii parțiale

Scopul acestui capitol a fost sintetizarea, caracterizarea și testarea unei noi clase de activatori alcalini solizi alternativi pe bază de deșeuri de sticlă CRT. Sinteza activatorilor solizi a fost realizată prin fuziune alcalină cu hidroxid de sodiu, iar testarea acestora a fost efectuată prin prepararea de cimenturi geopolimerice de tip „one-part” pe bază de cenușă ușoară și nămol roșu. Rezultatele privind sinteza activatorilor solizi au

arătat că temperatura de reacție joacă un rol important în ceea ce privește compoziția și caracteristicile acestora. După cum au dovedit analizele morfologice și spectroscopice, sortimentele de activatori solizi sintetizați la o temperatură de 600°C au o compoziție asemănătoare cu cea a metasilicaților, ceea ce le conferă o solubilitate mai bună în apă în comparație cu celelalte sortimente de activatori solizi sintetizați la alte temperaturi de reacție. Se pare că, la temperatura de sinteză de 500°C, sticla CRT se află sub temperatura de tranziție vitroasă, reacția fiind probabil incompletă din cauza lipsei de omogenitate a amestecului de reacție, în timp ce la temperatura de sinteză de 700°C se formează specii de silicat mult mai complexe, care conferă activatorilor solizi un grad ridicat de polimerizare și, prin urmare, o solubilitate slabă în apă.

Analizele morfologice și spectroscopice, precum și testele de rezistență la compresiune au arătat că geopolimerii de tip „one-part” preparați cu activatori solizi sintetizați la temperatura de reacție de 600°C au caracteristici superioare celorlalte sortimente de activatori solizi. Sortimentul sintetizat la această temperatură de reacție și la un raport masic NaOH:CRT de 2:1 prezintă cea mai compactă structură amorfă de aluminosilicat, ceea ce îi conferă cea mai bună rezistență la compresiune.

Capitolul VI. Evaluarea comportării la levigare pe termen lung a geopolimerilor de tip „one-part” pe baza testelor de levigare de conformitate

VI.1. Obiective specifice

Principalele obiective ale acestui capitol au fost:

- ✓ Testarea comportării la levigare a celor mai performanți geopolimeri obținuți anterior, în raport cu metalele grele conținute în materiile prime utilizate pentru prepararea acestora, prin intermediul testului de conformitate TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure);
- ✓ Calculul coeficienților reali de difuzie ai ionilor de metale grele utilizând rezultatele testelor de levigare și un model difuzional adaptat testului de levigare utilizat;
- ✓ Corelarea rezultatelor obținute cu privire la coeficienți reali de difuzie calculați din date experimentale cu rezultatelor obținute utilizând un model teoretic de calcul al acestora;
- ✓ Stabilirea gradului de mobilitate a ionilor metalici în geopolimerii testați pe baza rezultatelor obținute și evaluarea potențialului de levigare pe termen lung a acestora.

VI.2. Materiale și metode

VI.2.1. Materiale

Pentru a sintetiza activatori solizi prin reacție de fuziune alcalină s-au utilizat deșeuri de sticlă (cioburi) de la tuburile catodice (CRT), furnizate de o companie de colectare și procesare a deșeurilor din echipamente electrice și electronice (DEEE), precum și hidroxid de sodiu (98%, granular, grad analitic). Compoziția oxidică a materiilor prime este prezentată în Tabelul 16.

Înainte de a fi utilizate, materialul de sticlă au fost măcinate până la stare pulverulentă într-o moară cu bile. Cenușa ușoară, furnizată de o centrală termică locală și nămolul roșu, furnizat de o industrie locală de rafinare a aluminei, au fost utilizate ca materiale precursorare pentru a prepara geopolimerii de tip „one-part”. Înainte de a fi utilizat, nămolul roșu a fost uscat și măcinat până la starea pulverulentă.

VI.2.2. Sinteza activatorilor solizi

Activatorii alcalini solizi codificați preparați, sunt prezentați în Tabelul 17.

Tabelul 17. Compoziția sortimentelor de activatori solizi.

Cod	Temperatura de sinteză, °C	Raport NaOH/sticlă (S/G), (m)
S/G 0.5	600	1:2
S/G 1		1:1
S/G 2		2:1

Pentru prepararea activatorilor alcalini solizi, pulberea de deșuri de sticlă și granulele de NaOH au fost amestecate la trei rapoarte de masă diferite până când s-a obținut un amestec omogen, după care s-au păstrat timp de 2 ore într-un cuptor electric la 600°C pentru fuziune alcalină. Activatorii alcalini solizi sintetizați au fost răciți și măcinați fin.

VI.2.3. Prepararea geopolimerilor de tip „one-part” de testat

Geopolimerii de tip „one-part” au fost preparați prin amestecarea uscată a cenușii ușoare cu nămolul roșu și cu activatorul solid până la obținerea unui amestec omogen. Raportul de masă activator solid/cenușă ușoară-nămol roșu a fost fixat la 0,2. Ulterior, la amestecurile formate s-a adăugat apă la un raport de masă apă/solid de 0,5, și s-a amestecat mecanic până când s-a obținut o pastă omogenă. Geopolimerii de tip „one-part” obținuți sunt codificate și prezentați în Tabelul 18.

Tabelul 18. Compoziția geopolimerilor de tip „one-part”.

Sortimente	Cenușă ușoară, % (de masă)	Nămol roșu, % (de masă)	Activator solid, % (de masă)
S/G0.5/FA-RM/600	85	5	10
	80	10	
	75	15	
S/G1/FA-RM/600	85	5	
	80	10	
	75	15	
S/G2/FA-RM/600	85	5	
	80	10	
	75	15	

Pastele au fost turnate în cofraje de polipropilenă cu formă cilindrică cu dimensiunile 5 cm (d) x 10 cm (l) și au fost vibrat timp de 2 min. Apoi, cofrajele au fost sigilate în pungi de plastic și uscate la 80°C timp de 28 de zile (după primele 24 de ore de uscare, probele au fost decofrate, sigilate în alte pungi de plastic și apoi lăsate să se întărească în următoarele 27 de zile).

VI.2.4. Teste de levigare

Testarea comportamentului la levigare a fost efectuată prin intermediul testului de conformare la levigare TCLP (USEPA, 1992). Pe scurt, acest test implică mărunțirea

probelor până la o dimensiune a particulelor mai mică de 9,5 mm și amestecarea lor cu soluția de levigare (soluție de acid acetic la pH 3) la un raport solid/lichid de 1/21, timp de 18 ore. În continuare, probele au fost filtrate și pregătite pentru măsurarea concentrației ionilor de metale grele (toate metalele grele care apar în compoziția materiilor prime secundare utilizate) prin absorbție atomică în flacără utilizând un spectrometru de absorbție atomică GBC 932 AA cu soluție standard de calibrare pentru fiecare ion de metal greu.

VI. 3. Rezultate si discuții

VI.3.1. Descrierea modelului de levigare

Există mai multe modele simple de levigare care sunt construite prin adoptarea unei serii de ipoteze inițiale, cum ar fi:

- contaminanții nu participă la reacții
- baia de levigare este infinită,
- solidul din care levigează contaminanții este infinit
- contaminanții sunt distribuiți omogen în faza solidă înainte de levigare.

Datele experimentale pentru astfel de modele provin din teste dinamice de levigare, în care solidul testat este sub formă de monolit. Pe baza acestor ipoteze, se poate rezolva ecuația bilanțului de materiale, stabilindu-se astfel profilul de concentrație al contaminanților din interiorul solidului, așa cum se arată în ecuația (1), în care M_t/M_0 este fracția de contaminant levigat la momentul t , D_e este difuzivitatea efectivă a contaminantului, L este distanța de la exteriorul monolitului până în centrul acestuia și t este momentul de la care a început levigarea [13].

$$\frac{M_t}{M_0} = \left(\frac{4D_e}{\pi L^2} \right)^{0.5} t^{0.5} \quad (1)$$

Cu toate acestea, în multe cazuri, contaminanții participă la reacții în interiorul solidului în timpul levigării. Este și cazul ionilor de metale grele care, în funcție de caracteristicile solidului, pot participa la reacții specifice. Prin urmare, ecuația (1) ar putea fi rescrisă (2) în termeni de difuzivitate observabilă (D_{obs}) în loc de difuzivitate efectivă (D_e). Când fracția de contaminant mobil (F_m) este mică în solid la începutul procesului de levigare, rezultă că pentru reacțiile de precipitare/dizolvare D_{obs} se exprimă prin ecuația (3), în timp ce pentru reacțiile de sorbție se exprimă prin ecuația (4).

$$\frac{M_t}{M_0} = \left(\frac{4D_{obs}}{\pi L^2} \right)^{0.5} t^{0.5} \quad (2)$$

$$D_{obs} = \frac{\pi F_m D_e}{2} \quad (3)$$

$$D_{obs} = F_m D_e \quad (4)$$

Aceste modele pot fi, de asemenea, adaptate pentru condițiile testului de levigare TCLP. Astfel, dacă L din ecuația (2) este aproximat cu raportul volum/arie al particulelor (V_p/A_p), atunci ecuația (2) poate fi scrisă în termeni de concentrație a contaminantului atât după levigare, cât și înainte de levigare, așa cum se arată în ecuația (5), unde C_0 este concentrația inițială a contaminantului în solid (g/kg), iar M_p/V_l este raportul solid/lichid corespunzător testului de levigare TCLP.

$$C_{TCLP} = C_0 \frac{M_p}{V_l} \frac{A_p}{V_p} \left(\frac{4D_{obs}}{\pi} \right)^{0.5} t^{0.5} \quad (5)$$

Problema principală este faptul că în testul de levigare TCLP, acidul acetic este utilizat ca soluție de levigare la un pH de 3 sau 5 în funcție de caracteristicile materialului supus testului de levigare. Acest lucru ar putea duce la o creștere a ratei de levigare a contaminanților, deoarece acidul acetic care migrează în interiorul solidului reacționează cu contaminanții. În aceste condiții, difuzivitatea observabilă va depinde de concentrația de acid acetic utilizat pentru levigare, așa cum se arată în ecuația (6), unde C_0 este concentrația de contaminant imobil la începutul levigării, $D_{e,Ac}$ este difuzivitatea efectivă a acidului acetic, C_{Ac} este concentrația acidului acetic și n este raportul dintre acidul acetic care reacționează în sensul dizolvării contaminantului.

$$D_{obs} = \frac{\pi D_{e,Ac} C_{Ac}}{2nC_0} \quad (6)$$

În aceste condiții, levigarea contaminanților este descrisă atât în funcție de caracteristicile solidului supus levigării, cât și de caracteristicile soluției de levigare. Cu toate acestea, estimarea difuzivității efective a speciilor care participă la procesul de levigare (acid acetic și contaminanți) în solid reprezintă o problemă importantă. Deoarece aceasta nu poate fi calculată din rezultatele testelor de levigare (ar fi necesară adoptarea ipotezei conform căreia contaminanții nu reacționează în interiorul solidului în timpul procesului de levigare, ceea ce în cazul de față nu este valabil), cea mai bună metodă de determinare rămâne cea bazată pe măsurătorile conductivității electrice atât a solidului, cât și a soluției apoase din porii săi (Taffinder și Batchelor, 1993). Raportul dintre conductivitatea solidului și conductivitatea soluției apoase din pori reprezintă numărul lui MacMullin, iar acesta, la rândul său, este egal cu raportul dintre difuzivitatea moleculară și difuzivitatea efectivă a speciilor de interes în procesul de levigare, așa cum se arată în ecuația (7).

$$N_M = \frac{D_m}{D_e} \quad (7)$$

De precizat este faptul că în cadrul acestei lucrări calculul mobilității contaminanților în geopolimerii obținuți s-a realizat pe baza rezultatelor testelor de conformare la levigare (testul TCLP) și a modelului de levigare adaptat pentru condițiile acestui test de levigare, ceea ce reprezintă o noutate în domeniu pentru astfel de materiale.

V.3.2. Rezultatele testelor TCLP

Rezultatele testelor TCLP efectuate pe geopolimerii de tip „one-part” sunt prezentate în Figura 36. După cum se poate observa, aceste materiale au o capacitate de levigare foarte redusă în raport cu contaminanții prezenți în materiile prime utilizate la prepararea lor (Tabelul 16).

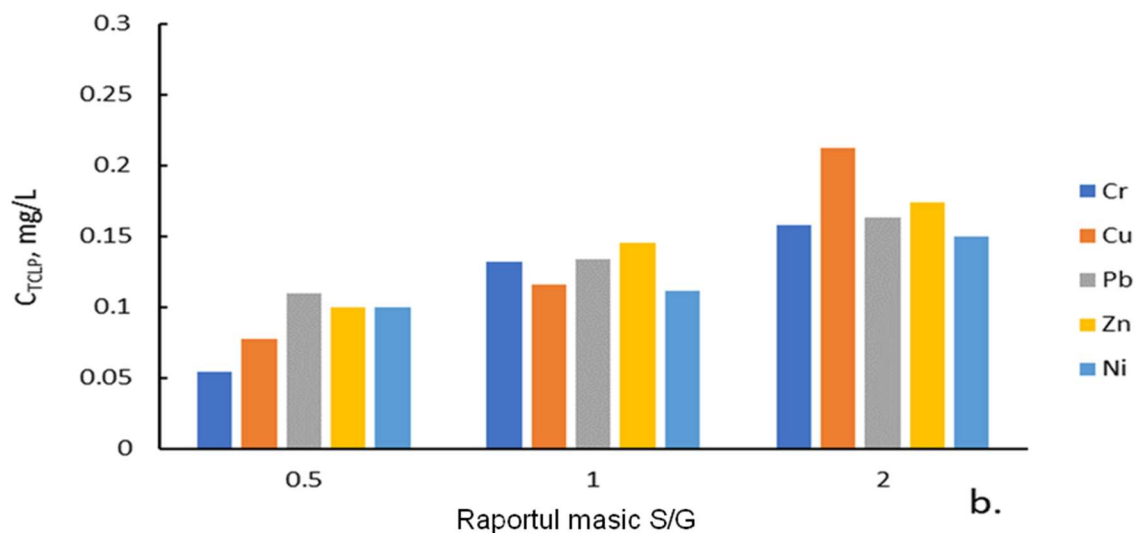
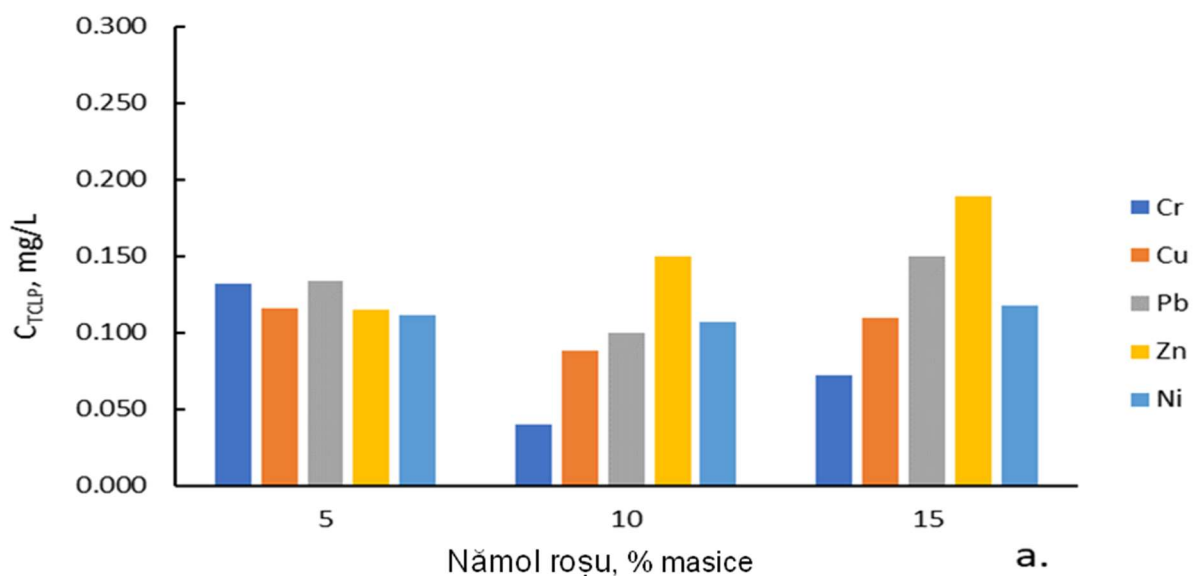


Figura 36. Rezultatele testelor TCLP: a. concentrația în levigat a contaminanților în funcție de proporția de nămol roșu adăugat amestecului de sinteză; b. concentrația în levigat a contaminanților în funcție de raportul de masă al hidroxidului de sodiu/sticlă CRT (S/G) care se utilizează în sinteza activatorilor solizi.

Cea mai mare concentrație de Cr măsurată în soluțiile de levigare (0,158 mg/L) este de aproximativ 30 de ori mai mică decât concentrația limită stabilită de standard (5 mg/L). Același rezultat s-a înregistrat și pentru Pb (0,163 mg/L în soluția de levigare față de 5 mg/L, concentrație limită stabilită de standard). Aceste rezultate indică în mod clar că materialele obținute nu sunt periculoase în raport cu metalele grele conținute.

VI.3.3. Evaluarea comportamentului la levigare pe termen lung

Figura 37 prezintă mobilitatea contaminanților în geopolimerii de tip „one-part”, exprimată ca logaritm negativ al difuzivității observabile ($-\log D_{\text{obs}}$ sau pD_{obs}), în funcție de condițiile de sinteză a activatorilor solizi și de prepararea geopolimerilor. Rezultatele indică faptul că numai nichelul are mobilitate mare, cu excepția sortimentului S/G 0,5. La limita de mobilitate medie/mare este cazul cuprului și zincului pentru sortimentele cu 15% nămol roșu și al cuprului și plumbului pentru sortimentele S/G 2 (Figura 37 a și b). De menționat că, cu cât este mai mare valoarea logaritmului difuzivității observabile, cu atât este mai mică mobilitatea contaminantului în materialul solid.

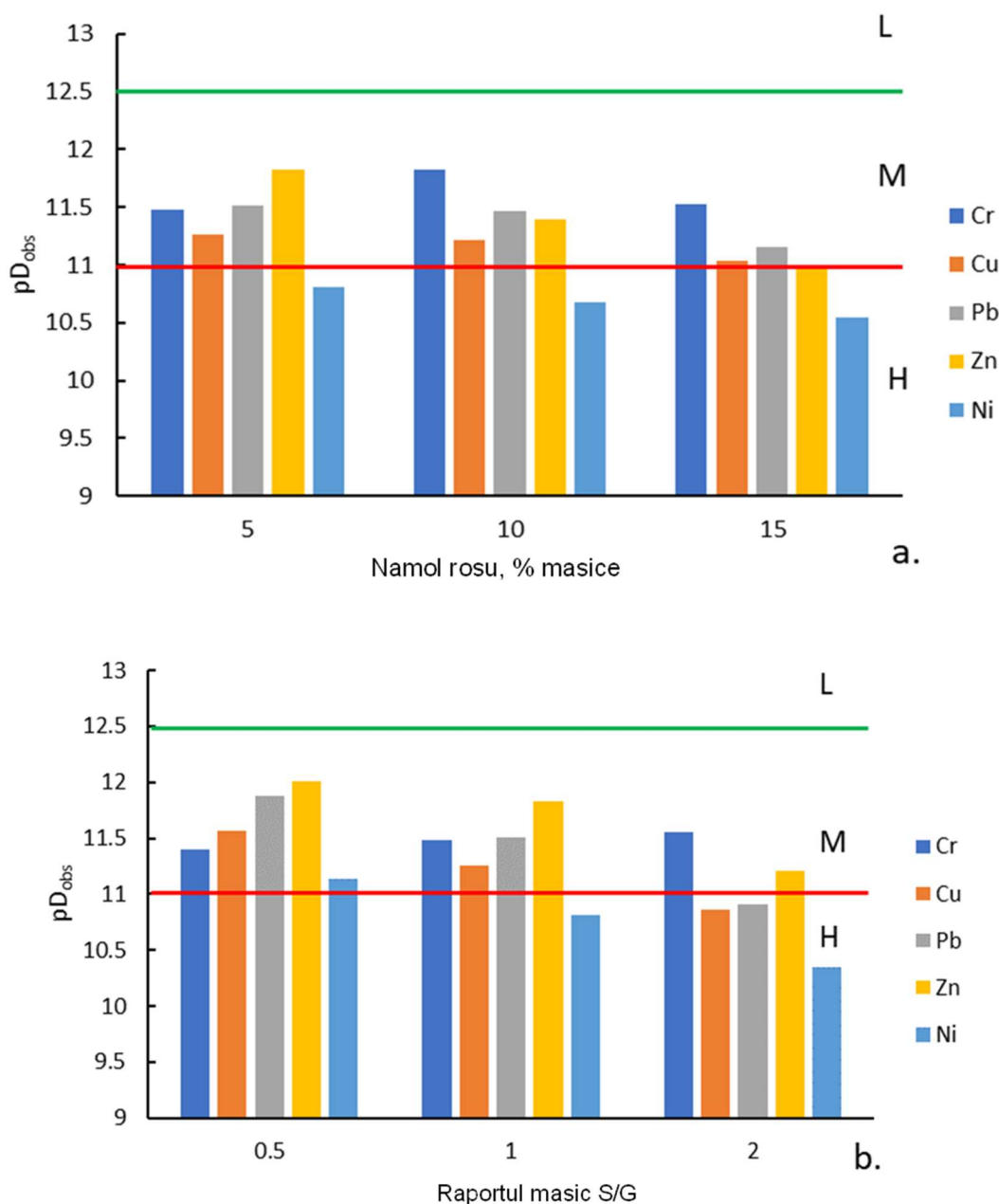


Figura 37. Evaluarea mobilității contaminanților a. mobilitate în funcție de proporția de nămol roșu adăugat amestecului de sinteză; b. mobilitate în funcție de proporția de hidroxid de sodiu/sticlă CRT (S/G) care se utilizează în sinteza activatorilor solizi; H-mobilitate mare, M-mobilitate medie, L-mobilitate scăzută.

Este de așteptat că adăugarea unei cantități tot mai mari de nămol roșu puternic alcalin să crească alcalinitatea totală a geopolimerilor preparați. În consecință,

solubilitatea contaminanților ar trebui să crească drept urmare a creșterii pH-ului soluției interstițiale a solidului ($\text{pH} > 11$), formând oxianioni precum $\text{Pb}(\text{OH})^{-3}$, $\text{Pb}(\text{OH})_4^{-2}$, $\text{Cu}(\text{OH})^{-3}$, $\text{Zn}(\text{OH})^{-3}$ etc. (Bobirică et al., 2018). Un caz similar este atunci când raportul S/G crește în sinteza activatorilor solizi. La contactul solidului cu soluția acidă de levigare, pH-ul apei din pori începe să scadă, iar contaminanții vor precipita din nou, probabil sub forma hidroxizilor lor. Pe măsură ce acidul difuzează în interiorul solidului, contaminanții se vor dizolva din nou, formând un front de precipitare/redizolvare în interiorul particulei solide care migrează din exterior în interiorul acesteia (Park și Batchelor, 2002). Aceasta ar putea fi explicația creșterii mobilității contaminanților, cu excepția cromului, cu creșterea proporției de nămol roșu adăugat, respectiv cu creșterea raportului masic hidroxid de sodiu/sticlă în sinteza activatorilor solizi (Figura 36).

În ceea ce privește evaluarea comportării la levigare a cromului, este posibil să-l găsim în principal sub formă hexavalentă (CrO_2^{-4}) și astfel să fie mai puțin influențat de variația pH-ului soluției apoase din pori. Cu toate acestea, ar putea participa la procese de sorbție concurând pentru zonele active de pe suprafața fazelor solide ale matricii geopolimerice cu ionii de acetat din soluția de levigare (Park et al., 2006). După cum se poate observa în Figura 37, mobilitatea cromului nu are o tendință clară de creștere sau scădere în funcție de alcalinitatea sistemului. Pentru a verifica aceste explicații, rezultatele privind mobilitatea contaminanților obținute în urma testelor de levigare au fost comparate cu cele obținute cu modelul de levigare reactivă care ia în considerare participarea acidului acetic din soluția de levigare la reacțiile (precipitare/dizolvare sau sorbție) cu contaminanții din solid în timpul procesului de levigare. Astfel, această comparație este prezentată în Figura 38, precizând că numărul MacMullen necesar pentru a calcula difuzivitatea efectivă a acidului acetic pentru particule mai mici de 10 mm a fost obținut prin interpolare din datele din literatura de specialitate (Figura 39).

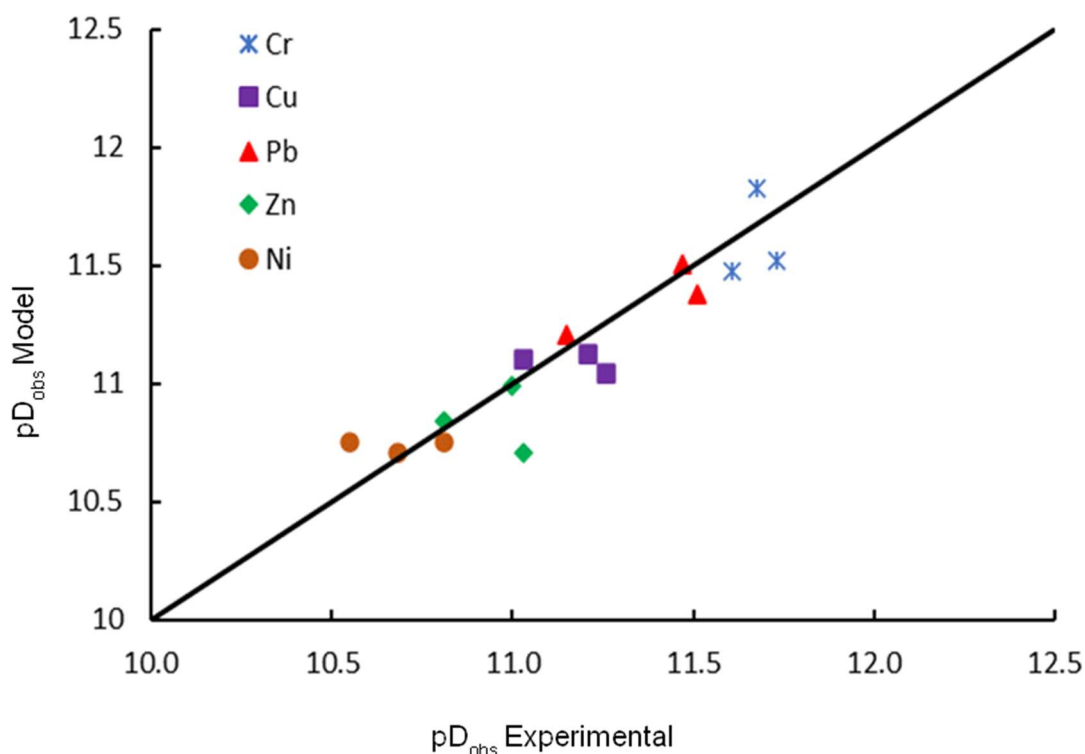


Figura 38. Comparație între mobilitatea prezisă de modelul reactiv și cea calculată din rezultatele testului TCLP.

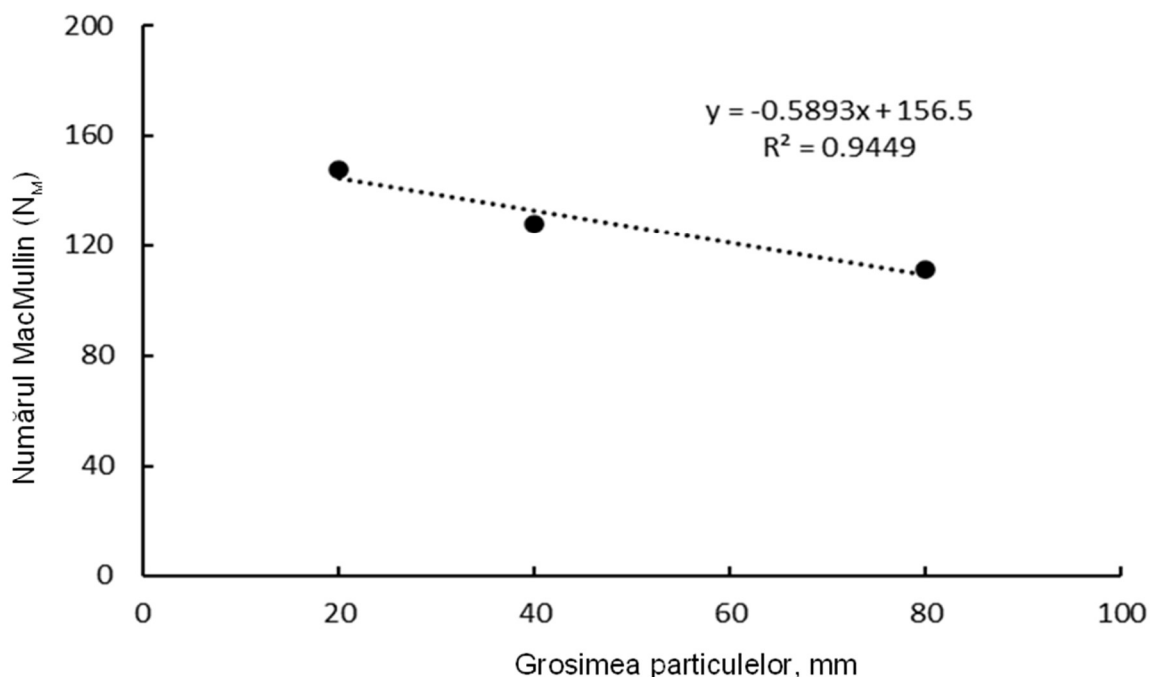


Figura 39. Estimarea numărului MacMullin prin interpolare din datele din literatura de specialitate.

După cum se poate observa din Figura 39, există o corelație bună între cele două seturi de date pentru toți contaminanții luați în considerare în această lucrare. Cu toate acestea, există o tendință ca la unele metale mobilitatea să fie subestimată, ceea ce ar putea indica faptul că unele specii de metale, în anumite condiții, precipită într-o formă oarecum mai stabilă decât hidroxizii lor sau pot fi preluate de fazele solide ale sistemului.

VI.4. Concluzii parțiale

Acest capitol a evaluat comportamentul la levigare al contaminanților din geopolimerii de tip „one-part”, folosind datele din testele de levigare de conformitate (TCLP). Rezultatele indică o mobilitate medie, uneori mare, a contaminanților, în funcție de caracteristicile materialului. Deși testele de conformitate arată o capacitate redusă de levigare a contaminanților, creșterea alcalinității sistemului prin adăugarea de materii prime alcaline crește în general mobilitatea contaminanților. Participarea acidului acetic din soluția de levigare la reacții cu contaminanții a fost confirmată prin compararea datelor experimentale cu cele ale modelului de levigare reactiv, obținându-se o bună corelație. Concluzia este că trebuie acordată mai multă atenție dezvoltării unor teste de levigare de conformitate pentru diferite materiale și deșeuri în viitor, pentru a evalua corect comportamentul de levigare pe termen lung.

VII. Concluzii generale

Rezultatele experimentale demonstrează că deșeurile și subprodusele industriale pot fi folosite ca materii prime secundare pentru fabricarea geopolimerilor ecologici, o alternativă la materialele pe bază de ciment Portland. Utilizarea directă și indirectă a sticlei a evidențiat potențialul acesteia în procesele de geopolimerizare și sinteza activatorilor alcalini solizi. Performanțele geopolimerilor și ale activatorilor variază în funcție de cantitatea de sticlă adăugată și de parametrii procesului de sinteză. Geopolimerii preparați cu adaos optim de deșeuri de sticlă și cu activatori cu compoziție preponderent metasilicatică au demonstrat o capacitate mare de imobilizare a mercurului și un potențial redus de levigare a contaminanților pe termen lung, confirmând caracterul lor nepericulos. Aceste rezultate subliniază potențialul ridicat de valorificare a deșeurilor

de sticlă periculoase în producția de geopolimeri și alte materiale activate alcalin ecologice pentru utilizare în sectorul industrial.

Contribuții originale și perspective de dezvoltare ulterioară

Elementele de noutate prezentate în cercetările experimentale aferente tezei de doctorat sunt:

1. Sinteza unor geopolimeri ecologici de tip “two-part” pe bază de cenușă ușoară de termocentrală cu adaos de deșeuri de sticlă provenite de la lămpile fluorescente scoase din uz fără un tratament preliminar al acestora, în sensul îndepărtării pulberii fluorescente numită generic „phosphorus” cu conținut ridicat de mercur;
2. Proiectarea unui sistem original de procesare a lămpilor fluorescente luate în lucru pentru captarea în condiții de siguranță a vaporilor de mercur prezenți în acestea în timpul spargerii lor în vederea obținerii deșeurilor de sticlă mărunțită care ulterior vor fi măcinate în vederea obținerii pulberii de sticlă;
3. Dezvoltarea unei proceduri originale prin proiectarea amestecurilor de sinteză, pe baza căreia să se poată calcula cu o acuratețe cât mai mare rapoartele molare inițiale între principalii oxizi ai sistemului și ulterior, să se poate realiza opimizarea acestora;
4. Evidențierea potențialului geopolimerilor obținuți de a imobiliza mercurul din deșeurile de sticlă prin teste de conformitate la levigare;
5. Sinteza unor noi sortimente de activatori alcalini solizi pe baza de deșeuri de sticlă provenite de la tuburile catodice scoase din uz (CRT) prin fuziune alcalină cu optimizarea parametrilor de sinteză;
6. Sinteza unor geopolimeri ecologici de tip “one-part” pe bază de cenușă ușoară de termocentrală și nămol roșu utilizând noi sortimente de activatori alcalini solizi pe baza de deșeuri de sticlă de tip CRT;
7. Estimarea mobilității contaminanților în geopolimerii obținuți, pe baza testelor de conformitate și a unor modelelor adecvate de levigare.

Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat deschid următoarele perspective de cercetare în acest domeniu:

1. Extinderea gamei de deșeuri industriale și subproduse industriale care să fie utilizate în calitate de precursori pentru sinteza de geopolimeri ecologici;
2. Extinderea gamei de deșeuri industriale și subproduse industriale pe baza cărora să se sintetizeze activatori solizi cu potențial de utilizare în sinteza geopolimerilor de tip one-part;
3. Corelarea rezultatelor testelor de levigare de conformitate cu cele ale testelor de levigare în condiții dinamice, în vederea dezvoltării unui model matematic pe baza căruia să se poată estima cu o acuratețe cât mai mare, mobilitatea pe termen lung, în diverse condiții de mediu a contaminanților în geopolimerii sintetizați;
4. Identificarea mecanismelor de imobilizare a contaminanților în sistemele geopolimerice, astfel încât să se poată proiecta amestecuri de sinteză care să conducă la produse finale cât mai sigure din punct de vedere al protecției mediului.