

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Veljko V. Savić

Sinteza i karakterizacija stakla i staklokeramike
na bazi letećeg pepela i otpadnog stakla

Doktorska disertacija

Beograd, 2024

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Veljko V. Savić

Synthesis and characterization of glasses and
glass-ceramics based on fly ash and waste glass

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024

Mentori:

dr Snežana Grujić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Srđan Matijašević, viši naučni saradnik
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Članovi komisije:

dr Rada Petrović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Marina Dojčinović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Sanja Jevtić, docent
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Jelena Nikolić, viši naučni saradnik
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

dr Daniela Popović, viši naučni saradnik
Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta

Datum odbrane doktorske disertacije: _____

Zahvalnica

Mentoru ove doktorske disertacije, dr Snežani Grujić, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu želim da se zahvalim pre svega na ukazanom poverenju, posvećenosti, nesebičnom angažovanju, korisnim savetima i podršci tokom izrade disertacije.

Komentoru dr Srđanu Matijaševiću, višem naučnom saradniku Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina želim da se zahvalim na korisnim sugestijama i savetima tokom izrade disertacije.

Dr Radi Petrović, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu sam zahvalan na korisnim smernicama i sugetijama koje su doprinele kvalitetu ove disertacije.

Dr Marini Dojčinović, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu želim da zahvalim na korisnim savetima i angažovanju tokom ispitivanja dejstva kavitacije.

Dr Sanji Jevtić, docentu Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu želim da se zahvalim na DSC/DTA/TG analizama i korisnim savetima i smernicama.

Dr Jeleni Nikolić, višem naučnom saradniku Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina želim da se zahvalim na pomoći prilikom ispitivanja hemijske postojanosti, podršci i korisnim savetima.

Dr Danieli Popović, višem naučnom saradniku Inovacionog centra Tehnološko-metalurškog fakulteta sam zahvalan na korisnim savetima, sugestijama i podršci.

Svim kolegama iz ITNMS-a dugujem veliku zahvalnost na pomoći i podršci prilikom izrade disertacije. Vladimiru Topaloviću, stručnom saradniku ITNMS-a, dugujem veliku zahvalnost na podršci i nesebičnoj pomoći tokom izrade disertacije. Dr Mariji Došić, višem naučnom saradniku ITNMS-a zahvaljujem na podršci i angažovanju prilikom softverske analize slika i tumačenja rezultata FTIR analiza. Dr Jovici Stojanoviću, naučnom savetniku ITNMS-a, zahvaljujem na XRD analizama. Mileni Obradović, istraživaču saradniku ITNMS-a, dr Danijeli Smiljanić, naučnom saradniku ITNMS-a i dr Mariji Marković, naučnom saradniku ITNMS-a zahvaljujem na FTIR analizama. Snežani Zildžović, višem stručnom saradniku ITNMS-a, i Dobrili Janković, hem. tehničaru zahvalan sam na hemijskim analizama. Miroslavu Čosoviću sam zahvalan na pripremi uzoraka za ispitivanja.

Dr Željku Radovanoviću, višem naučnom saradniku Inovacionog centra TMF-a dugujem veliku zahvalnost za SEM snimke uzoraka, strpljenje i razumevanje. Dr Ivani Cvijović-Alagić, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ zahvaljujem za ispitivanje tvrdoće uzoraka. Dr Nebojši Maniću, redovnom profesoru Mašinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu zahvaljujem za ispitivanje toplotne provodljivosti uzoraka.

Uzorke saturacionog mulja korišćene u ispitivanjima obezbedio je Vladimir Sabadoš, direktor Poljoprivredne stručne službe Sombor, kome dugujem posebnu zahvalnost.

Prijateljima želim da se zahvalim na konstantnoj podršci i vetru u leđa tokom izrade disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem roditeljima Vekoslavu i Vesni i sestri Tijani na strpljenju, razumevanju i konstantnoj podršci koju su mi oduvek pružali.

Sinteza i karakterizacija stakla i staklokeramike na bazi letećeg pepela i otpadnog stakla

Sažetak

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti korišćenja otpadnih materijala za dobijanje staklastih i staklokeramičkih materijala. Leteći pepeo iz termolektrane „Nikola Tesla”, Obrenovac, stakleni krš ambalažnog stakla i saturacioni mulj fabrike šećera „Crvenka“, Crvenka korišćeni su kao polazne sirovine za dobijanje materijala. Ovi materijali obično se odlažu na deponije i nemaju upotrebnu vrednost. Njihovom primenom mogu se dobiti stakla i sinterovani staklasti i staklokeramički materijali velike gustine i dobrih mehaničkih svojstava. Upotrebom staklenog krša ambalažnog stakla i saturacionog mulja moguće je dobiti staklene pene visoke poroznosti koje imaju termoizolaciona svojstva.

Ispitivano je šest različitih sastava stakala na bazi letećeg pepela sa različitim dodacima: CaCO_3 i Na_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , saturacioni mulj, stakleni krš i CaCO_3 i stakleni krš i saturacioni mulj. Struktura stakala ispitivana je FTIR metodom. Dekonvolucijom dela FTIR spektra na $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ određen je sadržaj vezujućeg i nevezujućeg kiseonika u tetraedrima koji izgrađuju staklenu mrežu. Termomikroskopskom analizom praćena je promena oblika silueta uzoraka stakla pri zagrevanju. Na osnovu temperatura fiksnih tačaka viskoznosti određene su viskoznosti stakala i energije aktivacije viskoznog toka. Primenom termomikroskopske i DTA analize definisane su temperature sinterovanja prahova stakala. XRD analizom identifikovane su kristalne faze nakon toplotne obrade uzoraka. Tvrdoća sinterovanih uzoraka određena je metodom po Vickersu. Primenom ultrazvučne vibracione metode određena je otpornost na dejstvo kavitacije sinterovanih uzoraka. SEM analizom identifikovana su oštećenja površine sinterovanih uzoraka nakon dejstva kavitacije. Hemijska postojanost sinterovanih uzoraka stakla ispitivana je TCLP metodom, kao i u destilovanoj vodi, $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru HCl i $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru NaOH. Potvrđeno da nije došlo do narušavanja strukture sinterovanih uzoraka nakon ispitivanja hemijske postojanosti.

Ispitivan je uticaj dodatka saturacionog mulja, otpada sa visokim udelom CaCO_3 , i temperature zagrevanja na svojstva staklene pene. Ispitivana su fizičko-mehanička svojstva dobijenih staklenih pena. XRD metodom identifikovane su kristalne faze nastale tokom toplotne obrade. Mikrostrukturne karakteristike, odnosno, veličina pora određena je analizom fotografija površina staklene pene visoke rezolucije. Ispitan je uticaj sastava staklene pene i temperature sinterovanja na toplotnu provodljivost staklene pene. Najnižu toplotnu provodljivost, $0,043 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, imao je uzorak najveće poroznosti, odnosno, uzorak sa 2,5 % CaCO_3 sinterovan na $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Upotrebom otpadnih sirovina sintetisani su materijali koji imaju upotrebnu vrednost. Mogućnost smanjenja količine otpada koji se odlaže na deponije, „besplatne“ sirovine i podsticanje otvorenog kruga reciklaže su samo neki od benefita primene otpadnih sirovina za dobijanje novih materijala.

Ključne reči: leteći pepeo, stakleni krš, saturacioni mulj, staklo, sinterovanje, kavitacija, staklena pena, toplotna provodljivost

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj:

Synthesis and characterization of glasses and glass-ceramics based on fly ash and waste glass

Abstract

The subject of this doctoral dissertation is the study of the application of secondary raw materials for the production of glassy and glass-ceramic materials. Fly ash from the thermal power plant "Nikola Tesla", Obrenovac, glass cullet from container glass, and sugar beet factory lime from the sugar factory "Crvenka", Crvenka were used as starting raw materials for obtaining the materials. These materials usually end up in landfills and have no use value. By their application, glasses and sintered glass powders of high density and good mechanical properties can be obtained. By using glass powders of packaging glass and sugar beet factory lime, it is possible to obtain high-porosity foam glasses that have thermal insulation properties.

Six different compositions of fly ash-based glasses with different additives were studied: CaCO_3 and Na_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , sugar beet factory lime, glass powder and CaCO_3 , and glass powder and sugar beet factory lime. The structure of the glasses was examined by the FTIR method. Deconvolution of part of the FTIR spectrum at $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ determined the content of bridging and non-bridging oxygen in the tetrahedra that make up the glass network. The change in the shape of the glass samples during heating was monitored by thermomicroscopic analysis. Fixed points of viscosity have defined shapes of pressed glass powder when heated. Based on the temperatures at the fixed viscosity points, the viscosity of the glasses and the activation energy of the viscous flow were determined. Using thermomicroscopic and DTA analysis, the sintering temperatures of glass powders were defined. XRD analysis identified crystalline phases after heat treatment of the samples. The hardness of the sintered samples was determined by the Vickers method. The cavitation resistance of the sintered samples was determined using the ultrasonic vibration method. Damage to the surface of the sintered samples after cavitation was identified by SEM analysis. The chemical durability of sintered glass samples was tested by the TCLP method and in distilled water, 0.01 mol/dm^3 HCl solution, and 0.01 mol/dm^3 NaOH solution. The FTIR method confirmed that the structure of the sintered glass samples did not deteriorate after the chemical durability tests.

The influence of the addition of sugar beet factory lime, waste rich with CaCO_3 , and the heating temperature on the properties of the foam glass was investigated. The physical and mechanical properties of the obtained foam glasses were tested. The crystalline phases formed during the heat treatment were identified by the XRD method. The compressive strength of the foam glass samples was determined by a universal device for testing mechanical properties. Microstructural characteristics, i.e., pore size, were determined by analyzing high-resolution photographs of foam glass polished surfaces. The influence of foam glass composition and sintering temperature on the thermal conductivity of glass foam was examined. The sample with the highest porosity, i.e. the sample with 2.5% CaCO_3 sintered at $800 \text{ }^\circ\text{C}$, had the lowest thermal conductivity, $0.043 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

By using waste raw materials, materials with useful value were synthesized. The possibility of reducing the amount of waste disposed of in landfills; "free" raw materials and promotion of open-loop recycling are just some of the benefits of using waste raw materials to obtain new materials.

Keywords: fly ash, glass cullet, sugar beet factory lime, glass, sintering, cavitation, foam glass, thermal conductivity

Scientific Field: Technological engineering

Field of Academic Expertise: Chemical engineering

UDC number:

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Leteći pepeo	3
2.1. Mehanizmi nastajanja letećeg pepela.....	3
2.2. Elektrostatički filteri	5
2.3. Svojstva letećeg pepela	7
2.4. Primena letećeg pepela.....	9
2.4.1. Primena letećeg pepela u građevinskoj industriji	9
2.4.2. Primena letećeg pepela kao katalizatora	10
2.4.3. Primena letećeg pepela u tretmanu otpadnih voda.....	10
2.4.4. Regeneracija metala iz letećeg pepela	11
2.4.5. Separacija komponenti letećeg pepela	11
2.4.6. Upotreba letećeg pepela kao punioca za rudna okna	12
3. Staklo i staklokeramika na bazi otpadnih materijala	13
3.1. Staklo i staklokeramika na bazi letećeg pepela.....	15
3.2. Dobijanje staklokeramike sinter-kristalizacijom	16
4. Stakleni krš.....	20
4.1. Reciklaža staklenog krša.....	20
4.2. Primena staklenog krša	22
4.2.1. Primena staklenog krša za dobijanje staklokeramike	22
4.2.2. Primena staklenog krša za dobijanje porcelana	22
4.2.3. Primena staklenog krša za dobijanje keramičkih glazura	23
4.2.4. Primena staklenog krša kao građevinskog materijala	23
4.2.5. Ostale mogućnosti primene staklenog krša.....	24
5. Saturacioni mulj iz šećerane	25
6. Staklena pena	28
6.1. Sredstva za penjenje.....	29
6.2. Faktori koji utiču na svojstva staklene pene	31
6.2.1. Početna veličina čestica praha stakla i sredstva za penjenje.....	31
6.2.2. Brzina zagrevanja.....	32
6.2.3. Vreme zagrevanja	32
6.2.4. Temperatura penjenja.....	33
6.3. Staklene pene sa karbonatima i otpadnim materijalima kao sredstvima za penjenje	33
7. Eksperimentalni deo.....	35
7.1. Korišćene sirovine.....	36
7.2. Karakterizacija sirovina	36
7.3. Dobijanje stakala na bazi letećeg pepela.....	36
7.4. Karakterizacija stakala na bazi letećeg pepela	38

7.5. Sinterovanje prahova stakala na bazi letećeg pepela	38
7.6. Karakterizacija sinterovanih stakla	39
7.7. Dobijanje staklene pene	41
7.8. Karakterizacija staklene pene.....	42
8. Rezultati i diskusija.....	43
8.1. Karakterizacija sirovina	43
8.2. Karakterizacija stakala na bazi letećeg pepela	51
8.2.1. Hemijska analiza stakala na bazi letećeg pepela.....	51
8.2.2. Strukturne karakteristike stakala na bazi letećeg pepela.....	52
8.2.3. Ispitivanje sinterabilnosti prahova stakala	55
8.2.4. Termomikroskopska i diferencijalno-termijska analiza.....	59
8.3. Karakterizacija sinterovanih uzoraka.....	62
8.3.1. Upijanje vode, poroznost i zapreminska masa sinterovanih uzoraka stakala	62
8.3.2. Analiza identifikovanih kristalnih faza u sinterovanim uzorcima stakala	63
8.3.3. Tvrdća sinterovanih uzoraka stakla.....	67
8.3.4. Otpornost na dejstvo kavitacije sinterovanih uzoraka stakla	68
8.3.5. Hemijska postojanost sinterovanih uzoraka stakala.....	84
8.4. Karakterizacija staklene pene.....	96
8.4.1. Analiza kristalnih faza nastalih dobijanjem staklene pene	96
8.4.2. Fizičko-mehanička svojstva staklene pene	97
8.4.3. Toplotna provodljivost staklene pene	98
8.4.4. Mikrostrukturalna karakterizacija staklene pene	100
8.4.5. Poređenje svojstava dobijene staklene pene sa drugim građevinskim i izolacionim materijalima	104
9. Zaključak.....	106
Literatura.....	109

1. Uvod

Novi materijali imaju ključnu ulogu u tranziciji društva prema održivom razvoju. Najveći problem održivog razvoja predstavlja činjenica da se koriste mineralne sirovine za proizvodnju materijala, koji se nakon svog veka upotrebe odlažu na deponije. Linearna ekonomija dostiže svoje granice, sve veća ljudska populacija zahteva sve više sirovina i materijala. Ogromna upotreba mineralnih sirovina dovodi do sve većeg uticaja na životnu sredinu. Koriste se velike količine energije, ispuštaju se u atmosferu gasovi koji stvaraju efekat staklene bašte i zagađuju vodotokovi. Sve veća upotreba sirovina dovodi do nastanka sve veće količine čvrstog otpada, koji se obično spaljuje ili odlaže na deponije. Otpad postaje sve veći problem jer ponestaje mesta za odlaganje. Ovo predstavlja gorući problem za zemlje u razvoju, gde je u upotrebi sve veća količina materijala, samim tim i sve veće generisanje otpada, dok je infrastruktura za tretman čvrstog otpada nepostojeća ili limitirana. Ukoliko se otpadni materijal ne može ponovo upotrebiti, ili ako je njegova ekonomska vrednost nedovoljna da bi upotreba bila ekonomski opravdana onda taj materijal predstavlja otpad [1].

Koncept cirkularne ekonomije predstavlja jedan od najčešće spominjanih okvira koji pokušavaju da integrišu ekonomsku aktivnost i ekološku ravnotežu na održiv način [2]. U velikom broju studija, ekonomska održivost imala je prednost u odnosu na ekološke i socijalne aspekte [3]. Cirkularna ekonomija donosi sistematski pristup uključivanju ekoloških aspekata u ekonomski razvoj. Što je još važnije, cirkularna ekonomija inspiriše alternativne poslovne modele koji omogućavaju novi pristup ka održivom razvoju, shvatajući koncept održivog razvoja kao stanje ravnoteže ekonomskih, ekoloških i društvenih aspekata [4]. Reciklaža, kao jedan od stubova cirkularne ekonomije, predstavlja ponovnu obradu upotrebljenih materijala na kraju životnog veka proizvoda, vraćajući ih na taj način u lanac snabdevanja. Reciklaža ima ključnu ulogu u ekonomiji ka efikasnijoj upotrebi sirovina. U prethodnim decenijama, reciklaža se uglavnom smatrala pitanjem upravljanja otpadom, dok je danas glavni motiv za reciklažu efikasnija upotreba mineralnih sirovina. U raznim zemljama postoje varijacije „hijerarhije upravljanja otpadom“. Na primer, jedan od najpoznatijih koncepata je „3R“, što je skraćenica za smanjenje, ponovnu upotrebu i recikliranje (eng. *reduce, reuse, recycle*). Deo materijala koji može ponovo da uđe u proizvodni ciklus zavisice i od samog materijala i od proizvoda čiji je deo treba da bude, zbog toga kvalitet i čistoća recikliranog materijala određuju njegovu buduću primenu [1].

Dobijanje novih staklastih i staklokeramičkih materijala iz sekundarnih sirovina moguće je kroz proces zatvorenog i otvorenog kruga reciklaže. Zatvoreni krug reciklaže predstavlja proces u kojem se otpadni materijal vraća u proces proizvodnje gde se dobija isti ili sličan proizvod. Često otpadni materijal se ne može vratiti direktno u proces proizvodnje zbog prevelike količine nedozvoljenih primesa ili sam transport otpadnog materijala ima veći negativan efekat na životnu sredinu u odnosu na benefite koji bi se dobili reciklažom. Ipak, i tada se materijal može reciklirati kroz proces otvorenog kruga reciklaže, gde se dobija novi proizvod koji nije sličan originalnom otpadnom materijalu [5,6]. Staklo i staklokeramički materijali se mogu dobiti od otpadnih materijala koji imaju visok sadržaj silicijum-dioksida, graditelja staklene mreže. Otpadno ambalažno staklo se može upotrebiti za dobijanje drugih proizvoda na bazi stakla, kao što su staklokeramika i staklena pena. Još jedan primer otpada bogatog silicijum-dioksidom je i leteći pepeo nastao sagorevanjem uglja u termoelektranama. Leteći pepeo, pored SiO_2 , sadrži i značajne količine Al_2O_3 i CaO , koji imaju ulogu intermedijarnih oksida i modifikatora staklene mreže. Leteći pepeo nastaje kao sporedni proizvod sagorevanjem uglja u termoelektranama. Leteći pepeo se obično odlaže na posebne deponije u blizini termoelektrana, ali se može i upotrebiti kao sekundarna sirovina kao dodatak cementu, pri izgradnji saobraćajnica, sintezi filtera, adsorbenata, geopolimera ili staklo keramičkih materijala.

Predmet ove doktorske disertacije je sinteza i karakterizacija stakla i sinterovanih uzoraka stakla na bazi letećeg pepela i otpadnog stakla, kao i sinteza i karakterizacija staklene pene od otpadnog stakla i saturacionog mulja iz šećerane (otpada sa visokim sadržajem kalcijum-karbonata) kao sredstva za penjenje.

U okviru ove doktorske disertacije sintetisano je šest stakala na bazi letećeg pepela sa različitim dodacima i to: kalcijum-karbonat, natrijum-karbonat, kalcijum-karbonat i natrijum-karbonat, otpadno staklo i kalcijum-karbonat, saturacioni mulj i otpadno staklo, i saturacioni mulj. Definisani su eksperimentalni uslovi topljenja stakala i određene strukturne karakteristike. Sinterabilnost prahova stakla određena je termomikroskopom. Sinterovanje je izvedeno na temperaturi maksimalnog skupljanja uzorka ili u njenoj blizini, u zavisnosti od toga koliko su temperatura maksimalnog skupljanja i temperatura maksimalne kristalizacije udaljene, odnosno uzimajući u obzir uticaj kristalizacije na proces sinterovanja stakla. Ispitivana je hemijska postojanost sinterovanih uzoraka, što je jedan od ključnih zahteva pri održivom korišćenju otpadnih materijala. Rendgenskom difrakcionom analizom je određeno prisustvo kristalnih faza u sinterovanim uzorcima. Kvalitet sinterovanja ocenjen je određivanjem poroznosti sinterovanih uzoraka. Vickersovom metodom je određena tvrdoća uzorka, kao jedna od najbitnijih mehaničkih osobina materijala. Ispitivane su i osobine materijala pod ekstremnim uslovima hidrodinamičkim uslovima (otpornost na dejstvo kavitacije), ultrazvučnom vibracionom metodom.

Ispitivan je uticaj dodatka saturacionog mulja prahu otpadnog stakla i temperature sinterovanja na karakteristike dobijene staklene pene. Određena je ukupna poroznost staklene pene i idenifikovane kristalne faze u staklenoj peni. Ispitivana je čvrstoća na pritisak staklene pene. Toplotna provodljivost, kao važna osobina izolacionih materijala, određena je standardnom metodom ASTM D7984-21 [7]. Mikrostruktura, veličina i raspodela pora, određena je analizom digitalnih fotografija pomoću ImageJ softvera [8].

Ukupni rezultati ispitivanja omogućili su definisanje uslova dobijanja stakala na bazi letećeg pepela, kao i uslove dobijanja sinterovanih uzoraka. Definisan je uticaj dodataka staklarskoj smeši na karakteristike stakala i karakteristike sinterovanih uzoraka. Dobijeni rezultati treba da omoguće dobijanje i primenu gustih staklastih ili staklokeramičkih proizvoda od otpadnih materijala. Takođe, ispitivan je uticaj količine saturacionog mulja kao sredstva za penjenje i uticaj temperature sinterovanja na fizičko-mehaničke, termičke i mikrostrukturalne karakteristike staklene pene.

2. Leteći pepeo

Leteći pepeo predstavlja mineralni ostatak nakon sagorevanja uglja u termoelektranama koji napušta peć za sagorevanje zajedno sa dimnim gasovima. Ugalj, koji se koristi kao gorivo u termoelektranama u Srbiji, je lignit. Ligniti imaju visok sadržaj isparljivih materija, mineralnih materija, vlage i sumpora. Ugljeve čine složena organska jedinjenja i mineralne materije, a nastali su transformacijom biljne materije [9].

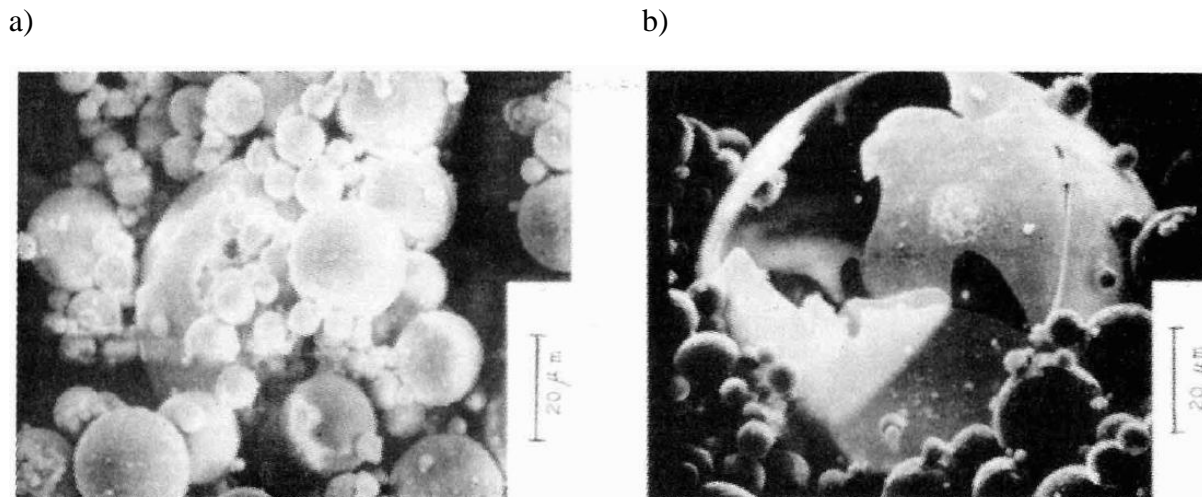
Ugljevi su, zbog niske cene i velike zastupljenosti najčešće gorivo u upotrebi za proizvodnju električne energije. U termoelektranama se hemijska energija goriva u procesu sagorevanja uglja konvertuje u toplotnu energiju i koristi za zagrevanje vode i dobijanje vodene pare. Procesom adijabatske ekspanzije u turbini se toplotna energija pretvara u mehaničku energiju. Generator, koga pokreće turbina, prevodi mehaničku energiju u električnu. Električna energija se putem električne mreže distribuira krajnjim korisnicima.

Termoelektrane koriste dva tipa kotlova za sagorevanje: kotlove za sagorevanje u fluidizovanom sloju i kotlove za sagorevanje uglja u prahu suspendovanog u struji vazduha. U kotlovima za sagorevanje u fluidizovanom sloju temperatura sagorevanja se kreće u opsegu od 800 do 900 °C. Ugalj čini 1-3 % ukupne mase fluidizovanog sloja, dok ostatak čine inertni materijali (kvarcni pesak, pepeo, krečnjak). Sagorevanjem na relativno niskim temperaturama smanjuje se stvaranje oksida azota tokom sagorevanja i oksidacije natrijuma i vanadijuma iz uglja. Osnovne prednosti sagorevanja u fluidizovanom sloju su: jednostavna konstrukcija, mogućnost korišćenja različitih goriva (npr. male toplotne vrednosti, visokog sadržaja pepela, vlage, sumpora itd.), visoka efikasnost procesa sagorevanja na nižim temperaturama (750–950 °C) u poređenju sa drugim načinima sagorevanja, smanjenje emisije NO_x i mogućnost uklanjanja SO₂ u kotlu uvođenjem krečnjaka ili dolomita, pri čemu nastaje gips. Leteći pepeo se odvaja od struje dimnih gasova u elektrostatičkim filterima. Međutim, morfologija i fazni sastav čestica letećeg pepela iz kotlova sa fluidizovanim slojem se značajno razlikuje od morfologije i faznog sastava čestica letećeg pepela iz kotlova za sagorevanje uglja u prahu [10].

2.1. Mehanizmi nastajanja letećeg pepela

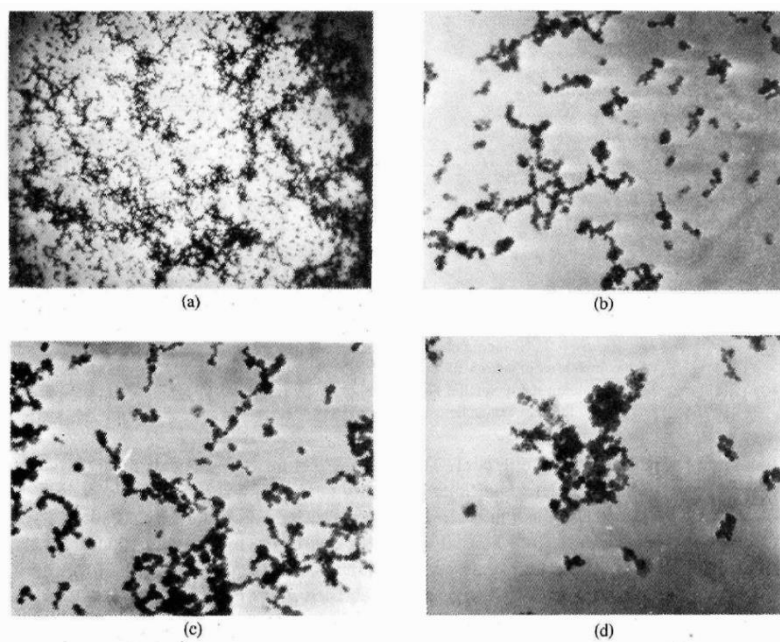
Kod kotlova za sagorevanja uglja u prahu ugalj (granulacije od 40 do 80 μm) se uvodi preko gorionika za prašinu u komoru za sagorevanje, gde se mogu razlikovati zone sa maksimalnim temperaturama između 1450 i 1600 °C. One su poznate kao zone „plamenog jezgra“ komore za sagorevanje. Kako se čestice uglja zagrevaju, one se mogu mehanički razbiti na manje delove zbog termičkog stresa uzrokovano unutrašnjim pukotinama i strukturnim nesavršenostima u česticama. Isparljive komponente pristupe u uglju ili nastale pirolizom prelaze u gasovito stanje i na česticama se mogu javiti pukotine nastale usled oslobađanja gasova. Takođe, zagrejane čestice uglja mogu da nabubre, stvarajući poroznu strukturu. Kako čestica uglja sagoreva, pore u ugljeničnoj matrici se otvaraju i ukupna poroznost se povećava. Na kraju čestica postaje toliko porozna da se razgrađuje na manje fragmente koji sadrže mineralne materije prisutne u česticama uglja. Postoje dva mehanizma nastajanja čestica letećeg pepela u kotlovima za sagorevanje uglja u prahu [11]. Prvim mehanizmom leteći pepeo nastaje kada ugljenik sagori, a mineralne materije zaostaju iz čestice uglja. Veličina ovih čestica određena je procesom sagorevanja uglja. Ugljenik iz čestice uglja se troši sagorevanjem, pa čestice mineralnih materija dolaze u kontakt jedna sa drugom formirajući veće aglomerate letećeg pepela. Kako je temperatura sagorevanja uglja u prahu dovoljno visoka da dovede do topljenja letećeg pepela, aglomerati letećeg pepela formiraju velike kapljice istopljenog pepela na površini uglja koji sagoreva. Fragmentacija čestice uglja koji sagoreva ograničava stepen aglomeracije pepela, pa iz jedne čestice uglja nastaje veliki broj čestica letećeg pepela. Najveće čestice letećeg pepela sadrže 5-30 % mineralnih supstanci prisutnih u čestici uglja, a formira se i veći broj manjih čestica. Najmanje čestice formiranog letećeg pepela su veličine mineralnih

inkluzija u nesagorelom uglju. Tipična veličina nastalih čestica je u opsegu od nekoliko desetih delova do nekoliko μm . Nastale čestice letećeg pepela imaju interesantnu strukturu. Leteći pepeo se topi pod dejstvom visoke temperature u kotlu i usled dejstva površinskog napona nastaju sferne čestice. Gas koji nastaje u rastopu letećeg pepela dovodi do formiranja šupljih čestica. Te čestice se nazivaju cenosfere. U nekim cenosferama se može naći veći broj sitnijih čestica letećeg pepela. Na slici 1, prikazane su čestice cenosfera nastale sagorevanjem lignita.



Slika 1. a) velika cenosfera koja sadrži više manjih sfera b) velika napukla cenosfera na kojoj se vide tanki zidovi [12].

Mali deo pepela, oko 1 %, nastaje nukleacijom iz gasne faze materijala koji ispari zbog visokih temperatura sagorevanja. Deo isparenog pepela homogeno nukleše i formira veoma sitne čestice, veličine od nekoliko angstroma (1 angstrom= 0,1 nm). Nastale čestice zatim rastu koalescencijom i kondenzacijom pepela koji je u gasovitom stanju. Na visokim temperaturama aglomerisane čestice se spajaju u guste sfere. Nakon hlađenja dimnih gasova ispod tačke topljenja kondenzovanih čestica pepela, tečna faza očvršćava i zaustavlja se proces spajanja čestica. Koalescencijom dobijenih čvrstih čestica pepela nastaju lančasti aglomerati prikazani na slici 2.



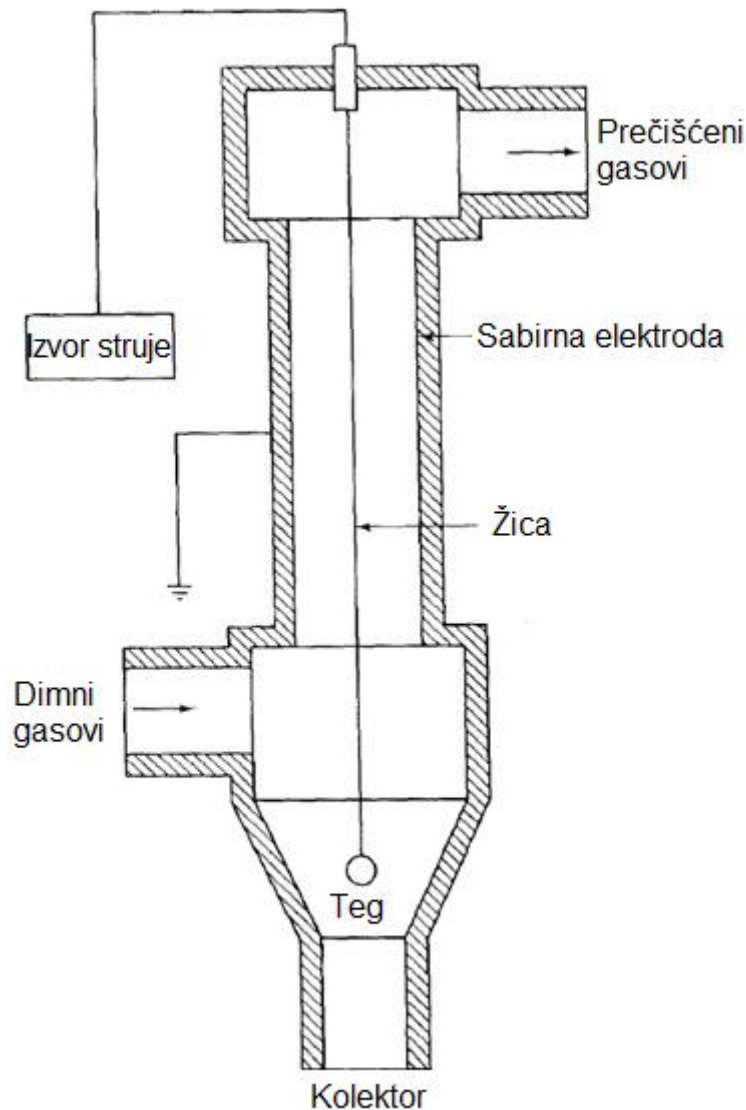
Slika 2. Lančasti aglomerati sfernih čestica letećeg pepela. Prosečna veličina sfera je 20-30 nm [12]

Struktura lančastih aglomerata je karakteristična za aerosolove nastale nukleacijom pare u viskotemperaturnim sistemima. Rast čestica letećeg pepela koagulacijom dovodi do raspodele veličine čestica koji je u opsegu od 0,01 do 0,1 μm , što je znatno manja veličina nego što su veličine mineralnih inkluzija u ugljevima. Deo letećeg pepela koji je u gasovitom stanju heterogeno nukleiše na česticama pepela nastalih homogenom nukleacijom i na česticama letećeg pepela nastalih od nesagorelih mineralnih čestica uglja [12].

Postoje male količine uglja u prahu, koje ne prolaze kroz zonu maksimalnih temperatura, pa one ne sagorevaju u potpunosti. Uprkos činjenici da je temperatura u jezgru peći veća od tačke topljenja većine materija sadržanih u uglju, oko 20-50 % materija ne sagori. Neki sporedni proizvodi sagorevanja, kao što je šljaka, akumuliraju se ispod rešetke na dnu komore za sagorevanje, dok se leteći pepeo sa dimnim gasovima uklanja iz komore za sagorevanje pomoću ventilatora i kasnije se odvaja pomoću elektrostatičkih filtera [13].

2.2. Elektrostatički filteri

Elektrostatički filteri su jedan od najčešće korišćenih uređaja za uklanjanje čvrstih čestica iz gasova. Imaju široku primenu, od malih kućnih prečišćivača vazduha, do velikih industrijskih postrojenja za uklanjanje letećeg pepela iz dimnih gasova. Osnovni princip rada elektrostatičkog filtera zasniva se na naelektrisanju čvrstih čestica koje su prisutne u dimnom gasu. Gas prolazi kroz električno polje i naelektrisane čvrste čestice se pod dejstvom električnog polja kreću ka suprotno naelektrisanjoj elektrodi pod pravim uglom u odnosu na smer strujanja gasa. Leteći pepeo se taloži na sabirnim elektrodama stvarajući sloj čvrstih čestica na zidovima, koji uklanja sakuplja na dnu elektrostatičkog filtera. Naelektrisanje čestica se postiže pomoću „korone“ koja nastaje oko žičane elektrode pod visokim naponom i uspostavlja se električno polje između žičane elektrode i sabirne elektrode. Ukoliko se isti par elektroda koristi za naelektrisanje čestica i njihovo sakupljanje onda se uređaj naziva jednostepeni elektrostatički filter. Na slici 3 šematski je prikazan jednostepeni cilindrični elektrostatički filter [12].



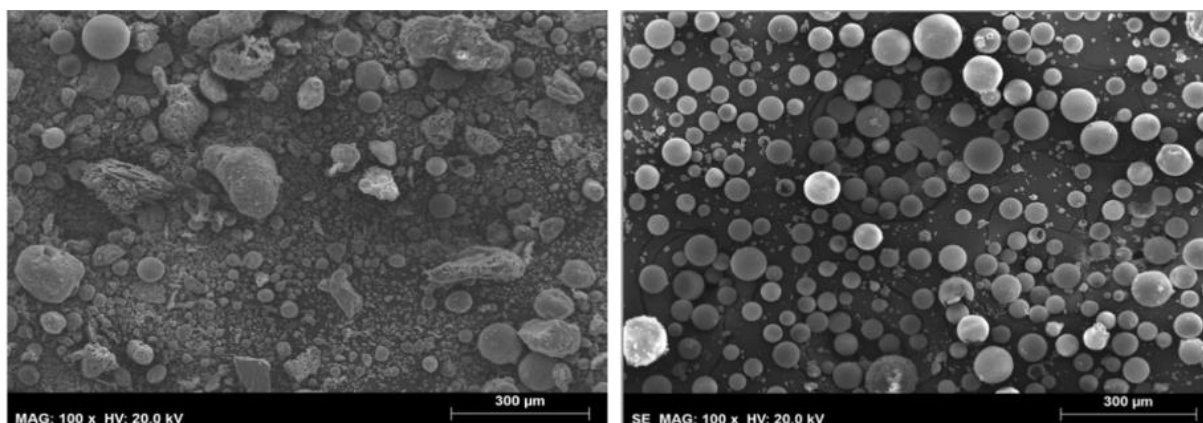
Slika 3. Šema jednostepenog cilindričnog elektrostatičkog filtera [12]

Žica koja ima funkciju elektrode za pražnjenje nalazi se na sredini osovine elektrostatičkog filtera i pričvršćena je tegom na dnu filtera. Zidovi cilindra predstavljaju sabirnu elektrodu. Čvrste čestice koje se sakupljaju na sabirnoj elektrodi formiraju sloj na zidu koji se uklanja vibracijama, a čestice se sakupljaju u kolektoru na dnu elektrostatičkog filtera. Većina čvrstih čestica letećeg pepela nastalih sagorevanjem uglja poseduju određenu količinu naelektrisanja usled jonizacije plamena i trenja, ali ta količina naelektrisanja nije dovoljna za njihovo uklanjanje u elektrostatičkim filterima. Primena jednosmerne struje visokog napona predstavlja najefikasniji način naelektrisanja čvrstih čestica. Napon u žici se povećava do dostizanja „korone“, vidljive plave svetlosti oko žice. „Korona“ se formira između žice koja je pod visokim naponom i uzemljene cevi koja predstavlja sabirnu elektrodu. Ona dovodi do formiranja pozitivno ili negativno naelektrisanih jona koji se kreću ka sabirnoj elektrodi, sudaraju se sa čvrstim česticama i dovode do njihovog naelektrisanja. Naelektrisanje polako prelazi sa čestica na elektrodu. Otpor koji se javlja pri prenosu naelektrisanja naziva se otpornost praha. Kako sloj čestica raste, naelektrisanje najbližih čestica deluje na elektrodu, prelazi na nju i elektrostatičko privlačenje između elektroda i čestica slabi. Novonataložene čestice na površinskom sloju imaju puno naelektrisanje. Zbog izolacionog sloja čestica, novonataložene čestice ne gube odmah naelektrisanje i zadržavaju čitav sloj taloga na

elektrodi. Kada se dostigne određena debljina sloja, vibracijama se razbija sloj taloga koji pod dejstvom gravitacije pada u kolektore na dnu elektrostatičkog filtera [12].

2.3. Svojstva letećeg pepela

Nakon izdvajanja iz dimnih gasova pomoću elektrostatičkog filtera leteći pepeo se odlaže na pepelišta u blizini termoelektrane. Zbog svojih fizičkih, hemijskih i mineraloških svojstava može pronaći primenu u raznim granama industrije kao sekundarna sirovina. Boja letećeg pepela se kreće od svetlosive do crne, što najviše zavisi od sadržaja nesagorelog uglja u pepelu, kao i od sadržaja magnetita. Neke vrste letećeg pepela mogu imati i braon boju što je posledica prisustva hematita. Raspodela veličine čestica je veoma široka, zavisi od tipa uglja koji sagoreva i od vrste kotla u kojem se vrši sagorevanje. Veličina čestica letećeg pepela nastalog u kotlovima za sagorevanje uglja u prahu kreće se u rasponu od 0,01 do 350 μm , ali se mogu javiti i krupnije čestice. Čestice letećeg pepela su uglavnom sferičnog oblika (pirosfere) koje se sastoje od finijih frakcija letećeg pepela i šuplje cenosfere, koje se sastoje od krupnijih frakcija (preko 100 μm) [14]. Primer izgleda izdvojenih čestica cenosfera i čestica letećeg pepela snimljenih skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) je prikazan na slici 4.



Slika 4. SEM snimci letećeg pepela (levo) i cenosfera (desno) [13]

Čestice mogu biti individualne ili u formi aglomerata [14]. Osim sferičnih čestica, leteći pepeo sadrži i nepravilne, porozne čestice sa oštrim ivicama. Najkrupnije čestice su prahovi nesagorelog ugljenika, čađi i čestice kvarca [14,15].

Hemijski sastav letećeg pepela se menja u širokom opsegu i zavisi od mnogih faktora kao što su vrsta goriva, vrste kotla (sagorevanje uglja u prahu ili fluidizovanom sloju) kao i od uslova sagorevanja. U suštini, hemijski sastav letećeg pepela zavisi od prisutnih mineralnih materija u uglju, koje mogu biti sagorive i nesagorive. Najveći deo mineralnih materija čine: alumosilikati, sulfidi i karbonati. Tokom sagorevanja dolazi do hemijskih i fizičkih promena mineralne materije: sagorevanja, dehidroksilacije, dekarbonacije, sublimacije sumpora i alkalnih metala itd. Od uslova sagorevanja u kotlu zavisi ne samo odnos nastale šljake i letećeg pepela, već i njihov sastav [16]. Oksidi čiji je zbirni udeo u letećem pepelu od 95 do 99 % su: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i CaO (primarne komponente).

Takođe, leteći pepeo može sadržati 0,5-3,5 % sledećih komponenti: MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 i nesagorelog uglja (sekundarne komponente). Sadržaj nesagorelog uglja, koji se određuje kao gubitak žarenjem, u letećem pepelu varira i zavisi od: finoće mlevenja uglja (što je ugalj finije samleven manji je njegov sadržaj u letećem pepelu), temperature i vremena sagorevanja (više temperature i duže vreme sagorevanja dovode do nižeg sadržaja čestica uglja u letećem pepelu). Primarne i sekundarne komponente čine 99,7-99,9 % mase letećeg pepela. Pored njih u letećem pepelu mogu biti prisutni toksični i/ili radioaktivni elementi Mn, B, Ba, Cu, Sr, Ni, Cr, Zn,

Cd, Co, Mo, V, Se, Pb, As, U, Th, Rn, Ra i dr. Tokom sagorevanja uglja najveći deo U i Th i njihovih produkata raspadanja odlazi iz strukture i raspoređuje se između gasne faze i čvrstih produkata sagorevanja. Navedeni elementi čine 0,1 do 0,3% mase letećeg pepela, ali imaju značajan uticaj na zdravlje ljudi i životnu sredinu. Radioaktivni elementi, iako su prisutni u letećem pepelu u većim koncentracijama nego u uglju, generalno ne prelaze nivoe koji sprečavaju upotrebu letećeg pepela kao sekundarne sirovine [13,17].

Leteći pepeo koji se uglavnom sastoji od reaktivnog silicijum-dioksida (SiO_2) i aluminijum-oksida (Al_2O_3) poseduje pucolanska svojstva, što znači da u kontaktu sa kalcijum-hidroksidom i vodom očvršćava. S druge strane, leteći pepeo koji se sastoji od reaktivnog kalcijum-oksida (CaO), reaktivnog silicijum-dioksida (SiO_2) i aluminijum-oksida (Al_2O_3) poseduje i pucolanska i hidraulička svojstva [9,13,14]. Prema standardu američkog društva za testiranje materijala (eng. *American Society for Testing Materials*) ASTM C618 [18] leteći pepeo se može podeliti u dve kategorije:

- Klasa F - čiji se sastav glavnih komponenti može definisati na sledeći način: mas. % SiO_2 + mas. % Al_2O_3 + mas. % $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70$ %
- Klasa C - čiji se sastav glavnih konstituenata može definisati na sledeći način: mas. % SiO_2 + mas. % Al_2O_3 + mas. % $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 70$ %, obično 50-70 % [9,13,14]

Leteći pepeo klase F ima sadržaj kalcijum-oksida manji od 7 % i poseduje pucolanska svojstva. Ova vrsta pepela nema cementne karakteristike, pa su potrebni aditivi da bi se formirala cementna jedinjenja. Leteći pepeo klase C se još naziva i kalcijumski leteći pepeo (obično sadrži preko 10 % kalcijum-oksida) i u kontaktu sa vodom očvršćava i pokazuje cementna svojstva [13].

Fazni sastav letećeg pepela čine kristalna i amorfna (staklasta) faza. Na odnos staklaste i kristalne faze utiče brzina hlađenja dimnih gasova, pri brzom hlađenju dimnih gasova nastaje sitne staklaste čestice, dok sporo hlađenje pogoduje nastanku većih kristalnih čestica. Više staklaste faze u letećem pepelu [14] se formira pri višim temperaturama sagorevanja. Staklasta faza čini 50 - 90% ukupne mase pepela.

Sastav kristalne faze čine: primarni minerali prisutni u uglju (minerali sa visokom tačkom topljenja i minerali koji ne prolaze kroz jezgro plamena zbog vrtloga u kotlu); minerali koji su kristalisali iz tečne faze; minerali koji su nastali tokom sagorevanja, kao i minerali koji su nastali kao rezultat polimorfne transformacije minerala uglja kao α -kvarc, α -tridimit [13]. Sadržaj kristalne faze u pepelu je od 5 do 50%.

Najčešće kristalne faze u letećem pepelu su: kvarc (α , β), mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – nema ga u letećem pepelu nastalom sagorevanjem u fluidizovanom sloju), hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), magnezijum-oxid (MgO), kalcit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kalcijum-oxid (CaO), spineli (MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4), dikalcijum-ferit ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), korund (α - Al_2O_3), anatas ili rutil (TiO_2) i drugi.

2.4. Primena letećeg pepela

Primena letećeg pepela određena je fizičko-hemijskim svojstvima letećeg pepela koja zavise od vrste uglja koji se koristi u termoelektrani, tehnologije sagorevanje uglja, kao i načina sakupljanja i odlaganja letećeg pepela. Polazna tačka određivanja primene može biti sadržaj nesagorelog ugljenika u letećem pepelu, s obzirom da on odražava efikasnost procesa sagorevanja i pri većem sadržaju nepovoljno utiče na vizuelne karakteristike građevinskog materijala dobijenog od pepela. Najčešće je gornja granica sadržaja nesagorelog ugljenika u pepelu 5 mas. % za primenu u građevinarstvu (SRPS EN 197-1:2013). S druge strane, relativno velika specifična površina čestica nesagorelog ugljenika uslovljava dobra sorpciona svojstva (usled prisustva C=O ili C=C veza na površini), što predstavlja ključnu karakteristiku za primenu letećeg pepela kao sorbenta, npr., za prečišćavanje dimnih gasova [14], prečišćavanje vode [19], itd. Leteći pepeo kod koga je mas. % SiO₂+ mas. % Al₂O₃+ mas. % Fe₂O₃ <70 % i sadrži značajne količine K, Mg, Na, Ca i P može se koristiti u poljoprivredi kao đubrivo, pri čemu limitirajući faktor za primenu može biti sadržaj toksičnih elemenata.

U svetu je primetan trend sve veće primene letećeg pepela kao sekundarne sirovine, ali je i dalje ogromna razlika između razvijenih zemalja, gde je visok stepen iskorišćenja letećeg pepela, i zemalja u razvoju gde stepen iskorišćenja letećeg pepela iznosi samo nekoliko procenata ili ne postoji. Upotreba letećeg pepela u komercijalne svrhe pored privrednog rasta doprinosi i poboljšanju kvaliteta životne sredine [9].

2.4.1. Primena letećeg pepela u građevinskoj industriji

Leteći pepeo se najčešće primenjuje u građevinskoj industriji zbog pucolanskih ili cementnih svojstava, u zavisnosti da li pripada klasi F ili C letećih pepela [18]. Silicijum-dioksid prisutan u letećem pepelu reaguje sa kalcijum-hidroksidom pri čemu gradi kalcijum-silikatni hidrat (C-S-H gel) u betonu. Primena letećeg pepela poboljšava njegovu obradivost. Kada se cement delimično zameni letećim pepelom klase F, smanjuje se toplota hidratacije, što rezultira smanjenoj mogućnosti pucanja betona u ranoj fazi očvršćavanja. Koncentracija letećeg pepela u betonu varira od 15 do 35 %, ali može ići čak i do 70 % za različite primene, poput izgradnje parking mesta, trotoara ili zidova [20]. Atiş [21] je ispitivao hemijsku reakciju ugljen-dioksida iz vazduha i kalcijum-oksida i C-S-H gela u betonu. Portland cement je zamenjen određenim količinama letećeg pepela i ispitivana je reaktivnost i zaključeno je da veći udeo letećeg pepela dovodi do većeg nivoa reakcije između ugljen-dioksida iz vazduha i kalcijum-oksida i C-S-H gela u betonu. Takođe, na čvrstoću maltera može uticati prisustvo neaktivnih minerala u letećem pepelu kao što je mulit, niži odnos Si/Al i prisustvo kalcijum-oksida [22,23]. Značajno smanjenje procesa korozije zapaženo je u betonskim sistemima na bazi letećeg pepela. Primena letećeg pepela značajno smanjuje koroziju u betonu [24,25]. Leteći pepeo u betonu može značajno da produži životni vek betonskih proizvoda, betonskih puteva i betonskih konstrukcija zbog povećane izdržljivosti, a povoljno utiče i na životnu sredinu zbog ekonomične potrošnja energije i smanjenog efekta staklene bašte. Poboljšava obradivost, čvrstoću na pritisak, i smanjuje toplotu hidratacije [23]. Pored poboljšanja svojstava betona značajno je i smanjenje cene proizvodnje upotrebom letećeg pepela [20].

U poslednje vreme geopolimeri na bazi letećeg pepela, nastali alkalnom aktivacijom letećeg pepela, nalaze primenu u građevinskoj industriji kao zamena za cement. Temuujin i saradnici [26] su proizveli geopolimere na bazi letećeg pepela sa različitim udelima peska. Njihova čvrstoća na pritisak i Jangov modul elastičnosti su iznosili 60 MPa i 2,27 GPa i nisu se značajno menjali sa udelom peska do 50 %. Joseph i Mathew [27] su ispitivali geopolimere od alkalno aktiviranog letećeg pepela. Dobijeni beton od geopolimera ima sličnu čvrstoću i izdržljivost kao beton od cementa, ali i veći modul elastičnosti što mu omogućava primenu u raznim oblastima građevinske industrije. Čvrstoća prilikom loma i jačina veza u armiranim geopolimerima očvrslim na povišenim temperaturama je viša u poređenju sa armiranim betonima sa cementom [28].

2.4.2. Primena letećeg pepela kao katalizatora

Metali i oksidi metala se primenjuju u industriji kao heterogeni katalizatori. Leteći pepeo, koji se sastoji od velikog broja oksida metala može se upotrebiti kao jeftin i ekološki prihvatljiv katalizator. Takođe, zbog visokog sadržaja alumosilikata leteći pepeo se može primeniti i kao nosač katalizatora. Chakraborty i saradnici [29] su upotreбили leteći pepeo kao nosač CaO, koji je katalizator za prevođenje sojinog ulja u biodizel. Saputra i saradnici [30] su leteći pepeo koristili kao nosač za katalizator na bazi kobalt-oksida za razgradnju fenola. Xuan i saradnici su koristili leteći pepeo za selektivnu katalizu i tom prilikom su uspešno uklonili NO iz dimnih gasova [31]. Leteći pepeo se može upotrebiti i za sintezu neorganskih polimernih kompozita koji imaju fotokatalitička svojstva za uklanjanje boja iz rastvora [32], kao i nosač nikla kod katalizatora za dobijanje biometana [33].

2.4.3. Primena letećeg pepela u tretmanu otpadnih voda

U otpadnim vodama se mogu naći mnoge zagađujuće supstance kao što su teški metali, površinski aktivne materije i boje koje mogu imati negativan uticaj na životnu sredinu. Zagađujuće supstance iz vode mogu se izdvojiti ekstrakcijom, adsorpcijom, membranskom separacijom, taloženjem, jonskom izmenom, itd. Od svih navedenih procesa, adsorpcija predstavlja najjednostavniji, najjeftiniji i ekološki prihvatljiv metod, ali samo u slučaju da se koristi jeftin adsorbent, velikog adsorpcionog kapaciteta za datu zagađujuću supstancu. Proces adsorpcije zavisi od mnogih faktora, kao što su svojstva adsorbenta, pH vode, temperatura, koncentracija zagađujuće materije i vreme adsorpcije. Leteći pepeo, zbog svojih fizičko-hemijskih osobina se može primenjivati kao adsorbent teških metala i boja, ali se njegovi adsorpcioni kapaciteti mogu znatno povećati različitim modifikacijama [34].

Prisustvo Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr i sl. u otpadnim vodama može izazvati ozbiljne zdravstvene probleme kod živih organizama zbog nemogućnosti biorazgradnje. Zbog toga prečišćavanje otpadnih voda je od izuzetnog značaja za kvalitet životne sredine. U otpadnim vodama hemijske i rudarske industrije bakar je najzastupljeniji. Bakar je veoma zanačajan za biosintezu i koristan je u ishrani biljaka i životinja, ali preveliki unos može dovesti do ozbiljnih toksikoloških problema [34]. Al-Harashsheh i saradnici [35] su sintetisali amorfnu adsorbent na bazi letećeg pepela za uklanjanje bakra iz otpadnih voda. U reakciji između alumosilikata i NaOH došlo je do razaranja kristalne strukture letećeg pepela i prelaska u amorfnu strukturu geopolimera visoke poroznosti i adsorpcionog kapaciteta. Bioakumulacija kadmijuma takođe može biti toksična za ljudski organizam, izazivajući oboljenja bubrega, ocnog tkiva, kostiju [34]. Zhao i saradnici [36] su ispitivali adsorpciju kadmijuma na letećem pepelu modifikovanim NaOH hidrotermalnom metodom na niskim temperaturama. NaOH je promenio površinsku strukturu letećeg pepela, stvarivši poroznu strukturu sa grubljom površinom koja povoljno utiče na adsorpcione kapacitete. Li i saradnici [37] su modifikovali leteći pepeo funkcionalizacijom amino grupama pri čemu su dobili adsorbent koji efikasno uklanja Pb^{2+} jone, koji sa elektronskim parom amino grupe grade komplekse. Malarvizhi and Santhi [38] su ispitivali uklanjanje cinka iz rastvora na alkalno modifikovanom letećem pepelu i alkalno modifikovanom letećem pepelu funkcionalizovanim metil-oranžom. U šaržnim uslovima oba sintetisana adsorbenta su pokazala visoku efikasnost uklanjanja cinka.

Otpadne industrijske vode su zagađene i bojama iz industrije tekstila, plastike, gume, papira, kao i iz prehrambene industrije. Prisustvo aromatičnih jedinjenja u bojama može negativno uticati na prolaz sunčeve svetlosti kroz vodu što ostavlja negativne posledice na proces fotosinteze. Pored toga, jedinjenja u bojama su visoko citotoksična, kancerogena i mutagena po živi svet u vodi i čoveka, te se stoga velika pažnja posvećuje razvijanju adsorbenata za njihovo uklanjanje iz otpadnih voda [34]. Hussain i saradnici [39] su leteći pepeo modifikovali rastvorima NaOH i HCl i ispitivali

adsorpciju četiri različite boje. Specifična površina modificiranog letećeg pepela iznosila je oko 13,5 m²/g, što je 3 puta više od netretiranog uzorka. Supelano i saradnici [40] su sintetisali zeolite za uklanjanje metilen-plavog modifikacijom letećeg pepela alkalnim topljenjem i zatim hidrotermalnom modifikacijom. Zbog prisustva gvožđa u dobijenim adsorbentima, moguće je magnetnom separacijom izdvojiti adsorbent iz rastvora. Acisli i saradnici [41] sintetisali su geopolimer od letećeg pepela alkalnom aktivacijom i termičkom obradom i koristili su ga za uklanjanje boje *Basic Yellow 2*. Specifična površina geopolimera je značajno veća od netretiranog letećeg pepela (47,38 naspram 0,83 m²/g). Geopolimeri i zeoliti sintetisani od letećeg pepela imaju veći adsorpcioni kapacitet u poređenju sa drugim adsorbentima na bazi ugljenika [34].

2.4.4. Regeneracija metala iz letećeg pepela

U letećem pepelu se mogu naći i germanijum, galijum, vanadijum, titan i aluminijum koji se određenim metodama mogu ekstrahovati. Germanijum se primenjuje u proizvodnji dioda, optičkih vlakana, fotonaponskih ćelija i kao katalizator za polimerizaciju polietilen tereftalata. Može se pronaći u uglju vezan za organske komponente, pa se nakon sagorevanja javlja u letećem pepelu u koncentracijama i do deset puta većim nego u početnom uglju. U procesu dobijanja germanijuma, prvo se vrši luženje letećeg pepela, a nakon toga separacija [20]. Galijum ima široku primenu u telekomunikacionom inženjerstvu, proizvodnji računara, legura, DVD diskova itd. Galijum se iz letećeg pepela dobija procesom kiselog luženja, nakon čega se prečišćava. Oko 95% galijuma prisutnog u letećem pepelu se može izdvojiti dvostepenim luženjem rastvorom 2 mol/dm³ HCl, nakon čega je neophodno uklanjanje nečistoća [13]. Leteći pepeo sadrži velike količine Al₂O₃ pa može biti upotrebljen i za dobijanje aluminijuma. Sve veća potražnja u svetu za aluminijumom, i sve manje rezerve boksita, rude iz koje se dobija, dovele su do potrebe za ispitivanjem mogućnosti regeneracije aluminijuma iz letećeg pepela. Regeneracija aluminijuma iz letećeg pepela prvi put je ispitivana pedesetih godina dvadesetog veka u Poljskoj. Proces se zasnivao na razlaganju sinterovanog uzorka koji sadrži kalcijum-aluminat i kalcijum-silikat. Kasnijih godina su razvijani i drugi procesi dobijanja, koji se mogu podeliti u tri grupe: proces sinterovanjem, proces kiselinskim luženjem i visokotemperaturnim hlorisanjem (eng. *HiChlor process*). Svi ovi procesi za dobijanje aluminijuma su uglavnom još uvek na eksperimentalnom nivou. Za kiselinsko luženje potrebna je kiselo otporna i hermetički zatvorena procesna oprema koja se izrađuje od tantal-niobijumske legure. U procesu kiselinskog luženja se rastvaraju nečistoće što značajno otežava proces ekstrakcije čistog aluminijuma i povećava cenu tretmana da bi se zadovoljili standardi zaštite životne sredine. U procesu dobijanja sinterovanjem dobijaju se ogromne količine kalcijum-silikatnih nečistoća. Procenjeno je da se dobije 7-10 tona kalcijum-silikata pri proizvodnji jedne tone Al₂O₃, koji nema široku primenu, osim pri proizvodnji cementa. Niska efikasnost i visoka cena su razlozi zašto još uvek nije proces regeneracije aluminijuma iz letećeg pepela razvijen na industrijskom nivou [13, 20].

2.4.5. Separacija komponenti letećeg pepela

Regeneracija cenosfera, nesagorelog uglja i magnetnih sfera iz letećeg pepela može imati mnoge ekonomske koristi kao i pozitivan uticaj na zaštitu životne sredine. Debljina zidova cenosfera je relativno mala i iznosi <10 % od njenog prečnika. Gustina je obično manja od 1 g/cm³, pa se mogu izdvojiti iz letećeg pepela flotacijom u vodi. Zbog velikog broja toksičnih rastvoljivih supstanci u letećem pepelu mora se voditi računa o prečišćavanju korišćene vode. Cenosfere se mogu izdvojiti i vazdušnom separacijom. Procenjeno je da vazдушna separacija i separacija vodom mogu imati sličnu efikasnost, od oko 70 % [42]. Cenosfere su šuplje i imaju malu gustinu, što im omogućava raznovrsnu primenu. Koriste se kao punioci u cementima za dobijanje betona male gustine [43]. Istraživanja su pokazala da cenosfere imaju pozitivan uticaj na mehaničke, termičke i reološke osobine najlon 6 kompozita [44], kao i na mehaničke osobine poliestar/cenosfera kompozita [45].

Nesagoreli ugljenik iz letećeg pepela se odvaja flotacijom i može se upotrebiti kao gorivo ili za sintezu adsorbenata [20]. Magnetna separacija se primenjuje kada se iz letećeg pepela žele izdvojiti komponente za proizvodnju materijala bogatih gvožđem, ili za izdvajanje nečistoća kada se leteći pepeo koristi za regeneraciju aluminijuma [13].

2.4.6. Upotreba letećeg pepela kao punioca za rudna okna

Upotreba letećeg pepela kao punioca za okna rudnika predstavlja jednu od mogućnosti pri zatvaranju podzemnih rudnika kao zamenu za pesak. Uvođenje letećeg pepela ima dvostruke benefite: smanjuje drenažu kiseline iz rudnika i sprečava kontakt između vode i pirita prisutnog u oknu. Drenaža kiseline iz rudnika se dešava u slučajevima kada u rudarskim oknima dolazi do kontakta između pirita, podzemnih voda, kiseonika i atmosferskih padavina. Punjenjem rudarskih jama letećim pepelom, pored sprečavanja kontakta pirita i podzemnih voda, sprečava se urušavanje jame i mogućnost izbijanja požara [46]. Leteći pepeo se može uvesti suv u jamu, ili u obliku suspenzije, kada se dodaje oko 25 % vode, radi lakšeg transporta, a pri tome ne dolazi do značajnijeg skupljanja prilikom sušenja. 2000. godine je upotrebjeno oko 60.000 tona letećeg pepela kao ispuna podzemnog rudnika uglja u Indiji. Iako predstavlja obećavajuće rešenje, treba izvršiti ispitivanje uticaja na podzemne vode i celokupnu životnu sredinu pre korišćenja letećeg pepela kao punioca [14].

3. Staklo i staklokeramika na bazi otpadnih materijala

Vitrifikacija otpadnih materijala predstavlja njihovu transformaciju u stabilna i homogena stakla različitog sastava. Pri tom procesu se toksične materije koje se nalaze u otpadnom materijalu imobiliziraju u mrežu stakla. U staklenoj mreži mogu da budu prisutne značajne količine različitih oksida, a da pri tome staklo ima zadovoljavajuću hemijsku postojanost [47]. Ukoliko otpadni materijal ne sadrži dovoljne količine SiO_2 ili drugog graditelja mreže može se u staklarsku mešavinu dodati određena količina peska ili staklenog krša. Ukoliko otpadni materijal sadrži velike količine SiO_2 , u smešu se mogu dodati oksidi modifikatori (najčešće oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala) u cilju snižavanja temperature topljenja i dobijanja rastopa odgovarajuće viskoznosti za dobijanje stakla. Značaj vitrifikacije otpadnih materijala ogleda se u sledećem:

- Fleksibilnost procesa, što omogućava da se tretiraju različite vrste otpada (mulj, leteći pepeo, kontaminirano zemljište, šljaka iz metalurških procesa) u različitim količinama
- Mogućnost destrukcije svih organskih polutanata sa efikasnošću od 99,99 %.
- Imobilizacija opasnih supstanci, kao što su toksični i radioaktivni elementi, u staklenoj matrici. Opasne materije ugrađene u strukturu stakla se ne izlučuju ili se izlučuju u jako malim količinama, te su bezbedne za zdravlje ljudi i životnu sredinu.
- Značajno smanjenje zapremine tretiranog otpada (20-97% zapremine, u zavisnosti od vrste otpada).
- Odlične mehaničke i termičke osobine dobijenog staklenog materijala.

Mane procesa vitrifikacije otpada su visoka cena postrojenja i veliki utrošak energije. Da bi postupak vitrifikacije bio ekonomski opravdan, dobijeni staklasti materijal bi trebalo da ima upotrebnu vrednost. Razni otpadni materijali na bazi silikata se mogu upotrebiti za dobijanje staklokeramike.

Šljaka iz visokih peći je jedan od prvih otpadnih materijala upotrebljen za dobijanje staklokeramike. Najčešće je dodavan kao nukleator TiO_2 da bi se poboljšala nukleacija u dvostepenom termičkom tretmanu za dobijanje staklokeramike (nukleacija i kristalizacija). Gomey i saradnici [48] su dobili staklokeramiku od šljake iz železare, peska, krečnjaka i boksita. Na osnovu termičke analize izabrane su temperature $720\text{ }^\circ\text{C}$ i $883\text{ }^\circ\text{C}$ za nukleciju i kristalizaciju. Kristalizacija je bila zapreminska, a glavne faze koje su se javile su diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) i augit ($(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Al,Si})_2\text{O}_6$). Fredericci i saradnici [49] su ispitivali kristalizaciju stakla dobijenog od šljake iz visoke peći. Dominantan mehanizam kristalizacije pri ovom procesu je površinska kristalizacija. Dobijena staklokeramika je imala manju otpornost na savijanje u odnosu na komercijalne koje se primenjuju u građevinskoj industriji.

Francis [50] je dobio staklokeramiku od šljake jednostepenim tretmanom, simultanom nukleacijom i kristalizacijom na jednoj temperaturi. Na osnovu DTA analize zaključio je da je optimalni opseg $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ za dobijanje staklokeramike. Kristalne faze koje se javljaju u uzorku su gelenit ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$), diposid i barijum-alumosilikat. Hemijska postojanost uzorka je jako loša u 10 % rastvoru HCl, dok u 10 % rastvoru NaOH je zadovoljavajuća. Cimmins i saradnici [51] su proizveli staklokeramiku metodom sinter-kristalizacije od šljake iz železare, gline i pepela od treseta. Optimalna temperatura sinterovanja je $1100\text{--}1180\text{ }^\circ\text{C}$ pri čemu se dobila staklokeramika gustine od oko 3 g/cm^3 . Uzorci sa većim sadržajem gline su pokazali bolju hemijsku postojanost u rastvoru HCl koncentracije $0,1\text{ mol/dm}^3$.

Pepeo nastao spaljivanjem komunalnog otpada predstavlja još jedan otpadni materijal koji se umesto odlaganja na pepelišta može upotrebiti za dobijanje funkcionalnih materijala. Hemijski sastav pepela varira, pa se u nekim slučajevima mora dodati SiO_2 ili stakleni krš da bi bilo moguće formiranje stakla. Park i saradnici su u pepeo iz spalionice otpada dodavali 20 mas % SiO_2 i 5 mas

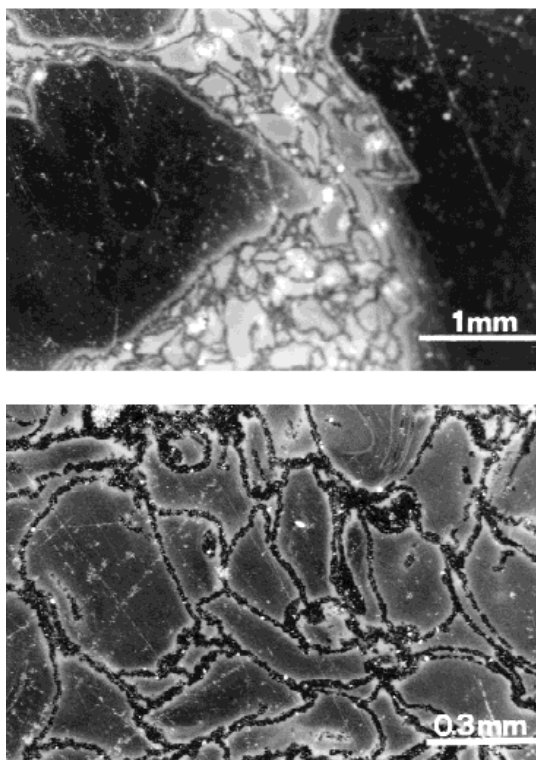
% MgO i dobili staklokeramiku sa diopsidom. Nukleator je 2 mas. % TiO_2 . Pored odličnih mehaničkih osobina dobijenih kontrolisanom kristalizacijom (prisustvo diopsida), uzorak je imao i izuzetnu hemijsku postojanost [52]. Cheng i saradnici [53] su topili pepeo iz spalionice otpada na $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Dobijeno staklo je samleveno i presovano. Dobijeni kompaktna praha stakla je sinterovan na više temperatura u opsegu od 850 do $1050\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 2h. Kao jedina kristalna faza javljao se gelenit. Uzorak staklokeramike je pokazao dobru hemijsku postojanost u rastvoru H_2SO_4 , CH_3COOH i NaOH , dok je hemijska postojanost u rastvoru HCl bila manja, verovatno zbog geliranja gelenita.

Karamanov i saradnici [54] su pepeo iz spalionice otpada pomešali sa staklenim kršom, kvarcom i H_3BO_3 , topili 4h na $1500\text{ }^\circ\text{C}$ da bi dobili staklo. Staklo je samleveno, presovano i sinterovano. Ferobustamit ($\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{MnCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$) je jedina nastala kristalna faza. Staklokeramika je pokazala dobru hemijsku postojanost i u baznoj i u kiseloj sredini. Pepeo sa dna peći (šljaka) za sagorevanje komunalnog otpada se takođe može primeniti za dobijanje staklokeramike. Razlika u odnosu na leteći pepeo je ta da šljaka ne sadrži teške metale pa manja hemijska postojanost dobijenih materijala ne predstavlja problem po životnu sredinu. Cheeseman je sa saradnicima [55, 56] dobio staklokeramiku samo od šljake sa kristalnim fazama: kvarc, kalcit, gelenit i hematit. Ispitivan je uticaj pritiska prilikom presovanja kompaktna praha i temperature sinterovanja na svojstva dobijene staklokeramike. Povećanje pritiska presovanja nije dovelo do značajnog povećanja gustine sinterovanog uzorka. Na nižim temperaturama ne dolazi do potpune denzifikacije, dok na temperaturama višim od optimalne dolazi do stvaranja pora u uzorku. Barbieri i saradnici [57] su smešu pepela sa dna peći i staklenog krša topili na $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Dobijeno staklo je podvrgnuto procesu nukleacije i kristalizacije, kao i procesu sinter-kristalizacije. Niže temperature su bile potrebne za dobijanje staklokeramike sinter-kristalizacijom, gde se površinskom kristalizacijom javljaju volastonit (CaSiO_3) i diopsid kao kristalne faze.

Pepeo nastao pri proizvodnji čelika i nerđajućeg čelika je uz dodatak staklenog krša topljen u cilju dobijanja stakla u kojem bi se imobilisali teški metali. Dobijeno staklo je imalo lošu hemijsku postojanost i veliku naklonost ka kristalizaciji. Glavne kristalne faze su bile spinel hromit-magnetit i piroksen. Za razliku od komercijalnih staklokeramika, dobijeni uzorak je imao nižu hemijsku postojanost u odnosu na osnovno staklo, jer su spinel i piroksen skloniji rastvaranju u odnosu na polazno staklo [58]. Gorokhovskiy i saradnici [59] su otpad na bazi kvarca i feldspata od prerade ruda koristili uz razne aditive i nukleatore za proizvodnju staklokeramike. Staklokeramika je dobijena nukleacijom na $720\text{ }^\circ\text{C}$ i kristalizacijom na $950\text{ }^\circ\text{C}$. Rezultati ispitivanja su pokazali da kada se kao nukleator koristi P_2O_5 povećava se hemijska postojanost, ali se smanjuje tvrdoća staklokeramike u poređenju sa svojstvima staklokeramike dobijene sa nukleatorom Cr_2O_3 . Visoka tvrdoća staklokeramike je verovatno posledica izdvojenih kristalnih faza nastalih pri zapreminskoj kristalizaciji čvrstog rastvora diopsida i hedenbergita ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$). Na kristalizaciju povoljno utiče sadržaj Fe_2O_3 koji je dobar nukleator. Park i saradnici [60] su pepeo nastao sagorevanjem kanalizacionog mulja uz dodatak CaO topili i ispitivali proces nukleacije i kristalizacije dobijenog stakla. Zaključili su da je optimalna temperatura nukleacije $760\text{ }^\circ\text{C}$, a kristalizacija je vršena u intervalu od $1050\text{ }^\circ\text{C}$ do $1200\text{ }^\circ\text{C}$. U uzorku kristalisanom na $1050\text{ }^\circ\text{C}$ dominantna kristalna faza je diopsid uz tragove anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), dok se pri kristalizaciji na $1150\text{ }^\circ\text{C}$ kao glavna kristalna faza javljao anortit.

Otpad nastao u hidrometalurškoj industriji, jarozit i getit, uz aditive može se upotrebiti za sintezu staklokeramike. Pelino i saradnici [61] su u staklarsku mešavinu dodali getit, opiljke granita i stakleni krš. Staklo je topljeno na $1450\text{ }^\circ\text{C}$, nakon čega je podvrgnuto nukleaciji i kristalizaciji. Nukleacija je izvedena na $670\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu su nastali nukleusi magnetita, koji uz duži period nukleacije aglomerišu što stvara manje povoljnih mesta za kristalizaciju. Maksimalni udeo kristalne faze piroksena od 85 % je dobijen nukleacijom u periodu od 90-120 minuta i kristalizacijom na $860\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 120 minuta. Visok sadržaj kristala piroksena i mikrokristala magnetita povoljno utiču na žilavost staklokeramike, jer kristalna faza zaustavlja propagaciju rasta pukotina. Karamanov i saradnici [62] su ispitivali sinter-kristalizaciju stakla na bazi jarozita uz dodatak krečnjaka,

kvarcnog peska, granitnog otpada i Na_2CO_3 . Dobijena staklokeramika sa udelom kristalne faze od 40 % imala je estetski lep izgled, sličan granitu (slika 5).



Slika 5. Staklokeramika dobijena sinterovanjem praha stakla na bazi jarozita uz dodatak krečnjaka, kvarcnog peska, granitnog otpada i Na_2CO_3 [62]

Isti autor [63] je sintetisao i staklokeramiku od otpada iz proizvodnje feronikla. Procesi nukleacije i kristalizacije u se odigravali simultano uz jako kompleksan mehanizam kristalizacije. Maksimalni udeo kristala u materijalu iznosio je 60 %, materijal je imao dobru hemijsku postojanost i mehanička svojstva.

3.1. Staklo i staklokeramika na bazi letećeg pepela

Leteći pepeo nastao sagorevanjem uglja u termolektranama se zbog svog hemijskog sastava (visok sadržaj SiO_2 , Al_2O_3 i CaO) može upotrebiti kao sekundarna sirovina za dobijanje stakla i staklokeramike. Modifikacija sastava staklarske mešavine različitim dodacima je najčešće neophodna u cilju smanjenja viskoznosti rastopa, temperature topljenja i povećanja obradivost dobijenog materijala. Pored mehaničkih osobina, za primenu je važna hemijska postojanost dobijene staklokeramike. Imobilizacija toksičnih elemenata prisutnih u letećem pepelu u staklenoj matrici ili kristalnoj fazi je od krucijalnog značaja za moguću primenu dobijenog materijala.

Erol i saradnici [64] su dobili staklo topljenjem letećeg pepela bez aditiva na $1550\text{ }^\circ\text{C}$ i ispitivali su proces nukleacije i kristalizacije dobijenog stakla. Zaključili su da je za optimalan proces nukleacije potrebno uzorak držati 5 h na $728\text{ }^\circ\text{C}$, dok je za kristalizaciju optimalna temperatura $980\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1 h. Jedina kristalna faza koja se javlja u uzorku je diopsid. Sadržaj diopsida, gustina i mikrotvrdoća staklokeramike su se povećavali sa vremenom kristalizacije. Dobijena staklokeramika je pokazala veliku hemijsku postojanost u kiseloj, baznoj i neutralnoj sredini. Isti autori [65] su poredili svojstva stakla, staklokeramike i keramike dobijene od letećeg pepela iz termoleketrane Tuncbilek u Turskoj. Dobijeno staklo i staklokeramika su imali veću gustinu u odnosu na keramiku. U staklokeramici su uniformno raspoređeni sitni kristali aguita, dok se u keramici javljaju izduženi kristali mulita. Svi uzorci su imali dobru hemijsku postojanost, izluživanje toksičnih metala je bilo daleko ispod vrednosti propisanih standardom. Yoon i saradnici

[66] su proizveli staklokeramiku sinter-kristalizacijom stakla dobijenog topljenjem smeše letećeg pepela i staklenog krša na 1400 °C. Sinter-kristalizacija je vršena u intervalu od 850 °C do 1050 °C. Glavna kristalna faza je volastonit, a optimalna temperatura je 1000-1050 °C. Gustina staklokeramike je ~ 2,5 g/cm³, a tvrdoća po Vickersu iznosi oko 5,3 GPa. Svi uzorci pokazuju dobru hemijsku postojanost u kiseloj sredini. Peng i saradnici [67] su od letećeg pepela sa visokim sadržajem Al₂O₃ i sa dodatkom CaCO₃ i Na₂CO₃ dobili staklo topljenjem na 1550 °C. Nukleacijom i kristalizacijom je dobijena staklokeramika sa nanokristalima anortita i volastonita, veličine oko 200 nm. Sa povećanjem vremena kristalizacije, povećava se i tvrdoća po Vickersu, gustina i veličina kristala. Kim i Kim [68] su dobili staklo topljenjem letećeg pepela na 1400 °C, koristeći školjke kao izvor CaO i TiO₂. Jednostepenim termičkim tretmanom, simultanom nukleacijom i kristalizacijom, dobijena je staklokeramika gustine 2,7-2,8 g/cm³ i tvrdoće 6,2-7,6 GPa. Dobijena staklokeramika pokazuje dobra svojstva za primenu u građevinskoj industriji. Sheng i saradnici [69,70] su proizveli staklo od letećeg pepela uz dodatak 10 % Na₂O u cilju imobilizacije teških metala iz pepela. Dobijeno staklo je pokazalo visoku hemijsku postojanost, koncentracija teških metala prilikom eksperimenata izluživanja uglavnom je bila ispod granica detekcije, daleko ispod vrednosti propisanih standarda. Kristalizacijom na 770 °C tokom 2 h kao kristalne faze su se izdvojile esenit i nefelin. Leroy i saradnici [71] su koristili leteći pepeo iz portugalskih termoelektrana i CaCO₃ i Na₂CO₃ kao aditive za dobijanje stakla. Dobijena je staklokeramika sa kristalnim fazama esenit i nefelin, koja je imala dobru hemijsku postojanost i izgledom podsećala na crni mermer i malahit, pa se može primeniti za proizvodnju kuhinjskih i zidnih pločica. Dávalos i saradnici [72] su koristili leteći pepeo i različite udele pepela ljske pirinča za dobijanje stakla topljenjem smeše na 1450 °C. Staklokeramika je dobijena sinter-kristalizacijom staklenog praha na temperaturama nižim od 1000 °C. Dobijeni uzorci staklokeramike imaju gustinu 2,6-2,7 g/cm³, upijanje vode ispod 0,1 % i žilavost od 0,4-0,6 MPa·m^{1/2}. Staklokeramika pokazuje odličnu hemijsku postojanost u rastvorima NaOH i HCl, pa kao takva može pronaći primenu u raznim granama industrije. Zeng i saradnici [73] su ispitivali kinetiku sinterovanja letećeg pepela različite granulacije. Što je niža granulacija, niža je i energija aktivacija sinterovanja. Dobijena staklokeramika kao glavnu kristalnu fazu ima anortit, poseduje dobra mehanička svojstva i hemijsku postojanost u kiseloj i baznoj sredini.

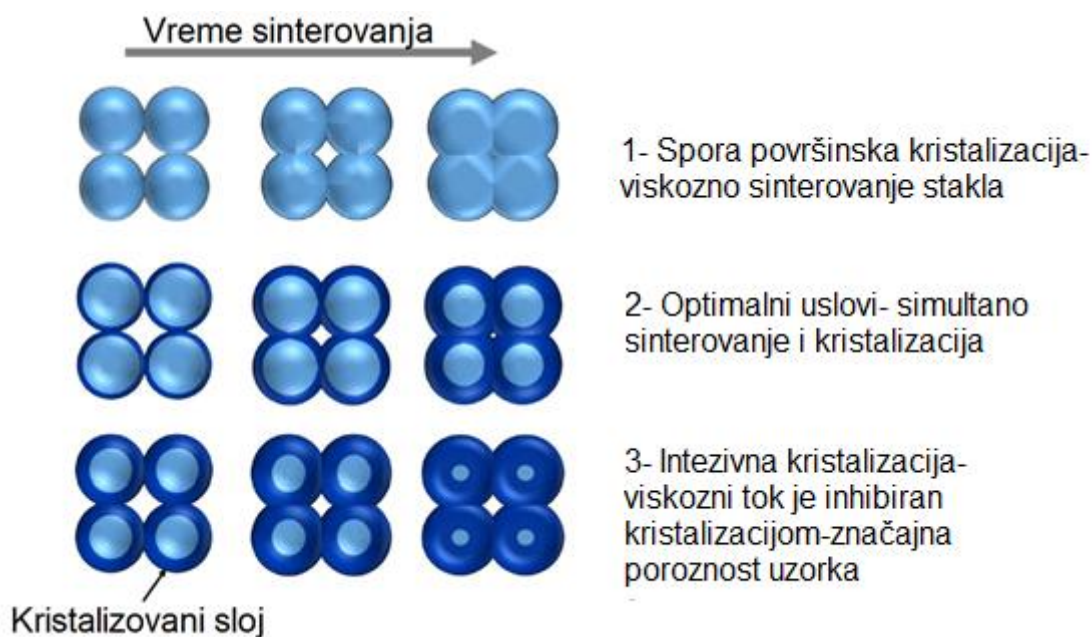
3.2. Dobijanje staklokeramike sinter-kristalizacijom

Osnovni način dobijanja staklokeramika je kontrolisana kristalizacija stakla određenog sastava, odnosno dvostepeni tretman stakla na temperaturama optimalnima za nukleaciju i rast kristala iz stakla. Dobijeni materijal u zavisnosti od izdvojenih kristalnih faza i mikrostrukture može imati veliku čvrstoću, mali koeficijent toplotnog širenja, veliku hemijsku postojanost i odlična dielektrična svojstva.

Staklokeramika od otpadnih materijala prvi put je proizvedena šezdesetih godina dvadesetog veka u Sovjetskom Savezu i Mađarskoj od šljake iz metalurške industrije. Šljaka sa različitim aditivima je topljena, a od dobijenog stakla je dvostepenim termičkim tretmanom dobijena staklokeramika. Procenjuje se da je do sada proizvedeno preko 20 milijardi m² materijala koji su pronašli primenu u građevinskoj, hemijskoj i rudarskoj industriji. Problem variranja sastava otpadnog materijala koji se koristi se može prevazići podešavanjem odnosa otpadnih materijala. Najčešće primarne kristalne faze u staklokeramici od otpadnih materijala su volastonit i anortit, dok se kao sekundarne faze javljaju drugi silikati i alumosilikati. U zavisnosti od hemijskog sastava, različiti joni se mogu ugraditi u kristalnu strukturu formirajući kompleksne čvrste rastvore. Na primer, opšta formula piroksena je XY(Si,Al)₂O₆, gde je X= Na⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, a Y= Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺, itd. što daje veliku mogućnost dobijanja kristala različitih sastava [74]. Dobijanje staklokeramike zahteva prisustvo nukleatora u sastavu stakla (kao što su TiO₂ i ZrO₂) u cilju obezbeđenja zapreminske nukleacije. Mnogim staklima se u smešu za topljenje dodaju nukleatori, dok kod stakala od otpadnih materijala nukleatori su obično prisutni u otpadnom materijalu.

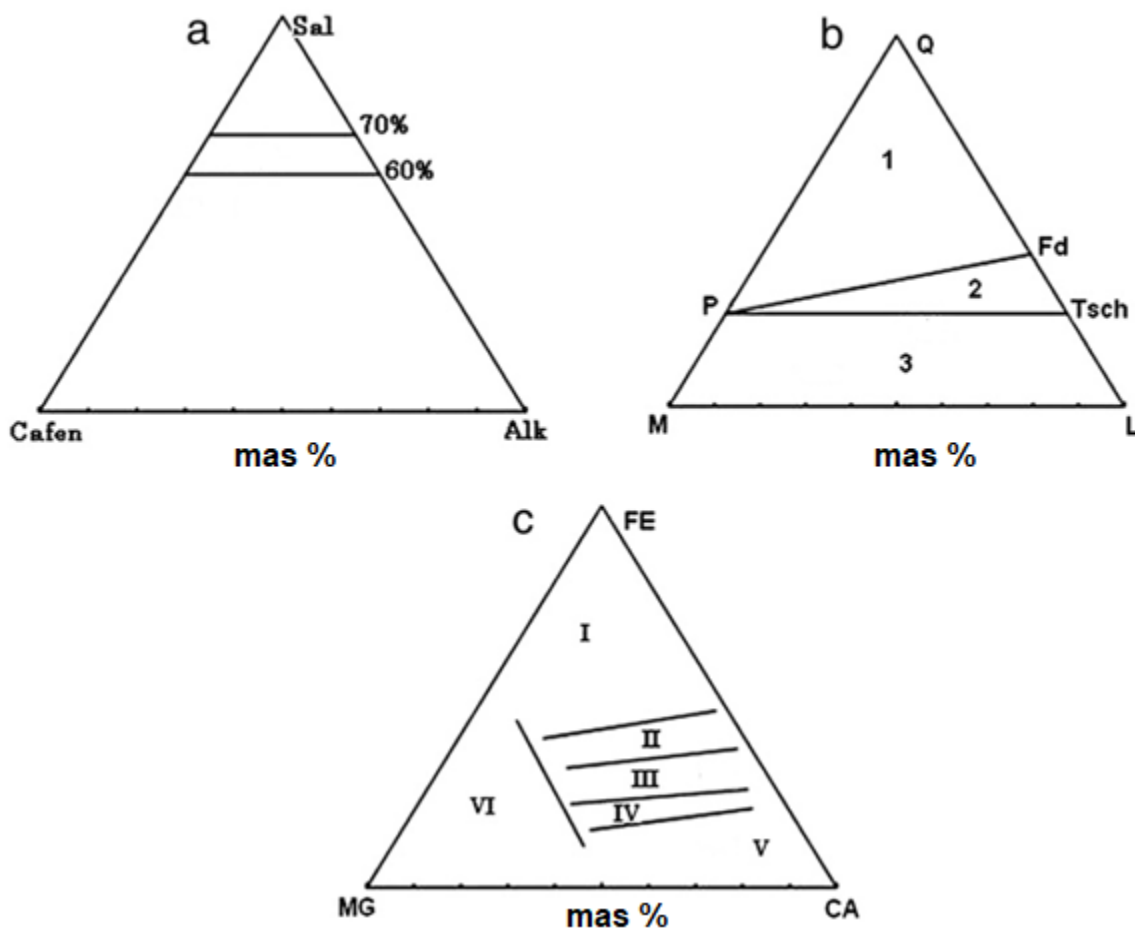
Dobijanje staklokeramike kontrolisanom kristalizacijom zahteva kontrolu procesa nukleacije i rasta kristala i može biti izuzetno skupa [47]. Cena proizvodnje se može smanjiti primenom sinter-kristalizacije, koja predstavlja proces sinterovanja staklenog praha uz istovremenu ili naknadnu kristalizaciju. Sinter-kristalizacija je prvi put kod otpadnih materijala primenjena sedamdesetih godina dvadesetog veka u Japanu za proizvodnju pločica „Neoparies“ [75]. Za razliku od kontrolisane kristalizacije (nukleacije i kristalizacije), kod sinter-kristalizacije stakala od otpadnih materijala ne javljaju se problemi kao što su defekti u strukturi i loš vizuelni izgled. Pri kontrolisanoj kristalizaciji stakla, potrebne su visoke temperature i dugo vreme zadržavanja, pri dobijanju stakla da bi se iz rastopa stakla uklonili mehuri [47], a pri dobijanju staklokeramike sinter-kristalizacijom to nije neophodno. U slučaju sinter-kristalizacije rastop stakla se izliva na vazduhu i melje, ili se rastop izliva u vodu pri čemu se dobija staklena frit. Dobijeni stakleni prah se kasnije presuje u željeni oblik i zagreva do određene temperature, gde se odigrava proces sinterovanja uz istovremenu ili naknadnu kristalizaciju. Kristalizacija obično kreće na mestu dodira dve čestice stakla. Visok stepen kristaliničnosti se može postići za jako kratko vreme, jer je površina čestica praha stakla pogodno mesto za nukleaciju. Pri tome dobija se materijal lepog izgleda sličan prirodnim mermerima [76–78]. Prah stakla lakše kristališe nego staklo u komadu istog hemijskog sastava, pa nukleatori nisu potrebni. Uz to, u nekim slučajevima vreme sinterovanja od 30 minuta uz veliku brzinu zagrevanja je dovoljno za dobijanje staklokeramike, dok je u slučaju kontrolisane kristalizacije neophodno duže vreme zadržavanja na temperaturi nukleacije i kasnije na temperaturi rasta kristala.

Sinter-kristalizacija je proces koji je zasnovan na balansu između sinterovanja i površinske kristalizacije i u nekim slučajevima i zapreminske kristalizacije. U zavisnosti od odigravanja procesa sinterovanja i kristalizacije moguće je dobiti gusti ili porozni staklasti ili staklokeramički materijal. Ukoliko su temperature maksimalnog skupljanja i kristalizacije stakla razdvojene, u zavisnosti od temperature sinterovanja moguće je dobiti gusti staklasti ili staklo keramički proizvod. U ovom slučaju se sinterovanje završava pre početka kristalizacije. Pri malim razlikama u temperaturama maksimalnog skupljanja i kristalizacije, najčešće intezivna kristalizacija onemogućava dobijanje gustog proizvoda. Takođe, u slučaju spore površinske kristalizacije moguće je dobiti gusti staklokeramički proizvod iako su temperature maksimalnog skupljanja i kristalizacije bliske. Na slici 6, šematski su prikazani mogući procesi sinter-kristalizacije.



Slika 6. Šematski prikaz procesa sinter-kristalizacije [79]

Priroda i raspored izdvajanja kristalnih faza iz stakla pri sinter-kristalizaciji mogu se, slično kao i pri kontrolisanoj kristalizaciji proceniti na osnovu dijagrama koji su prikazani na slici 7 [80].



Slika 7. Trojni dijagrami za definisanje sklonosti ka kristalizaciji stakla prema: a) Ginsbergu, gde je Sal ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), Cafen ($\text{CaO} + (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{MgO}$) i Alk ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) b) Raschin–Tschetveritkovu, gde je Q (SiO_2), L ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) i M ($\text{CaO} + (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{MgO} + \text{TiO}_2$) i c) Lebedevov, gde su MG (Mg^{2+}), CA (Ca^{2+}) i FE ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) [80]

Ginsberg je 1959. godine razvio metodu koristeći trojni dijagram da predstavi hemijski sastav stakla, gde su uglovi Sal ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), Cafen ($\text{CaO} + (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{MgO}$) i Alk ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$). Prema Ginsbergu, samo stakla čiji je sastav od 60 do 70 % Sal su pogodna za dobijanje kvalitetne staklokeramike. Stakla ispod definisane granice sadrže prevelike količine oksida modifikatora koji nepovoljno utiču na mrežu stakla. Stakla koja sadrže više od 70 % Sal su veoma krute strukture i teška su za obradu. Drugi poznati pristup je Raschin–Tschetveritkovljeva metoda iz 1964. koju su modifikovali Kanazirsky i Yotzo (slika 7b). Trojni dijagram je definisan tačkama Q (SiO_2), L ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) i M ($\text{CaO} + (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{MgO} + \text{TiO}_2$). Dijagram je podeljen u tri zone koje su ograničene linijama piroksen-feldspat i piroksen-Tschermarkov molekul ($\text{CaAlSi}_2\text{O}_6$). Tačke piroksena (P) i feldspata (Fd) odgovaraju njihovom teorijskom hemijskom sastavu. Stakla čiji se hemijski sastav nalazi unutar trougla Q-P-Fd imaju prevelike količine SiO_2 i nisu pogodna za dobijanje staklokeramike zbog visoke viskoznosti. Znatno pogodnija su stakla čiji se sastav nalazi u blizini linije P-Tsch ili unutar trougla P-Tsch-Fd. Stakla sastava koji se nalazi ispod P-Tsch linije su nepovoljna, jer se kao kristalna faza može javiti olivin koji može stvoriti defekte u staklokeramici. Lebedeva i saradnici su modifikovali Raschin–Tschetveritkovljev dijagram uzimajući u obzir ulogu katjona modifikatora u procesu kristalizacije. Tačke trojnog

dijagrama prikazanog na slici 7c su MG (Mg^{2+}), CA (Ca^{2+}) i FE ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$). Ovaj trojni dijagram je podeljen u šest zona, prema nastajanju kristalnih faza. U staklima koja se nalaze u zoni I dominantan je magnetit okružen sfernim česticama piroksena. U drugoj zoni magnetit nije primarna faza, već se povećava udeo piroksena, a magnetit je sekundarna faza. Zone III, IV i V su jako slične mikrostrukture. Ako je $L > M$ plagioklasni kristali su primarna faza, a ako je $L < M$ onda je primarna faza piroksen. U zoni VI dominantna kristalna faza je olivin koji ima negativan uticaj na svojstva staklokeramike. Značajno je napomenuti da su ove tri metode komplementarne i da nije moguće uz primenu samo jedne metode odrediti najpovoljniji sastav za dobijanje staklokeramike. Ginsbergova metoda daje uvid u ulogu katjona u procesu kristalizacije, dok metoda Raschin–Tschetveritkova i Lebedejeva daje informacije o prirodi i redosledu nastanka faza prilikom kristalizacije [80].

4. Stakleni krš

4.1. Reciklaža staklenog krša

Staklarska industrija je među prvima započela sakupljanje i reciklažu ambalažnog otpada sa visokim stepenom iskorišćenja. Ambalažno staklo, kao što su flaše i tegle, se zbog svojih svojstava može gotovo beskonačno puta reciklirati bez gubitaka kvaliteta i čistoće proizvoda. Pored toga što se recikliranjem stakla u proizvodnji nove ambalaže štede prirodne sirovine, postiže se i ušteda na ceni energenata. Tako npr., ako se doda 10 % staklenog krša u staklarsku mešavinu pri proizvodnji stakla može se uštedeti 2-3 % na ceni utrošenih energenata za proizvodnju. Upotreba staklenog krša u proizvodnji stakla značajna je i sa aspekta zaštite životne sredine, jer se za svakih šest tona upotrebljenog staklenog krša smanjuje emisija ugljen-dioksida za jednu tonu, u poređenju sa dobijanjem stakla samo iz prirodnih sirovina [81].

U Evropskoj Uniji u 2018. godini stepen reciklaže staklenog otpada iznosio je 74 %, dok je u Sjedinjenim Američkim Državama reciklaža na značajno nižem nivou i iznosi samo 25 %. Prema podacima Agencije za zaštitu životne sredine Republike Srbije stepen reciklaže staklenog otpada u 2021. godini iznosio je 46 %, sa tendencijom rasta u narednim godinama [82]. Iako postoje ekonomski i ekološki benefiti, reciklaža stakla ponekad nije moguća zbog lokalnih uslova i dostupne tehnologije. U nekim slučajevima reciklaža nije ekološki i/ili ekonomski opravdana, zbog npr. velike zaprljanosti staklenog otpada i/ili velikih troškova transporta [5]. U tim slučajevima moguće je pronaći alternativnu primenu staklenog krša za dobijanje drugih proizvoda procesom otvorenog kruga reciklaže.

Otvoreni krug reciklaže predstavlja proces kada se jedan otpadni materijal, u ovom slučaju staklo, upotrebljava kao sirovina za dobijanje drugačijeg proizvoda, npr. sirovina za proizvodnju cementa, punioca za beton i asfalt itd. Pri sakupljanju ambalažnog otpada uglavnom se staklo ne sortira po bolji, pa se bez dodatnog sortiranja ne može primeniti u staklarskoj mešavini za dobijanje novih staklenih proizvoda. Ovaj problem, kao i kontaminacija stakla raznim primesama, veličina čestica i druge osobine nisu toliko značajne za primenu otpadnog stakla kao punioca za beton ili asfalt.

Reciklaža stakla je na mnogo nižem nivou u nerazvijenim zemljama i zemljama u razvoju zbog nepostojanja centara sa sakupljanje i sortiranje otpada. Još jedan faktor koji utiče na reciklažu staklenog otpada je i cena staklenog krša. Ako cena sakupljanja, transporta i sortiranja staklenog otpada prevazilazi cenu prirodnih sirovina ne postoji ekonomska opravdanost primene, pa otpad završava na deponijama [81]. U tabeli 1, prikazana je moguća primena staklenog krša u procesima otvorenog i zatvorenog kruga reciklaže, kao i prednosti njegove primene.

Tabela 1. Primena staklenog krša u procesu reciklaže [81]

Namena	Oblast primene	Materijal koji je zamenjen	Prednosti upotrebe
Zatvoreni krug reciklaže			
Sirovina	Ambalažno staklo Prozorsko staklo Staklena vlakna	Prirodne sirovine	Niska cena Ušteda energije Ušteda sirovina Smanjenje emisije CO ₂
Otvoreni krug reciklaže			
Punioci	Beton Asfalt Dekoratívne pločice	Fini pesak Šljunak Drobljeni kamen	Velika čvrstoća Dobra drenaža Dekoratívni izgled
Proizvodnja podnih pločica	Teraca Sintetički mermer	Drobljeni kamen	Dekoratívni izgled Visoka otpornost
Zamena za cement	Beton	Cement	Pucolanska reakcija stakla
Aditiv ili vezivo	Cigla Grnčarija Keramika	Glina Mineralni aditivi	Snižena temperatura i vreme sinterovanja Smanjena emisija HF u atmosferu
Staklena pena	Izolacija u građevinarstvu	Staklo	Niska cena

Većina staklenog otpada potiče od ravnog prozorskog i ambalažnog stakla. Iako su sličnog hemijskog sastava, nakon upotrebe potrebni su drugačiji pristupi za reciklažu. Ambalažno staklo, zbog različitih boja, oblika i stepena kontaminacije je mnogo teže reciklirati od ravnog stakla, bilo da je u pitanju zatvoreni ili otvoreni krug reciklaže. Količina nastalog otpada se godinama povećava, pa problem održivog razvoja i smanjenje količine otpada odloženog na deponije predstavlja izazove za povećanje ekonomske isplativosti upotrebe staklenog krša.

Pri proizvodnji borosilikatnih stakala, B₂O₃ se uvodi u staklarsku mešavinu pri čemu menja okside alkalnih metala. B₂O₃ povećava termičku i hemijsku otpornost stakla, pa se ta stakla koriste za proizvodnju laboratorijske opreme i vatrostalnog posuđa. Olovna stakla sadrže oko 20 % PbO i primenjuju se u izradi dekorativnih stakala, jer PbO povećava indeks prelamanja svetlosti. CRT (eng. *cathode ray tube*) i LCD (eng. *liquid crystal display*) stakla se koriste u proizvodnji elektronskih uređaja kao što su televizori, monitori i mobilni telefoni. Ova stakla sadrže značajne količine opasnih supstanci npr. olovo i kadmijum pa je njihovo bezbedno odlaganje na kraju upotrebe neophodno radi zaštite životne sredine [83]. Sva ova stakla, u zavisnosti od hemijskog sastava mogu pronaći primenu u raznim granama industrije kao sekundarne sirovine.

4.2. Primena staklenog krša

4.2.1. Primena staklenog krša za dobijanje staklokeramike

Bernardo i saradnici [84] su ispitivali svojstva staklokeramike dobijene od staklenog krša soda-kreč-silikatnog i borosilikatnog stakla i raznog industrijskog otpada. Prividna gustina i poroznost dobijene staklokeramike je opadala sa povećanjem udela staklenog krša u sastavu. Stakla sa borosilikatim staklenim kršom su imala veću gustinu u odnosu na stakla od soda-kreč-silikatnog stakla. Čvrstoća na savijanje se takođe povećava sa udelom staklenog krša u staklokeramici i pri udelu od 50 % iznosi 65 MPa za materijal u čijem sastavu je soda-kreč-silikatno staklo, odnosno 96 MPa kada je u pitanju borosilikatno staklo. Fan i Li [85,86] su koristili 70 % staklenog krša LCD stakla i dodatke (MgO i Al₂O₃) za dobijanje staklokeramike. Dodatak 5-10 % MgO poboljšava sinterabilnost stakla. Dalje povećanje udela MgO dovodi do smanjenja gustine i povećanja poroznosti staklokeramike. Dodatak Al₂O₃ u smešu nepovoljno utiče na viskozni tok sinterovanja što za posledicu ima povećanu poroznost staklokeramike. Povišenjem temperature sinterovanja povećava se i gustina i čvrstoća na savijanje dobijenih materijala. Furlani i saradnici [87] su koristili stakleni krš energetske efikasne lampi i šljaku iz čeličane za dobijanje staklokeramike. Pri sinterovanju na 1040 °C povećanjem udela staklenog krša sa 10 na 40 % gustina staklokeramike se povećava sa 2,38 na 2,76 g/cm³. Povećanje udela staklenog krša i temperature sinterovanja snižava procenat upijanja vode, na 1100 °C pri udelu staklenog krša od 40 % iznosi ispod 1 %. Udeo staklenog krša ima značajan uticaj na čvrstoću na savijanje materijala, koja iznosi 18 MPa za uzorak sa 10 % staklenog krša i čak 65 MPa za uzorak sa 40 % staklenog krša. Lu i saradnici [88] su ispitivali uticaj dodatka MgO na svojstva staklokeramike dobijene od soda-kreč-silikatnog staklenog krša i letećeg pepela. Maksimalnu gustinu od 1,96 g/cm³ imala je staklokeramika sa udelom staklenog krša od 70 % i 5 % MgO. Dalje povećanje udela MgO dovodilo je do povećanja poroznosti i smanjenja gustine. Primećeno je i da se oblik pora menja od sfernog do nepravilnog oblika povezanih pora sa povećanjem sadržaja MgO. Pri udelu MgO od 10 % postiže se maksimalna čvrstoća na savijanje što je posledica poroznosti, kristaliničnosti i oblika kristala u dobijenoj staklokeramici. Zhang i Liu [89] su koristili soda-kreč-silikatno staklo uz dodatak kaolina kao sredstva za podsticanje kristalizacije za dobijanje staklokeramike. Gustina staklokeramike se povećavala sa povećanjem udela kaolina. Staklokeramika sa 15 % kaolina je imala maksimalnu čvrstoću na pritisak i savijanje (247 i 119 MPa).

4.2.2. Primena staklenog krša za dobijanje porcelana

Stakleni krš, se zbog svog hemijskog sastava, može upotrebiti pri dobijanju porcelana kao zamena za feldspat, koji ima ulogu topitelja. Upotrebom staklenog krša može se efikasno sniziti temperatura sinterovanja porcelana. Andreola i saradnici [90] ispitivali su uticaj dodatka staklenog krša CRT stakla kao zamene za feldspat za dobijanje porcelanskih pločica. Rezultati su pokazali da dodatkom CRT stakla može smanjiti količina potrebnog feldspata jer ima pozitivne efekte na rastvaranje kvarca i formiranje tečne faze. U količinama do 5 % CRT staklo ima pozitivan uticaj na denzifikaciju porcelana pri čemu se dobija manja otvorena poroznost i veća gustina, a ima pozitivan uticaj na mehanička svojstva materijala. U većim količinama dolazi do neželjenih efekata jer staklo reaguje sa drugim sirovinama, menja mikrostrukturu i dovodi do stvaranja novih kristalnih faza. Carus i Bragança [91] su ispitivali uticaj zamene feldspata soda-kreč-silikatnim staklom pri dobijanju porcelana. Pored feldspata (i staklenog krša) za dobijanje porcelana su korišćene i kalcinirane kosti i kaolin. Upotrebom staklenog krša umesto feldspata potrebne su niže temperature sinterovanja, a pri tome su svojstva porcelana ostala nepromenjena. Zbog hemijskog sastava korišćenog staklenog krša, koji nije sadržao okside gvožđa, porcelan je imao intenzivnu belinu. Kim i saradnici [92] su upotrebili stakleni krš LCD stakla za dobijanje porcelana sinterovanjem na 1100 °C. Povećanjem udela staklenog krša smanjuje se procenat upijanja vode. Isti trend se primećuje i

kod koeficijenta toplotnog širenja. Takođe, povećanjem udela staklenog krša povećava se udeo staklaste faze u dobijenom porcelanu, a smanjuje se udeo mulita i kvarca. Tarvornpanich i saradnici [93] su zaključili da se dodatkom 6,25 % staklenog krša u sirovinsku mešavinu sinterovanjem na 1100 °C dobija porcelan sa blizu 0 % upijanja vode i gustinom od 2,40 g/cm³. Svojstva dobijenog porcelana uporediva su sa komercijalnim porcelanima sinterovanim na 1200 °C, pa se upotrebom staklenog krša može povećati energetska efikasnost procesa.

4.2.3. Primena staklenog krša za dobijanje keramičkih glazura

Glazura predstavlja lako topiva stakla koja se nanose na keramičku masu tokom finalne dorade. Glazura može biti sjajna ili mat, providna, bela ili obojena. Na primer, povećanjem sadržaja Al₂O₃ i smanjenjem SiO₂ dobija se mat glazura [94]. Andreola i saradnici [95,96] su ispitivali mogućnost primene CRT staklenog krša za dobijanje glazura za podne pločice. Estetski izgled i hemijska svojstva pločica glaziranih korišćenjem CRT staklenog krša bila su slična kao kod tradicionalnih glazura. Upoređena je procena životnog ciklusa pločica sa glazurom od CRT stakala i komercijalnom glazurom. Zaključeno je da upotreba CRT stakala za dobijanje glazura ima povoljan sveobuhvatan uticaj na životnu sredinu. Dal Bo i saradnici [97] su ispitivali uticaj zamene keramičke frite sa recikliranim staklom u proizvodnji glazure. Zaključili su da se sa povećanjem sadržaja recikliranog stakla povećava i linearno skupljanje glazure i smanjuje procenat upijanja vode. Caki i saradnici [98] su ispitivali uticaj zamene feldspata otpadnim staklom za dobijanje glazure. Povećanje sadržaja staklenog krša dovelo je do povećanja koeficijenta toplotnog širenja i promene boje glazure. Siikamäki [99] je istraživao dobijanje glazure za keramičko posuđe od više različitih CRT stakala i poredio je rezultate sa glazurom sa visokim sadržajem PbO. Dobijene su dve vrste glazure, providna i obojena, ispitivana je hemijska postojanost i sjajnost površine. Uzorci pokazuju dobru hemijsku postojanost, ali kontrolni uzorak ima veću sjajnost površine zahvaljujući znatno većem sadržaju PbO u glazuri. Zbog promene koeficijenta toplotnog širenja pri zameni feldspata otpadnim staklima mora se voditi računa o kompatibilnosti glazure i keramičkog materijala da ne bi došlo do pucanja glazure [100].

4.2.4. Primena staklenog krša kao građevinskog materijala

Stakleni krš se može upotrebiti kao delimična zamena za cement ili kao zamena za pesak pri dobijanju maltera i betona. Glavne karakteristike staklenog krša za primenu u dobijanju betona su njegova pucolanska i alkalno silikatna reakcija. Alkalno silikatna reakcija predstavlja reakciju između alkalija prisutnih u betonu ili staklenom kršu i reaktivnog SiO₂. Pucolanska reakcija je pozitivna za dobijanje betona, dok alkalno silikatnu je potrebno izbeći jer izaziva pukotine i bubrenje betona. Hemijski sastav i granulacija praha utiču na to koja će od ove dve reakcije biti dominantna [101]. Prednosti primene staklenog krša u proizvodnji betona ogledaju se u poboljšanim mehaničkim karakteristikama, izdržljivosti betona, nemogućnosti prodora hlodrida i otpornošću betona na zamrzavanje i odmrzavanje [102]. Soliman i Tagnit-Hamou [103] su koristili stakleni krš za zamenu kvarcnog peska i cementa kao ekološki održivo rešenje za dobijanje betona ultra visokih performansi. Dobre rezultati su postignuti pri dodatku 20 % staklenog krša u smešu. Pri dobijanju maltera celokupni pesak se može zameniti staklenim kršom, kao i 20 % cementa [101]. Afshinnia i saradnici [104] su zaključili da dodatak sitnije granulacije staklenog krša povećava čvrstoću na pritisak i da se dobijaju bolji rezultati nego kod kontrolnog uzorka bez staklenog krša. Malteri koji sadrže stakleni krš pokazuju bolja mehanička svojstva u odnosu na maltere sa peskom do 500 °C, a na višim temperaturama dolazi do omekšavanja čestica stakla i pogoršanja mehaničkih svojstava [105]. Alkalni cement ili geopolimer, dobijen alkalnom aktivacijom staklenog krša, može se upotrebiti kao alternativa za tradicionalni Portland cement. Dobija se alkalnom aktivacijom alumo-silikatnog praha. Primena geopolimera kao zamena za Portland cement predstavlja ekološki prihvatljiviju alternativu zbog manjeg uticaja na životnu

sredinu [101]. Stakleni krš se može upotrebiti i za proizvodnju vodenog stakla mešanjem sa rastvorom NaOH na 80 °C tokom 6 sati. Primenu nalazi u građevinskoj, automobilskoj i tekstilnoj industriji.

4.2.5. Ostale mogućnosti primene staklenog krša

Zahvaljujući različitim bojama stakla, stakleni krš se može upotrebiti kao dekorativni materijal pri proizvodnji pločica, cigli ili panela. U zavisnosti od namene, mogu se samleti do različitih granulacija i upotrebiti kao zamena za pesak ili cement. Dobijeni proizvodi imaju nisku cenu i visoku vrednost u pogledu tržišta reciklažnog materijala [6].

Drobljeno i mleveno staklo može se upotrebiti kao zamena za pesak ili antracit u sistemima za filtraciju vode za piće, otpadnih voda ili bazena i ribnjaka [94]. Mnoga istraživanja su vršena za primenu staklenog krša kao zamena za pesak ili komercijalne filtere na bazi stakla. Rezultati su pokazali da pri sporijoj filtraciji vode stakleni krš pokazuje bolja svojstva u odnosu na pesak. Finije frakcije staklenog krša efikasno uklanjaju nečistoće, ali brzo dolazi do zagušenja. Krupnije frakcije ne uklanjaju istom efikasnošću nečistoće iz vode, ali ne dolazi tako brzo do zagušenja [81]. Bove i saradnici [106] su ispitivali pad pritiska kroz različite medijume u mikro irigacionim sistemima. Rezultati pokazuju da je pad pritiska 39 % manji kod kvarcnog peska, 27 % manji kod staklenog krša i 10 % manji kod komercijalnog površinski modifikovanog stakla u odnosu na staklene mirkosfere. Razlika u padu pritiska je zbog procesa dobijanja staklenog krša, koji ima oštrije ivice u odnosu na siliku.

Epoksidne smole su poznate po sposobnosti da prijanjaju na većinu podloga, a takođe poseduju odlične mehaničke performanse, visoku hemijsku otpornost i toplotnu izolaciju. Ovi materijali imaju širok spektar primena, uključujući strukturalne lepkove, premaze za metale, električne komponente, električne izolatore visokog napona i plastične materijale ojačane vlaknima. Stakleni krš se dodaje u epoksidne smole kao inertni punilac da bi povećao zapreminu materijala i snizio cenu proizvodnje [94].

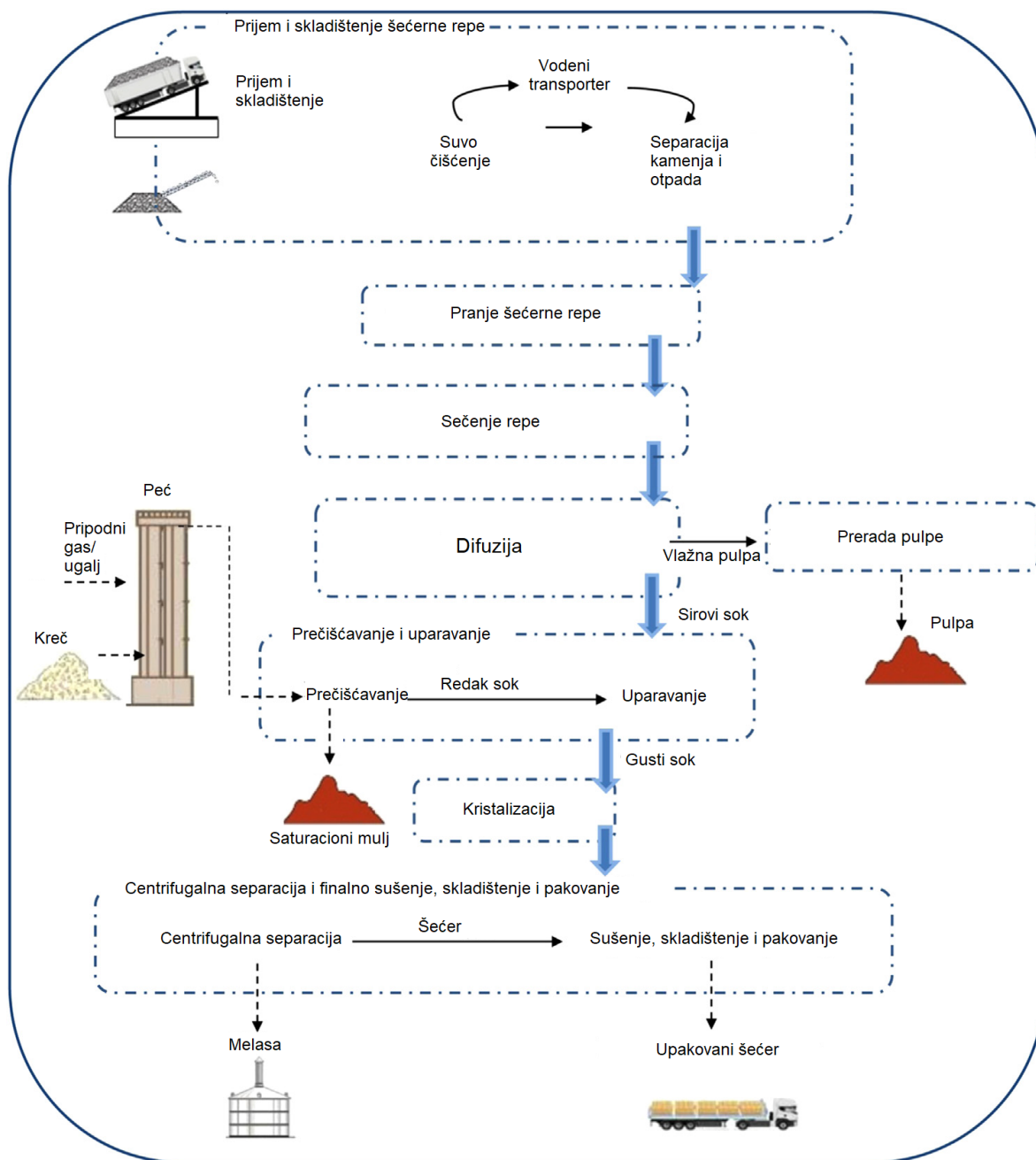
Staklena vlakna se mogu proizvesti delimičnim uvođenjem otpadnog staklenog krša kao sekundarne sirovine u proces proizvodnje. Iako se uvođenjem staklenog krša pojeftinjuje proizvodnja, potrebno je posebnu pažnju obratiti na hemijsku postojanost staklenih vlakana, naročito kada se koristi CRT staklo zbog visokog sadržaja barijuma i stroncijuma koji mogu imati štetne posledice po zdravlje čoveka.

Stakleni krš granulacija od 425 do 1180 µm je ispitivan kao abrazivno sredstvo i poređeni su rezultati sa šljakama bakra i nikla. Poređeni su efikasnost čišćenja, potrošnja abrazivnog sredstva, obrađena površina i cena. Istraživanja su pokazala slične ili čak i bolje rezultate u poređenju sa abrazivnim sredstvima na bazi šljake. Zbog svojih oštarih ivica stakleni krš je pokazao odlične rezultate pri skidanju prevlaka sa materijala. Stakleni krš stvara manje prašine prilikom čišćenja i može se upotrebiti više puta u poređenju sa abrazivnim sredstvima na bazi šljake. Prednost primene staklenog krša je što ne sadrži teške metale pa nema negativan uticaj na životnu sredinu [94].

Stakleni krš se može primeniti i kao zamena za CaCO₃ i TiO₂ kao punilac za boje. Punioci služe da povećaju zapreminu, stabilnost prevlake i poboljšaju reologiju boje [94].

5. Saturacioni mulj iz šećerane

Šećer se široko koristi u ljudskoj ishrani kao izvor energije, zaslađivač i konzervans. Šećerna trska i šećerna repa su glavne sirovine za proizvodnju šećera. Uzgajanje šećerne trske i tehnike za dobijanje šećera su bile poznate i 2000 godina pre nove ere u Indiji. Preko Persije kultura i tehnologija prerade je stigla do Arabije, koja je osvajanjima evropskih teritorija u sedmom veku donela šećernu trsku na područje Mediterana. Šećerna trska je tropska biljka, pa njeno uzgajanje nije moguće u većem delu Evrope. Za razliku od šećerne trske, postojanje šećera u šećernoj repi otkriveno je tek 1747. godine. Početkom devetnaestog veka kreće intezivnija proizvodnja šećerne repe, uz primenu đubriva i poljoprivredne mehanizacije, kao i razvoja tehnologije prerade šećerne repe. U industriji šećera cilj je odvojiti šećere od primesa u što većoj koncentraciji. Ovo se postiže kroz niz operacija u fabrici, gde se postepeno povećava čistoća šećera [107]. Na slici 8, šematski je prikazana fabrika za proizvodnju šećera od šećerne repe.



Slika 8. Šematski prikaz fabrike za proizvodnju šećera [107]

Nakon berbe šećerna repa se transportuje u skladište, koje predstavlja početnu tačku u procesu proizvodnje šećera. Iz skladišta se šećerna repa odvodi na mehaničko čišćenje vodenim transporterima, gde se uklanjaju grube nečistoće. Gornji sloj čine nečistoće lakše od vode kao što su lišće i slama, u srednjem sloju su nečistoće koje imaju gustinu kao šećerna repa, a u donjem sloju su nečistoće teže od šećerne repe, kamenje i glina koji se uklanjaju posebnim hvatačima. Šećerna repa se, zatim, seče na rezanca da bi se dobila maksimalna površina za difuziju šećera iz rezanaca u vodu [108]. Ovo je jedan od najbitnijih postupaka u proizvodnji šećera jer od kvaliteta rezanaca zavisi kvalitet sokova, njihova dalja tehnološka prerada i stepen iskorišćenja šećera iz repe. Rezanca se ubacuju u difuzer, gde se vrši ekstrakcija šećera iz ćelija šećerne repe protivstrujnim tokom u vodi. Ekstrakcija se vrši na 70 °C, ili na 75 °C ako je repa oštećena mrazom, tokom 60 minuta. Dobijeni rastvor šećera i nešećernih sirovina se naziva difuzni ili sirovi sok. Sirovi sok sadrži 14-15 % suve materije i 0,5-1,5 % nerastvornih supstanci. Sirovi sok se odvodi na dalju preradu, a rezanca koja su izgubila do 98 % šećera se odvede na prese gde se izdvaja zaostali sirovi sok. Zaostala čvrsta materija se naziva vlažna pulpa, koja daljim sušenjem i peletiziranjem postaje sporedni produkt proizvodnje. Pulpa ima visok sadržaj proteina, ugljenih hidrata i minerala pa se pakuje i prodaje kao stočna hrana. Prerada pulpe je proces u kojem se utroši velika količina energije, pa je potrebno voditi računa o ekonomskoj opravdanosti proizvodnje stočne hrane. Alternativne metode primene pulpe se ogledaju u mogućnosti primene za proizvodnju biogasa zajedno sa otpadnim vodama iz šećerane [109], celuloznih nanovlakana [110], proizvodnji pektina [111] i ekstrakciji prirodnih antioksidanasa za primenu u biljnim uljima [112].

Proces prečišćavanja sirovog soka smatra se srcem fabrike šećera jer od ovog procesa zavisi prinos dobijenog šećera, njegov kvalitet i procesi i vrsta opreme koji će se koristiti u narednim koracima prerade. Suspendovane i koloidne čestice primesa se uklanjaju iz sirovog soka i podešava se njegova pH vrednost. Krečno mleko, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se koristi da bi se destabilizovale čestice primesa prisutne u zagrejanom sirovom soku. Nakon toga, uvodi se ugljen-dioksid koji sa kalcijum-hidroksidom stvara kalcijum-karbonat. Kalcijum-karbonat se zajedno sa prisutim nečistoćama taloži i filter presama odvaja iz rastvora. Dobijeni kalcijum-karbonat predstavlja sporedni proizvod proizvodnje šećera i o njemu će biti kasnije više reči jer predstavlja jednu od sirovina korišćenih u sintezi materijala ispitivanih u ovoj doktorskoj disertaciji. Prečišćavanjem sirovog soka se dobija redak sok visoke čistoće, bez koloidnih supstanci. Svetle je boje sa minimalnim sadržajem kalcijum-karbonata. Redak sok prolazi kroz višestepene isparivače gde se povećava koncentracija suve materije u rastvoru na oko 60 % i dobija se gusti sok. Poslednji korak u proizvodnji šećera je kristalizacija. Cilj je da se dobije što čistiji sok iz kojeg kristališe šećer, a nečistoće zaostaju u matičnom sirupu. Kristalizacija šećera se vrši u tri stepena, s tim da se šećer dobijen u primarnoj kristalizaciji koristi kao proizvod, a šećer dobijen u drugom i trećem stepenu se uvodi ponovo u prvi stepen kristalizacije. Matični sirup zaostao nakon trećeg stepena kristalizacije ima visoku viskoznost, visok sadržaj šećera i nečistoća i naziva se melasa. Melasa predstavlja najvredniji sporedni produkt proizvodnje šećera. Melasa se koristi kao podloga za rast kvasaca i bakterija u aerobnim i anaerobnim uslovima, farmaceutske industriji i za prehranu domaćih životinja. Takođe, može se upotrebiti i za proizvodnju biogoriva i na taj način smanjiti negativan uticaj na životnu sredinu uz istovremeno očuvanje prirodnih resursa. Kao dodatak cementu može povećati njegovu čvrstoću na pritisak, a može se i primeniti kao adsorbent kadmijuma i arsena u vlažnom zemljištu gde se uzgaja pirinač [107,108].

Saturacioni mulj (eng. *Sugar beet factory lime*) predstavlja sporedni proizvod proizvodnje šećera. Glavni sastojak je kalcijum-karbonat, a sadrži još i jedinjenja azota, pektin, male količine šećera i drugih mineralnih supstanci.

Osušeni saturacioni mulj je prah braon boje. Iz filter prese izlazi sa sadržajem vlage od oko 60 %, a onda se na deponiji uz delimično sušenje sadržaj vlage spusti na 20-30 % [113]. Obično se odlaže na deponije u blizini fabrike šećera gde zauzima ogromne površine [107]. Ovaj otpadni materijal se može upotrebiti kao sekundarna sirovina u procesima kao zamena za kalcijum-

karbonat. Iako ima veliki potencijal za upotrebu, do sada je obavljen mali broj istraživanja mogućnosti njegove primene. Najčešće se primenjuje u poljoprivrednoj proizvodnji za regulaciju pH vrednosti zemljišta. Za većinu biljaka optimalna vrednost pH zemljišta iznosi od 6 do 7. Ako je zemljište kiseliije može negativno uticati na rast biljaka, a povoljno je za razvoj mikroorganizama. Dodatkom saturacionog mulja u proleće ili jesen može se efikasno podesiti pH vrednost zemljišta za optimalan razvoj biljaka. Pored povoljnog uticaja na pH vrednost zemljišta, saturacioni mulj je istovremeno i veštačko đubrivo, jer sadrži jedinjenja azota i druge mikronutrijente neophodne za rast i razvoj biljaka [113]. Dodatkom saturacionog mulja u zemljišta za uzgoj pirinča mogu se efikasno imobilisati teški metali prisutni u kontaminiranom zemljištu [114]. Gharieb i Rashad [115] su ispitivali mogućnost primene saturacionog mulja kao delimične zamene za cement pri proizvodnji betona. Ispitivali su gustinu, poroznost, upijanje vode i mehaničke osobine betona u kojem je cement zamenjen saturacionim muljem u količinama od 5 do 25 %. Dodatkom 5 % saturacionog mulja poboljšana je čvrstoća na pritisak i mikrostruktura betona, a daljim povećanjem udela saturacionog mulja smanjuje se čvrstoća na pritisak, a povećava ukupna poroznost. Lashen i saradnici [116] su razvili adsorbent na bazi saturacionog mulja i otpadnog materijala iz ciglane za adsorpciju bakra i kadmijuma iz vode i kontaminiranog zemljišta. Adsorbent je imao veliku efikasnost uklanjanja. Primenom saturacionog mulja se pored smanjenja količine otpada efikasno tretiraju voda i zemljište kontaminirani teškim metalima.

6. Staklena pena

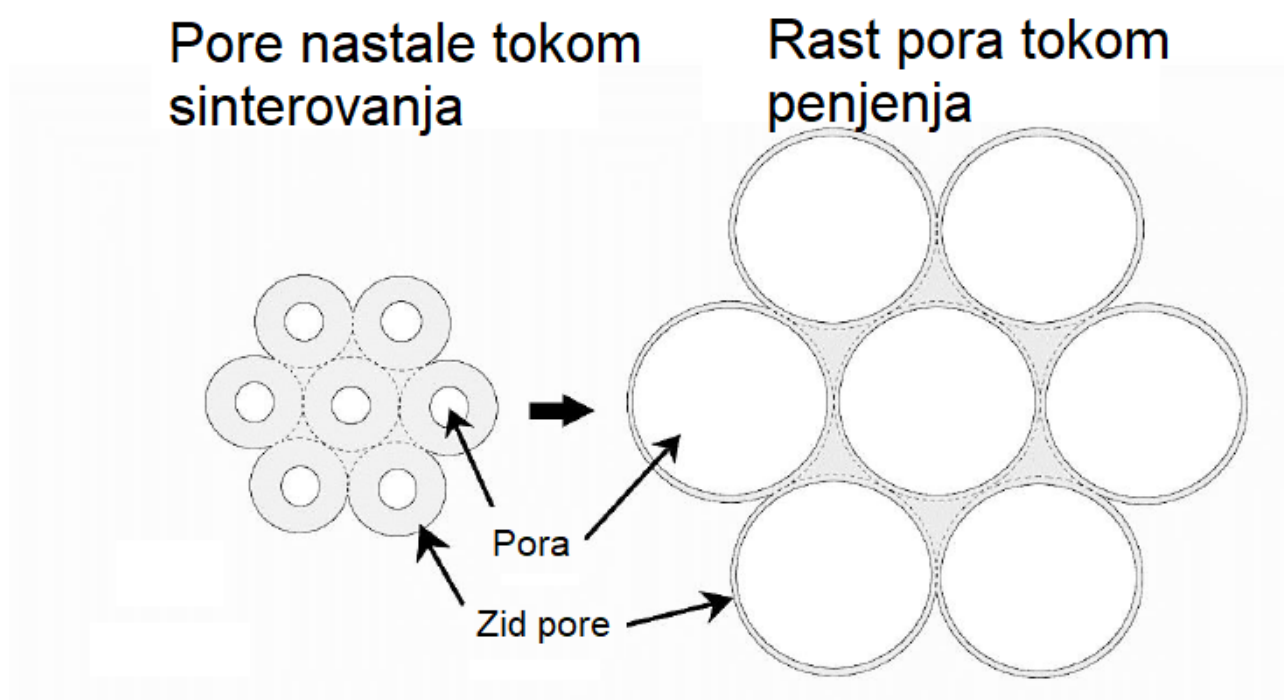
Staklena pena predstavlja heterogeni materijal koji se sastoji od staklene matrice koja čini čvrstu fazu i gasne faze koja se nalazi unutar pora staklene pene. Dobija se kada se samleveni prah stakla (ambalažno, ravno, CRT, LCD ili razne mešavine) pomeša sa sredstvom za penjenje. Na povišenim temperaturama se oslobađa gasa iz sredstva za penjenje koji ekspanzijom formira pore unutar mase omekšalih čestica stakla koje se sinteruju viskoznom tokom [117,118]. Proizvodnja staklene pene započeta je tridesetih godina dvadesetog veka u industrijski razvijenim zemljama. Postoji više patenata iz tog perioda i svi su zasnovani na već opisanom procesu, ili alternativno, može se uvoditi gas u rastop stakla radi dobijanja staklene pene. Kern iz Sjedinjenih Američkih Država i Kitaiogorski iz Sovjetskog Saveza su među prvima koji su razvili proces dobijanja staklene pene sinterovanjem. Kern je mešao fino samleveni amorfni SiO_2 sa ~ 20 % sagorivog materijala, kao što je ugalj ili drvo, uz dodatak rastvora NaOH. Zagrevanjem smeše na 1500 °C dobijen je visoko porozni stakleni materijal. Kitaiogorski je 1932. godine započeo industrijsku proizvodnju staklene pene. Fino sampleveno staklo je mešao sa CaCO_3 i zagrevao u čeličnim kalupima do 850 °C. Nakon hlađenja do 600-700 °C, blokovi staklene pene su izvađeni iz kalupa i odgrevani u tunelskim pećima. Kasnije su uvedeni antracit i aktivni ugalj kao sredstvo za penjenje umesto CaCO_3 . Dobijena staklena pena imala je gustinu od 0,3 g/cm³, veličinu pora od 5 mm, i toplotnu provodljivost od 0,06 do 0,08 W/m·K. U Francuskoj i Sjedinjenim Američkim Državama razvijana je staklena pena gde se gas (CO_2 , vazduh, vodena para) ubrizgavao u rastop stakla [117]. Postoji i metoda kojom se staklo sinteruje pod povišenim pritiskom i ohladi, nakon čega se naknadnim zagrevanjem ekspanduje gas zarobljen u porama sinterovane mase [119]. Drugi svetski rat je ubrzao razvoj staklene pene, jer se, zbog svoje nezapaljivosti, koristila kao izolacioni materijal za podove, zidove i plafone brodova i podmornica. Najznačajnije rezultate je patentirala Pittsburgh Corning korporacija, gde je definisana upotreba staklenog praha i CaCO_3 kao sredstva za penjenje i pokrenula veliku industrijsku proizvodnju 1943. godine u Pensilvaniji. Jedna od značajnijih stavki je i upotreba komercijalnog ravnog stakla, umesto stakala specifičnog hemijskog sastava kako je do tada bio slučaj [117].

Ranije su se proizvodila specijalna stakla za dobijanje staklene pene, dok se u poslednje vreme sve više koristi otpadno staklo. Desetine miliona tona otpadnog stakla nastaju na godišnjem nivou u svetu, a cena sortiranja i transporta je ponekad previsoka da bi postojala ekonomska opravdanost za reciklažom otpadnog stakla [5], tako da proizvodnja staklene pene od otpadnog stakla (ravnog, ambalažnog, borosilikatnog, CRT, LCD, fluorescentnih lampi) predstavlja ekološku i ekonomski opravdanu alternativu odlaganju otpada na deponije [117].

Proces dobijanja staklene pene sastoji se iz nekoliko koraka. Najpre se čestice praha stakla spajaju sinterovanjem viskoznom tokom. Sinterovanje praha započinje kada se kompakt praha stakla zagreje iznad temperature omekšavanja. Sinterovana masa stakla sadrži veliki broj pora uske raspodele veličina. Njihovo formiranje je omogućeno presovanjem praha u hidauličkoj presi. U tim porama su zarobljene čestice sredstva za penjenje. Tokom sinterovanja se zapremina staklene mase smanjuje usled spajanja čestica staklenog praha. Kontrolisanom brzinom zagrevanja postiže se uniformni temperaturni gradijent kroz masu sinterovanog stakla. Time se postiže uniformna viskoznost i homogena raspodela pora kroz kompaktnu masu staklenog praha. Sredstvo za penjenje kreće da stvara gasnu fazu već tokom sinterovanja. Neophodno je da staklena masa ima zatvorenu poroznost da bi došlo do penjenja. Ukoliko postoji otvorena poroznost formirani gasovi se mogu izvojiti iz mase pre nego što započne proces penjenja. Takođe, niža viskoznost staklene mase može dovesti do oslobađanja gasova u atmosferu pre nego što započne proces penjenja [117,120].

Nakon završenog procesa sinterovanja daljim povišenjem temperature dolazi do intenzivnog oslobađanja gasova iz sredstva za penjenje pri čemu dolazi do povećanja ukupne zapremine stakla. Pogodna temperatura za penjenje soda-kreč-silikatnih stakala je u intervalu od 750 °C do 1100 °C,

u zavisnosti od viskoznosti stakla i svojstava sredstva za penjenje [121]. Na primer, kada je sredstvo za penjenje SiC potrebne su više temperature penjenja i niža viskoznost stakla u poređenju sa korišćenjem karbonatnih sredstava za penjenje [122]. Promenom temperature penjenja moguće je kontrolisati gustinu dobijene staklene pene [123]. Proces penjenja se može podeliti na dva dela: hemijski i fizički deo. Hemijski deo procesa penjenja se sastoji od intenzivnog formiranja gasova u zatvorenim porama sinterovane staklene matrice. U fizičkom delu procesa, temperatura se povećava što dovodi do povećanja pritiska gasa u zatvorenim porama. Struktura pene se dobija kada pore u sinterovanoj masi stakla krenu da rastu usled rasta unutrašnjeg pritiska u porama koji prevazilazi površinski napon zidova pora. Stepem ekspanzije zavisi od viskoznosti staklene mase koja pokušava da se odupre rastu pora, a formiranje gasne faze iz sredstva za penjenje predstavlja pogonsku silu rasta. Dobijena staklena pena može imati i 4 do 5 puta veću zapreminu od početnog kompakta praha. Fizički deo procesa penjenja, tj. rast pora prikazan je na slici 9.



Slika 9. Uprošćen prikaz rasta pora tokom penjenja [120]

Ako se tokom sinterovanja ne formiraju zatvorene pore gasovi se mogu izdvojiti iz mase i ne dolazi do potpunog penjenja stakla i nedovoljnog rasta pora. Sa druge strane, previše intenzivan rast pora dovodi do prevelike ekspanzije pora, što dovodi do strukture staklene pene sa otvorenom poroznošću. Otvorena poroznost nastaje prilikom pucanja tankih zidova staklene matrice usled prevelikog rasta pora. Pri tome dolazi do spajanja pora, što dovodi do njihove neravnomerne raspodele veličina [117].

6.1. Sredstva za penjenje

Sredstva za penjenje su supstance koje se dodaju prahu stakla radi formiranja gasne faze na povišenim temperaturama tokom procesa penjenja stakla. Na osnovu mehanizma kojim se generiše gas, sredstva za penjenje se mogu podeliti u dve kategorije: sredstva za penjenje gde se gas generiše redoks reakcijom i sredstva za penjenje gde se gas generiše termičkim razlaganjem. Odabir sredstva za penjenje zavisi od hemijskog sastava stakla i procesa penjenja, jer viskoznost stakla, temperatura penjenja, struktura pora i kristalizacija stakla zavise od sredstva za penjenje, njegove količine i rezidualne materije nakon penjenja [117].

Sredstva za penjenje kod kojih se gas generiše redoks reakcijom su supstance koje u svom sastavu sadrže ugljenik koji reaguje sa kiseonikom iz rastopa stakla i sa malom količinom kiseonika zarobljenog u porama presovanog praha stakla (npr. SiC, čađ, grafit itd.). Gasovi koji nastaju pri tom procesu su ugljen-dioksid i ugljen-monoksid [124]. Često se u smešu dodaju oksidacioni agensi. Najčešće korišćeni oksidacioni agensi su: Fe₂O₃ [124], MnO₂ [125], Co₃O₄ [122]. Temperature penjenja kada se primenjuje sredstvo za penjenje na bazi ugljenika su obično u intervalu od 750 °C do 900 °C, osim za SiC, kome su zbog manje reaktivnosti neophodne temperature od 900 do 1100 °C [117,120]. SiC se veoma često koristi kao sredstvo za penjenje jer komercijalni SiC prah uglavnom ima usku raspodelu veličina čestica, što povoljno utiče i na usku raspodelu veličina pora staklene pene. Hemijske reakcije tokom procesa penjenja je teško predvideti jer SiC različito reaguje u različitim atmosferama. Reakcije nastajanja gasova nisu intezivne kao kod sredstava za penjenje kod kojih se gas generiše termičkim razlaganjem, tako da nastala staklena pena ima uniformnu raspodelu veličina pora i zatvorenu poroznost [117].

Sredstva za penjenje koja gas generišu termičkim razlaganjem su soli, najčešće karbonati, koji se na povišenim temperaturama razlažu na ugljen-dioksid i oksid metala koji reaguje sa staklom i menja njegovu viskoznost. Dolazi do ekspanzije mase stakla zbog povećanja pritiska gasa oslobođenog u porama tokom razlaganja sredstva za penjenje. Količine sredstva za penjenje koja se dodaju su male i zavise individualno od slučaja do slučaja [126]. Viskoznost staklene matrice i pritisak generisanog gasa treba da budu u ravnoteži da bi se uspešno sintetisala staklena pena. Uopštena reakcija termičkog razlaganja alkalnih i zemnoalkalnih karbonata prikazana je jednačinom 1:

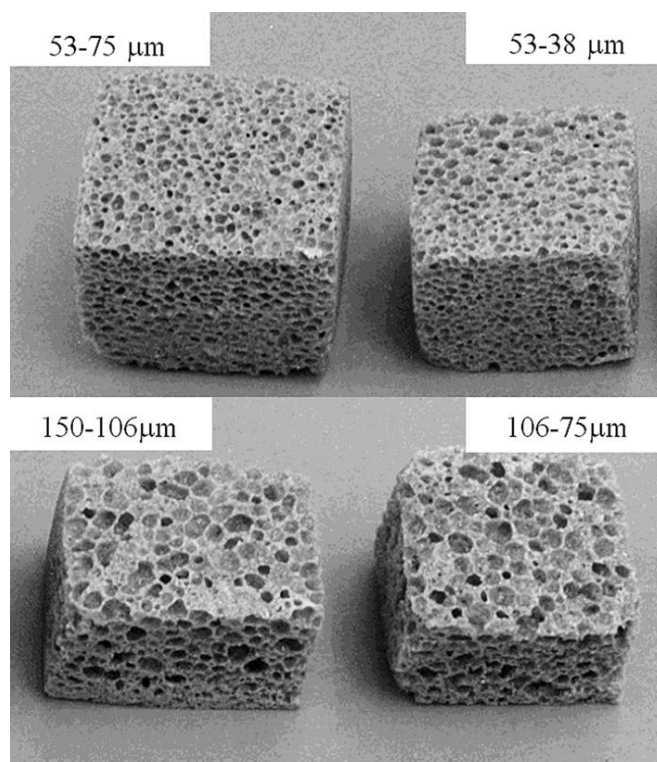


Čist CaCO₃ u atmosferi vazduha pri brzini zagrevanja od 10 °C/min počinje da se razlaže na oko 600 °C, a na oko 800 °C se proces razgradnje završava [127]. Prema ravnoteži reakcije prikazane jednačinom (1) CO₂ bi trebalo da inhibira termičko razlaganje karbonata. Pri dobijanju staklene pene od otpadnog stakla, moguće je da se razlaganje karbonata odigrava na nižim temperaturama usled reakcije karbonata na površini čestice stakla, odnosno da dolazi do reaktivnog razlaganja ili reaktivne kalcinacije [128]. König i saradnici [129] su dokazali da CaCO₃ u atmosferi vazduha reaguje sa staklenim prahom na nižim temperaturama nego kada je čist CaCO₃ u pitanju. Reakcija karbonata i čestica stakla zavisi od njihove kontaktne površine. Smanjenjem veličina čestica staklenog praha i sredstva za penjenje, povećava se kontaktna površina i ubrzava se reakcija. Reakcija između karbonata i čestica stakla se odigrava veoma brzo. Prema tome, termička razgradnja karbonata u prisistvu čestica stakla u većoj meri zavisi od površinske reakcije, nego od ravnotežne reakcije prikazane jednačinom (1) [128]. Posledica reakcije je brzo i nekontrolisano oslobađanje i ekspanzija gasa. Visok pritisak unutar pora dovodi do smanjenja debljine i pucanja zidova pora što dovodi do spajanja pora i formiranja strukture materijala sa otvorenom poroznošću. Povezivanje pora takođe dovodi do stvaranja većih praznina u strukturi staklene pene. Staklena pena sa otvorenom poroznošću je pogodna i za zvučnu izolaciju, ali ima veliki procenat upijanja vode u otvorenim porama [117].

6.2. Faktori koji utiču na svojstva staklene pene

6.2.1. Početna veličina čestica praha stakla i sredstva za penjenje

Za dobijanje staklene pene veoma je bitna veličina čestica praha stakla. Da bi mogla da se dobije staklena pena teorijski je potrebno da čestice praha stakla budu manje od 400 μm . Praksa je pokazala da se za uspešno dobijanje staklene pene staklo treba samleti do veličine čestica manjih od 160 μm [117,130]. Što je manja početna veličina čestica praha stakla, manje su i pore u presovanom kompaktnom staklu. Veći broj manjih pora u kompaktnom staklu dovodi do homogenije raspodele veličine pora termički tretiranog uzorka [120,125]. Na slici 10 je prikazan uticaj veličine čestica praha stakla na strukturu staklene pene.



Slika 10. Uticaj početne veličine čestica praha stakla na veličinu pora dobijene staklene pene [117]

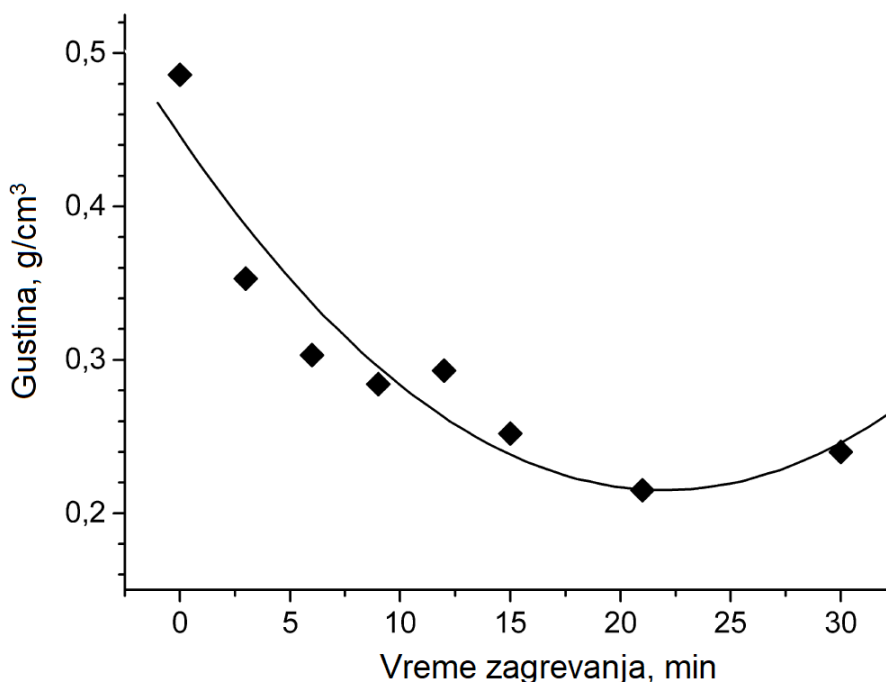
Pored veličine čestica stakla, za dobijanje staklene pene je važna i veličina čestica sredstva za penjenje. Veličine čestica sredstva za penjenje ima isti uticaj na homogenost strukture staklene pene, kao i veličina čestica praha stakla, odnosno, što je manja veličina čestica dobija se homogenija struktura staklene pene. Na primer, kada se kao sredstvo za penjenje koristi SiC veličine čestica 74-78 μm jedva da dolazi do penjenja na 950 $^{\circ}\text{C}$, a primenom SiC granulacije 4-7 μm dolazi do intenzivnog penjenja na nižim temperaturama. Prilikom dobijanja staklene pene potrebno je voditi računa i da veličine čestica praha stakla i sredstva za penjenje budu sličnih dimenzija. Ukoliko je sredstvo za penjenje sklono aglomeraciji, može doći do njegove nehomogene raspodele kroz masu kompakta staklenog praha što kasnije dovodi i do nehomogene raspodele veličine pora staklene pene [117]. Početna veličina čestica ima ključni uticaj na krajnje osobine staklene pene. Što se sitnije čestice koriste, gustina staklene pene će biti manja. Manja gustina znači nižu toplotnu provodljivost, nezavisno od raspodele veličina pora staklene pene. Veličina pora staklene pene ima uticaj na mehanička svojstva, kao što je čvrstoća na pritisak. Manje pore i njihova homogena raspodela dovode do veće čvrstoće na pritisak. Spajanje pora i njihova neuniformna raspodela nepovoljno utiču na mehanička svojstva staklene pene [82,117,131].

6.2.2. Brzina zagrevanja

Brzina zagrevanja je direktno povezana sa procesom nastajanja i rasta pora u staklenoj peni. Uopšteno govoreći, velika i mala brzina zagrevanja mogu stvoriti probleme pri dobijanju staklene pene. Manje brzine zagrevanja su neophodne za veće uzorke da bi se obezbedio ravnomerni temperaturni gradijent kroz masu staklenog kompakta. Ipak, ukoliko je brzina zagrevanja preniska, viskoznost sinterovanog stakla ne opada optimalnom brzinom što negativno utiče na strukturu staklene pene. Ovo dovodi do raslojavanja strukture i neravnomerne viskoznosti kroz masu sinterovanog stakla [117]. Souza i saradnici [132] su zaključili da kada je sadržaj sredstva za penjenje blizu optimalne količine, male brzine zagrevanja ne dovode do dovoljne ekspanzije zapremine staklene pene, dok ako je sadržaj sredstva za penjenje veći od optimalnog brzina zagrevanja nema uticaja na proces penjenja. Visoke brzine zagrevanja, oko 40 °C/min ili više, dovode do preintezivnog formiranja gasovite faze, i stvaranja velikih pukotina kroz sinterovanu masu stakla. Pritisak u porama naglo raste, dolazi do pucanja zidova i njihovog spajanja. Ako je viskoznost stakla preniska, dolazi do migracije pora na površinu i njihovog urušavanja [117,133]. Praksa je pokazala da je optimalna brzina zagrevanja za dobijanje staklene pene 5-10 °C/min [117,132,133].

6.2.3. Vreme zagrevanja

Tokom oslobađanja gasa iz sredstva za penjenje gustina staklene pene konstantno opada do određene vrednosti. Kada se taj proces završi dolazi do postepenog narušavanja strukture staklene pene uništavanjem zidova pora i njihovim spajanjem. Površinska energija sistema se smanjuje smanjivanjem specifične površine zidova pora što dovodi do povećanja gustine. Na slici 11, prikazana je zavisnost gustine staklene pene od vremena zagrevanja na 850 °C [117].



Slika 11. Zavisnost gustine staklene pene od vremena zagrevanja [117]

Neophodno je odrediti optimalno vreme zagrevanja uzorka staklene pene da bi se izbegao proces spajanja pora. U praksi je najčešće vreme tretiranja uzorka 30 min, a menja se temperatura zagrevanja i sadržaj sredstva za penjenje pri ispitivanju uslova dobijanja staklene pene [82,118,130,132].

6.2.4. Temperatura penjenja

Temperatura penjenja je jedan od najznačajnijih faktora koji utiču na krajnja svojstva staklene pene. Temperatura penjenja i viskoznost stakla, koja je upravo zavisna od temperature, usko su povezane. U slučaju niže temperature penjenja od optimalne, viskoznost stakla je visoka, sinterovanje je oteženo i oslobođeni gasovi napuštaju strukturu što dovodi do male ekspanzije staklene pene. S druge strane, ako je temperatura penjenja viša od optimalne, viskoznost rastopljenog stakla postaje mala. Zbog toga se formiranje gasova u porama dešava brzo, oni se podižu na površinu staklene mase i urušavaju zidove pora što dovodi do otvorene poroznosti [117,121]. Sinterovanje viskoznim tokom praha soda-kreč-silikatnih stakala se obično odigrava u intervalu od 600 do 800 °C. Dodatkom sredstva za penjenje temperaturni interval se može promeniti. Formiranje gasova obično počinje kada je vrednost viskoznosti stakla $10^{6,6}$ Pa·s. Penjenje se obično odigrava u intervalu viskoznosti od 10^7 - 10^3 Pa·s [121]. Sredstva za penjenje kod kojih gas nastaje termičkim razlaganjem imaju nižu optimalnu temperaturu penjenja u odnosu na sredstva kod kojih gas nastaje redoks reakcijom, pa sa energetskog gledišta predstavljaju efikasniju varijantu, iako je teško kontrolisati kinetiku oslobađanja gasa.

6.3. Staklene pene sa karbonatima i otpadnim materijalima kao sredstvima za penjenje

U ovom poglavlju biće prikazana najznačajnija istraživanja iz oblasti dobijanja staklene pene, sa fokusom na dobijanje staklene pene korišćenjem sredstva za penjenje kod kojih gas nastaje termičkim razlaganjem, kao što su natrijum-karbonat, kalcijum-karbonat i razni otpadni materijali koji se zbog određenog sadržaja karbonata mogu upotrebiti za ovu namenu.

Petersen i saradnici [134] su ispitivali reaktivnu razgradnju Na_2CO_3 , koji ima ulogu sredstva za penjenje pri dobijanju staklene pene od CRT stakla, i uticaj na temperature transformacije (T_g) staklene pene. Reakcija između Na_2CO_3 i CRT stakla zavisi od temperature, koncentracije Na_2CO_3 i vremena zagrevanja. Na niskim temperaturama, od 650 °C do 750 °C, veći deo Na_2CO_3 se ne razloži, dok pri višim temperaturama dolazi do potpune razgradnje, Na_2O reaguje sa staklom i snižava T_g . T_g stakla se snižava i sa povećanjem koncentracije Na_2O koji se ugrađuje u staklo nakon razlaganja Na_2CO_3 . Pri temperaturi zagrevanja od 850 °C i koncentraciji sredstva za penjenje od 22%, nakon 5 minuta dolazi do naglog pada T_g , a zatim dolazi do rasta usled formiranja $\text{NaSrSi}_2\text{O}_6$ kristala. König i saradnici [129] su ispitivali dobijanje staklene pene od CRT stakla i uticaj CaCO_3 kao sredstva za penjenje na njena svojstva. Zaključili su da kinetika razlaganja CaCO_3 ima glavni uticaj na svojstva staklene pene. Ako je temperatura zagrevanja viša od temperature na kojoj staklo sinteruje, veća količina sredstva za penjenje ostaje za sam proces penjenja. Prevelika količina oslobođenog gasa razara zidove pora i dobija se strukutra sa nehomogenom raspodelom veličina pora i otvorenom poroznošću. Ako se razgradnja sredstva za penjenje odigrava na temperaturi nižoj od temperature sinterovaja stakla, veći deo oslobođenog gasa napušta strukturu, a preostali CaCO_3 daljom razgradnjom formira staklenu penu sa zatvorenom poroznošću. Optimizacijom uslova dobijanja, za ovaj sistem, dobijena je staklena pena sa gustinom od $0,26 \text{ g/cm}^3$, i toplotnom provodljivošću od $0,05 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

Ji i saradnici [135] su ispitivali dobijanje staklene pene od otpadne mineralne vune, otpadnog stakla, uz dodatak kalcijum-karbonata kao sredstva za penjenje, boraksa koji ima ulogu da snizi temperaturu sinterovanja stakla i penjenja i natrijum-fosfata koji povoljno utiče na stabilnost pene. Menjali su sadržaj supstanci i ispitivali svojstva dobijene staklene pene. Optimalni sastav staklene pene iznosio je: 40 % otpadne mineralne vune i 60 % otpadnog stakla za formiranje staklene matrice, uz dodatke 20 % boraksa, 1-2 % kalcijum-karbonata i 2 % natrijum-fosfata pri zagrevanju na 800 °C. Dobijena staklena pena je imala uniformnu raspodelu veličina pora i gustinu od $0,7 \text{ g/cm}^3$. Simulacijom u programu EnergyPlus došli su do podataka da kada bi se dobijena staklena pena koristila kao izolacioni materijal na stambenim zgradama u više kineskih provincija uštede

energije na godišnjem nivou bi iznosile do 32,3 %. Gong i saradnici [136] su koristili otpadno braon ambalažno staklo i samlevene svinjske kosti kao sredstvo za penjenje pri dobijanju staklene pene. Ispitivan je uticaj dodatka samlevene svinjske kosti na svojstva staklene pene pri zagrevanju na 850 °C tokom 10 minuta. Sa porastom udela svinjskih kostiju u uzoku od 3 % do 20 % rasla je poroznost, a otpornost na savijanje je imala suprotan trend, opadala je u opsegu od 29,69 do 16,71 MPa. U uzorcima staklene pene identifikovani su kvarc i hidroksiapatit. Hisham i saradnici [137] su ispitali uticaj temperature na svojstva staklene pene dobijene od otpadnog soda-kreč-silikatnog stakla i morskih školjki (97 mas% CaCO₃), kao sredstva za penjenje. Uzorci su zagrevani tokom jednog sata u temperaturnom opsegu od 700 do 900 °C. Kod uzorka zagrevanog na 700 °C kao kristalna faza se javlja kalcit, dok se na višim temperaturama kao kristalne faze javljaju kristobalit i volastonit. Najmanju gustinu, od 0,699 g/cm³ i čvrstoću na pritisak od 0,33 MPa imao je uzorak sinterovan na 800 °C.

Souza i saradnici [132] su ispitali dobijanje staklene pene od otpadnog ambalažnog stakla i otpada od obrade ukrasnog kamena (otpad bogat dolomitom) kao sredstva za penjenje. Uzorci sa različitim udelom sredstva za penjenje su zagrevani do 900 °C tokom 30 minuta različitim brzinama zagrevanja. Optimalan sadržaj sredstva za penjenje iznosi 5-10 %, pri čemu staklena pena ima poroznost 75-90 %, toplotnu provodljivost u opsegu od 0,04 W/m·K do 0,07 W/m·K i čvrstoću na pritisak od 1,0 do 4,3 MPa. Dobijeni rezultati ukazali su da toplotna provodljivost zavisi samo od ukupne poroznosti, dok čvrstoća na pritisak zavisi od ukupne poroznosti i veličine pora. Kristalne faze koje se javljaju u uzorcima su kvarc, devitrit i volastonit. Isti autor [118] je ispitivao dobijanje staklene pene od otpadnog ambalažnog stakla i različitog udela samlevene ljuske od jajeta (93 mas% CaCO₃). Uzorci su zagrevani na 900 °C tokom 30 minuta brzinom od 10 °C/min. Dobijene staklene pene su imale poroznost od 60 % do 95 %, čvrstoću na pritisak 0,15-1,5 MPa i toplotnu provodljivost od 0,055 W/m·K do 0,177 W/m·K. Dodatakom 6 % ljuske od jajeta kao sredstva za penjenje Saporuddin i saradnici [138] su ispitali uticaj temperature na rast kristala, mikrostrukturu i mehanička svojstva staklene pene dobijene od soda-kreč-silikatnog stakla. Uzorci su zagrevani na 700, 800 i 900 °C tokom 60 minuta brzinom od 10 °C/min. U uzorcima se javljaju kristobalit i volastonit. Uzorak zagrevan na 800 °C imao je najveću poroznost, 82,2 % i čvrstoću na pritisak 0,42 MPa. Arcaro i saradnici [139] su proizveli staklenu penu od bezbojnog ambalažnog stakla i osušenih i usitnjenih listova banane kao sredstva za penjenje. Uzorci sa različitim udelima sredstva za penjenje su zagrevani u opsegu od 700 °C do 850 °C tokom 30 minuta. Kristalne faze koje se javljaju u uzorcima su kristobalit i kalcijum-silikati. Dobijene staklene pene su imale poroznost od 58,5 % do 87,5 %, čvrstoću na pritisak od 1,17 MPa do 3,5 MPa i toplotnu provodljivost od 0,06 W/m·K do 0,15 W/m·K. Stochero i saradnici [140] su koristili otpadno ambalažno staklo i ljuske od šišarki (razlaganjem celuloze i lignina se generiše gas) kao sredstva za penjenje. Staklene pene su imale poroznost od 78 % do 86 %, čvrstoću na pritisak u rasponu od 0,2 MPa do 3,4 MPa i toplotnu provodljivost od 0,072 W/m·K do 0,093 W/m·K.

7. Eksperimentalni deo

Predmet ove doktorske disertacije je dobijanje i karakterizacija funkcionalnih staklastih i staklokeramičkih materijala od otpadnih materijala: letećeg pepela iz termoelektrane, saturacionog mulja iz fabrike šećera i staklenog krša ambalažnog stakla.

Eksperimentalni rad je obuhvatio tri oblasti:

- Karakterizaciju sirovina.
- Dobijanje i karakterizacija guste staklokeramike sinter-kristalizacijom stakla na bazi letećeg pepela, otpadnog stakla i saturacionog mulja.
- Dobijanje i karakterizacija poroznog staklastog/staklokeramičkog materijala na bazi otpadnog ambalažnog stakla i saturacionog mulja kao sredstva za penjenje.

Druga oblast, dobijanje i karakterizacija guste staklokeramike sinter-kristalizacijom stakla na bazi letećeg pepela, otpadnog stakla i saturacionog mulja, podeljena je na sledeće faze:

- Dobijanje i karakterizacija stakala različitog sastava na bazi letećeg pepela, otpadnog stakla i saturacionog mulja.
- Sinter-kristalizacija prahova stakala.
- Karakterizacija sinterovanih uzoraka stakla.

Treća oblast, dobijanje i karakterizacija staklene pene, podeljena je na sledeće faze:

- Dobijanje staklene pene sa različitim udelom sredstva za penjenje na različitim temperaturama.
- Karakterizacija staklene pene i poređenje svojstava staklene pene sa drugim staklenim penama i građevinskim materijalima.

7.1. Korišćene sirovine

Leteći pepeo je uzorkovan metodom kvadratne mreže na pepelištu termoelektrane „Nikola Tesla“, Obrenovac [141]. Uzorci su homogenizovani i srednji uzorak je pripremljen za ispitivanja.

CaCO_3 i Na_2CO_3 korišćeni u istraživanjima su čistoće veće od 99 % proizvođača CENTROHEM d.o.o., Srbija.

Stakleni krš korišćen u istraživanjima je zeleno ambalažno staklo usitnjeno u ahatnom avanu.

Saturacioni mulj je iz fabrike šećera „Crvenka“, Crvenka. Saturacioni mulj je najpre osušen u laboratorijskoj sušnici BINDER FD-53 na 110 °C, zatim usitnjen u ahatnom avanu i pripremljen za ispitivanja.

7.2. Karakterizacija sirovina

Hemijski sastav letećeg pepela, staklenog krša i saturacionog mulja određen je metodom atomske apsorpcione (emisione) spektroskopije (AAS) korišćenjem spektrometra Perkin Elmer Aanalyst 300. Uzorci su rastvoreni u fluorovodoničnoj kiselini, pa je iz dobijenog rastvora određen sadržaj katjona. Merna nesigurnost AAS metode iznosi 0,86 %.

Sadržaj silicijum-dioksida u uzorcima određivan je gravimetrijskom metodom. Uzorak je pomešan sa smešom natrijum-borata i kalijum-karbonata (maseni odnos 2:1) i zagrevan na 1100 °C. U uzorak se zatim dodaje HCl, nastaje silicijumova kiselina koja se žarenjem prevodi u silicijum-dioksid. Nakon toga u uzorak se dodaje HF, nastaje SiF_4 koji isparava, a iz razlike u masi uzorka pre i nakon dodavanja HF se određuje sadržaj silicijum-dioksida.

Za određivanje ponašanja pri zagrevanju letećeg pepela i praha ambalažnog stakla korišćen je termomikroskop E. Leitz Wetzlar pri brzini zagrevanja od 10 °C/min.

Rendgenska difrakciona analiza korišćena je za određivanje faznog sastava uzorka letećeg pepela i potvrdu amorfности ambalažnog stakla. Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru marke „PHILIPS“, model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Intenziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02 \text{ }^\circ 2\theta$ i vremenu od 1 s u opsegu od 4 do $65 \text{ }^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40 kV pri struji 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm.

Strukturne karakteristike materijala određene su metodom infracrvene spektroskopske analize sa Furijevom transformacijom sa totalno oslabljenom refleksijom (eng. *Fourier transform infrared with Attenuated total reflection, FTIR-ATR*). Za analizu je korišćen uređaj PERKIN ELMER 2000. Analize su urađene u intervalu od 4000 do 400 cm^{-1} , sa rezolucijom 1 cm^{-1} .

Za određivanje oblasti promene mase tokom zagrevanja uzorka saturacionog mulja i smeša praha ambalažnog stakla i saturacionog mulja korišćen je uređaj SDT Q600 v7.0 Build 84 TGA/DSC TA Instruments. Uzorci su zagrevani u tiglu od platine u atmosferi vazduha pri brzini od 10 °C/min u temperaturnom intevalu od 20 °C do 900 °C.

7.3. Dobijanje stakala na bazi letećeg pepela

Sintetisano je šest stakala različitog sastava na bazi letećeg pepela, otpadnog stakla i saturacionog mulja. Za dobijanje stakala korišćene su staklarske mešavine čiji sastavi su izabrani na osnovu rezultata karakterizacije letećeg pepela i prikazani u tabeli 2. Stakla C15N10, N25, C25, LC25 dobijena su topljenjem staklarskih mešavina letećeg pepela, i otpadnog stakla sa različitim dodacima (CaCO_3 , Na_2CO_3 ili kombinacije CaCO_3 i Na_2CO_3) u cilju postizanja optimalne

temperature topljenje staklarske mešavine i optimalne viskoznosti rastopa stakla. Stakla S25 i LS25 su dobijena topljenjem staklarskih mešavina isključivo otpadnih materijala, odnosno letećeg pepela, otpadnog stakla i saturacionog mulja.

Tabela 2. Sastav staklarskih mešavina.

Redni broj	Oznaka	Leteći pepeo, mas %	CaO (iz CaCO ₃), mas %	Na ₂ O (iz Na ₂ CO ₃), mas %	Stakleni krš, mas %	CaO (iz saturacionog mulja), mas %
1	C15N10	75	15	10	/	/
2	N25	75	/	25	/	/
3	C25	75	25	/	/	/
4	S25	75	/	/	/	25
5	LC25	37,5	25	/	37,5	/
6	LS25	37,5	/	/	37,5	25

Topljenje staklarskih mešavina izvršeno je u laboratorijskoj električnoj peći Elekron, Banja Koviljača VTP-08 sa regulatorom brzine zagrevanja i temperaturnom tačnošću od ± 1 °C, na 1500 °C tokom 1 sata u cirkonijum-silikatnom tigu. Temperaturni režim topljenja stakala prikazan je u tabeli 3.

Tabela 3. Temperaturni režim topljenja stakala

Temperatura, °C	Brzina zagrevanja, °C/min	Vreme zadržavanja, min	Ukupno trajanja, min
20-550	10	/	53
550	/	20	20
550-900	10	/	35
900-1300	5	/	80
1300-1500	2	/	100
1500	/	60	60
Ukupno vreme topljenja stakala			6 h 18 min

Dobijeni rastopi stakala su izlivani na čeličnu ploču i hlađeni na vazduhu.

7.4. Karakterizacija stakala na bazi letećeg pepela

Hemijski sastav stakala na bazi letećeg pepela određen je AAS metodom, korišćenjem uređaja opisanog u poglavlju 7.2. kod hemijske analize letećeg pepela i otpadnog stakla.

Stakla su mlevena u planetarnom mlinu TENCAN pri 400 o/min tokom 60 minuta. Nakon mlevenja uzorci su prosejani kroz sito i u svim eksperimentima je korišćen prah stakla granulacije <0,063 mm. Strukturne karakteristike stakala na bazi letećeg pepela određene su prema metodi opisanoj u poglavlju 7.2.

Sinterabilnost prahova stakala određena je termomikroskopom Misura - HSML ODLT 1400, Expert System Solutions. Stakleni prahovi su presovani u cilindre i zagrevani u HSM brzinom zagrevanja 10 °C/min. Praćene su promene oblika silueta uzoraka tokom zagrevanja i izračunate površine siluete uzoraka na različitim temperaturama. Skupljanje uzoraka je izračunato kao odnos A_T/A_0 , gde je A_0 početna površina, a A_T površina na temperaturi T . Temperature fiksnih tački viskoznosti korišćene su za dobijanje temperaturske zavisnosti viskoznosti i izračunavanje energije aktivacije viskoznog toka.

Za određivanje ponašanja stakla tokom zagrevanja korišćen je uređaj SDT Q600 v7.0 Build 84 TGA/DSC TA Instruments. Uzorci su zagrevani u tigli od platine pri brzini od 10 °C/min u temperaturnom opsegu od 20 °C do 900 °C.

7.5. Sinterovanje prahova stakala na bazi letećeg pepela

Na osnovu analize rezultata karakterizacije stakala na bazi letećeg pepela, odabrane su temperature sinterovanja stakala, uzimajući u obzir temperaturu maksimalnog skupljanja i temperatursku oblast kristalizacije. Prahovi stakala su uniaksijalno presovani u laboratorijskoj hidrauličkoj presi Manfredi C 95 na 20 MPa tokom 30 sekundi, uz dodatak 5 % vode kao veziva. Dobijene pilule su zagrevane brzinom od 10 °C/min do zadate temperature i sinterovane tokom 60 minuta. U tabeli 4 prikazane su temperature sinterovanja prahova stakala. Za ispitivanje uticaja temperature na svojstva sinterovanog uzorka izabrano je staklo C15N10.

Tabela 4. Temperature sinterovanja prahova stakala

Naziv	Temperatura sinterovanja, °C
C15N10	850
	900
N25	700
C25	950
S25	950
LC25	880
LS25	880

7.6. Karakterizacija sinterovanih stakla

Upijanje vode, prividna poroznost, prividna relativna zapreminska masa i zapreminska masa odrađeni su prema standardu ISO 10545-3:2018 [142]. Sinterovani uzorci su sušeni do konstantne mase na 110 °C, što predstavlja masu m_1 . Masa m_2 se dobija kada se uzorak kuva u ključaloj destilovanoj vodi tokom 3 h da bi se istisnuli svi prisutni gasovi u otvorenim porama uzorka. Zatim su blago obrisani krpom od mikrofibera da bi se uklonile kapljice vode sa površine uzorka i izmerena je masa. Merenjem mase uzorka potopljenog u destilovanu vodu na žičanoj omči koja ne dodiruje zidove posude dobija se vrednost m_3 .

Na osnovu prethodnih merenja izračunate su vrednosti za [142]:

Upijanje vode:

$$E_V = 100 \times \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (2)$$

Spoljnu zapreminu:

$$V = \frac{m_2 - m_3}{\rho_{H_2O}} \quad (3)$$

Zapreminu otvorenih pora:

$$V_0 = \frac{m_2 - m_1}{\rho_{H_2O}} \quad (4)$$

Zapreminu tela u koju ne prodire voda:

$$V_1 = \frac{m_1 - m_3}{\rho_{H_2O}} \quad (5)$$

Prividnu poroznost:

$$P = 100 \times \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (6)$$

Prividnu relativnu zapreminsku masu:

$$T = \frac{m_1}{m_1 - m_3} \quad (7)$$

Zapreminsku masu:

$$B = \frac{m_1}{V} \quad (8)$$

Kristalne faze prisutne u sinterovanim uzorcima identifikovane su XRD analizom pod uslovima datim u poglavlju 7.2.

Tvrdoća sinterovanih uzoraka je merena na uređaju Buehler Identamet Microindentation Hardness Tester, Model 1114. Uzorci su prethodno ispolirani vodootpornim brusnim papirom finoće P3000 na laboratorijskom uređaju za poliranje Struers Labopol-5 pri 300 o/min. Opterećenje koje je korišćeno u eksperimentima bilo je 3000 gf (29,4 N), a vreme primene opterećenja je bilo 5 s. Dužine dijagonale otiska, d_1 i d_2 , su izmerene korišćenjem opreme za optičku mikroskopiju koja je pričvršćena na uređaj za testiranje. Za svaki od uzoraka urađena je serija od tri eksperimenta i izračunata standardna greška merenja.

Vrednosti tvrdoće uzoraka izračunate su na osnovu jednačine:

$$H_V = \frac{2P \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{L^2} \quad (9)$$

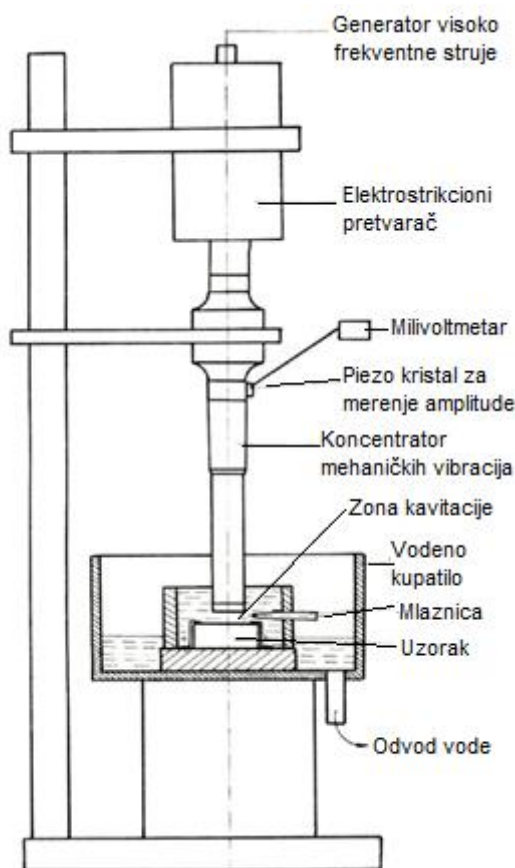
gde je H_V tvrdoća po Vickersu, P je korišćeno opterećenje (kg), L predstavlja odnos između dužina dijagonala otiska (d_1/d_2), a θ je ugao između naspramnih stranica piramide korišćene za određivanje tvrdoće (136°).

Žilavost, K_{IC} , je izračunata na osnovu Chares-Evansove jednačine [143]:

$$K_{IC} = 0,0824 P \cdot c^{-3/2} \text{ [MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}] \quad (10)$$

Gde je c dužina pukotine izražena u μm .

Za određivanje otpornosti na dejstvo kavitacije sinterovanih uzoraka korišćena je ultrazvučna vibraciona metoda sa stacionarnim uzorkom prema standardu ASTM G32 [144]. Šema uređaja prikazana je na slici 12.



Slika 12. Šema aparature za ispitivanje ultrazvučnom vibracionom metodom sa stacionarnim uzorkom [145]

Ultrazvučna vibraciona metoda zasnovana je na stvaranju i imploziji kavitacionih mehura na površini uzorka i određivanju promene mase uzorka u tokom kavitacije. Za ispitivanje otpornosti na dejstvo kavitacije tvrdih i krutih uzoraka, kao što su sinterovani uzorci stakla, koristi se metoda ispitivanja sa stacionarnim uzorkom i u tom slučaju se uzorak držačima fiksira na dnu vodenog kupatila. Napajanje električnom energijom tokom eksperimenata se vrši preko generatora visokofrekventne struje. Izlazna snaga je 360 W. Struja koja se generiše ima frekvenciju 20-50 kHz

i održava se konstantnom tokom eksperimenta. Elektrostrikcioni pretvarač-konvertor se napaja strujom visoke frekvencije. Preko piezoelektričnog elementa (cirkonijum-titanat) struja visoke frekvencije se pretvara u mehaničke vibracije. Pomoću koncentratora, koji je vezan za pretvarač, amplituda vibracija se povećava u odnosu 1:8. Koncentrator mehaničkih vibracija, čiji je prečnik 16 mm, svojim donjim krajem je uronjen u vodeno kupatilo [144,145].

Karakteristični parametri za ispitivanje izabrani su u skladu sa standardom ASTM G32:

- Frekvencija mehaničkih vibracija $20 \pm 0,2$ kHz;
- Amplituda mehaničkih vibracija na vrhu koncentratora 50 ± 2 μ m;
- Zazor između probnog uzorka i koncentratora 0,5 mm;
- Protok vode 5–10 cm³/s;
- Temperatura vodenog kupatila 25 ± 1 °C.

Otpornost na dejstvo kavitacije ispitivana je pri vremenima: 30, 60, 90 i 120 minuta.

Posle svakog intervala dejstva kavitacije uzorci su sušeni na 110 °C do konstantne mase, a zatim je izmerena masa uzoraka korišćenjem analitičke vage sa preciznošću od $\pm 0,1$ mg. Rezultati su prikazani grafički. Na ordinatu se nanose vrednosti promene mase, dok su na apscisi prikazane vrednosti vremena izlaganja materijala dejstvu kavitacije. Prava linija čiji nagib definiše kavitacionu brzinu određena je metodom najmanjih kvadrata.

Za snimanje mikrostrukture sinterovanih uzoraka, kao i mikrostrukture sinterovanih uzoraka nakon kavitacije korišćen je skenirajući elektronski mikroskop TESCAN MIRA3 XMU. Svi uzorci su pre ispitivanja napareni zlatom na uređaju Leica SCD005.

Izluživanje toksičnih metala iz sinterovanih uzoraka određeno je TCLP (eng. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) metodom [146]. Rastvor za izluživanje je pripremljen dodatkom 5,7 cm³ glacijalne sirćetne kiseline u 500 cm³ destilovane vode, a zatim je dodato 64,3 cm³ rastvora 1 mol/dm³ natrijum-hidroksida i rastvor je razblažen destilovanom vodom do 1 l. pH vrednost ovako pripremljenog rastvora je $4,93 \pm 0,05$. Usitnjeni uzorci sinterovanog uzorka granulacije <9 mm su dodati u rastvor za izluživanje. Odnos rastvora i praha bio je 20:1. U vodenom kupatilu su uzorci mešani pri brzini 30 o/min na 25 °C. Uzorci su držani 20 sati. Koncentracija teških metala u rastvoru je određena metodom indukovanu spregnute plazme korišćenjem uređaja ICP-OES, Spectro Genesis.

Hemijska postojanost sinterovanih uzoraka određivana je u: destilovanoj vodi, rastvoru HCl koncentracije 0,01 mol/dm³ i rastvoru NaOH koncentracije 0,01 mol/dm³. Sinterovani uzorci su usitnjeni do granulacije 0,3-0,5 mm. 2 g praha sinterovanog stakla i 70 cm³ vode/HCl/NaOH smešeni su u plastične posude i zagrevani u vodenom kupatilu na 95 °C tokom 120 minuta, uz konstantno mešanje pri brzini 60 o/min [54]. Nakon rastvaranja uzorak je odvojen od rastvora filtriranjem. Uzorak je sušen do konstantne mase na 110 °C i određena je promena mase. Strukturne karakteristike sinterovanih uzoraka pre i nakon rastvaranja ispitane su *FTIR-ATR* metodom pod uslovima datim u 7.2. Hemijski sastav rastvora nakon ispitivanja hemijske postojanosti je određen na isti način kao hemijski sastav letećeg pepela i stakala (7.2.).

7.7. Dobijanje staklene pene

Prahovi ambalažnog stakla i saturacionog mulja su dobijeni mlevenjem u planetarnom mlinu TENCAN pri brzini 400 o/min tokom 60 minuta. Nakon mlevenja uzorci su prosejani kroz sito i u svim eksperimentima je korišćen prah stakla i saturacionog mulja granulacije <0,048 mm. Na osnovu pregleda literature je zaključeno da su potrebne male količine sredstva za penjenje, stoga je ispitivan uticaj dodatka 2,5 mas % (S2,5), 5 mas % (S5) i 7,5 mas % (S7,5) CaCO₃ iz saturacionog mulja na svojstva staklene pene. Smeša staklenog praha i saturacionog mulja homogenizovana je u

planetarnom mlinu TENCAN pri brzini 400 o/min tokom 30 minuta. Uniaksijalnim presovanjem 10 g smeše uz dodatak 5 % vode u hidrauličkoj presi Manfredi C 95 ($P = 20$ MPa tokom 30 sekundi). dobijene su pilule prečnika 30 mm i debljine ~ 6 mm. Uticaj temperature na svojstva staklene pene, ispitan je na temperaturama penjenja: 750 °C, 800 °C, 850 °C i 900 °C. Uzorci su zagrevani tokom 30 minuta u laboratorijskoj električnoj peći CARBOLITE CWF 13/13 na zadatim temperaturama (± 1 °C) pri brzini zagrevanja 10 °C/min. Dobijeni uzorci staklene pene su ispolirani vodootpornim brusnim papirom finoće P400 na laboratorijskom uređaju za poliranje Struers Labopol-5 pri brzini 300 o/min da bi se dobio uzorak pravilnih dimenzija i paralelnih površina.

7.8. Karakterizacija staklene pene

Kristalne faze u uzorcima staklene pene identifikovane su XRD metodom (pod uslovima datim u 7.2.)

Masa ispoliranih uzoraka staklene pene izmerena je na analitičkoj vagi. Dimenzije uzorka su izmerene nonijusom. Na osnovu ovih podataka izračunata je gustina staklene pene, ρ_g . Teorijska gustina, ρ_t , je određena metodom piknometra [147].

Proznost staklene pene izračunata je po jednačini:

$$\varepsilon = (1 - \rho_g / \rho_t) \times 100 \quad (11)$$

Izračunata je srednja vrednost tri merenja i standardna greška merenja.

Čvrstoća na pritisak uzoraka staklene pene određena je na univerzalnom uređaju Alfred J Amsler & Co, Nemačka. Čvrstoća na pritisak se određuje prema jednačini:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (12)$$

gde je:

- σ – čvrstoća na pritisak;
- F – pritisna sila pri kojoj dolazi do loma uzorka i
- A – površina poprečnog preseka uzorka.

Toplotna provodljivost staklene pene određena je korišćenjem uređaja TCI Thermal Conductivity Analyzer, C-THERM Technologies Ltda., Kanada. Uređaj radi prema standardu ASTM D7984-21 [7]. Struja poznate jačine se propušta kroz spiralni grejač senzora generišući pri tome malu količinu toplote. Zaštitni prsten okružuje navoj senzora i na taj način obezbeđuje jednodimenzioni prenos toplote. Primenjena struja dovodi do porasta temperature između senzora i uzorka, što izaziva promenu napona senzorskog elementa. Brzina povećanja napona senzora se koristi za određivanje termičkih svojstava uzorka, a određenom naponu odgovara određena temperatura. Toplotna provodljivost je obrnuto proporcionalna brzini povećanja temperature na mestu kontakta između senzora i uzorka. Merenje traje 1-3 sekunde. Za svaki uzorak je izvršeno po 5 merenja i odstupanja u vrednostima su bila manja od 0,5 %.

Fotografije visoke rezolucije (48 megapiksela) ispoliranih površina staklene pene su obrađene u softveru ImageJ [8]. Na svakom uzorku analizirano je više od 1000 pora i rezultati su prikazani grafički relativnom i kumulativnom raspodelom veličina pora.

8. Rezultati i diskusija

8.1. Karakterizacija sirovina

Rezultati hemijske analize letećeg pepela prikazani su u tabeli 5.

Tabela 5. Hemijski sastav letećeg pepela

Oksidi	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	(Fe ₂ O ₃) _u	Gubitak žarenjem
mas. %	58,52	24,03	3,31	2,11	0,32	1,08	0,87	6,23	3,46

Prema Američkom standardu za testiranje materijala [18], leteći pepeo pripada klasi F s obzirom da je ukupni sadržaj SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃ 88,75 mas % > 70 mas %. Sadržaj CaO je 3,31 mas %, a prema standardu za klasu F sadržaj CaO < 7 mas %.

Pored navedenih oksida, u sastavu letećeg pepela se mogu naći i teški metali. Koncentracija teških metala prisutnih u uzorku letećeg pepela prikazana je u tabeli 6.






Tabela 6. Koncentracija teških metala u letećem pepelu

Element	Pb	Zn	Mn	Ni	Cu
Koncentracija, mg/kg	60	103	38	145	94

Prisustvo teških metala u letećem pepelu može izazvati ozbiljne posledice po životnu sredinu. Primena materijala dobijenog od letećeg pepela kao sirovine uslovljena je mogućnošću imobilizacije teških metala i sprečavanju izluživanja preko dozvoljenih vrednosti [146].

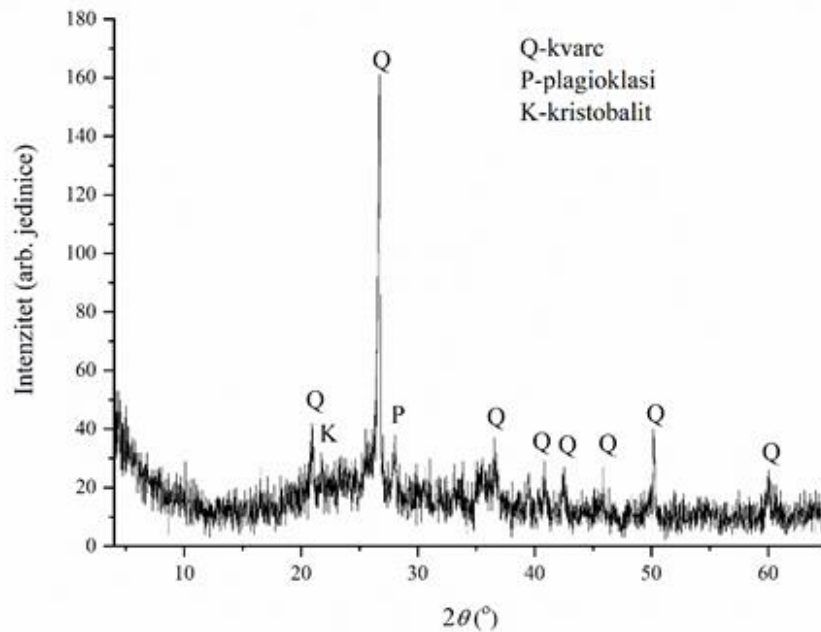
U tabeli 7 prikazana je termomikroskopska analiza letećeg pepela.

Tabela 7. Termomikroskopska analiza uzorka letećeg pepela

Temperatura, °C	Oblik uzorka
25	
1000	
1200	
1260	
1350	

Na osnovu termomikroskopske analize letećeg pepela može se zaključiti da zagrevanjem do 1000 °C ne dolazi do promene oblika uzorka. Nakon 1000 °C dolazi do skupljanja uzorka i na oko 1200 °C dolazi do maksimalnog skupljanja. Daljim zagrevanjem dolazi do ekspanzije uzorka. Maksimalna površina uzorka je na 1260 °C. Do 1350 °C nije došlo do topljenja uzorka. S obzirom da dobijanje stakla na bazi letećeg pepela podrazumeva topljenje, na osnovu termomikroskopske analize je zaključeno da su potrebne visoke temperature i da je neophodno u staklarsku mešavinu dodati, pored letećeg pepela i okside modifikatore (oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala) u cilju sniženja temperature topljenja i smanjenja viskoznosti rastopa.

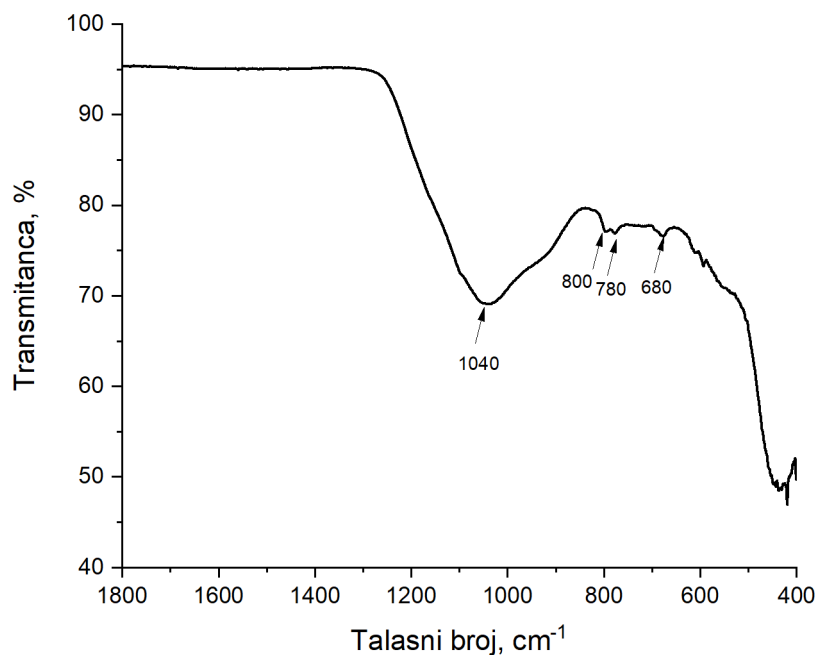
Na slici 13 prikazana je rendgenska difrakciona analiza letećeg pepela.



Slika 13. Rendgenska difrakciona analiza letećeg pepela

U uzorku letećeg pepela pored više kristalnih faza prisutna je određena količina amorfne materije. Kristalna faza koja dominira je kvarc (SiO_2), prati ga kristobalit (SiO_2) čije prisustvo ukazuje na visoke temperature sagorevanja uglja i manje količine minerala iz grupe plagioklasi. Stepenn kristaliniteta letećeg pepela je vrlo nizak i udeo amorfne faze je visok. U intervalu od 15° do 30° uočava se amorfni breg.

Na slici 14. prikazana je FTIR analiza uzorka letećeg pepela u oblasti $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.



Slika 14. FTIR analiza letećeg pepela

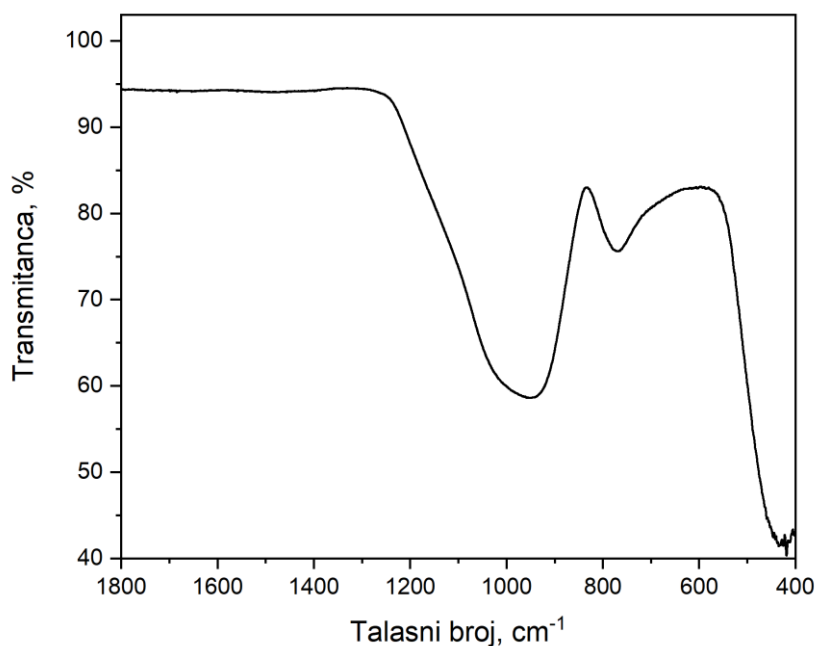
FTIR analizom letećeg pepela potvrđena je fazna analiza uzorka. Pikovi na oko 680, 780 i 800 cm^{-1} odgovaraju kvarcu. Dublet pikova na 780 i 800 cm^{-1} odgovara simetričnim vibracijama Si-O veze karakterističnim za kvarc. Traka u oblasti od 800 do 1200 cm^{-1} karakteristična je za asimetrične vibracije istezanja Si-O-Si veza koje se povezuju sa amorfnom strukturom prisutnom u letećem pepelu ili Si-O-T vezama u tetraedru $[\text{TO}_4]$, gde T predstavlja Si ili Al [148].

Hemijska analiza zelenog ambalažnog stakla prikazana je u tabeli 8.

Tabela 8. Hemijski sastav zelenog ambalažnog stakla

Oksidi	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Gubitak žarenjem
mas., %	71,80	2,46	10,21	2,05	12,74	0,42	0,0121	0,11	0,62

Hemijska analiza potvrdila je tipičan sastav soda-kreč-silikatnog stakla koje se primenjuje za proizvodnju ambalaže. Na slici 15 prikazana je FTIR analiza ambalažnog stakla.









Slika 15. FTIR analiza ambalažnog stakla u oblasti 1800-400 cm^{-1}

Široke trake bez intenzivnih pikova su karakteristične za neuređenu strukturu staklene mreže. U oblasti od 800 do 1200 cm^{-1} uočava se karakteristična traka koja odgovara asimetričnim vibrirajućim vezama Si-O. Na oko 700 cm^{-1} uočava se traka koja odgovara vibracijama istezanja Al-O veze u $[\text{AlO}_4]$ tetraedru. Na oko 450 cm^{-1} je oblast karakteristična za savijajuće vibracije Si-O-Si veze [149].

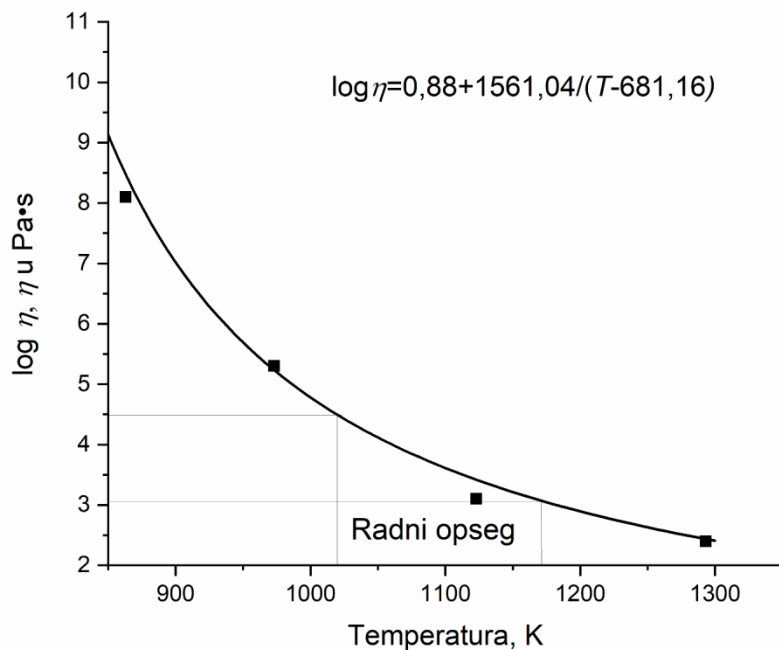
Promena geometrijskog oblika presovanog praha stakla prilikom zagrevanja funkcija je viskoznosti. Određeni oblici uzorka odgovaraju fiksnim tačkama viskoznosti stakla. Temperatura prvog skupljanja, T_{FS} , je temperatura pri kojoj dolazi do skupljanja uzorka od 3 do 5 % od početne površine, pri čemu je viskoznost stakla iznosi $10^{8,1 \pm 0,1}$ Pa·s. Temperatura maksimalnog skupljanja, T_{MS} , je temperatura pri kojoj dolazi do završetka skupljanja uzorka koji još uvek ima oštre ivice, što

odgovara viskoznosti od $10^{6,8\pm 0,1}$ Pa·s. Na temperaturi omekšavanja, T_D , viskoznost uzorka iznosi $10^{5,3\pm 0,1}$ Pa·s, pri čemu se ivice uzorka zaobljavaju. Temperaturi sfere, T_S , odgovara fiksna tačka viskoznosti od $10^{4,4\pm 0,1}$ Pa·s. Viskoznost od $10^{3,1\pm 0,1}$ Pa·s odgovara temperaturi polusfere, T_{HB} . Na temperaturi tečenja, T_F , dolazi do topljenja uzorka i vrednost viskoznosti iznosi $10^{2,4\pm 0,1}$ Pa·s [150,151]. Termomikroskopskom analizom dobijene su karakteristične temperature za fiksne tačke viskoznosti, pomoću kojih je definisana kriva viskoznosti prema Vogel-Fulcher-Tammann-ovoj jednačini (Vogel-Fulcher-Tammann, VFT) [150,151]. Karakteristične temperature i odgovarajući oblik siluete uzorka stakla tokom analize prikazani su u tabeli 9.

Tabela 9. Karakteristične temperature i oblik uzorka ispitivanog ambalažnog stakla

	Temperatura, °C	Oblik uzorka
Početni uzorak	25	
Temperatura prvog skupljanja, T_{FS}	590	
Temperatura omekšavanja, T_D	700	
Temperatura sfere, T_S	800	
Temperatura polusfere, T_{HB}	850	
Temperatura tečenja, T_F	1020	

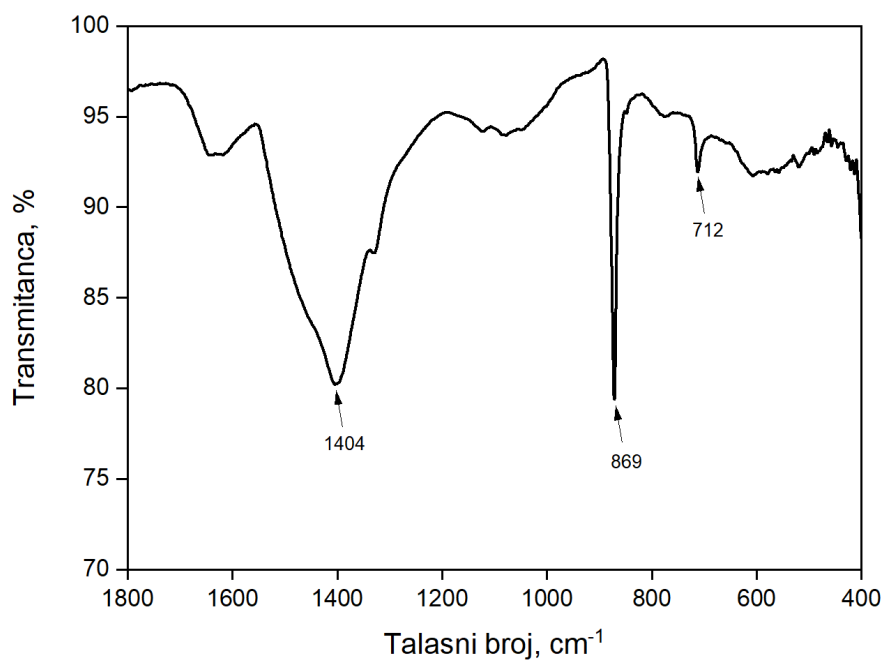
Na osnovu temperatura i viskoznosti fiksnih tačaka određeni su parametri VFT jednačine, a kriva viskoznosti i VFT jednačina prikazani su na slici 16.



Slika 16. Kriva viskoznosti zelenog ambalažnog stakla.

Na slici 16 je prikazan interval temperatura dobijanja staklene pene i označene viskoznosti (η) koje odgovaraju tim temperaturama. Viskoznost stakla na temperaturama sinterovanja staklene pene iznosi $10^{4.5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($750 \text{ }^\circ\text{C}$), $10^{3.9} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($800 \text{ }^\circ\text{C}$), $10^{3.4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($850 \text{ }^\circ\text{C}$) i $10^{3.1} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($900 \text{ }^\circ\text{C}$).

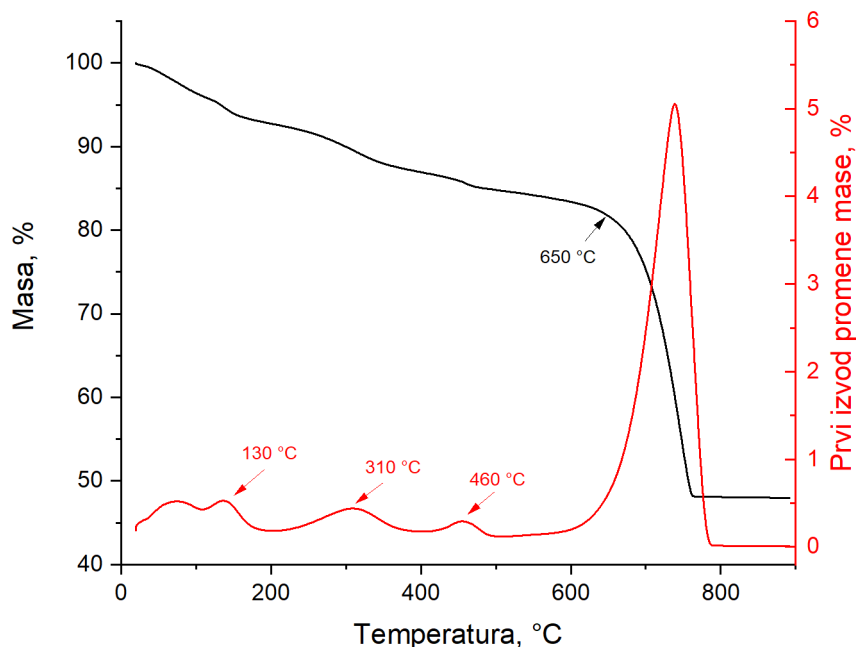
Saturacioni mulj, sporedni proizvod pri dobijanju šećera, sadrži 69,21 mas % CaCO_3 , dok ostatak čine nečistoće iz procesa proizvodnje šećera. Na slici 17 prikazana je FTIR analiza uzorka.



Slika 17. FTIR analiza saturacionog mulja u oblasti $1800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$

Na slici 18 mogu se uočiti trake na 712, 869 i 1404 cm^{-1} koje odgovaraju vibracijama savijanja ravni i asimetričnim istežućim vibracijama O-C-O. Prisustvo ovih traka potvrđuje prisustvo kalcijum-karbonata u uzorku [152]. Neidentifikovani pikovi su, najverovatnije, posledica prisustva organskih jedinjenja u uzorku.

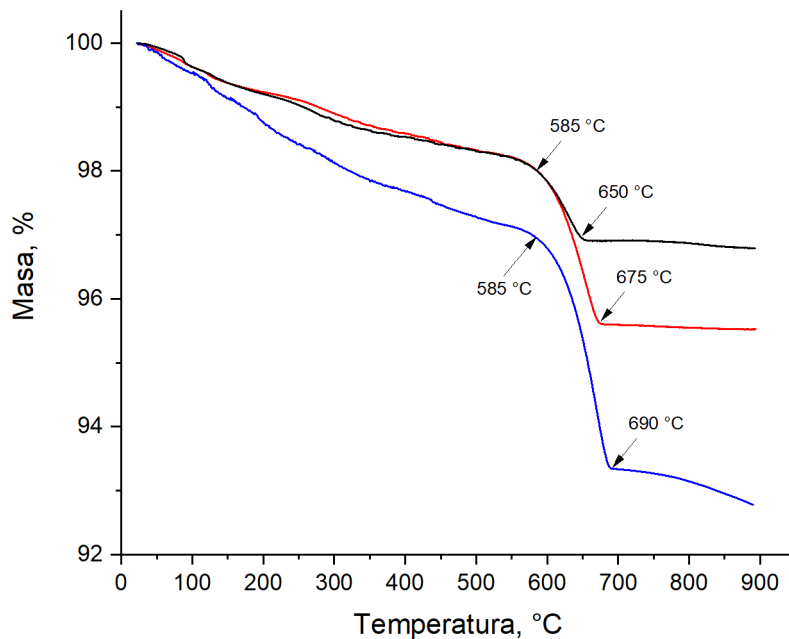
Rezultati TG/DTG analize uzorka saturacionog mulja prikazani su na slici 18.



Slika 18. TG/DTG analiza uzorka saturacionog mulja

Na slici 18, se može uočiti promena mase na 130 °C usled isparavanja vode, kao i promena mase na 310 i 460 °C usled razgradnje organskih jedinjenja prisutnih u saturacionom mulju. Na ~ 600 °C počinje značajna promena mase koja se završava na 762 °C gubitkom od 37%. Nakon 800 °C ne dolazi do promene mase u ispitivanom temperaturnom intervalu. Očigledno je da se termičko razlaganje CaCO_3 iz saturacionog mulja odigrava u intervalu 600-762 °C, što je u skladu sa termičkim razlaganjem čistog CaCO_3 [127].

Za dobijanje staklene pene, odnosno poroznog staklokeramičkog proizvoda, korišćen je prah zelenog ambalažnog stakla sa dodatkom saturacionog mulja kao sredstva za penjenje. U cilju određivanja uticaja prisustva staklenog praha na termičko razlaganje CaCO_3 iz saturacionog mulja, odnosno određivanja da li je, i u kojoj meri zastupljeno i reakciono razlaganje CaCO_3 izvedena je TG/DTG analiza smeše praha zelenog ambalažnog stakla sa 2,5; 5; 7,5 mas. % CaCO_3 iz saturacionog mulja (slika 19).



Slika 19. TG analiza smeša za dobijanje staklene pene: S2,5- crna linija, S5- crvena linija, S7,5- plava linija

Sa slike 19 se može videti da je početak promene mase usled razlaganja CaCO_3 na nižim temperaturama nego kada je u pitanju čist saturacioni mulj (slika 18). Kada se zagreva čist saturacioni mulj reakcija razlaganja zavisi od ravnotežne reakcije razlaganja karbonata. Pri zagrevanju smeše praha stakla i saturacionog mulja dolazi do reakcije CaCO_3 na površini čestica stakala, pri tome na površini čestice nastaje CaO , a oslobođeni CO_2 ne inhibira proces razlaganja saturacionog mulja, jer je u pitanju drugačiji mehanizam reakcije [128,129]. Reakcija površinskog razlaganja praćena intenzivnim oslobađanjem CO_2 zavisi od kontaktne površine između čestica i sredstva za penjenje. Promena mase sve tri smeše počinje na nižoj temperaturi ($585\text{ }^\circ\text{C}$) nego kada je u pitanju čist saturacioni mulj, što ukazuje da dolazi do reakcije reaktivnog razlaganja CaCO_3 na površini čestica stakla. Međutim, temperatura završetka reakcije se pomera ka višim temperaturama sa povećanjem količine saturacionog mulja u smeši.

8.2. Karakterizacija stakala na bazi letećeg pepela

8.2.1. Hemijska analiza stakala na bazi letećeg pepela

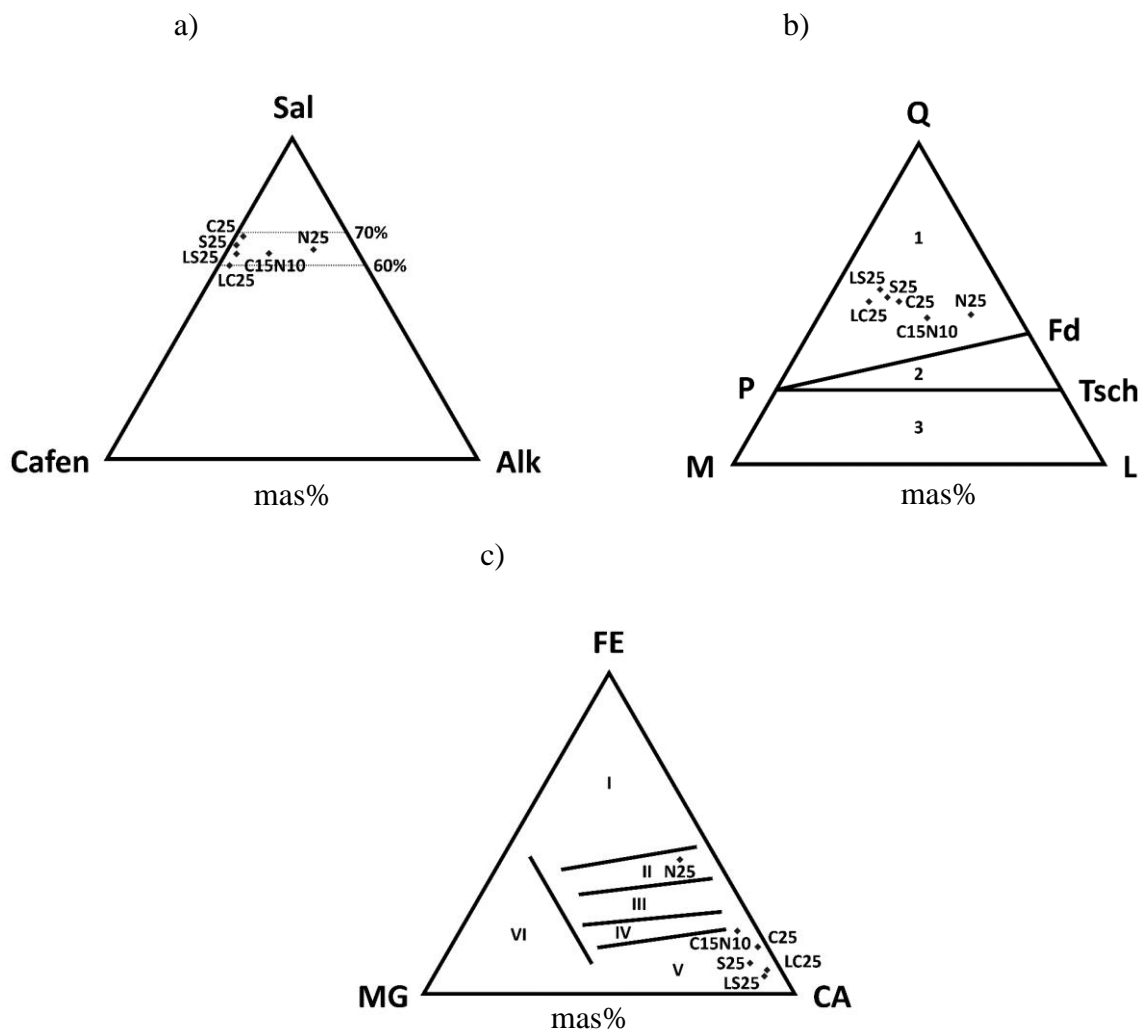
U tabeli 10 prikazani su rezultati hemijske analize dobijenih stakala.

Tabela 10. Hemijski sastav stakala

Staklo	Oksid	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
C15N10	mas %	45,14	18,39	18,49	1,45	9,97	0,81	0,84	4,81	0,00
	mol %	49,95	11,99	21,92	2,18	10,69	0,57	0,70	2,00	0,00
N25	mas %	46,19	18,14	5,95	1,41	20,59	1,02	0,68	5,04	0,00
	mol %	52,38	12,12	7,23	2,17	22,63	0,74	0,58	2,15	0,00
C25	mas %	49,98	18,40	24,14	0,75	0,36	0,79	0,68	4,22	0,00
	mol %	55,13	11,96	28,53	1,12	0,38	0,56	0,56	1,75	0,00
S25	mas %	51,78	14,84	26,08	2,71	0,17	0,66	0,67	3,03	0,00
	mol %	54,87	9,27	29,61	3,89	0,17	0,45	0,53	1,21	0,00
LC25	mas %	49,54	10,58	32,88	1,58	1,44	0,72	0,34	2,68	0,083
	mol %	51,45	6,47	36,58	2,23	1,45	0,48	0,27	1,05	0,034
LS25	mas %	54,25	9,68	29,08	2,04	1,99	0,72	0,17	1,93	0,036
	mol %	55,85	5,87	32,07	2,89	1,99	0,47	0,13	0,75	0,015

Viskoznost rastopa stakala na 1500 °C omogućila je lako izlivanje na ploču od nerđajućeg čelika. Hlađenjem na vazduhu rastopi su očvrtnuli u crna homogena stakla bez vidljivih mehurića i drugih nehomogenosti. Dobijanje stakala dobrog kvaliteta je potvrda optimalnih uslova topljenja (sastav staklarske mešavine, temperature topljenja, vreme topljenja i uslova hlađenja). Na slici 20 prikazani

su sastavi stakala na bazi letećeg pepela u trojnim dijagramima po Ginsbergu (a), Raschin-Tchetverikovu (b) i Lebedevoj (c).



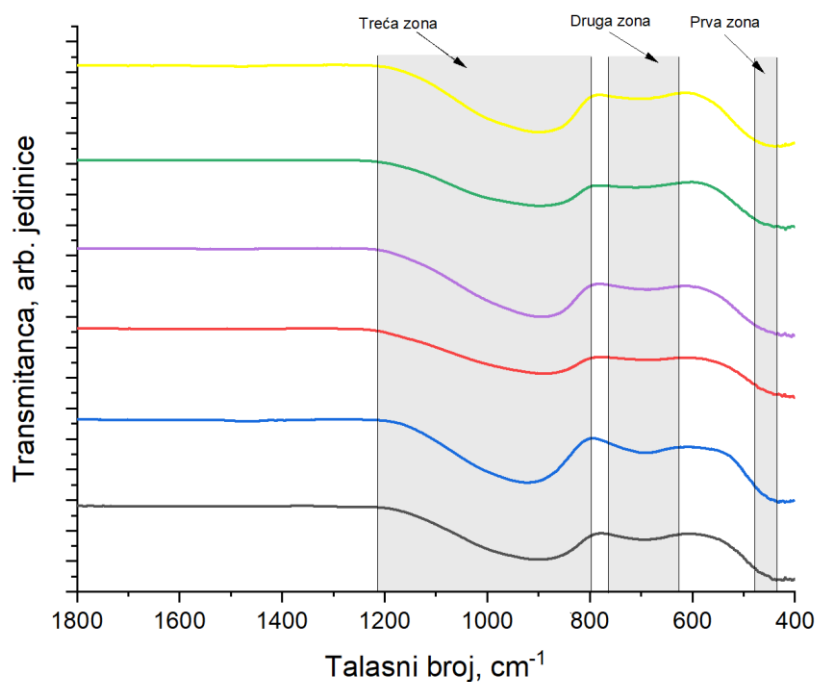
Slika 20. Sastav stakala na bazi letećeg pepela u trojnim dijagramima po: a) Ginsbergu, gde je Sal ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), Cafen ($\text{CaO} + (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{MgO}$) i Alk ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) b) Raschin-Tchetverikovu, gde su Q (SiO_2), L ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) i M ($\text{CaO} + (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{MgO} + \text{TiO}_2$) i c) Lebedevoj, gde su MG (Mg^{2+}), CA (Ca^{2+}) i FE ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$).

Stakla imaju ukupan sadržaj SiO_2 i Al_2O_3 između 60 % i 70 %, što prema Ginsbergu [80] predstavlja optimalan sadržaj ovih oksida za dobijanje kvalitetne staklokeramike. U Q-M-L trojnom dijagramu sva dobijena stakla se nalaze u oblasti Q-P-Fd. Stakla C15N10 i N25 su bliža liniji P-Fd, pa se očekuje da imaju veću sklonost ka kristalizaciji u odnosu na stakla C25 i LC25, kojima proces kristalizacije može biti inhibiran visokom viskoznošću rastopa. Prema Lebedevoj dobijena stakla se nalaze u V zoni, gde se kao kristalne faze očekuju pirokseni i plagioklasi, osim stakla N25, koje se nalazi u II zoni, odnosno zoni i kojoj se očekuje izdvajanje magnetita i piroksena.

8.2.2. Strukturne karakteristike stakala na bazi letećeg pepela

Strukturne karakteristike dobijenih stakala ispitivane su FTIR metodom. Kod alumosilikatnih stakala postoje tri karakteristične zone apsorpcionih traka. Prva zona, na oko 470 cm^{-1} , karakteristična je za savijajuće vibracije Si-O-Si veze. Na oko 710 cm^{-1} nalazi se druga zona, a traka predstavlja vibracije istezanja Al-O veze u $[\text{AlO}_4]$ tetraedru [149]. Treća zona, koja se nalazi na oko

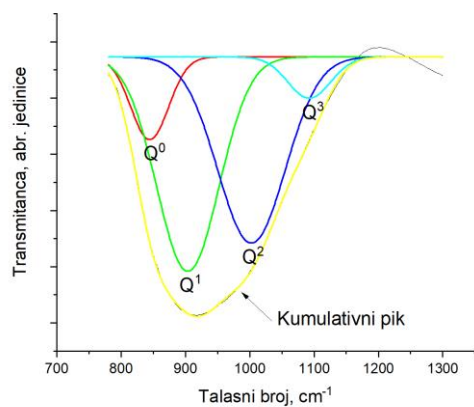
980 cm^{-1} , predstavlja asimetrične vibracije istezanja Si^{4+} ili Al^{3+} jona koji se nalaze u tetraedarskoj strukturi [153]. Na slici 21 prikazana je FTIR analiza ispitivanih stakala.



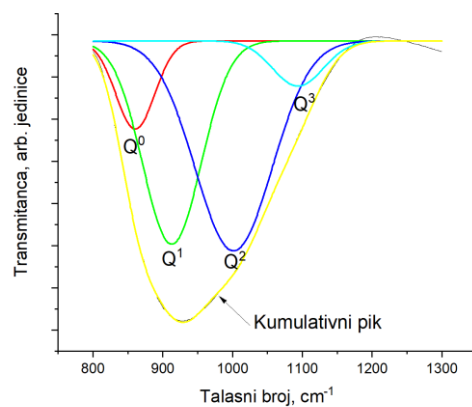
Slika 21. FTIR analiza ispitivanih stakala: C15N10- crna linija, N25- plava linija, C25- crvena linija, S25- ljubičasta linija, LC25- zelena linija, LS25- žuta linija

Oblast od 800 do 1200 cm^{-1} , gde se javlja traka na oko 900 cm^{-1} , interesantna je za analizu strukture stakla. U ovoj oblasti se javljaju pikovi na osnovu kojih se može nakon dekonvolucije spektra odrediti udeo vezujućih (VO) i nevezujućih kiseonika (NVO) i nivo umreženosti strukture stakla. U oblasti 840-890 cm^{-1} karakteristične su trake vibracije istezanja Si-O veze tetraedara koji sadrži četiri nevezujuća kiseonika (Q^0). Od 900 do 950 cm^{-1} prisutne su vibracije veza gde se u strukturi nalaze tri nevezujuća kiseonika (Q^1) po tetraedru. Vibracije veza za dva nevezujuća kiseonika (Q^2) prisutne su na 960-1030 cm^{-1} , a za jedan nevezujući kiseonik (Q^3) na 1050-1100 cm^{-1} . Pik na 1160-1190 cm^{-1} odgovara vibracija Si-O veze u tetraedrима sa četiri vezujuća kiseonika (Q^4) [154]. Dekonvolucijom FTIR spektra u oblasti 800-1200 cm^{-1} određena je struktura stakla. Slika 22 prikazuje pikove nakon dekonvolucije, a u tabeli 11 prikazan je udeo tetraedarskih jedinica sa nevezujućim (NVO) i vezujućim kiseonikom (VO) u strukturi.

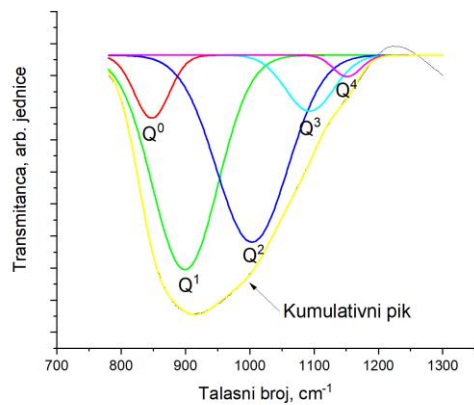
a)



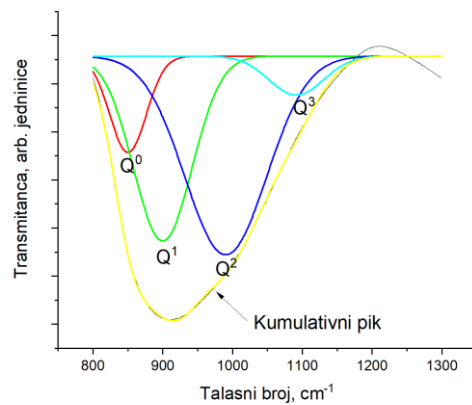
b)



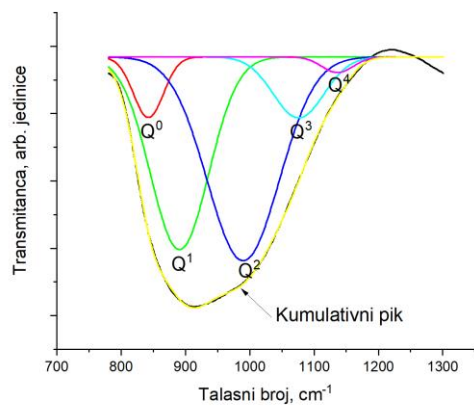
c)



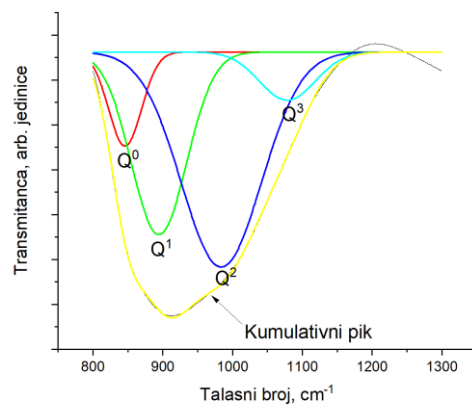
d)



e)



f)



Slika 22. Dekonvolucija FTIR trake u oblasti 800-1200 cm^{-1} za: a) C15N10, b) N25, c) C25, d) S25, e) LC25, f) LS25; Crna linija- rezultat FTIR analize, crvena linija- Q^0 , zelena linija- Q^1 , plava linija- Q^2 , svetlo plava- Q^3 , ljubičasta linija- Q^4 , žuta linija- izračunat kumulativni pik

Rezultati fitovanja kumulativnog pika se odlično slažu sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima, pri čemu indeks krivolinijske korelacije, R^2 , za sve rezultate iznosi preko 99,60%.

Tabela 11. Strukturne jedinice stakala, vezujući kiseonik i nevezujući kiseonik na 100 tetraedara




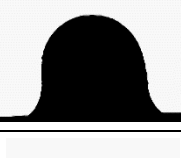

Staklo	Q ⁰ , %	Q ¹ , %	Q ² , %	Q ³ , %	Q ⁴ , %	NVO	VO
C15N10	10,12	43,33	40,84	5,7	0,00	258	142
N25	10,12	35,20	47,92	6,77	0,00	249	151
C25	6,62	42,85	40,61	8,15	1,78	244	156
S25	10,75	33,03	49,75	6,47	0,00	248	152
LC25	5,78	35,88	46,95	9,85	1,54	235	165
LS25	9,33	30,47	52,12	8,07	0,00	241	159

Najveći udeo nevezujućeg kiseonika je u strukturi stakla C15N10, zatim N25 i S25, ali raspodela nevezujućeg kiseonika po Qⁿ tetraedrima nije ista što je posledica razlike u sastavima stakla, kao i vrste dominantnog oksida modifikatora. Može se primetiti da je udeo Q⁰ najveći kod stakla S25, odnosno stakla na bazi letećeg pepela i saturacionog mulja, a kod stakla C15N10 i N25, odnosno stakla na bazi letećeg pepela sa dodatkom Na₂CO₃ i/ili CaCO₃ isti, i iznosi 10,12 %. Udeo Q⁰ tetraedara u strukturi LS25 je 9,33 dok je udeo Q⁰ u strukturi stakla C25 i LC25, 6,62 % i 5,78 %, redom. Q⁴ tetraedri nisu prisutni u strukturi stakala C15N10, N25, S25 i LS25, dok je udeo Q⁴ kod stakala C25 i LC25 1,78 % i 1,54 %, redom. Stakla kod kojih je korišćen saturacioni mulj umesto CaCO₃, nemaju Q⁴ tetraedre što ukazuje na manje umreženu strukturu.

8.2.3. Ispitivanje sinterabilnosti prahova stakala

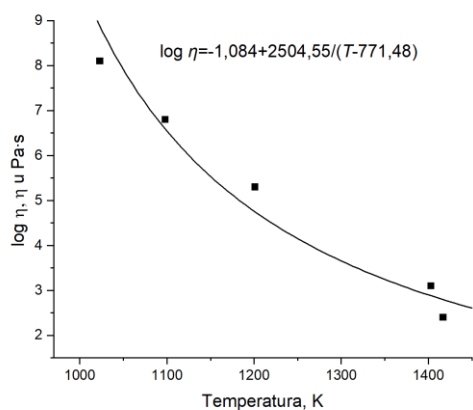
Sinterabilnost prahova stakala određivana je na osnovu rezultata termomikroskopske analize. U tabeli 12 prikazane su vrednosti temperatura za fiksne tačke viskoznosti i oblici uzoraka na tim temperaturama.

Tabela 12. Vrednosti temperatura na fiksnim tačkama viskoznosti i oblici uzoraka stakla pri termomikroskopskoj analizi

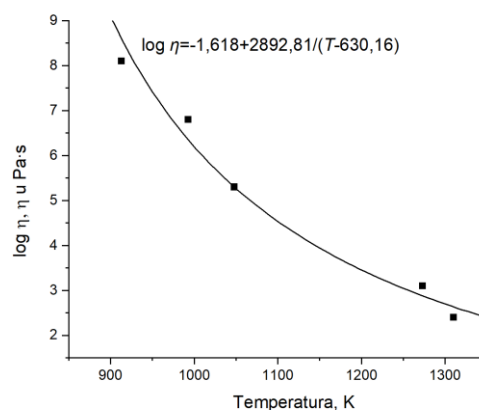
Uzorak	C15N10	N25	C25	S25	LC25	LS25	Oblika uzorka
Temperatura, °C							
Temperatura početka skupljanja, T_{FS}	750	640	870	840	800	770	
Temperatura maksimalnog skupljanja, T_{MS}	825	720	945	936	880	860	
Temperatura omekšavanja, T_D	928	775	970	973	900	893	
Temperatura polulopte, T_{HB}	1130	1000	1235	1206	1198	1175	
Temperatura tečenja, T_F	1144	1037	1253	1217	1224	1190	

Na osnovu temperatura fiksnih tački viskoznosti primenom VFT jednačine [150] određeni su parametri jednačine viskoznosti. Na slici 23 prikazane su krive viskoznosti i odgovarajuće jednačine.

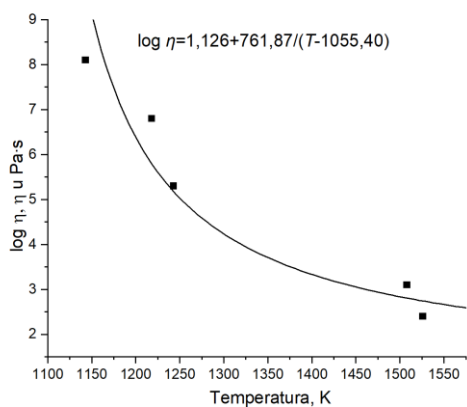
a)



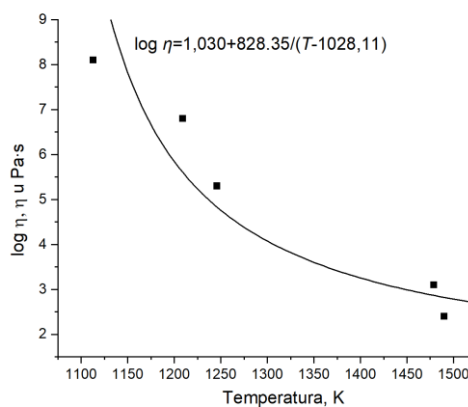
b)



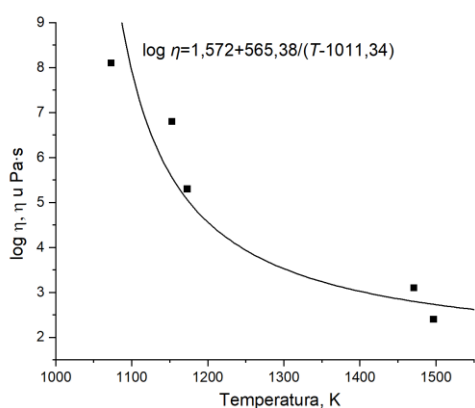
c)



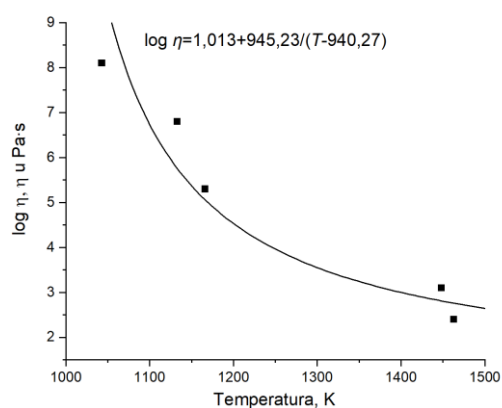
d)



e)



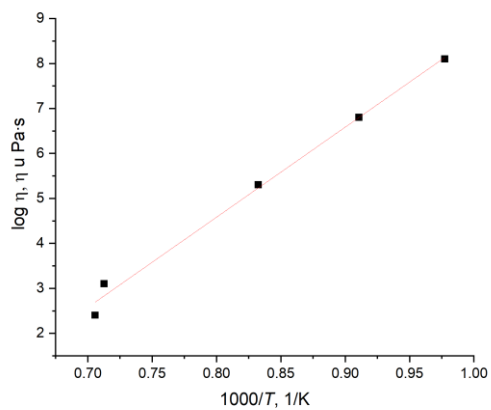
f)



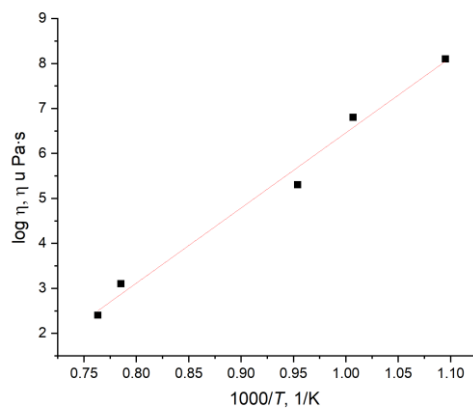
Slika 23. Krive viskoznosti stakala: a) C15N10, b) N25, c) C25, d) S25, e) LC25, f) LS25

Dobijene krive viskoznosti stakala pokazuju dobro slaganje sa fiksnim tačkama viskoznosti. Iz nagiba zavisnosti $\log \eta = f(1/T)$ određena je energija aktivacije viskoznog toka. Rezultati su prikazani na slici 24 i u tabeli 13.

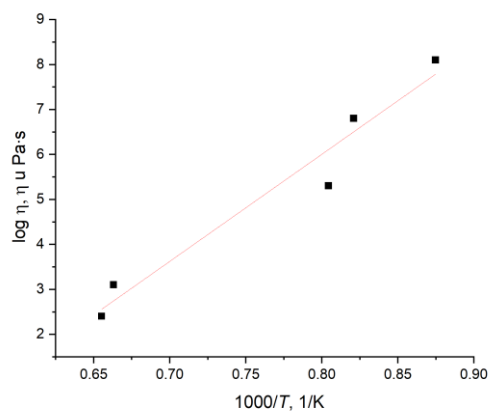
a)



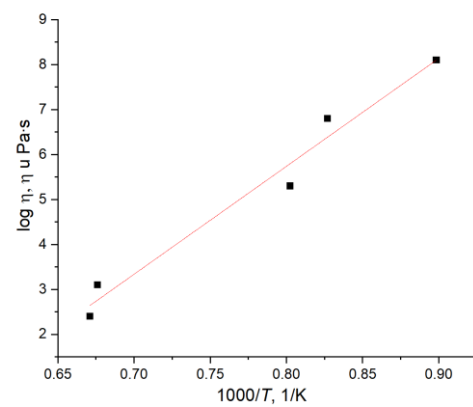
b)



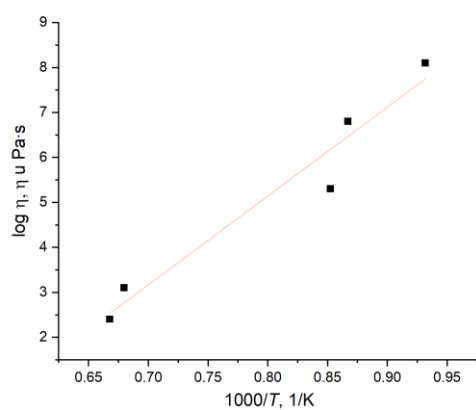
c)



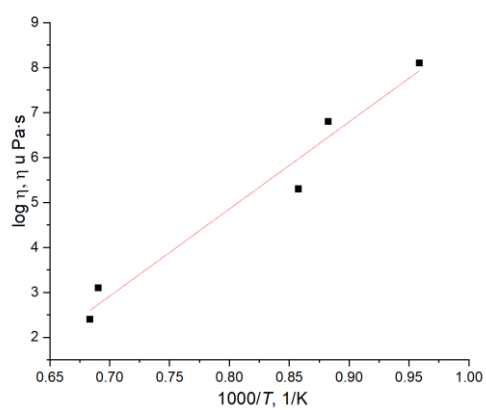
d)



e)



f)



Slika 24. Zavisnost viskoznosti stakla od recipročne vrednosti temperature: a) C15N10, b) N25, c) C25, d) S25, e) LC25, f) LS25 stakla

Tabela 13. Energije aktivacije viskoznog toka stakala.

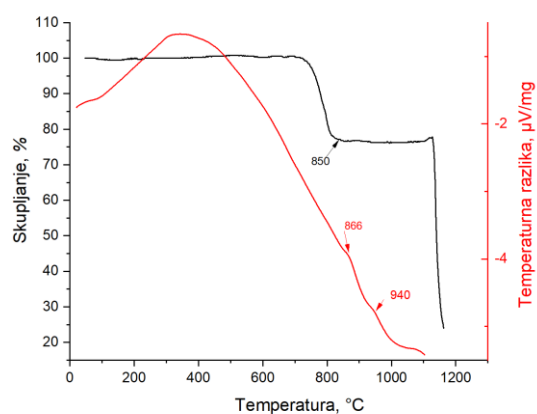
Uzorak	C15N10	N25	C25	S25	LC25	LSS25
Energija aktivacije viskoznog toka, kJ/mol	383,50±18,38	320,12±19,91	455,97±55,52	459,46±42,87	378,26±40,21	370,87±39,97

Umreženost strukture stakla, odnosno udeo nevezujućih i vezujućih kiseonika u tetraedrima ima odlučujuću ulogu na viskoznost rastopa stakla. Sastavi sa većim udelom oksida modifikatora imaju slabiju umreženost, što uslovljava i niže vrednosti viskoznosti rastopa, kao i niže energije aktivacije viskoznog toka. Na viskoznost rastopa utiče i priroda oksida modifikatora, odnosno jačina polja katjona oksida. Visok sadržaj tetraedara sa sva četiri nevezujuća kiseonika dovodi do smanjenja vrednosti viskoznosti i energije aktivacije viskoznog toka. Staklo N25 očekivano, zbog visokog sadržaja Na₂O ima najnižu energiju aktivacije, iako udeo nevezujućeg kiseonika nije najveći. Stakla C15N10, LC25 i LS25 imaju bliske energije aktivacije viskoznog toka u granicama standardne greške, 383,50 kJ/mol, 378,26 kJ/mol i 370,87 kJ/mol, redom. Nešto viša energija aktivacije stakla C15N10 može se objasniti nižim molskim sadržajem oksida modifikatora u odnosu na stakla LC25 i LS25. Daleko najvišu energiju aktivacije viskoznog toka imaju stakla C25 i S25, 455,97 kJ/mol i 459,46 kJ/mol. Ove vrednosti su očekivane uzimajući u obzir niži ukupni sadržaj oksida modifikatora (alkalni, zemnoalkalni oksidi), ali i već sadržaj oksida katjona veće jačine polja (zemnoalkalni oksidi) u odnosu na ostala stakla.

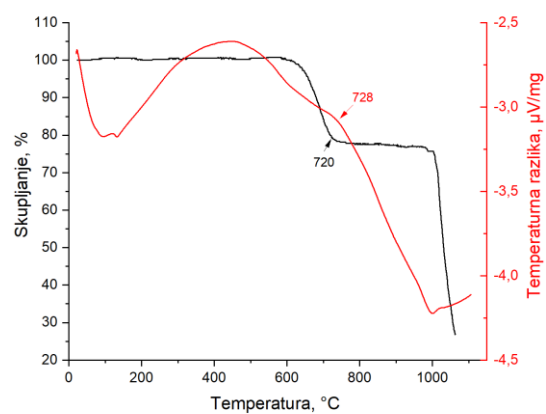
8.2.4. Termomikroskopska i diferencijalno-termijska analiza

Optimalna temperatura sinterovanja prahova stakala je izabrana na osnovu uporedne termomikroskopske i diferencijalno-termijske analize. Uporedne analiza rezultata termomikroskopske i diferencijalno-termijske analize pruža mogućnost procene sinterabilnosti prahova stakla, odnosno da li će se sinterovanjem na izabranim temperatura dobiti dobro sinterovani ili porozni staklasti ili staklokeramički proizvod. Ukoliko su temperature maksimalnog skupljanja i kristalizacije dovoljno razdvojene ili u koliko je brzina rasta kristala mala dobiće se dobro sinterovani staklokeramički ili staklasti proizvod. U suprotnom, pri maloj razlici između navedenih temperatura dobiće se porozni proizvod. Naime, intenzivna kristalizacija inhibiraće sinterovanje viskoznim tokom. Na slici 25 prikazana je uporedna termomikroskopska i diferencijalno-termijska analiza stakala.

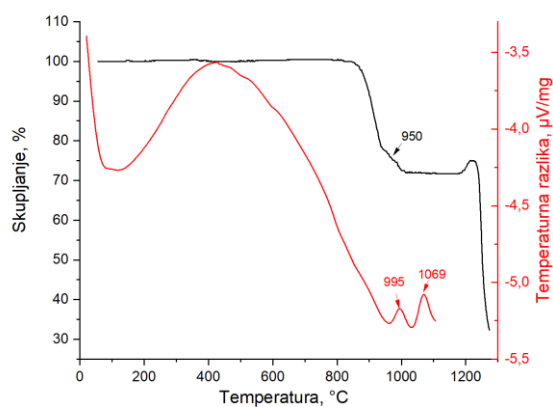
a)



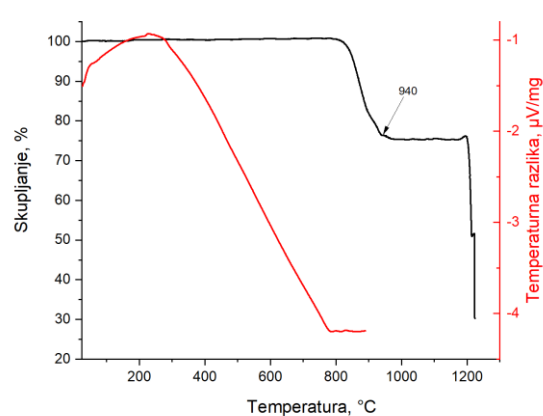
b)



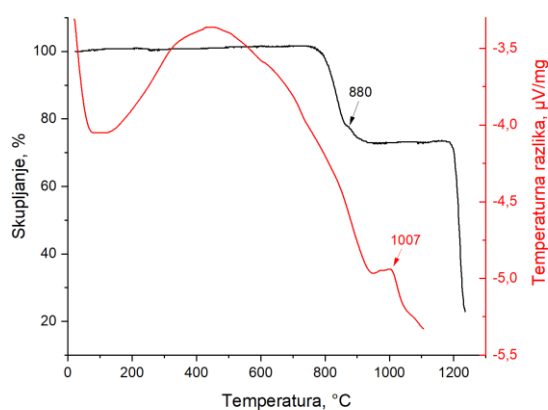
c)



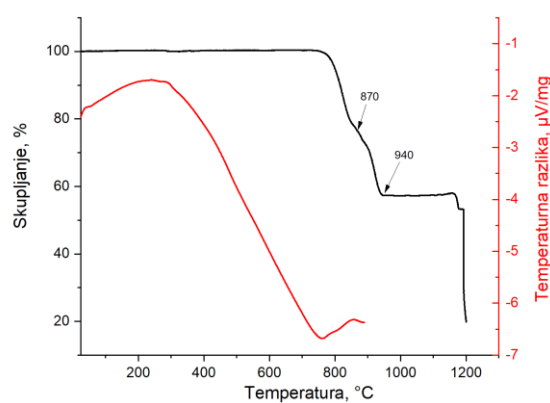
d)



e)



f)



Slika 25. Uporedna termomikroskopska i diferencijalno-termijska analiza za: a) C15N10, b) N25, c) C25, d) S25, e) LC25, f) LS25 stakla

Uporednom termomikroskopskom i diferencijalno-termijskom analizom ispitivanih stakala može se zaključiti da stakla C15N10 i N25 imaju malu razliku između temperature maksimalnog

skupljanja i kristalizacije, dok su kod stakala C25, S25, LC25 i LS25 procesi kristalizacije i sinterovanja vidno razdvojeni. Veća razlika između temperature maksimalnog skupljanja i temperature kristalizacije znači da se sinterovanjem na temperaturi maksimalnog skupljanja može dobiti dobro sinterovani materijal. Na osnovu dobijenih rezultata izabrane su temperature sinterovanja za svako staklo. Za sinterovanje stakla C15N10 odabrana je temperatura maksimalnog skupljanja od 850 °C, i temperatura od 900 °C koja se nalazi na početku platoa od 850 °C do 1100 °C gde ne dolazi do promene oblika uzorka. Kristalizacioni pikovi slabog inteziteta mogu se uočiti na 866 °C i 940 °C. Za staklo N25 odabrana temperatura od 700 °C da proces kristalizacije ne bi inhibirao dobijanje materijala sa niskom poroznošću. Kod stakla C25 kristalizacioni pikovi se javljaju na 995 °C i 1069 °C, dok se kod stakla S25 ne mogu identifikovati kristalizacioni pikovi u ispitivanom intervalu. Za temperaturu sinterovanja ovih stakala odabrana je temperatura maksimalnog skupljanja, koja iznosi 950 °C. Stakla LC25 i LS25 sinterovana su na temperaturi maksimalnog skupljanja od 880 °C. Kristalizacioni pik kod stakla LC25 javlja se na 1007 °C, dok kod stakla LS25 nije moguće identifikovati pik u ispitivanom intervalu. Kod stakla LS25 javlja se anomalija u promeni oblika pri zagrevaju uzorka. Ne postoji plato nakon maksimalne temperature skupljanja gde ne dolazi do promene oblika, već odmah dolazi do zaobljavanja ivica i daljeg skupljanja do 940 °C, nakon čega se javlja plato gde ne dolazi do promene oblika uzorka. Sva stakla sinterovana su tokom jednog sata na definisanim temperaturama.

8.3. Karakterizacija sinterovanih uzoraka

8.3.1. Upijanje vode, poroznost i zapreminska masa sinterovanih uzoraka stakala

Prema standardnoj ISO 10545-3:2018 metodi ispitivana su svojstva dobijenih sinterovanih uzoraka. U tabelama 14-16 prikazani su rezultati merenja spoljne zapremine, zapremine tela u koje ne prodire voda i zapremine otvorenih pora, upijanja vode, prividne poroznosti, prividne gustine i gustine.

Tabela 14. Spoljna zapremina, zapremina tela u koje ne prodire voda i zapremina otvorenih pora sinterovanih uzoraka

Uzorak (Temperatura sinterovanja)	C15N10 (850 °C)	C15N10 (900 °C)	N25 (700 °C)	C25 (950 °C)	S25 (950 °C)	LC25 (880 °C)	LS25 (880 °C)
Spoljna zapremina, mm ³	342,25±3,38	351,07±3,89	372,48±1,16	324,70±4,63	329,0±2,44	307,74±8,11	329,50±0,47
Zapremina tela u koje ne prodire voda, mm ³	341,50±3,40	348,25±3,81	367,75±1,44	324,00±4,84	328,46±2,36	310,05±3,43	328,60±0,49
Zapremina otvorenih pora, mm ³	0,75±0,11	2,82±0,53	4,73±1,19	0,70±0,22	0,53±0,17	0,90±0,05	1,00±0,21

Na osnovu zapremine otvorenih pora može se proceniti uspešnost sinterovanja prahova stakala. Zapremina otvorenih pora uzorka stakla C15N10 sinterovanog na 900 °C je veća od zapremine otvorenih pora uzorka sinterovanog na 850 °C, najverovatnije usled intezivnije kristalizacije dolazi do stvaranja dodatne poroznosti. Najveću zapeminu otvorenih pora ima uzorak stakla N25 sinterovan na 700 °C. Izabrana temperatura sinterovanja uzorka stakla N25 je niža od temperature maksimalnog skupljanja u cilju smanjenja uticaja kristalizacije na proces sinterovanja. Uzorci stakla C25 i S25 su dobro sinterovani sa najmanjom zapreminom otvorenih pora, što je i očekivano uzimajući u obzir razliku između temperature maksimalnog skupljanja i temperature kriticalizacije. Uzorci stakla LC25 i LS25 imaju približne vrednosti zapremine otvorenih pora, kod ovih stakala je, takođe, na osnovu razlike između temperature maksimalnog skupljanja i temperature kristalizacije, očekivano dobijanje gustog proizvoda sinterovanjem na izabranoj temperaturi.

Tabela 15. Upijanje vode i prividna poroznost sinterovanih prahova stakala

Uzorak (Temperatura sinterovanja)	C15N10 (850 °C)	C15N10 (900 °C)	N25 (700 °C)	C25 (950 °C)	S25 (950 °C)	LC25 (880 °C)	LS25 (880 °C)
Upijanje vode, %	0,082±0,013	0,299±0,055	0,500±0,126	0,077±0,025	0,055±0,019	0,177±0,025	0,093±0,005
Prividna poroznost, %	0,22±0,03	0,80±0,15	1,27±0,32	0,22±0,07	0,16±0,05	0,38±0,05	0,27±0,02

Procenat upijanja vode prati isti trend kao i zapremina otvorenih pora uzoraka sinterovanih stakala jer se samo u otvorenim porama može zadržati voda. Nizak procenat upijanja vode i niska prividna poroznost, koja je u intervalu od 0,16 % do 1,27 %, ukazuje da su uzorci prahova stakala dobro sinterovani.

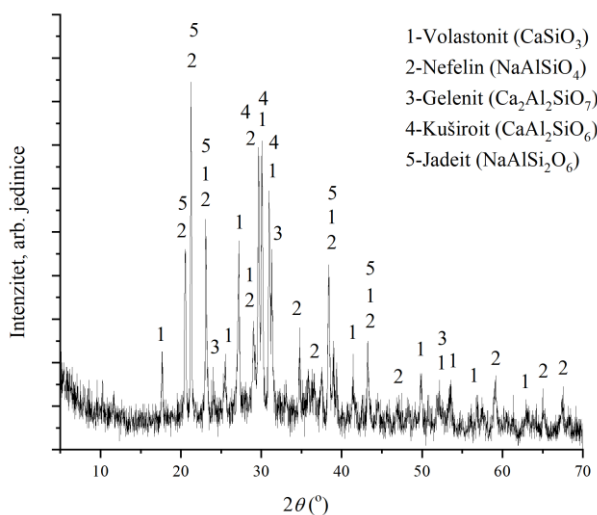
Tabela 16. Prividna zapreminska masa i zapreminska masa sinterovanih uzoraka stakala

Uzorak (Temperatura sinterovanja)	C15N10 (850 °C)	C15N10 (900 °C)	N25 (700 °C)	C25 (950 °C)	S25 (950 °C)	LC25 (880 °C)	LS25 (880 °C)
Prividna zapreminska masa, g/cm ³	2,692±0,018	2,717±0,025	2,572±0,003	2,816±0,021	2,943±0,008	2,777±0,007	2,949±0,015
Zapreminska masa, g/cm ³	2,685±0,018	2,695±0,024	2,540±0,005	2,810±0,019	2,938±0,009	2,767±0,008	2,941±0,014

Najnižu prividnu zapreminsku masu i zapreminsku masu ima uzorak N25 sinterovan na 700 °C, dok najvišu imaju uzorci dobijeni potpuno od otpadnih materijala, S25 sinterovan na 950 °C i LS25 sinterovan na 880 °C. Kod uzoraka sa većim vrednostima prividne zapreminske mase i zapreminske mase očekuju se bolja mehanička svojstva.

8.3.2. Analiza identifikovanih kristalnih faza u sinterovanim uzorcima stakala

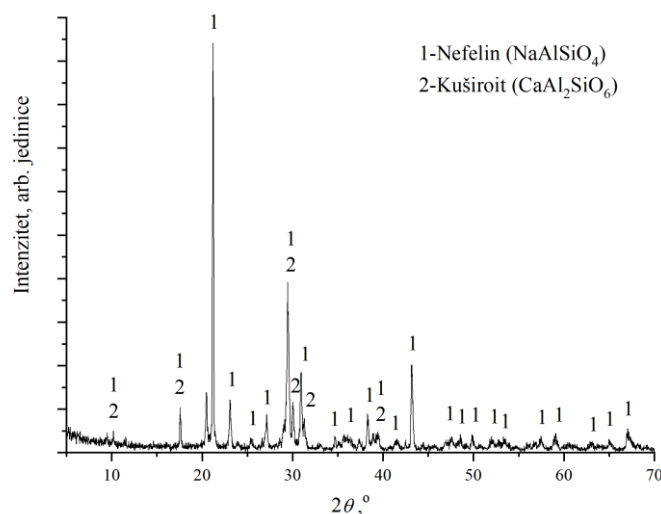
Difraktogrami sinterovanih stakala na izabranim temperaturama sinterovanja prikazani su na slikama 26-32.



Slika 26. Difraktogram uzorka stakla C15N10 sinterovanog na 850 °C

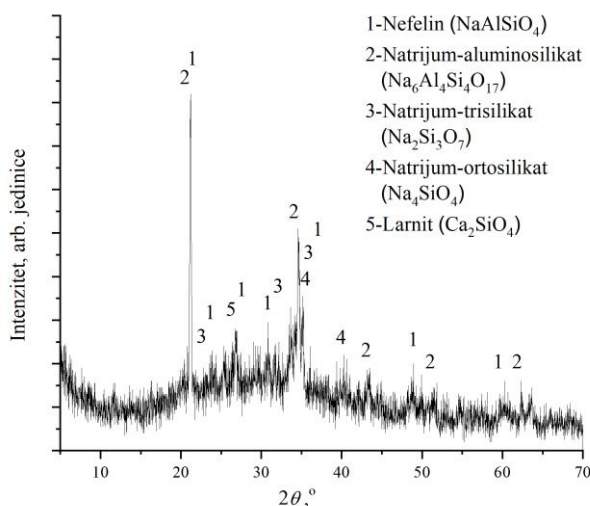
U uzorku C15N10 sinterovanom na 850 °C ($\eta=10^{6,04}$ Pa·s) utvrđeno je prisustvo sledećih faza: volastonit, nefelin, gelenit, kuširoit i jadeit. Primarne faze su nefelin i volastonit, sekundarne su kuširoit, jadeit i gelenit. Stepem kristaliniteta je nizak. Analizom trojnog dijagrama po Raschin-Tchetverikovu i Lebedevoj na osnovu hemijskog sastava očekuje se da plagioklasni kristali budu primarna faza, a da pirokseni budu sekundarna. Nefelin, koji je po strukturi blizak plagioklasima je primarna faza u uzorku, uz volastonit koji je pireksenoid. Sekundarne kristalne faze su gelenit, koji

je strukturno sličan plagioklasima, dok se kuširoit i jadeit mogu svrstati u grupu minerala strukturno bliskim piroksenima što je očekivano uzimajući u obzir razlike u sastavu.



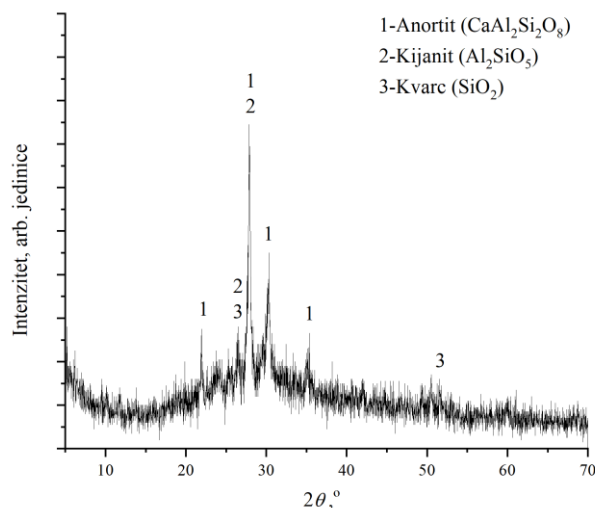
Slika 27. Difraktogram uzorka stakla C15N10 sinterovanog na 900 °C

Staklo C15N10 sinterovano na 900 °C ($\eta=10^{5,15}$ Pa·s) ima viši stepen kristaliničnosti u odnosu na uzorak sinterovan na 850 °C. Identifikovane su samo dve kristalne faze u uzorku: primarni nefelin koji je blizak po strukturi plagioklasnim kristalima i sekundarni kuširoit koji je strukturno sličan piroksenima. Nastale faze toplotnom obradom strukturno su u skladu sa predviđanjima trojnih dijagrama Raschin-Tchetverikova i Lebedeve.



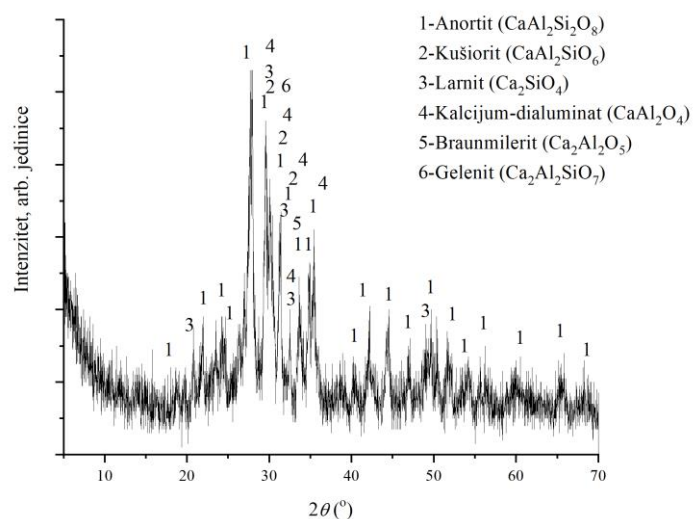
Slika 28. Difraktogram uzorka stakla N25 sinterovanog na 700 °C

U staklu N25 sinterovanom na 700 °C ($\eta=10^{6,82}$ Pa·s), sa najvećim sadržaj Na_2O , javljaju se kristalne faze koje sadrže natrijum. Prisutne faze su: nefelin, natrijum-aluminosilikat, natrijum-trisilikat, natrijum-ortosilikat i larnit. Primarne faze su nefelin i natrijum-aluminosilikat, dok su sve ostale faze sekundarne. Stepenn kristaliniteta je nizak. Trojni dijagram po Lebedevoj nije uzimao u obzir sadržaj natrijuma pri predviđanju nastanka kristalnih faza. Kristalne faze sa natrijumom su dominantne i nije uočen magnetit. Primarne faze su strukturno bliske plagioklasima.



Slika 29. Difraktogram uzorka stakla C25 sinterovanog na 950 °C

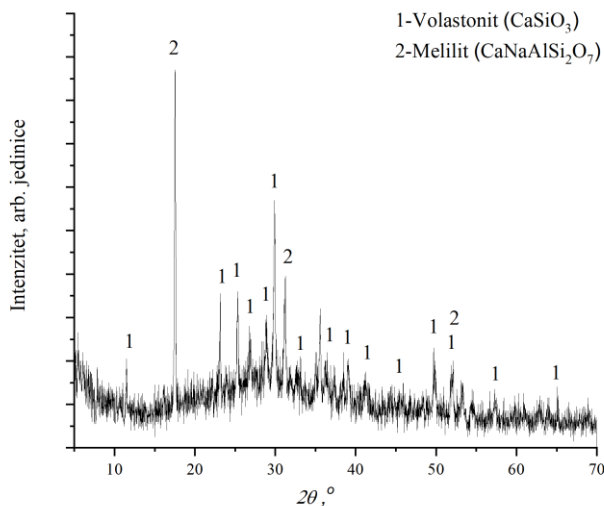
U uzorku stakla C25 sinterovanom na 950 °C ($\eta=10^{5,66}$ Pa·s) utvrđeno je prisustvo sledećih faza: anortit, kijanit, kvarc. Primarna faza je anortit, dok su sekundarne kijanit i kvarc. Stepennost kristaliniteta uzorka je nizak. Nastale kristalne faze nisu u skladu sa predviđanjima trojnih dijagrama Raschin-Tchetverikova i Lebedeve, gde se na osnovu hemijskog sastava očekivalo da primarna kristalna faza pripada piroksenskoj grupi. Najzastupljeniji je anortit koji je plagioklas, dok se kijanit i kvarc ne mogu svrstati ni u jednu grupu kristala očekivanih analizom trojnih dijagrama.



Slika 30. Difraktogram uzorka stakla S25 sinterovanog na 950 °C

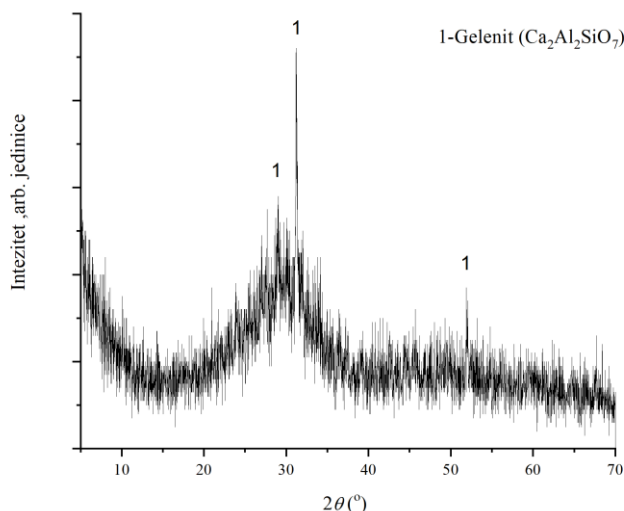
Staklo S25 sinterovanom na 950 °C ($\eta=10^{5,28}$ Pa·s) kristališe složenim mehanizmom uz izdvajanje jedne primarne faze i više sekundarnih faza. Utvrđeno je prisustvo sledećih faza: anortit, kušiorit, larnit, kalcijum-dialuminat, braunmillerit i gelenit. Primarna faza je anortit, dok su sve ostale kristalne faze znatno manje zastupljene. Stepennost kristaliniteta uzorka je nizak. Nastale kristalne faze nisu u skladu sa predviđanjima trojnih dijagrama Raschin-Tchetverikova i Lebedeve. Stakla C25 i S25 dobijena su topljenem staklarskim mešavinama istog sastava, ali je izvor CaO bio

različit (C25-CaCO₃ S25-saturacioni mulj). Topljenjem staklarskih mešavina dobijena su stakla istog hemijskog sastava (uzimajući u obzir grešku hemijske analize i prirodu sirovina). Stakla su sinterovana na istoj temperaturi, na osnovu čega se može pretpostaviti da je složena kristalizacije S25 posledica primesa saturacionog mulja ili niže viskoznosti uzorka na temperaturi sinterovanja koja olakšava kristalizaciju.



Slika 31. Difraktogram uzorka stakla LC25 sinterovanog na 880 °C

U staklu LC25, sinterovanom na 880 °C ($\eta=10^{5,55}$ Pa·s) identifikovane su faze volastonit i melilit. Volastonit je primarna faza, a melilit sekundarna. Stepenn kristaliniteta je nizak. Faze koje su kristalisale u uzorku se poklapaju sa predviđanjima trojnih dijagrama Raschin-Tchetverikova i Lebedeve, gde je pireksenoid volastonit primarna faza, dok je melilit, strukturno sličan plagioklasima, sekundarna faza.



Slika 32. Difraktogram uzorka stakla LS25 sinterovanog na 880 °C

U staklu LS25 sinterovanom na 880 °C ($\eta=10^{5,31}$ Pa·s) identifikovana je kristalna faza gelenit. Stepenn kristaliniteta je nizak. Faza koja je kristalisala u uzorku strukturno je bliskija plagioklasima, što nije u skladu sa predviđanjima trojnih dijagrama Raschin-Tchetverikova i Lebedeve, gde su se

očekivali pirokseni kao primarna faza. Stakla LC25 i LS25 dobijena su topljenjem staklarskim mešavina istog sastava, ali je izvor CaO bio različit (LC25-CaCO₃ LS25-saturacioni mulj). Topljenjem staklarskih mešavina dobijena su stakla nešto različitog hemijskog sastava (uzimajući u obzir grešku hemijske analize i prirodu sirovina). Stakla su sinterovana na istoj temperaturi, ali u ovom slučaju kod stakla sa CaO-saturacioni mulj identifikovana je samo jedna faza.

8.3.3. Tvrdooća sinterovanih uzoraka stakla

Tvrdoća sinterovanih uzoraka, kao jedna od najbitnijih makroskopskih karakteristika materijala određivana je metodom po Vickersu, a žilavost sinterovanih uzoraka je izračunata korišćenjem jednačine 10. U tabeli 17 prikazani su rezultati ispitivanja tvrdooće i žilavosti sinterovanih uzoraka.

Tabela 17. Tvrdooća po Vickersu i žilavost sinterovanih uzoraka

Uzorak (Temperatura sinterovanja)	C15N10 (850 °C)	C15N10 (900 °C)	N25 (700 °C)	C25 (950 °C)	S25 (950 °C)	LC25 (880 °C)	LS25 (880 °C)
Tvrdoća po Vickersu, GPa	5,682±0,052	5,744±0,092	5,192±0,055	6,083±0,022	8,465±0,179	6,204±0,024	7,320±0,181
Žilavost, MPa·m ^{1/2}	1,90±0,15	2,28±0,13	1,47±0,03	2,06±0,09	2,45±0,21	1,69±0,05	1,74±0,03

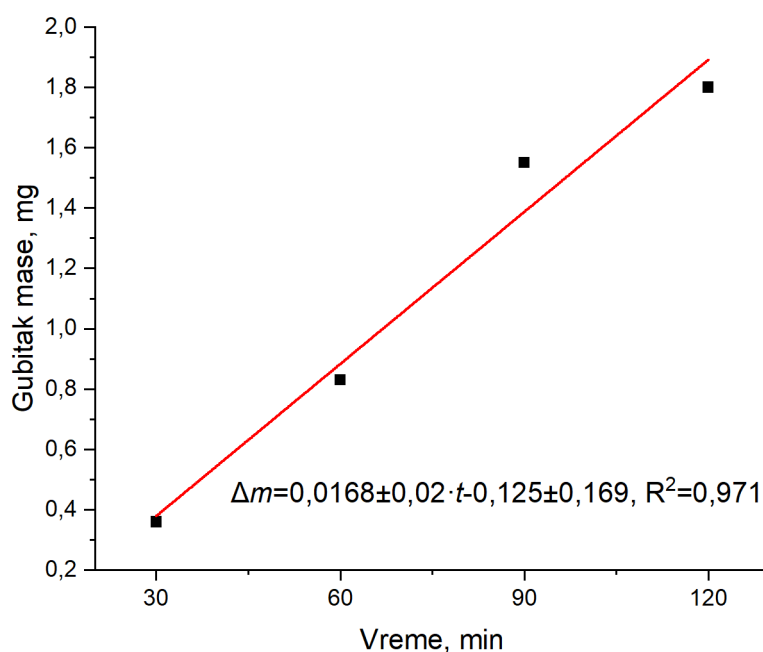
Na tvrdoću sinterovanih uzoraka značajan uticaj ima: sastav polaznog stakla, udeo i morfologija kristalne faze, sastav i udeo staklaste faze u uzorku, kao poroznost staklokeramike nakon sinter-kristalizacije. Poređenjem sinterovanih uzoraka stakla istog hemijskog sastava, C15N10 sinterovanog na 850 °C i C15N10 sinterovanog na 900 °C, može se uočiti da imaju sličnu vrednost tvrdooće. U ovim staklima se tokom sinter-kristalizacije kao primarna faza izdvaja nefelin. Uzorak C15N10- 900 °C ima veću žilavost što se može pripisati većem udelu kristalne faze u uzorku. Veći udeo kristalne faze dovodi do usporavanja rasta pukotina čime se povećava žilavost materijala [155]. Staklokeramika na bazi nefelina je interesantna jer se mehanička svojstva mogu poboljšati hemijskim ojačavanjem. Peng i saradnici [67] su korišćenjem letećeg pepela dobili staklokeramiku tvrdooće 5,53±0,4 GPa što je približno dobijenim rezultatima. Tvrdoća staklokeramike dobijene sinterovanjem stakla N25 je najniža. Primarna faza je nefelin, identifikovano je više sekundarnih faza sa natrijumom, stepen kristaliniteta je nizak, a poroznost je najveća za ovaj uzorak, sve ovo je uslovalo i najnižu vrednost tvrdooće. Sinterovani uzorci C25 i S25 imaju tvrdooće 6,083 GPa i 8,465 GPa, redom. U ovim uzorcima je primarna faza anortit, a poznato je da staklokeramika sa anortitom ima dobra mehanička svojstva i dobru hemijsku postojanost [74]. Objašnjenje u značajnoj razlici u tvrdoći ova dva uzorka koje su dobijena sinterovanjem stakala približno istog sastava na istoj temperaturi može da bude u različitim sekundarnim fazama i različitoj poroznosti. U sinterovanom uzorku S25 kristališe više sekundarnih faza različitih od sekundarnih faza u uzorku C25, što znači da je sastav staklastih faza ova dva uzorka različit. Sekundarne faze sinterovanog uzorka stakla S25 sadrže kalcijum, tako da je očekivano da staklasta faza sadrži manje kalcijuma, odnosno ima veću umreženost strukture i usled toga ima veću tvrdoću. Takođe, sinterovani uzorak S25 ima manju poroznost od sinterovanog uzorka C25.

Tvrdoća sinterovanih uzoraka LC25 i LS25 je 6,204 GPa i 7,320 GPa, redom. Primarne faze koje se izdvajaju su različite u ova dva uzorka. Tvrdoća volastonita (primarna faza LC25) je 4,5-5 po Mosu, dok je tvrdoća gelenita (primarna faza LS25) je 5-6 po Mosu.

8.3.4. Otpornost na dejstvo kavitacije sinterovanih uzoraka stakla

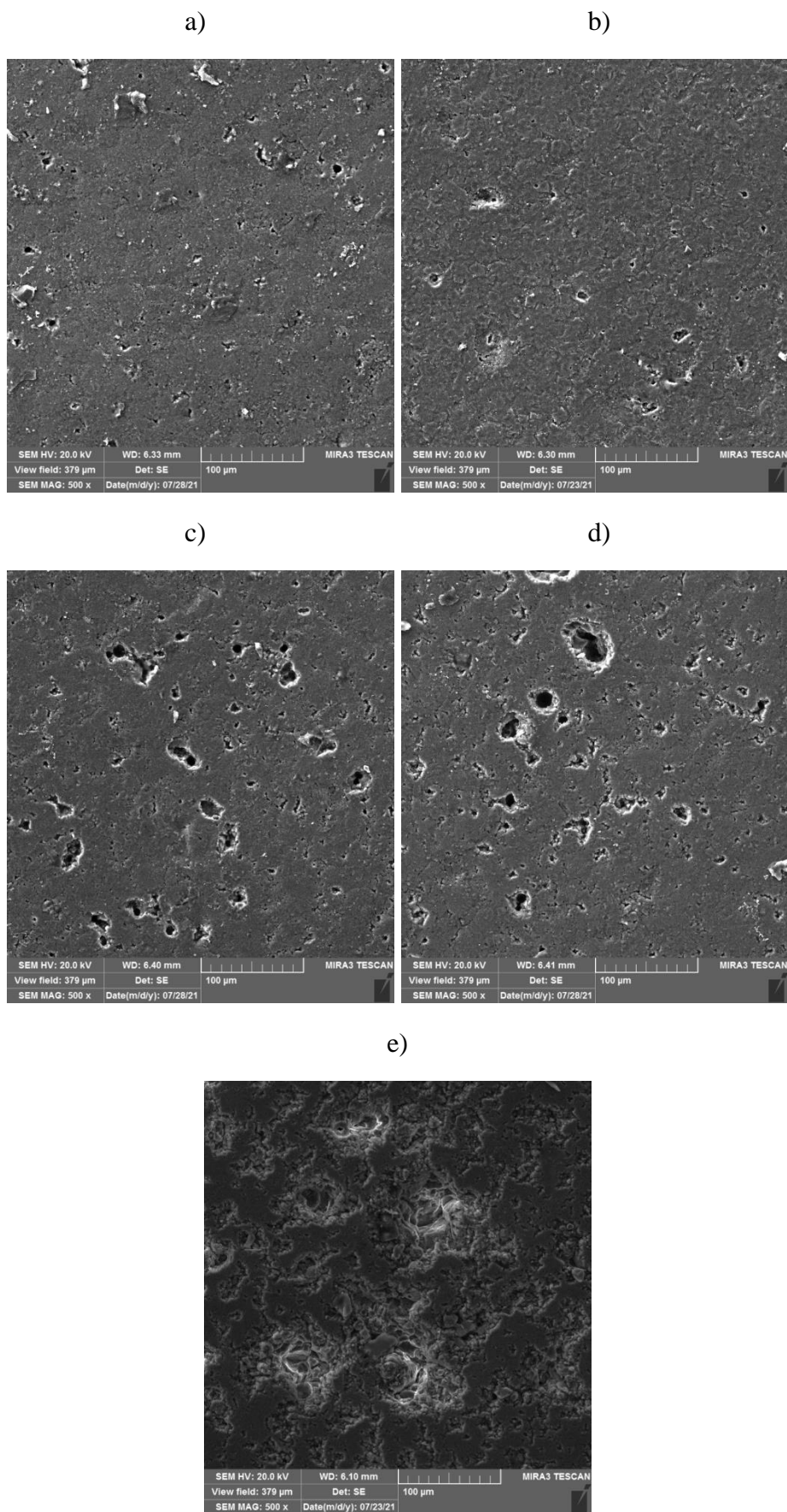
Otpornost na kavitaciju sinterovanih uzoraka stakala ispitivana je prema standardu ASTM G32. Kavitaciona brzina se prema standardu izračunava kao razlika početne i krajnje mase uzorka za proteklo vreme kavitacije. Dejstvom kavitacije nastaju jamice na površini uzorka kao posledica promene mase usled implozije kavitacionih mehurova.

Na slici 33 prikazana je promena mase tokom dejstva kavitacije uzorka stakla C15N10 sinterovanog na 850 °C u funkciji vremena, a iz nagiba prave se izračunava kavitaciona brzina.



Slika 33. Promena mase pod dejstvom kavitacije uzorka stakla C15N10 sinterovanog na 850 °C

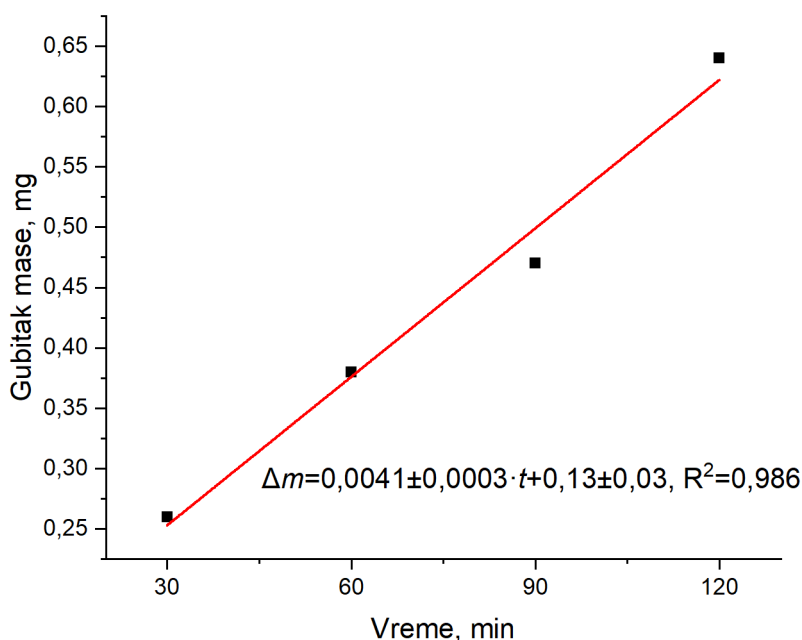
Na osnovu rezultata dobijena je kavitaciona brzina koja iznosi 0,0168 mg/min. Na slici 34 prikazane su SEM mikrografije sinterovanih uzoraka nakon svakog vremenskog intervala ispitivanja na dejstvo kavitacije.



Slika 34. SEM mikrografije sinterovanog uzorka stakla C15N10 na 850 °C nakon: a) 0, b) 30, c) 60, d) 90 i e) 120 minuta dejstva kavitacije pri uvećanju od 500x

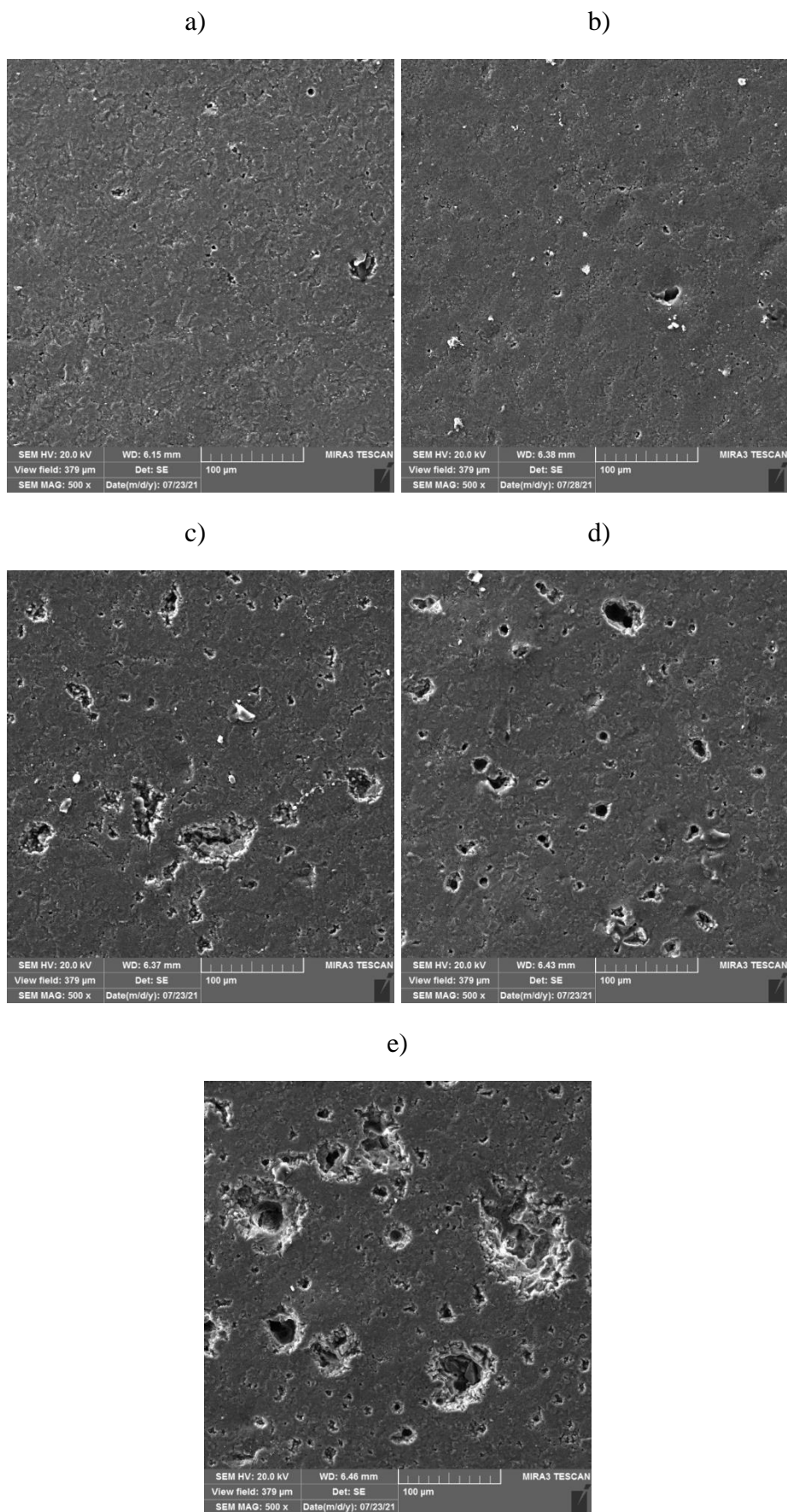
Prema literaturi, za većinu materijala pojavljivanje jamica, tj. plastičnih deformacija, je posledica dejstva kavitacije. Jamice, kao posledica dejstva kavitacije, se mogu primetiti i kod krutih materijala kao što su staklo i staklokeramika, uz mali ali primetan gubitak mase [156]. Sa slike 35 se može videti da porastom vremena dejstva kavitacije dolazi do povećanja oštećenja površine staklokeramike. Posle 30 minuta dejstva kavitacije mogu se primetiti jamice uz mali gubitak mase što predstavlja primarne posledice kavitacije. Nakon 60 minuta dejstva kavitacije mogu se uočiti značajna oštećenja površine. Do početka pojava pukotina (sekundarni efekat kavitacije) i spajanja jamica dolazi nakon 90 minuta, dok se nakon 120 minuta može primetiti potpuno spajanje jamica rastom pukotina pri čemu dolazi do njihovog povezivanja degradacijom površine uzorka.

Na slici 35 prikazana je promena mase uzorka pod dejstvom kavitacije stakla C15N10 sinterovanog na 900 °C.



Slika 35. Promena mase pod dejstvom kavitacije uzorka stakla C15N10 sinterovanog na 900 °C

Na osnovu rezultata dobijena je kavitaciona brzina koja iznosi 0,0041 mg/min. Na slici 36 prikazane su SEM mikrografije površine sinterovanog uzorka nakon svakog vremenskog intervala dejstva kavitacije.

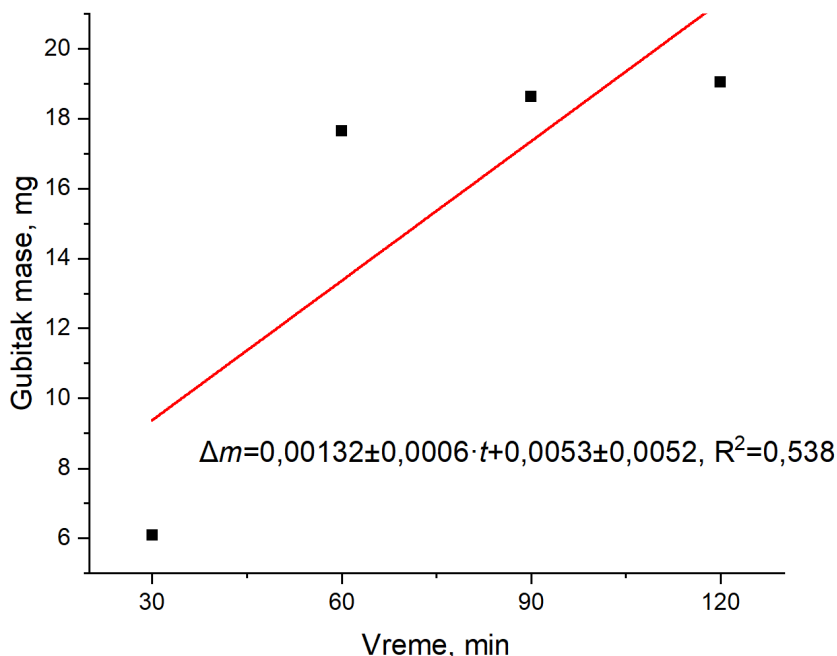


Slika 36. SEM mikrografije uzorka stakla C15N10 sinterovanog na 900 °C nakon: a) 0, b) 30, c) 60, d) 90 i e) 120 minuta dejstva kavitacije pri uvećanju od 500x

Uzorak stakla C15N10 sinterovan na 900 °C ima veću otpornost na dejstvo kavitacije u poređenju sa uzorkom sinterovanim na 850 °C. Sa slike 36 se može videti da kod nastalih oštećenja, jamica, na površini uzorka ne dolazi do stvaranja pukotina duž jamica. Uzorak stakla C15N10 sinterovani na različitim temperaturama, imaju približne vrednosti tvrdoće, ali uzorak sinterovan na 900 °C ima veću žilavost. Razlike u otpornosti na dejstvo kavitacije ova dva uzorka se mogu objasniti indeksom krtosti materijala (*B*-indeks). Indeks, *B*, se definiše kao odnosno tvrdoće i žilavosti materijala, $B=HV/K_{IC}$ [157]. Niži *B*-indeks predstavlja manju mogućnost nastanak deformacija [158]. Uzorak sinterovan na 900 °C ima *B*-indeks od $2,51 \mu\text{m}^{-1/2}$, a vrednost *B*-indeksa uzorka sinterovanog na 850 °C je $2,99 \mu\text{m}^{-1/2}$. Niža vrednosti *B*-indeksa ukazuje da je mogućnost: nastajanje jamica, rasta pukotina i njihovog povezivanja manja, odnosno smanjuje se degradacija površine i uzorak ima bolju otpornosti na kavitaciju [159].

Mikrostrukturna karakteristika materijala kao što je poroznost ima značajan uticaj na otpornost na kavitaciju materijala na početku procesa kavitacije, s obzirom da prisutne pore predstavljaju generatore jamica. Uzorci stakla C15N10 sinterovani na 850 °C i 900 °C imaju uporedive gubitke mase nakon 30 minuta dejstva kavitacije, pri čemu je poroznost uzorka sinterovanog na 900 °C veća. U kasnijim fazama dejstva kavitacije značajniju ulogu preuzimaju mehanička svojstva materijala, kao što su tvrdoća i indeks krtosti materijala. Veća tvrdoća i manja krtost materijala uzorka sinterovanog na 900 °C usporavaju nastanak novih jamica i rast pukotina na površini materijala [160]. Kod uzorka sinterovanog na 850°C jasno se uočava spajanje jamica duž pukotina, dok jamice nastale dejstvom kavitacije na uzorak sinterovan na 900 °C imaju jasno definisane granice.

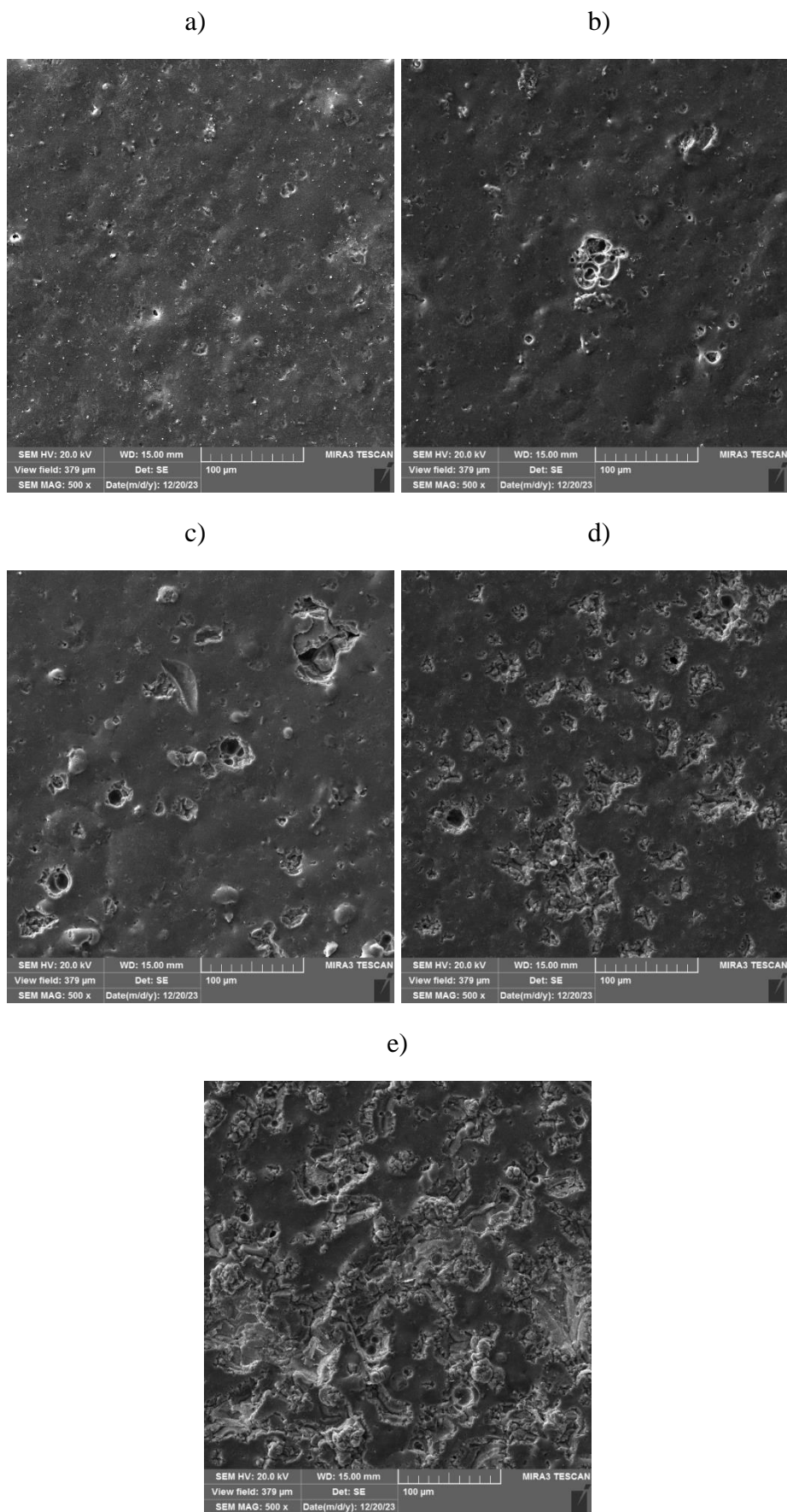
Grafički prikaz promene mase uzorka stakla N25 sinterovanog na 700 °C tokom vremena dat je na slici 37.



Slika 37. Promena mase pod dejstvom kavitacije uzorka stakla N25 sinterovanog na 700 °C

Na početku procesa kavitacije gubitak mase je visok, 6,09 mg nakon 30 minuta. Velika poroznost uzorka pogoduje lakom nastajanju jamica, jer otvorene pore olakšavaju nastanak jamica. Gubitak mase nakon 60 minuta iznosi 17,65 mg. Broj jamica i njihov prečnik raste u ovom periodu

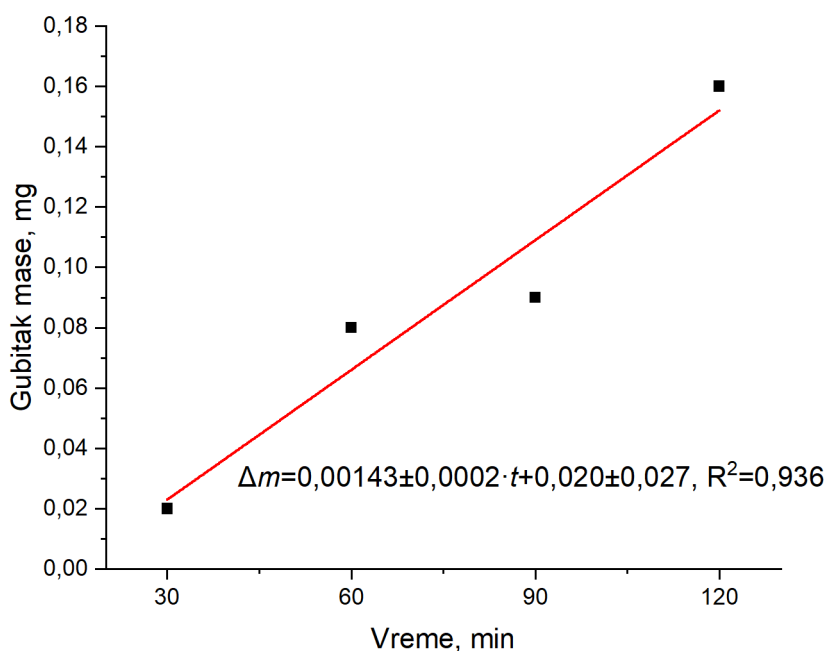
izlaganja dejstvu kavitacije. Daljom kavitacijom sinterovani uzorak pokazuje znatno manji gubitak mase i do maksimalnog vremena trajanja ispitivanja od 120 minuta iznosi 19,05 mg. Prema standardu kavitaciona brzina se može izraziti kao količnik ukupnog gubitka mase za protekli period kavitacije i iznosi 0,1588 mg/min. Na slici 38 prikazane su SEM mikrografije površine uzorka stakla N25 sinterovanog na 700 °C nakon svakog vremenskog intervala ispitivanja dejstva kavitacije.



Slika 38. SEM mikrografije uzorka stakla N25 sinterovanog na 700 °C nakon: a) 0, b) 30, c) 60, d) 90 i e) 120 minuta dejstva kavitacije pri uvećanju od 500x

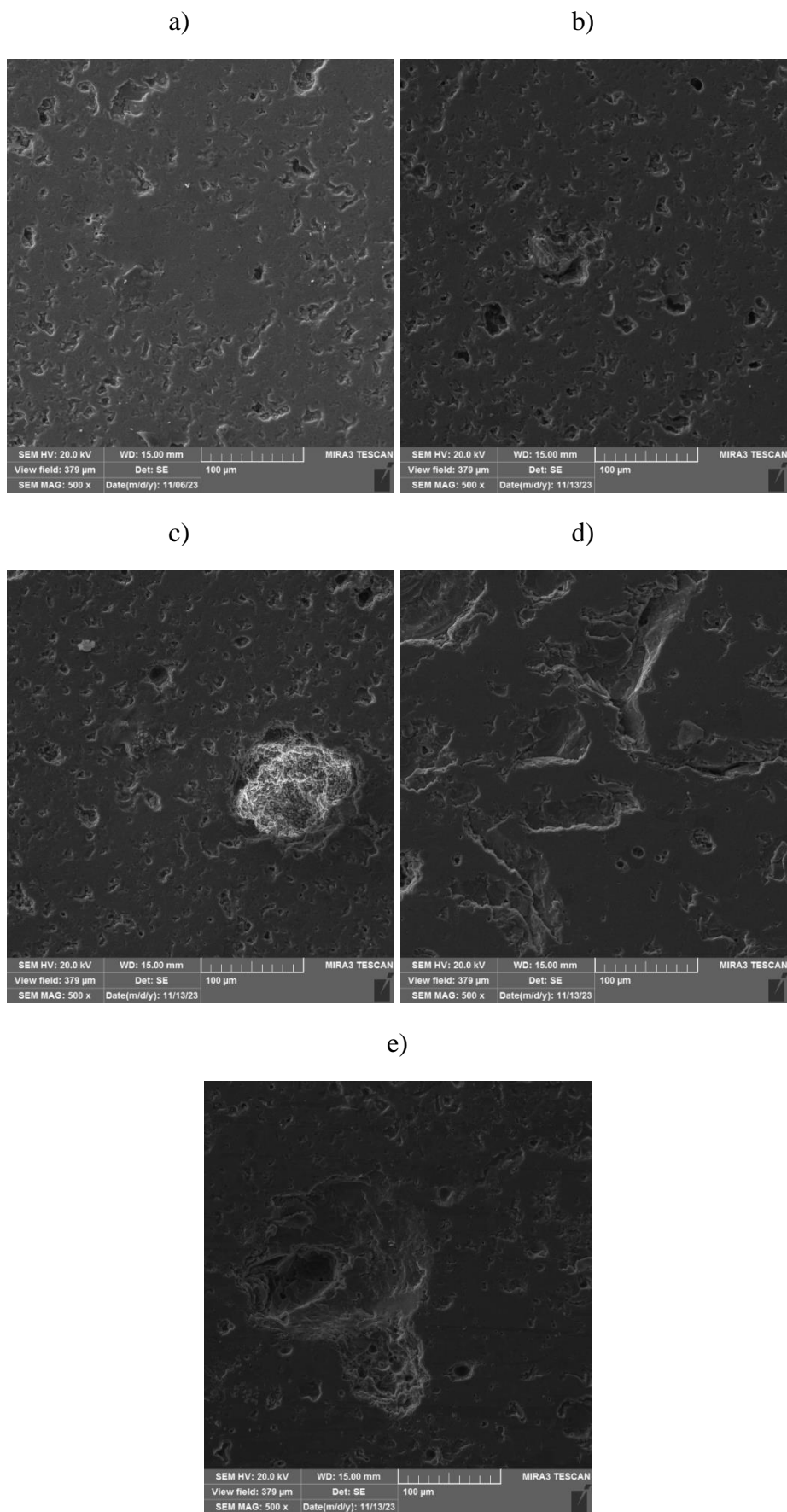
Nakon 30 minuta dejstva kavitacije dolazi do značajnog gubitka mase pri čemu se javljaju velike jame, čiji se broj povećava nakon 60 minuta. Daljim dejstvom kavitacije dolazi do pojave pukotina na površini i spajanja jamica kanalima. Promena mase više nije posledica nastajanja novih jamica na površini uzorka, već nastaju pukotine koje spajaju postojeće jamice. Kao posledica toga dolazi do sporijeg gubitka mase. Kanali nastali spajanjem jamica jasno su uočljivi na slici 38 d) i e). Veliki gubitak mase je posledica mikrostukturnih karakteristika (velike poroznosti), kao i najmanje tvrdoće u poređenju sa ostalim ispitivanim materijalima. Visoka vrednost indeksa krtosti ($3,53 \mu\text{m}^{-1/2}$) odgovorna je za lako stvaranje pukotina na površini i spajanja jamica kanalima.

Grafički prikaz promene mase tokom vremena dejstva kavitacije za uzorak stakla C25 sinterovan na $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ prikazani su na slici 39.



Slika 39. Promena mase pod dejstvom kavitacije uzorka stakla C25 sinterovanog na $950\text{ }^{\circ}\text{C}$

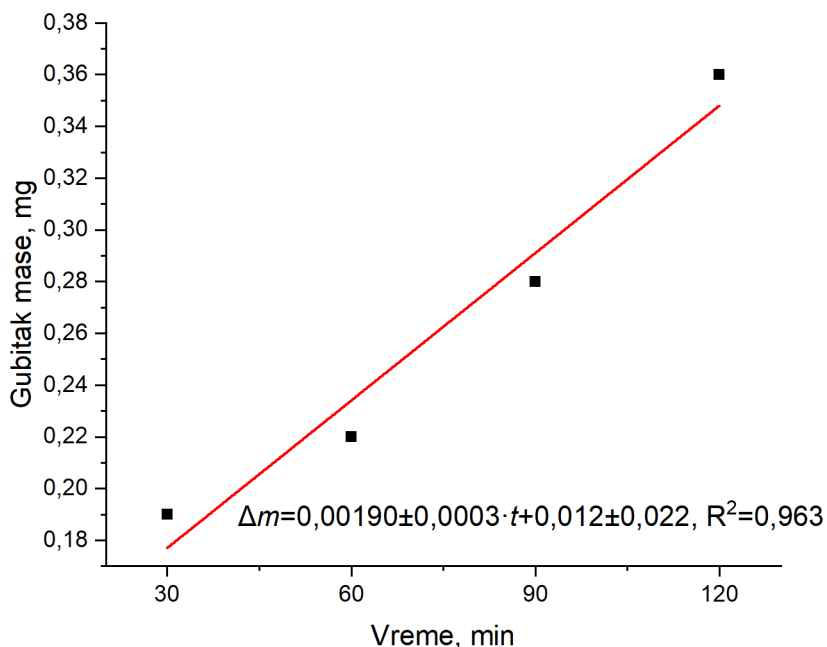
Na osnovu rezultata dobijena je kavitaciona brzina koja iznosi $0,0014\text{ mg/min}$. Na slici 40 prikazane su SEM mikrografije sinterovanih uzoraka nakon svih vremenskih intervala ispitivanja dejstva kavitacije.



Slika 40. SEM mikrografije uzorka stakla C25 sinterovanog na 950 °C nakon: a) 0, b) 30, c) 60, d) 90 i e) 120 minuta dejstva kavitacije pri uvećanju od 500x.

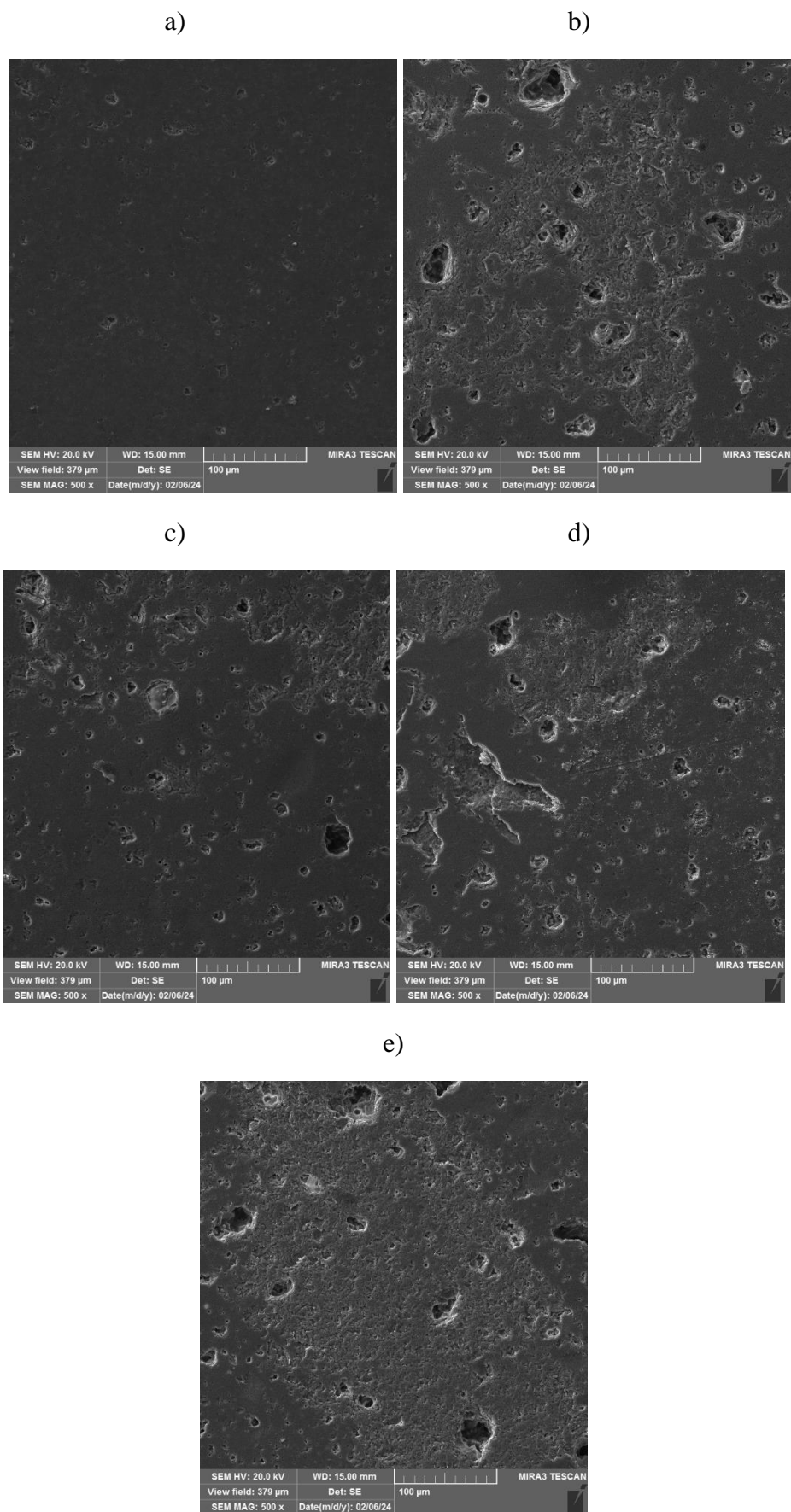
Uzorak stakla C25 sinterovan na 950 °C ima veliku otpornost na kavitaciju. Jamice na površini uzorka teško nastaju, a kod nastalih ne dolazi do stvaranja pukotina, već se one rastu sa povećanjem vremena dejstva kavitacije.

Grafički prikaz promene mase usled dejstva kavitacije tokom vremena za uzorak stakla S25 sinterovan na 950 °C prikazan je na slici 41.



Slika 41. Promena mase pod dejstvom kavitacije uzorka stakla S25 sinterovanog na 950 °C

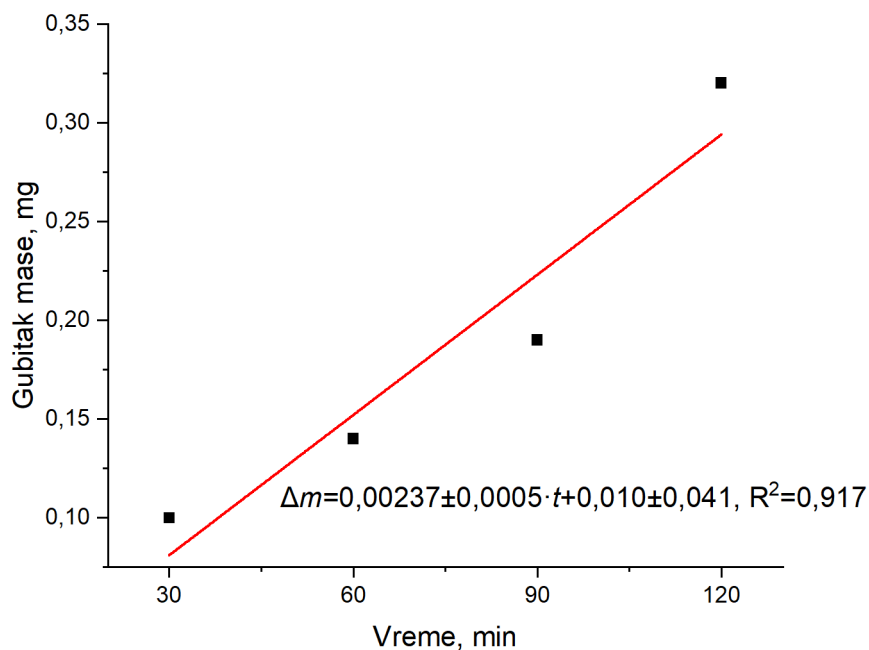
Na osnovu rezultata dobijena je kavitaciona brzina koja iznosi 0,0019 mg/min. Na slici 42 prikazane su SEM mikrografije sinterovanih uzoraka nakon svih vremenskih intervala ispitivanja na dejstvo kavitacije.



Slika 42. SEM mikrografije uzorka stakla S25 sinterovanog na 950 °C nakon: a) 0, b) 30, c) 60, d) 90 i e) 120 minuta dejstva kavitacije pri uvećanju od 500x

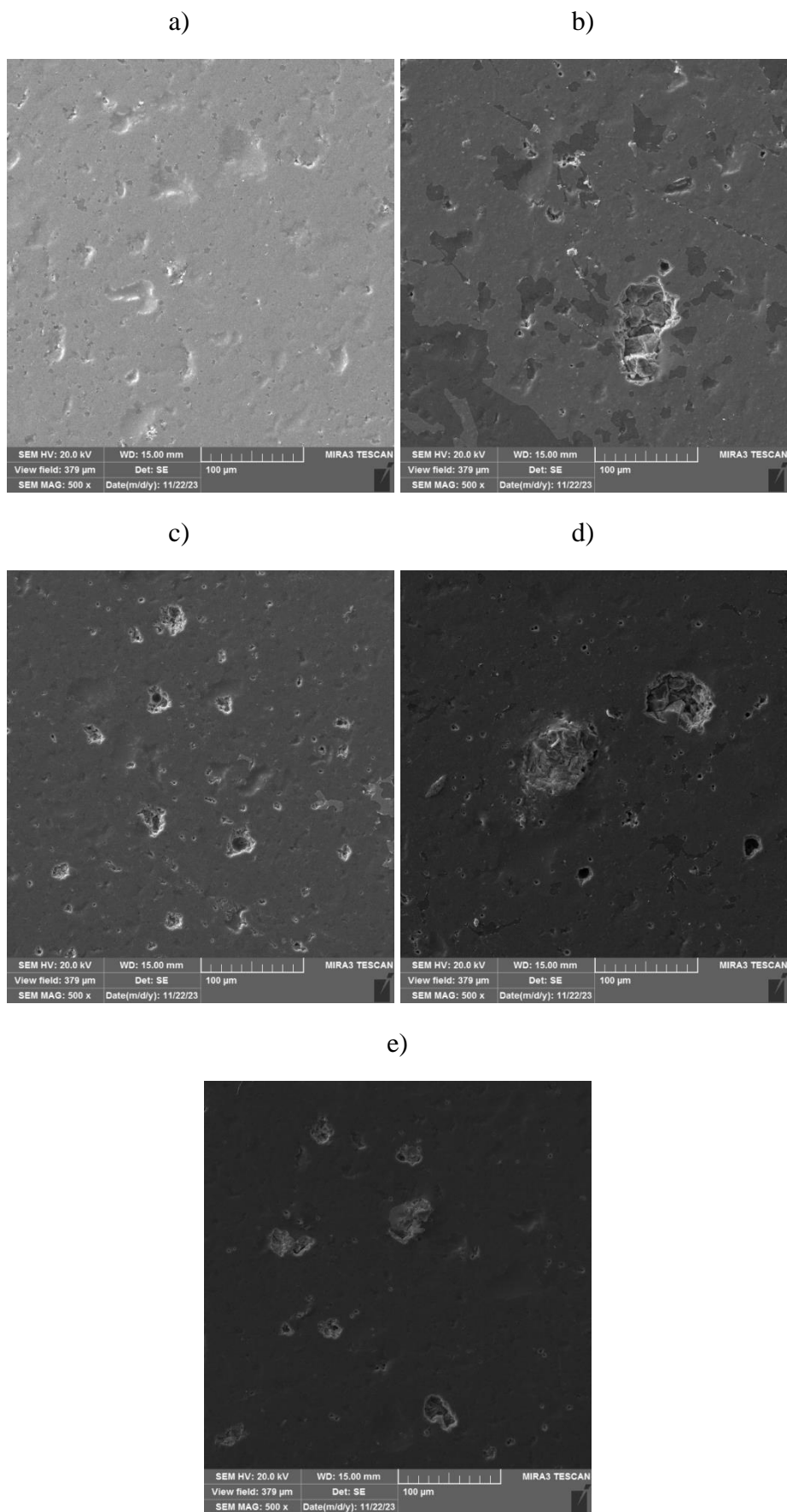
Uzorak stakla S25 sinterovan na 950 °C ima nešto manju otpornost na dejstvo kavitacije u odnosu na uzorak C25, u granicama standardne greške. Kao i kod uzorka C25, jamice teško nastaju, ne dolazi do stvaranja pukotina duž jamica i njihovog spajanja. Iako S25 ima veću tvrdoću u odnosu na C25, nešto lošija otpornost na dejstvo kavitaciju može se objasniti poređenjem vrednosti *B*-indeksa. *B*-indeks uzorka S25 je za ~ 18 % veći od uzorka C25 ($3,46 \mu\text{m}^{-1/2}$ za uzorak S25 i $2,95 \mu\text{m}^{-1/2}$ za uzorak C25).

Na slici 43 prikazana je promena mase tokom ispitivanja na dejstvo kavitacije za uzorak stakla LC25 sinterovan na 880 °C.



Slika 43. Promena mase pod dejstvom kavitacije uzorka stakla LC25 sinterovanog na 880 °C

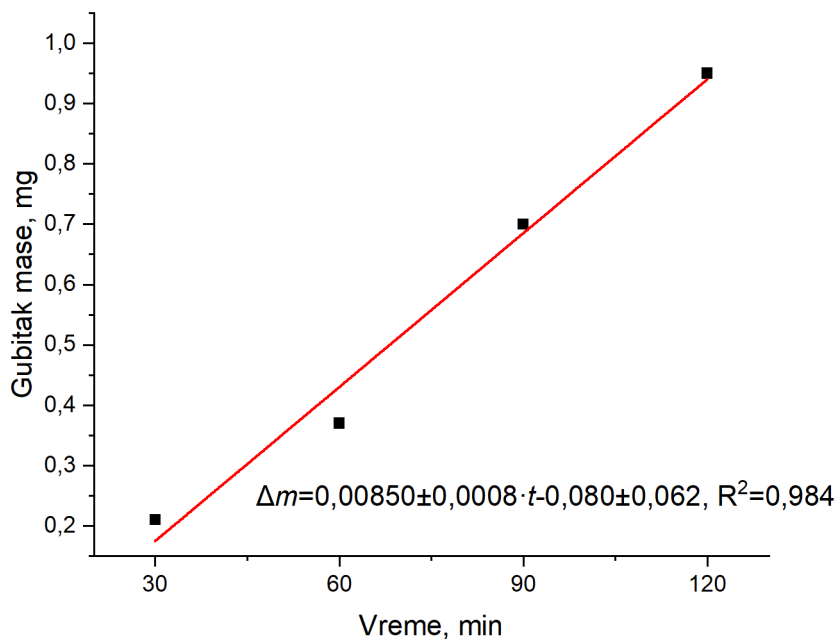
Na osnovu rezultata dobijena je kavitaciona brzina koja iznosi 0,00237 mg/min. Na slici 44 prikazane su SEM mikrografije sinterovanih uzoraka nakon svakog perioda ispitivanja otpornosti na dejstvo kavitacije.



Slika 44. SEM mikrografije uzorka stakla LC25 sinterovanog na 880 °C nakon: a) 0, b) 30, c) 60, d) 90 i e) 120 minuta dejstva kavitacije pri uvećanju od 500x

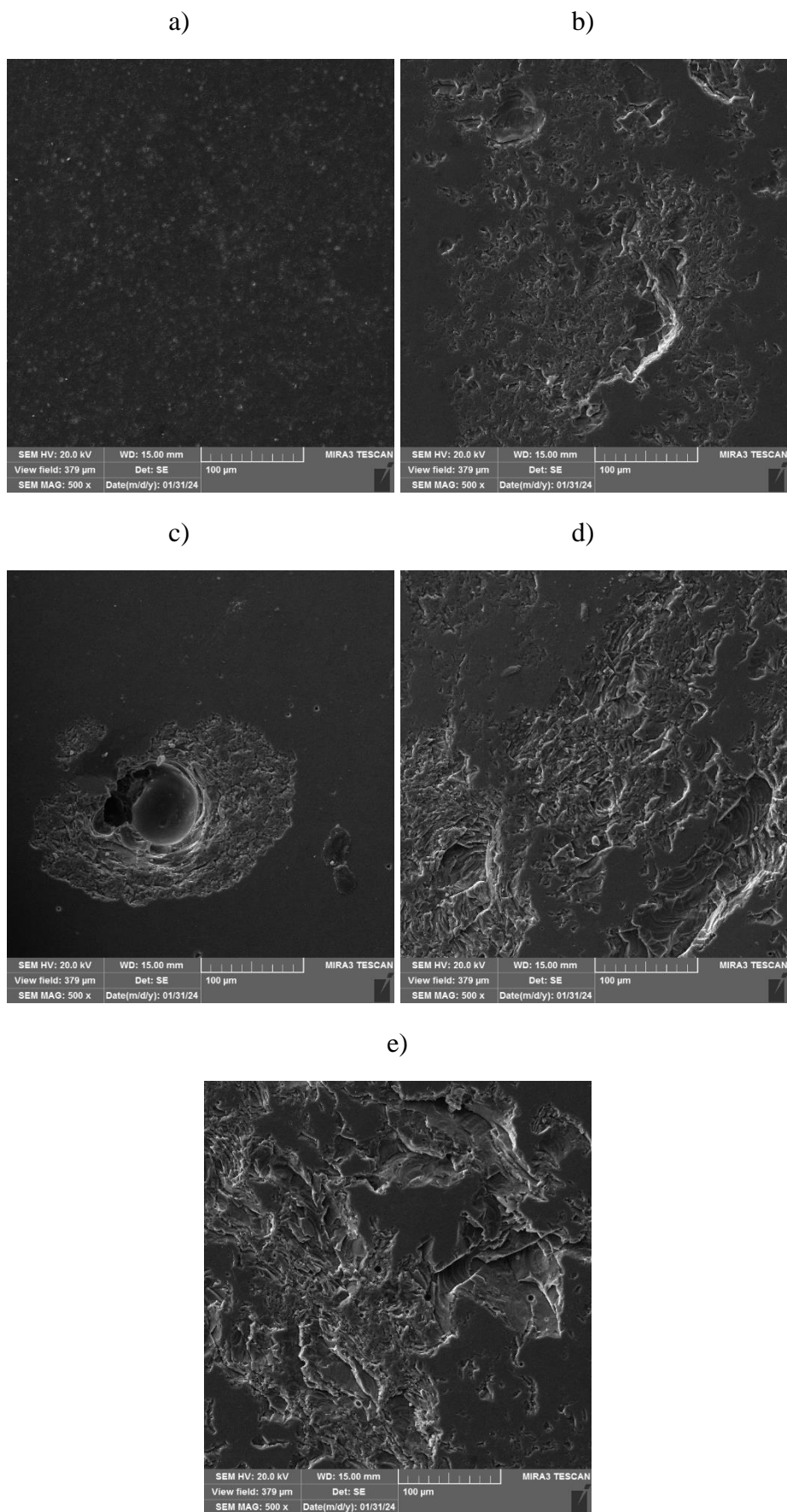
Uzorak stakla LC25 sinterovan na 880 °C, zbog svoje visoke tvrdoće pokazuje dobru otpornost na dejstvo kavitacije. Sinterovani uzorak stakla LC25 ima za samo 2 % veću tvrdoću u odnosu na sinterovani uzorak stakla C25, ali ima za približno 20 % veći indeks krtosti ($3,67 \mu\text{m}^{-1/2}$ u poređenju sa $2,95 \mu\text{m}^{-1/2}$). Zbog većeg indeksa krtosti uzorak je podložniji nastajanju deformacija pa se stoga lakše mogu formirati jamice na površini pri čemu dolazi do promene mase kao posledica dejstva kavitacije.

Na slici 45 prikazana je promena mase tokom ispitivanja dejstva kavitacije za uzorak stakla LS25 sinterovan na 880 °C.



Slika 45. Promena mase pod dejstvom kavitacije uzorka stakla LS25 sinterovanog na 880 °C

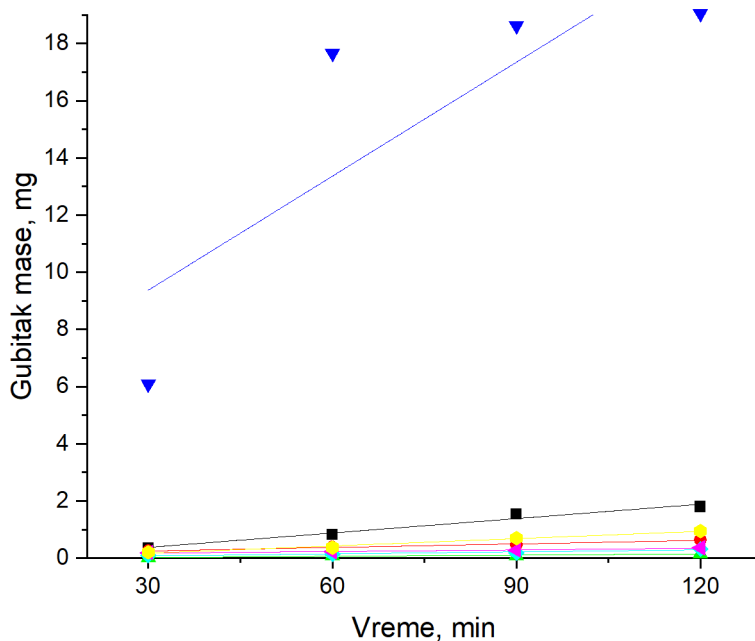
Kavitaciona brzina iznosi 0,0085 mg/min. Na slici 46 prikazane su SEM mikrografije sinterovanih uzoraka nakon svakog perioda ispitivanja dejstva kavitacije.



Slika 46. SEM mikrografije sinterovanog uzorka stakla LS25 na 880 °C nakon: a) 0, b) 30, c) 60, d) 90 i e) 120 minuta dejstva kavitacije pri uvećanju od 500x

Oštećenja na površini nakon svakog vremenskog intervala dejstva kavitacije sinterovanog uzorka LS25 se mogu videti na slici 46. Pored nastalih jamica dolazi do ravnomerne erozije površinskog sloja uzorka. Ova oštećenja su manje dubine od jamica ili kanala koji nastaju dejstvom kavitacije. Poređenjem dva uzorka sličnog sastava, LC25 i LS25, kod kojih se razlikuje izvor CaO u staklarskoj mešavini (LC25- CaCO_3 , LS25-saturacioni mulj) može se zaključiti da značajnu ulogu u otpornosti materijala ne igra tvrdoća (koja je veća kod uzorka LS25), već indeks krtosti, tj. *B*-indeks. Manji indeks krtosti uzorka LC25 može se objasniti višim udelom kriticalne faze (volastonita i melilita), koji zaustavlja propagaciju pukotina na površini. Sinterovanjem uzorka LS25 kristalizacija gelenita je na početku, visok je udeo staklaste faze i ne postoji dovoljno kristalne faze da zaustavi nastajanje deformacija. *B*-indeks sinterovanog uzorka LS25 iznosi $4,2 \mu\text{m}^{-1/2}$. Kao posledica toga brzina kavitacije uzorka LC25 je približno 3,5 puta manja od LS25. Prema literaturi [157], uzorci čiji indeks krtosti ne prelazi $4,3 \mu\text{m}^{-1/2}$ mogu se lako obrađivati (seći, brusiti, bušiti).

Na slici 47 zbirno su prikazani grafici promene mase tokom dejstva kavitacije, a u tabeli 18 su prikazane kavitacione brzine prema ASTM G32 standardu (izražava se kao količnik ukupne promene mase i ukupnog vremena dejstva kavitacije).



Slika 47. Promena mase pod dejstvom kavitacije uzorka: C15N10-850 °C- crna linija, C15N10-900 °C- crvena linija, N25-700 °C- plava linija, C25-950 °C- zelena linija, S25-950 °C- ljubičasta linija, LC25-880 °C- svetloplava linija, LS25-880 °C- žuta linija

Promena mase pod dejstvom kavitacije zavisi od više faktora, kao što su: hemijski sastav, tvrdoća uzorka, žilavost i krtost uzorka, fazni sastav, stanja površine, tj. otvorene poroznosti, itd. Ispitivani uzorci pokazuju dobru otpornost na dejstvo kavitacije. Ukupne promene mase nakon 120 min dejstva kavitacije su ispod 2 mg, osim za uzorak N25-700 °C, koji ima promenu mase za red veličine veću, ~ 20 mg.

Tabela 18. Kavitacione brzine određene po ASTM G32 standardu

Uzorak (Temperatura sinterovanja)	C15N10 (850 °C)	C15N10 (900 °C)	N25 (700 °C)	C25 (950 °C)	S25 (950 °C)	LC25 (880 °C)	LS25 (880 °C)
Kavitaciona brzina, mg/min	0,0150	0,0053	0,1588	0,0013	0,0030	0,0027	0,0079

Kavitaciona brzina ispitivanih uzoraka uporediva je sa komercijalnim keramičkim materijalima kojima je ispitivana otpornost na dejstvo kavitacije [161]. Ispitivani uzorci mogu pronaći potencijalnu primenu u granama industrije gde su neophodni materijali koji imaju veliku otpornost u ekstremnim hidrodinamičkim uslovima.

8.3.5. Hemijska postojanost sinterovanih uzoraka stakala

Na osnovu hemijske analize letećeg pepela vidi se da je sadržaj teških metala značajan što može imati nepovoljan uticaj na životnu sredinu. U cilju ocene imobilizacije teških metala tokom sinterovanja stakla urađena je TCLP analiza. U tabeli 19 prikazane su koncentracije teških metala prisutnih u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti po TCLP metodi [146].

Tabela 19. Koncentracije toksičnih metala u rastvoru i granične vrednosti US EPA

Uzorak (Temperatura sinterovanja)	Koncentracija elemenata, mg/kg				
	Pb	Zn	Mn	Ni	Cu
C1510 (850 °C)	<0,03	0,53±0,04	<0,01	<0,01	<0,01
C1510 (900 °C)	<0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
N25 (700 °C)	<0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C25 (950 °C)	<0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
S25 (700 °C)	<0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
LC25 (880 °C)	<0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
LS25 (880 °C)	<0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
US EPA granične vrednosti	0,5	100	50	5	/

Iz tabele 19 može se videti da koncentracije teških metala u rastvoru su ispod koncentracija propisanih standardom, odnosno da se sinterovani uzorci mogu bezbedno upotrebljavati bez opasnosti po zdravlje ljudi i narušavanja životne sredine. Teški metali su se tokom topljenja staklarske mešavine uspešno ugradili u stukturu staklene mreže [53,65,162], a nakon sinterovanja se nalaze u staklastoj fazi ili u kristalnoj fazi izdvojenoj tokom sinterovanja, pri čemu se ne mogu lako izlučiti iz strukture što obezbeđuje njihovu bezbednu upotrebu.

Hemijska postojanost sinterovanih stakala ispitivana je u neutralnoj, kiseljoj i baznoj sredini. Rastvaranje staklene mreže je složen proces koji se sastoji iz nekoliko koraka. Razlikuju se

mehanizmi rastvaranja u neutralnoj, kiseloj i baznoj sredini. U neutralnoj i kiseloj sredini na početku rastvaranja karakterističan je proces jonske izmene između protona (ili hidronijum-jona) iz rastvora i kajtona modifikatora staklene mreže, pri čemu se stvara se hidratizirani sloj kroz koji se odigrava difuzija. Prema tome, u početnoj fazi dolazi do difuzije alkalnih jona kroz staklenu mrežu preko hidratiziranog sloja u rastvor. Sledeća faza je hidroliza staklene mreže, tokom koje dolazi do kidanja kovalentnih veza graditelja mreže sa kiseonikom [163–166]. U baznoj sredini dolazi do direktnog rastvaranja graditelja staklene mreže u rastvor. SiO₄ tetraedri u mreži stakala su podložni nukleofilnom napadu OH⁻ jona pri čemu nastaje reaktivni petokoordinisani intermedijer koji se raspada pri čemu dolazi do prekida Si-O-Si veze [167,168].

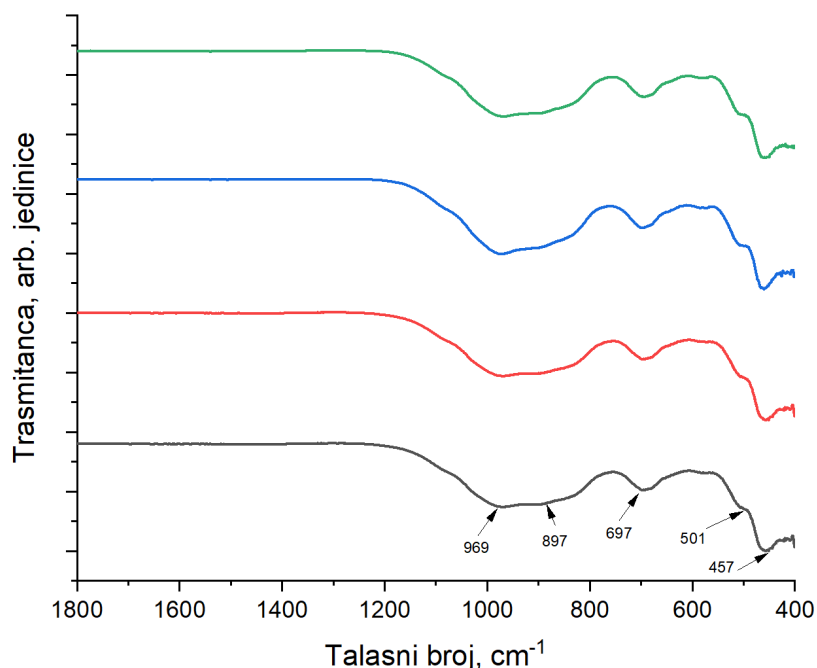
U tabeli 20 prikazana je promena mase uzorka i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla C15N10 sinterovanog na 850 °C.

Tabela 20. Promena mase i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla C15N10 sinterovanog na 850 °C

	Promena mase, %	Koncentracija elementa u rastvoru, mg/l							
		Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Ti	Fe
H ₂ O	0,22	1,94	<0,1	0,6	0,05	0,49	0,14	<1	0,17
HCl (0,01 mol/dm ³)	0,32	3,21	<0,1	3,8	0,35	0,85	0,16	<1	0,10
NaOH (0,01 mol/dm ³)	0,28	6,26	1,20	0,6	0,01	/	0,36	<1	0,34

Koncentracija Si u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti u rastvoru 0,01 mol/dm³ NaOH je značajno veća od koncentracije Si u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti u vodi i rastvoru 0,01 mol/dm³ HCl. Jasno je da je nukleofilni napad OH⁻ jona na silikatnu mrežu, koji je razara, dominantni mehanizam rastvaranja. Jonska izmena je dominantnija u kiseloj sredini u odnosu na neutralnu zbog veće koncentracije H⁺ (H₃O⁺) jona u rastvoru što za posledicu ima veće koncentracije alkalnih i zemnoalkalnih elemenata u rastvoru. Promena mase uzorka nakon rastvaranja u sve tri sredine je pribžno ista i bila je ispod 0,5 %.

Na slici 48 prikazana je FTIR analiza pre i posle ispitivanja hemijske postojanosti stakla C15N10 sinterovanog na 850 °C.



Slika 48. FTIR analiza uzorka stakla C15N10 sinterovanog na 850 °C, crna linija- pre ispitivanja hemijske postojanosti, crvena linija- ispitivanja hemijske postojanosti u destilovanoj vodi, plava linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ HCl, zelena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ NaOH

FTIR spektar sinterovanog stakla razlikuje se od FTIR spektra osnovnog stakla (slika 21), jer se mogu uočiti se trake koje su karakteristične za izdvojene kristalne faze e tokom sinterovanja. Na FTIR spektrima uzoraka nakon rastvaranja u sve tri sredine ne uočava se pomeranja traka što ukazuje da nije narušena struktura materijala. Na FTIR spektru a stakla C15N10 sinterovanog na 850 °C detektovane trake u intervalu 850-1000 cm⁻¹ (969 i 897 cm⁻¹ -rame) koje se mogu pripisati asimetričiom istezanju Si-O-Si i asimetričnom i simetričnom istezanju O-Si-O veza kod volastonita [169]. Traka detektovana na 697 cm⁻¹ može se pripisati vibracijama savijanja Si-O-Si veze i potvrditi prisustvo nefelina [170]. Trake koje odgovaraju vibracijama savijanja Si-O i vibracijama istezanja Ca-O veze u volastonitu mogu se detektovati na 501 i 457 cm⁻¹ [169]. Sa druge strane, prema literaturi [170], u intervalu 510-470 cm⁻¹ mogu se detektovati trake za vibracije savijanja Si-O-Al veze u nefelinu.

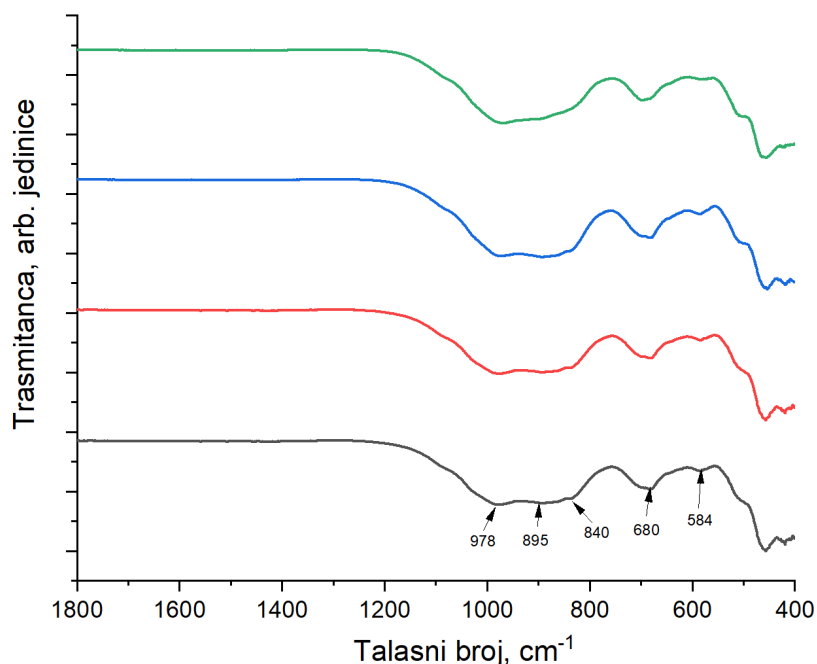
U tabeli 21 prikazana je promena mase i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla C15N10 sinterovanog na 900 °C.

Tabela 21. Promena mase i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla C15N10 sinterovanog na 900 °C

	Promena mase, %	Koncentracija elementa u rastvoru, mg/l							
		Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Ti	Fe
H ₂ O	0,17	1,52	0,5	0,6	0,13	0,72	0,23	<1	0,12
HCl (0,01 mol/dm ³)	0,74	2,57	<0,1	2,80	0,37	1,34	0,36	<1	0,23
NaOH (0,01 mol/dm ³)	0,65	6,76	1,2	0,6	0,1	/	0,98	<1	0,33

Rezultati prikazani u tabeli 21 ukazuju da je hemijska postojanost stakla C15N10 sinterovanog na 900 °C nešto manja u odnosu na staklo sinterovano na 850 °C. Volastonit, koji je prisutan u staklu sinterovanom na 850 °C, a u uzorku sinterovanom na 900 °C nije detektovan, povećava hemijsku postojanost.

Na slici 49 prikazana je FTIR analiza pre i posle ispitivanja hemijske postojanosti stakla C15N10 sinterovanog na 900 °C.



Slika 49. FTIR analiza uzorka stakla C15N10 sinterovanog na 900 °C, crna linija- pre ispitivanja hemijske postojanosti, crvena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u destilovanoj vodi, plava linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ HCl, zelena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ NaOH

Na FTIR spektru sinterovanog uzorka stakla mogu se primetiti trake koje su karakteristične za izdvojene kristalne faze nastale tokom sinterovanja. Kao i u prethodnom slučaju, struktura nije narušena nakon rastvaranja. U ispitivanom uzorku može se identifikovati FTIR traka na 978 cm⁻¹ koja bi odgovarala simetričnom istezanju Si-O-Si i Si-O-Al veza, na 680 i 584 cm⁻¹ koje se mogu pripisati vibracijama savijanja Si-O-Si veze i traka na 457 cm⁻¹ koja bi odgovarala vibracijama savijanja i Si-O-Al veze čime se potvrđuje prisustvo nefelina u ispitivanom uzorku [170,171]. U uzorku je prisutan i kuširoit koji je strukturno sličan piroksenima. Za uzorke piroksena, trake u intervalu 1100-800 cm⁻¹ mogu se pripisati simetričnim i asimetričnim vibracijama istezanja veza u SiO₄ tetraedru [172], tako da se u ispitivanom uzorku trakama na 895 i 840 cm⁻¹ (rame) može potvrditi prisustvo kuširoita. Rezultati FTIR analize su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim XRD analizom.

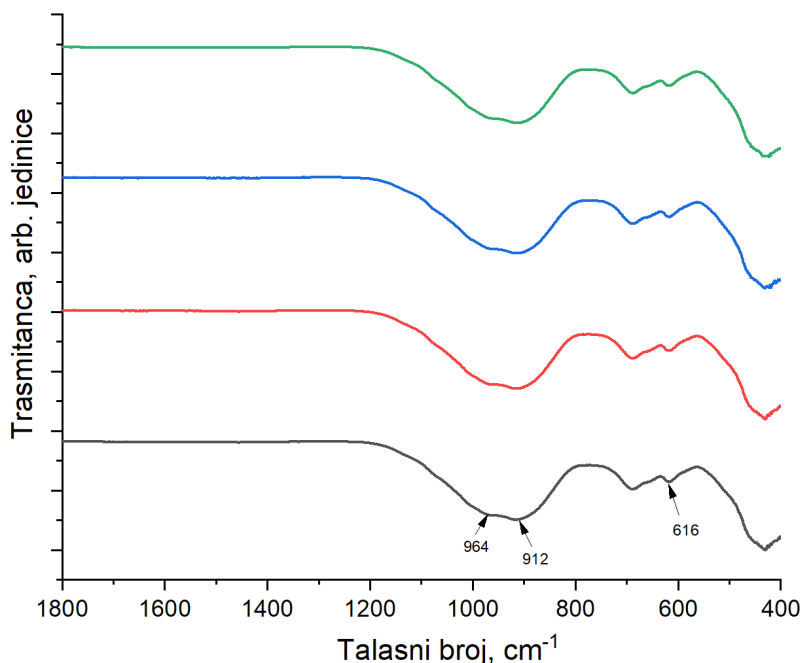
U tabeli 22 prikazana je promena uzorka mase i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla N25 sinterovanog na 700 °C.

Tabela 22. Promena mase i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla N25 sinterovanog na 700 °C

	Promena mase, %	Koncentracija elementa u rastvoru, mg/l							
		Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Ti	Fe
H ₂ O	0,26	7,2	4,5	0,8	0,06	0,28	0,19	<1	0,21
HCl (0,01 mol/dm ³)	0,72	12,1	5,8	2,1	0,11	0,39	0,28	<1	0,25
NaOH (0,01 mol/dm ³)	0,87	24,8	14,5	0,8	0,02	/	0,84	<1	0,52

U rastvorima nakon rastvaranja stakla N25 sinterovanog na 700 °C koncentracije Si i Al su najviše, što ukazuje na značajniju degradaciju u odnosu na ostale ispitivane uzorke. I pored toga, ukupan promena mase iznosi ispod 1 %, što je uporedno sa promenama mase staklokeramike dobijene od pepela iz spalionice otpada nakon ispitivanja hemijske postojanosti [54]. Veća promena mase uzorka nakon rastvaranja u rastvoru NaOH u odnosu na rastvor HCl verovatno je posledica razlaganja natrujum-aluminosilikatne faze prisutne u uzorku.

Na slici 50 prikazana je FTIR analiza pre i posle ispitivanja hemijske postojanosti stakla N25 sinterovanog na 700 °C.



Slika 50. FTIR analiza uzorka stakla N25 sinterovanog na 700 °C, crna linija- pre ispitivanja hemijske postojanosti, crvena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u destilovanoj vodi, plava linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ HCl, zelena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ NaOH

Trake koje se mogu uočiti na FTIR spektru posledica su nastajanja kristalnih faza prilikom sinterovanja. Rastvaranje sinterovanih uzoraka nije dovelo do promene strukture. Na FTIR spektru uzorka N25 sinterovanog na 700 °C detektovane trake na 912 i 964 cm⁻¹-rame koje se mogu pripisati asimetričiom istezanju Si-O-Si i asimetričnom i simetričnom istezanju Si-O-Al veza što potvrđuje prisustvo nefelina u uzorku. Traka detektovana na 616 cm⁻¹ odgovara vibracijama Al u oktaedarskom položaju, što potvrđuje prisustvo natrijum-aluminosilikata u uzorku [170].

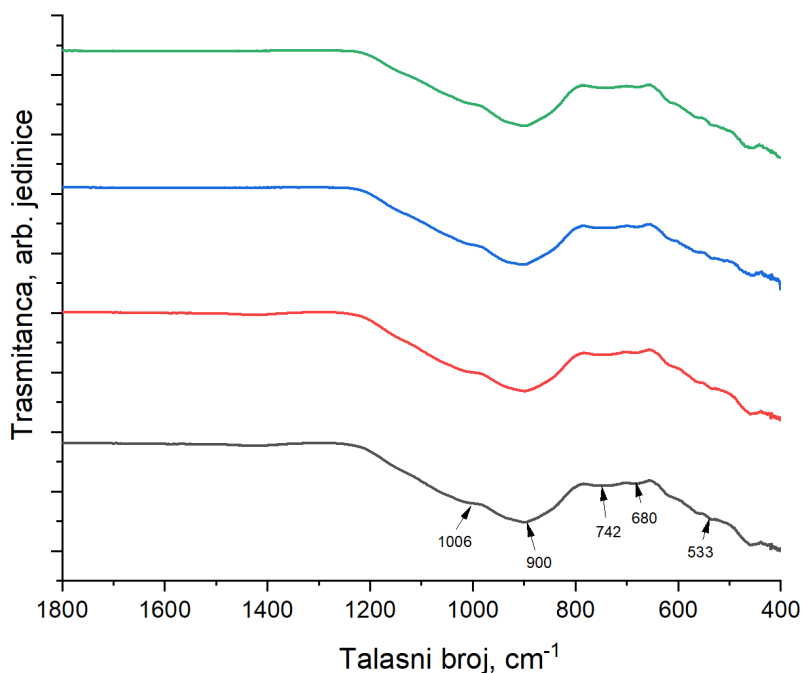
U tabeli 23 prikazana je promena mase uzorka i koncentracija elemenata u nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla C25 sinterovanog na 950 °C.

Tabela 23. Promena mase i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla C25 sinterovanog na 950 °C

	Promena mase, %	Koncentracija elementa u rastvoru, mg/l							
		Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Ti	Fe
H ₂ O	0,09	<0,01	<0,1	1,2	0,19	0,17	0,78	<1	0,12
HCl (0,01 mol/dm ³)	0,21	<0,01	<0,1	1,2	0,24	0,22	1,42	<1	0,13
NaOH (0,01 mol/dm ³)	0,22	2,47	<0,1	0,6	0,01	/	0,36	<1	0,17

Uzorak stakla C25 sinterovan na 950 °C ima veliku hemijsku postojanost. Koncentracije Si i Al u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti u vodi i rastvoru kiseline bile su ispod nivoa detekcije uređaja, dok je u nakon ispitivanja hemijske postojanosti u rastvoru NaOH koncentracija Si najniža od svih ispitivanih uzoraka. Anortit, primarna kristalna faza prisutna u uzorku, povoljno utiče na povećanje hemijske postojanosti uzorka.

Na slici 51 prikazana je FTIR analiza pre i posle ispitivanja hemijske postojanosti stakla C25 sinterovanog na 950 °C.



Slika 51. FTIR analiza uzorka stakla C25 sinterovanog na 950 °C, crna linija- pre ispitivanja hemijske postojanosti, crvena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u destilovanoj vodi, plava linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ HCl, zelena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ NaOH

FTIR spektar sinterovanog uzorka stakla potvrđuje da je došlo do promene u strukturi u odnosu na osnovno staklo (Slika21). Primenom XRD analize, u uzorku C25 sinterovanom na 950 °C je utvrđeno je prisustvo anortita (najzastupljenija faza), kijanita (manje zastupljen) i kvarca (najmanje zastupljen). Rezultati FTIR analize su u saglasnosti sa rezultatima XRD analize i potvrđuju prisustvo anortita i kijanita [171]. Traka koja odgovara vibracijama Si-O-Si veze u anortitu može se detektovati na oko 1006 cm⁻¹ (rame), dok se na 900 cm⁻¹ detektuje traka koja se može pripisati vibraciji Al-O veze u anortitu [173]. Trake na 742 i 533 cm⁻¹ mogu se pripisati vibraciji veze Si-O-Al, dok se na 680 cm⁻¹ može detektovati traka koja odgovara vibraciji Si-O veze [172]. Prema literaturi, kod kijanita se mogu detektovati trake u intervalu 400-750 cm⁻¹ koje odgovaraju deformacionim vibracijama Si-O veze u tetraedru i Al-O veze u oktaedru [174]. Takođe, detektovane trake u intervalu 900-1100 cm⁻¹ mogu se pripisati i asimetričnim vibracijama istezanja Si-O veze u tetraedru kijanita [174].

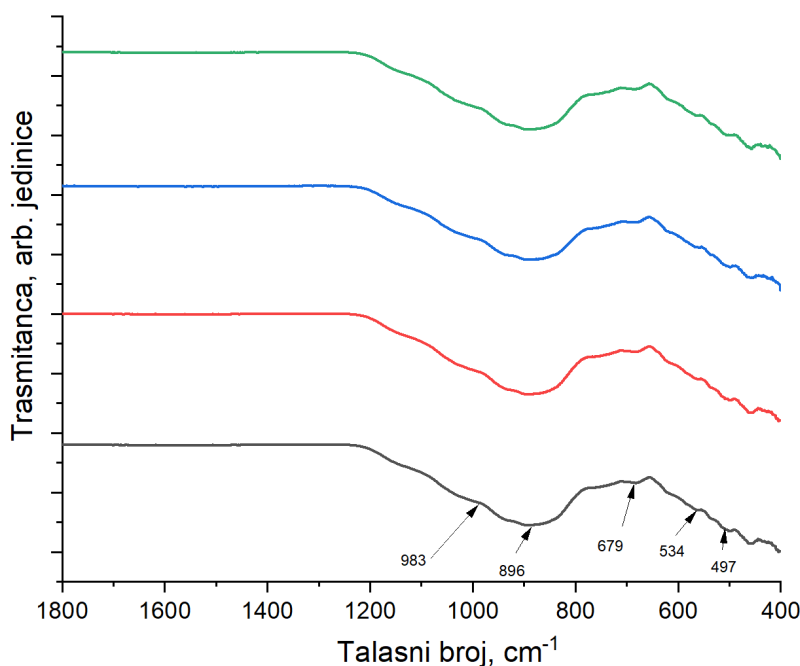
U tabeli 24 prikazana je promena mase uzorka i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla S25 sinterovanog na 950 °C.

Tabela 24. Promena mase i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla S25 sinterovanog na 950 °C

	Promena mase, %	Koncentracija elementa u rastvoru, mg/l							
		Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Ti	Fe
H ₂ O	0,05	3,29	<0,1	0,4	0,06	0,31	0,19	<1	0,06
HCl (0,01 mol/dm ³)	0,76	4,77	<0,1	4,2	0,65	0,44	0,28	<1	0,14
NaOH (0,01 mol/dm ³)	0,21	2,93	1,8	0,6	0,01	/	0,72	<1	0,25

Staklo S25 sinterovano na 950 °C ima veliku hemijsku postojanost. U poređenu sa sinterovanim uzorkom sličnog hemijskog sastava, C25, ima manju postojanost u rastvoru 0,01 mol/dm³ HCl. Različita hemijsku postojanost u rastvoru 0,01 mol/dm³ HCl ova dva uzorka može da bude posledica izdvajanja različitih sekundarnih kristalnih faza, ali i različitog sastava staklastih faza (izdvojene različite sekundarne faze). Sekundarna faza koja se izdvaja tokom sinterovanja je kušiorit. Kušiorit se kao sekundarna faza izdvaja i u staklu C15N10 sinterovanom na 900 °C. Promena mase uzorka C15N10 sinterovanom na 900 °C odgovara promeni mase uzorka stakla S25 sinterovanog na 950 °C nakon ispitivanja hemijske postojanosti u rastvoru 0,01 mol/dm³ HCl.

Na slici 52 prikazana je FTIR analiza pre i posle ispitivanja hemijske postojanosti stakla S25 sinterovanog na 950 °C.



Slika 52. FTIR analiza uzorka stakla S25 sinterovanog na 950 °C, crna linija- pre ispitivanja hemijske postojanosti, crvena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u destiovanoj vodi, plava linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ HCl, zelena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ NaOH

FTIR spektar nakon sinterovanja se razlikuje od spektra osnovnog stakla usled nastajanja kristalnih faza čije je prisustvo detektovano pojavom novih traka u spektru. Rastvaranje uzorka nije dovelo do promene strukture. Rezultati FTIR analize su u saglasnosti sa rezultatima XRD analize i potvrđuju prisustvo anortita [171]. Traka koja odgovara vibracijama Si-O-Si veze u anortitu može se detektovati na oko 983 cm^{-1} (rame), dok se na 896 cm^{-1} detektuje traka koja se može pripisati vibraciji Al-O veze u anortitu [173]. Traka na 534 cm^{-1} možu se pripisati vibraciji veze Si-O-Al, dok se na 679 cm^{-1} može detektovati traka koja odgovara vibraciji Si-O veze [173]. Prema literaturi, trake koje se mogu detektovati u intervalu $400\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju deformacionim vibracijama Si-O veze u tetraedru [174].

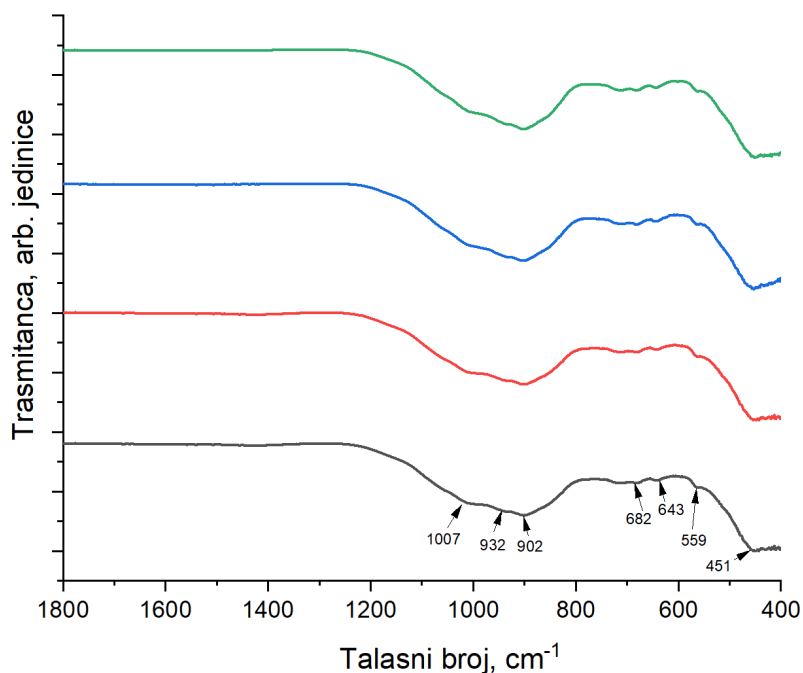
U tabeli 25 prikazana je promena mase uzorka i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla LC25 sinterovanog na $880\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 25. Promena mase i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla LC25 sinterovanog na $880\text{ }^{\circ}\text{C}$

	Promena mase, %	Koncentracija elementa u rastvoru, mg/l							
		Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Ti	Fe
H ₂ O	0,09	4,7	<0,1	2,2	0,12	0,34	0,3	<1	0,13
HCl (0,01 mol/dm ³)	0,19	5,37	<0,1	5,2	0,32	0,43	0,51	<1	0,15
NaOH (0,01 mol/dm ³)	0,20	10,9	0,2	1	0,01	/	0,88	<1	0,25

Staklo LC25 siterovano na $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz staklo C25 sinterovano na $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ pokazuje najmanju promenu mase nakon rastvaranja. Uzorak je postojan, i u skladu sa prethodnim ispitivanjima u neutralnoj i kiseljoj sredini značajniji je gubitak Ca dok je u baznoj sredini duplo veća koncentracija Si. Volastonit prisutan u uzorku povećava hemijsku postojanost uzorka.

Na slici 53 prikazana je FTIR analiza pre i posle ispitivanja hemijske postojanosti stakla LC25 sinterovanog na $880\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 53. FTIR analiza uzorka stakla LC25 sinterovanog na 880 °C, crna linija- pre ispitivanja hemijske postojanosti, crvena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u destiovanoj vodi, plava linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ HCl, zelena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ NaOH

Trake kristalnih faza nastalih tokom sinterovanja mogu se uočiti na FTIR spektru. Kod stakla LC25 sinterovanog na 880 °C moguće je detektovati FTIR trake u intervalu 1100–850 cm⁻¹ (1007, 932 i 902 cm⁻¹) koje se mogu pripisati asimetričiom istezanju Si-O-Si i asimetričnom i simetričnom istezanju O-Si-O veza [169]. Dve trake koje se detektuju na 682 i 643 cm⁻¹ mogu se pripisati simetričnim vibracijama istezanja Si-O-Si veze. Trake koje odgovaraju savojnim vibracijama Si-O i vibracijama istezanja Ca-O veze mogu se detektovati na 559 i 451 cm⁻¹ [169]. Na osnovu položaja pikova, može se zaključiti da je FTIR analizom potvrđeno prisustvo volastonita, što je u saglasnosti sa rezultatom XRD analize. Druga komponenta u ovom uzorku je, prema rezultatima XRD analize melilit. Prema literaturi [175,176], FTIR trake za melilit se mogu detektovati u intervalu 640–580 cm⁻¹ (Al-O veza) i oko intervala 500–550 cm⁻¹ (Si-O-Al, Si-O i Si-O-Si veze). Iako je XRD analizom utvrđeno prisustvo ovog minerala, na FTIR spektru se ne mogu jasno izvojiti odgovarajuće trake za melilit jer je prisutan u manjoj količini i najverovatnije dolazi do preklapanja sa FTIR trakama volastonita.

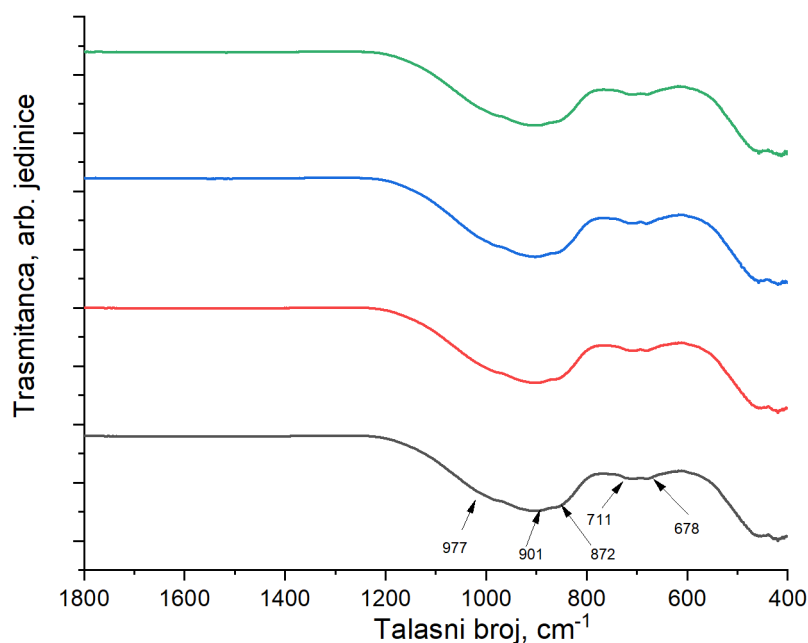
U tabeli 26 prikazana je promena mase i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti stakla LS25 sinterovanog na 880 °C

Tabela 26. Promena mase i koncentracija elemenata u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti praha stakla LS25 sinterovanog na 880 °C

	Promena mase, %	Koncentracija elementa u rastvoru, mg/l							
		Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Ti	Fe
H ₂ O	0,27	5,39	<0,1	1,6	0,12	1,28	0,44	<1	<0,1
HCl (0,01 mol/dm ³)	0,31	10,1	<0,1	5,6	0,32	0,85	0,39	<1	0,04
NaOH (0,01 mol/dm ³)	0,44	11,2	1,2	2,2	0,04	/	0,64	<1	0,2

Staklo LS25 sinterovano na 880 °C pokazuje manju hemijsku postojanost u rastvoru 0,01 mol/dm³ NaOH u odnosu na 0,01 mol/dm³ HCl. Zbog niske kristaliničnosti, uticaj izdvojene kristalne faze (gelenit) na hemijsku postojanost je manje izražen, te se može pretpostaviti da se rastvaranje odigrava nukleofilnim napadom OH⁻ jona mrežu stakla.

Na slici 54 prikazana je FTIR analiza pre i posle ispitivanja hemijske postojanosti stakla LS25 sinterovanog na 880 °C.



Slika 54. FTIR analiza uzorka stakla LS25 sinterovanog na 880 °C, crna linija- pre ispitivanja hemijske postojanosti, crvena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u destiovanoj vodi, plava linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ HCl, zelena linija- nakon ispitivanja hemijske postojanosti u 0,01 mol/dm³ NaOH

FTIR analiza potvrđuje strukturne promene nastale tokom sinterovanja stakla određene XRD analizom. Trake detektovane u uzorku, 977 cm⁻¹ (rame), 901, 872, 711, 678 cm⁻¹, prema literaturi, potvrđuju prisustvo gelenita u sinterovanom uzorku [171].

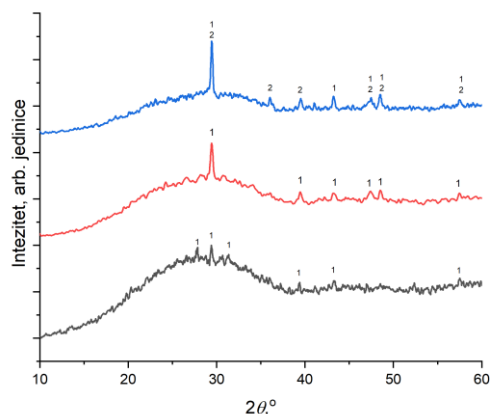
Na hemijsku postojanost sinterovanih uzoraka utiče: vrsta rastvora i uslova pod kojim deluje, hemijski sastav staklaste i kristalne faze prisutne u uzorku. Prisustvo volastonita i anortita utiče na povećanje hemijske postojanosti sinterovanih stakala. Volastonit, kao i mnogi pirokseni, ima dobru hemijsku postojanost u kiseloj sredini [177]. Veća rastvorljivost u rastvoru HCl uzorka S25 u odnosu na C25 verovatno je posledica prisutnih kristalnih faza. U sinterovanom staklu C25 prisutni su anortit, kijanit i kvarc, koji imaju dobru hemijsku postojanost, dok sinterovano staklo S25 sadrži anortit, kušiorit, larnit, kalcijum-dialuminat, braunmillerit i gelenit. Izdvajanjem većeg broja kristalnih faza dovodi do promene hemijskog sastava staklaste faze u uzorku, što može da bude uzrok manje hemijske postojanosti u kiseloj sredini.

8.4. Karakterizacija staklene pene

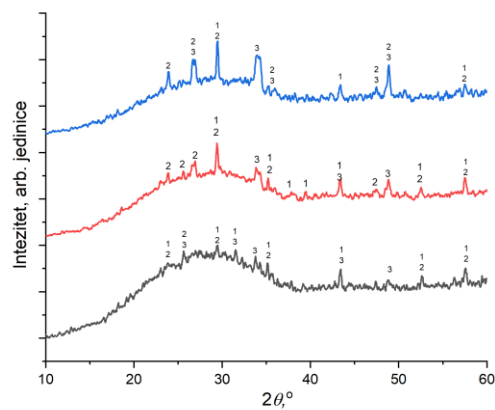
8.4.1. Analiza kristalnih faza nastalih dobijanjem staklene pene

Soda-kreč-silikatna stakla koja se koriste za proizvodnju ambalaže imaju nisku sklonost ka kristalizaciji. Prah stakla ima veću sklonost ka kristalizaciji u odnosu na staklo u komadu istog hemijskog sastava. Sklonost ka kristalizaciji se menja sa stanjem površine stakla. Uzorci sa grubljom površinom imaju veću sklonost ka kristalizaciji [178]. Presovani prah stakla zajedno sa sredstvom za penjenje ima dosta mesta pogodnih za nukleaciju, pa se nukleacija i kristalizacija stakla odigrava simultano sa razlaganjem sredstva za penjenje i viskoznom sinterovanjem stakla na povišenim temperaturama. Udeo i vrsta kristalne faze zavise od hemijskog sastava smeše kao i od temperature sinterovanja. Na slici 55 prikazani su XRD difraktogrami staklenih pena ispitivanih u ovoj disertaciji.

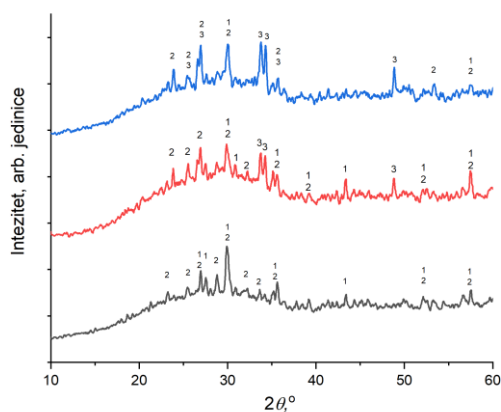
a)



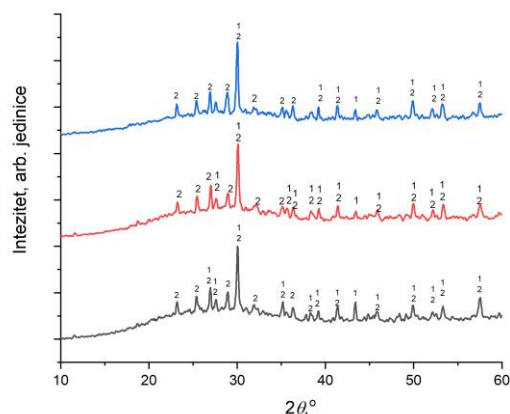
b)



c)



d)



Slika 55. XRD difraktogrami staklene pene sinterovane na: a) 750 °C, b) 800 °C, c) 850 °C i d) 900 °C, 1- Diopsid, 2- Volastonit, 3- Mervinit; S2.5- crna linija, S5- crvena linija, S7.5- plava linija

Na slici 55 se može videti amorfni breg od 14° do 40° karakterističan za silikatna stakla kod svih uzoraka. Intezitet šuma se smanjuje sa povećanjem sredstva za penjenje što ukazuje da povećanjem količine sredstva za penjenje se povećava i kristaliničnost uzoraka staklene pene, na šta može da ukaže i veći broj pikova karakterističnih za određene kristalne faze. Povećanje temperature

sinterovanja prati isti trend kao i povećanje količine sredstva za penjenje: što je viša temperatura sinterovanja veći je i udeo kristalne faze u uzorku.

Diopsid je dominantna faza koja se javlja u ispitivanim uzorcima. U uzorku S7,5 sinterovanom na 750 °C pored diopsida se javlja i volastonit. Volastonit se javlja i u svim uzorcima u temperaturnom opsegu 800-900 °C nezavisno od količine sredstva za penjenje. Mervinit se javlja u uzorcima sinterovanim na 800 i 850 °C, dok su u uzorcima sinterovanim na 900 °C detektovani samo diopsid i volastonit.

U uzorku S2,5 sinterovanom na 750 °C proces kristalizacije je na početku i diopsid je identifikovan kao jedina kristalna faza. Uzorci S5 i S7,5 sinterovani na istoj temperaturi imaju viši nivo kristaliničnosti. Povećanje količine sredstva za penjenje podstiče kristalizaciju. Najverovatnije je to posledica uticaja CaO, produkta termičkog razlaganja sredstva za penjenje, na viskoznost stakla. CaO razgrađuje mrežu, povećava se udeo nevezujućeg kiseonika u mreži i snižava viskoznost, što povoljno utiče na kristalizaciju. Takođe, kada kristalizacija nije izomorfna, odnosno kada je sastav kristalne faze različit od sastava matičnog stakla, hemijski sastav preostale staklene faze se konstantno menja sa vremenom. Promene u sastavu staklene faze dovode do sniženja viskoznosti koja podstiče kristalizaciju, pri čemu nastaju dve glavne kristalne faze, diopsid i volastonit.

8.4.2. Fizičko-mehanička svojstva staklene pene

Poroznost staklene pene ima izuzetan uticaj na mehanička svojstva staklene pene. Porast poroznosti negativno utiče na mehanička svojstva uzorka. U tabeli 27 prikazana je ukupna poroznost i čvrstoća na pritisak ispitivanih uzoraka staklene pene.

Tabela 27. Poroznost i čvrstoća na pritisak uzoraka staklene pene

Temperatura sinterovanja, °C	Naziv	Poroznost, %	Čvrstoća na pritisak, MPa
750	S2,5	82,0±1,3	0,898±0,16
	S5	60,6±0,8	0,933±0,11
	S7,5	43,8±0,6	3,376±0,24
800	S2,5	91,9±0,1	0,625±0,04
	S5	79,9±2,9	0,988±0,14
	S7,5	46,9±0,4	2,159±0,12
850	S2,5	89,7±1,7	0,482±0,07
	S5	78,8±4,9	1,034±0,05
	S7,5	66,9±0,1	1,404±0,24
900	S2,5	89,0±0,5	0,760±0,07
	S5	83,3±2,1	1,374±0,28
	S7,5	55,4±2,0	1,927±0,44

Komercijalne staklene pene obično imaju čvrstoću na pritisak u opsegu od 0,4 do 6 MPa [117]. Sve ispitivane staklene pene imaju čvrstoću na pritisak u definisanom intervalu. Iz tabele 27 se može videti da porastom ukupne poroznosti staklene pene čvrstoća na pritisak opada. Povećanjem sadržaja sredstva za penjenje opada poroznost na svim temperaturama, što ukazuje da uzorci S5 i S7,5 imaju sadržaj sredstva za penjenje koji je viši od optimalnog. Na temperaturi od 750 °C, kojoj odgovara viskoznost od $10^{4,5}$ Pa·s, sinterovanje nije završeno, usled čega gasovi nastali termičkim razlaganjem karbonata mogu da napuste strukturu i odu u atmosferu. U poređenju sa uzorcima sinterovanim na višim temperaturama uzorci sinterovani na 750 °C imaju nižu ukupnu poroznost. Niža poroznost uzorka S2,5 je, najverovatnije, posledica završetka razlaganja CaCO_3 (650 °C slika 19) pre potpunog sinterovanja uzorka. Uzorak S2,5 sinterovan na 750 °C ima višu čvrstoću na pritisak u odnosu na druge temperature sinterovanja što je posledica nedovoljno razvijenih pora [118].

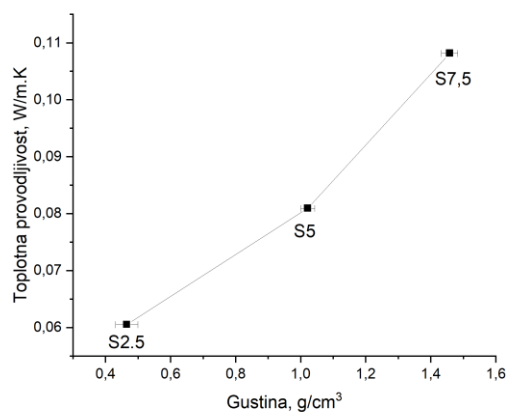
Uzorci S2,5 sinterovani na 800 i 850 °C imaju poroznost od približno 90 %. Tako visoka poroznost je posledica dobro sinterovanog uzorka pri čemu nije došlo do napuštanja gasova, već su ostali u uzorku povećavajući mu zapreminu i poroznost. Za uzorke S5 i S7,5 sinterovanje je teže jer višak sredstva za penjenje dovodi do intezivnog oslobađanja gasova koji narušavaju strukturu i odlaze u atmosferu. Istovremeno, veća količina sredstva za penjenje dovodi i do intezivnije kristalizacije. Manja poroznost i veća kristaliničnost uzorka dovode do veće čvrstoće na pritisak [179].

Na temperaturi sinterovanja od 900 °C zbog niske viskoznosti, koja iznosi $10^{3,1}$ Pa·s, oslobođeni gasovi lakše probijaju zidove pora, što za posledicu ima nižu poroznost uzorka S2,5 u odnosu na isti uzorak sinterovan na 800 i 850 °C. Iako svi uzorci S7,5 imaju znatno višu čvrstoću na pritisak u odnosu na uzorke S2,5 i S5, imaju ukupnu poroznost manju od 70 %. Poroznost manja od 70 % nije dovoljna za primenu staklene pene jer uslovljava povećanje toplotne provodljivosti koje nije prihvatljivo [132].

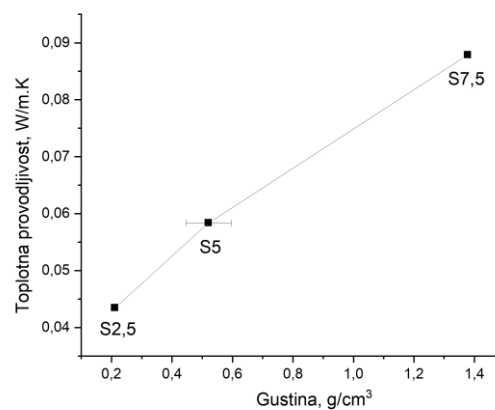
8.4.3. Toplotna provodljivost staklene pene

Dominantan mehanizam provođenja toplote kroz staklenu penu je kondukcija. Gustina i ukupna poroznost imaju najveći uticaj na toplotnu provodljivost staklene pene. Na slici 56 prikazan je uticaj gustine staklene pene na njenu toplotnu provodljivost pri različitim temperaturama sinterovanja.

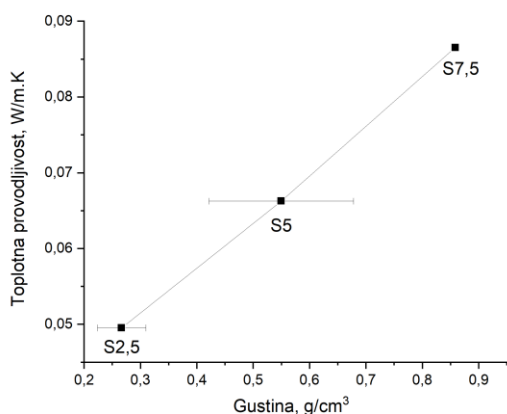
a)



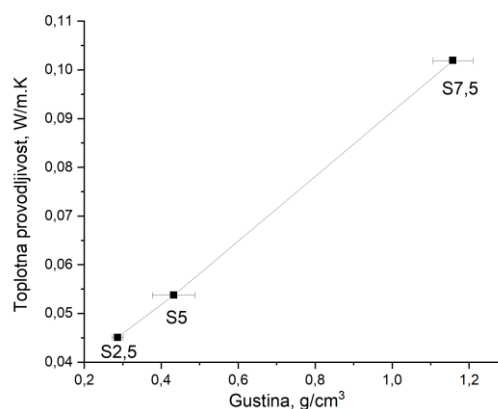
b)



c)



d)



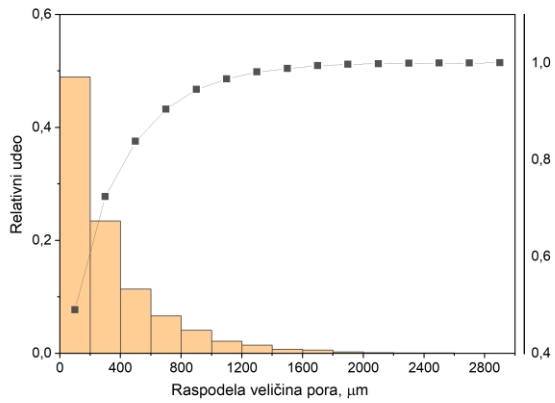
Slika 56. Zavisnost toplotne provodljivosti od gustine staklene pene sinterovane na: a) 750 °C, b) 800 °C, c) 850 °C i d) 900 °C

Toplotna provodljivost staklene pene se menja na isti način kao i njena gustina sa povećanjem udela sredstva za penjenje. Povećanjem količine sredstva za penjenje rastu i gustina i toplotna provodljivost za sve temperature sinterovanja. Najbolje izolacione osobine ima uzorak S2,5 sinterovan na 800 °C. Gustina uzorka iznosi 0,221 g/cm³, a toplotna provodljivost je 0,043 W/m·K. Povećanje količine sredstva za penjenje (uzorak S5) na istoj temperaturi dovodi do porasta gustine staklene pene na 0,521 g/cm³ i povećanja toplotne provodljivosti za 25 %, na 0,058 W/m·K, dok se čvrstoća na pritisak povećava za 37%, sa 0,63 na 0,99 MPa (tabela 27). Očigledno je da temperatura sinterovanja od 750 °C nije dovoljna za potpuno razvijanje i rast pora, dok se povećanjem temperature sinterovanja preko 800 °C ne poboljšavaju svojstva staklene pene. Prema tome, optimalna temperatura za dobijanje staklene pene sa najboljim termoizolacionim svojstvima na osnovu rezultata iznosi 800 °C.

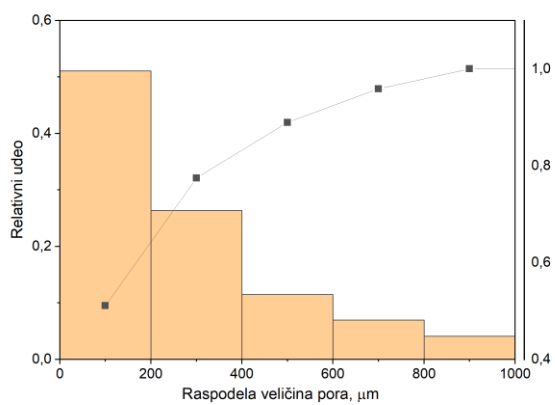
8.4.4. Mikrostruktura karakterizacija staklene pene

Na slikama 57-60 prikazane su raspodele veličine pora i fotografije uzorka staklene pene.

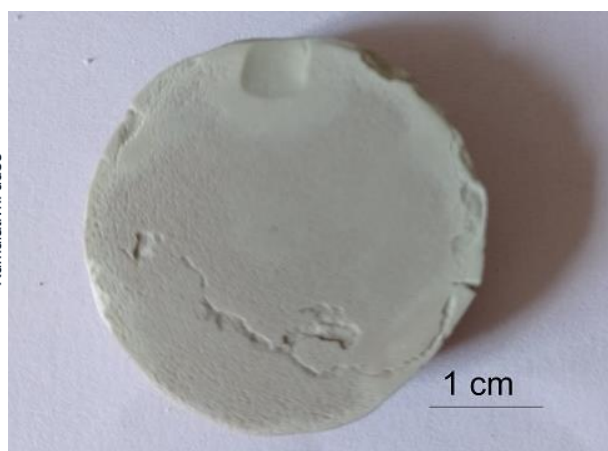
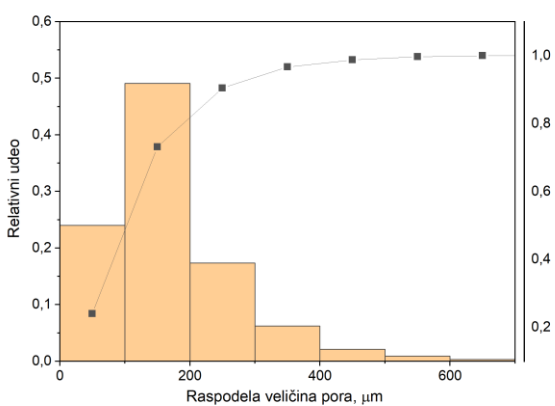
a)



b)

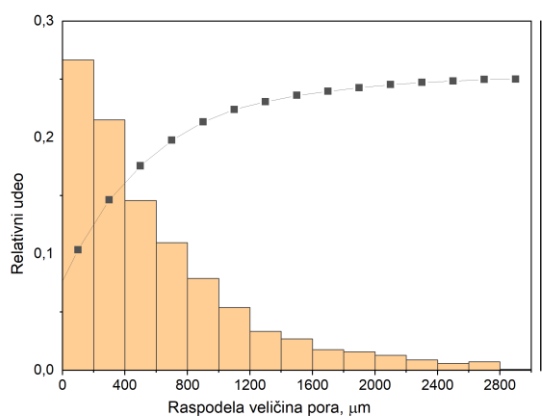


c)

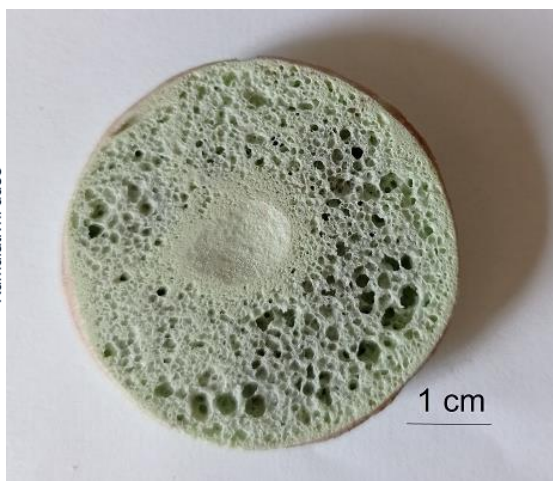
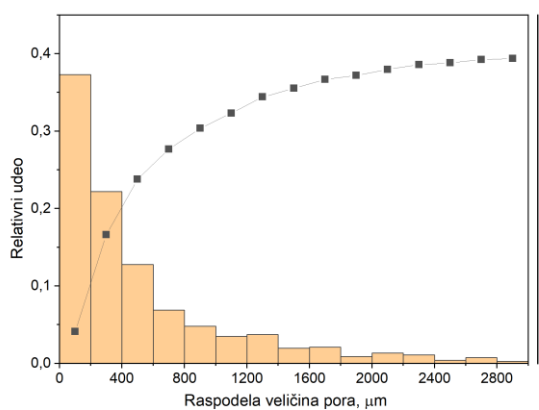


Slika 57. Raspodela veličine pora (levo) i fotografija uzorka (desno) staklene pene sinterovane na 750 °C: a) S2,5, b) S5, c) S7,5

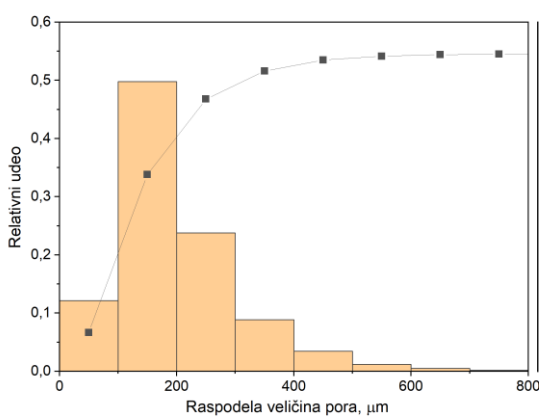
a)



b)

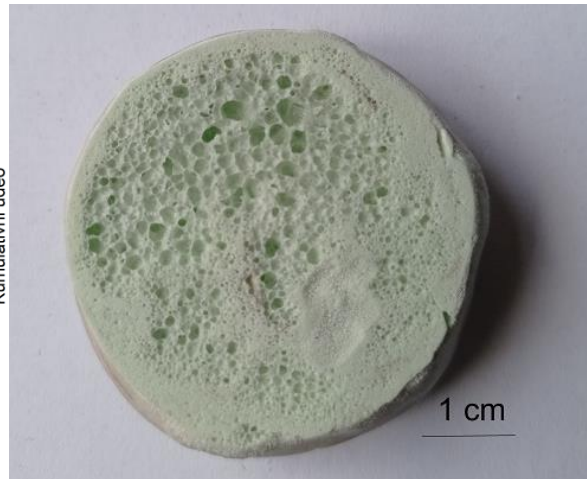
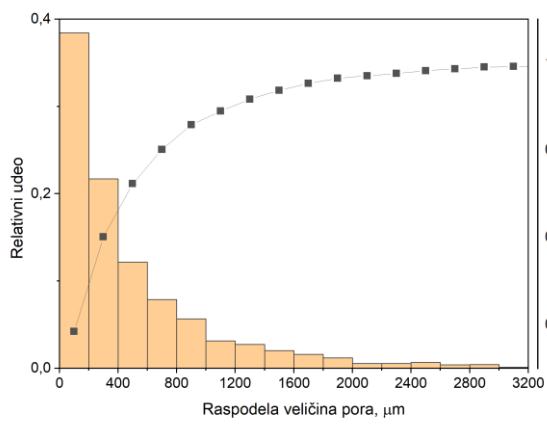


c)

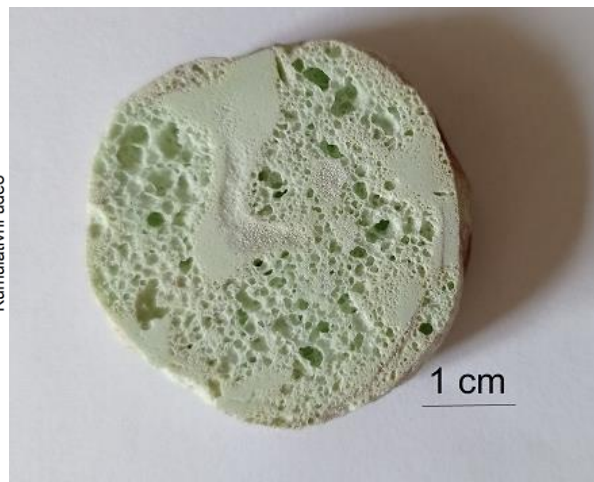
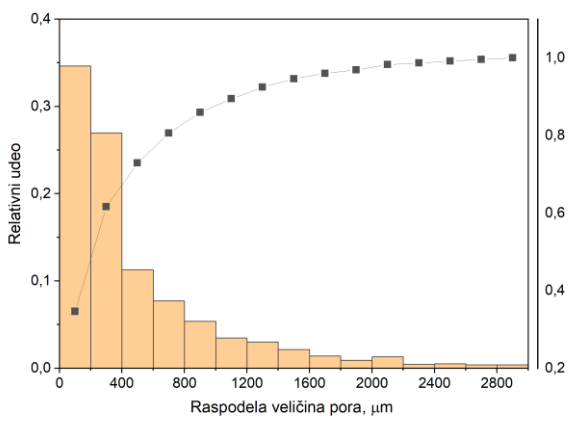


Slika 58. Raspodela veličine pora (levo) i fotografija uzorka (desno) staklene pene sinterovane na 800 °C: a) S2,5, b) S5, c) S7,5

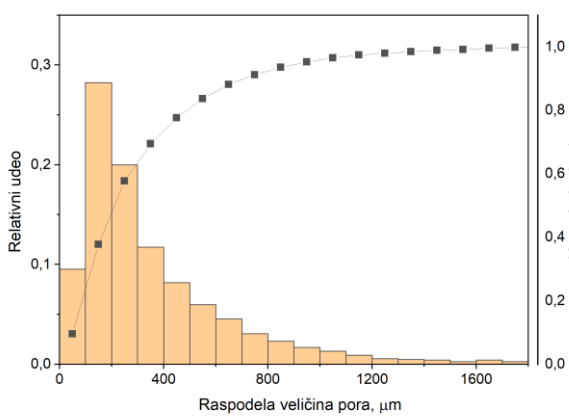
a)



b)

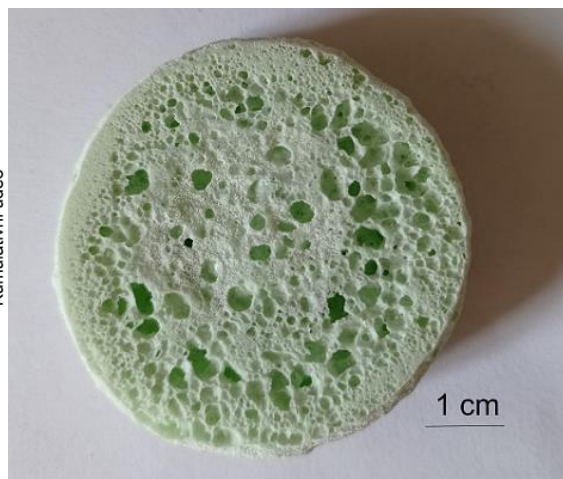
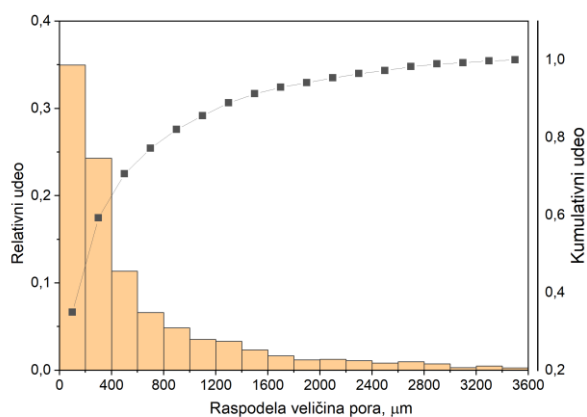


c)

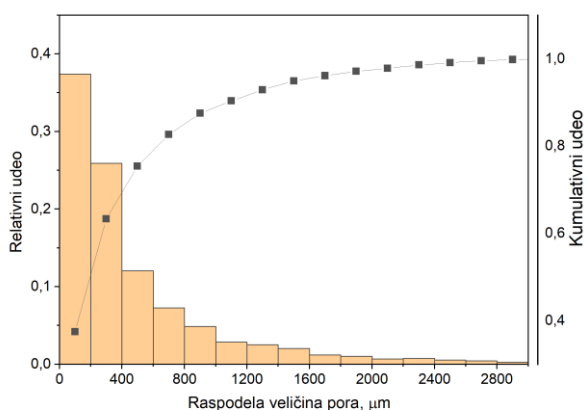


Slika 59. Raspodela veličine pora (levo) i fotografija uzorka (desno) staklene pene sinterovane na 850 °C: a) S2,5, b) S5, c) S7,5

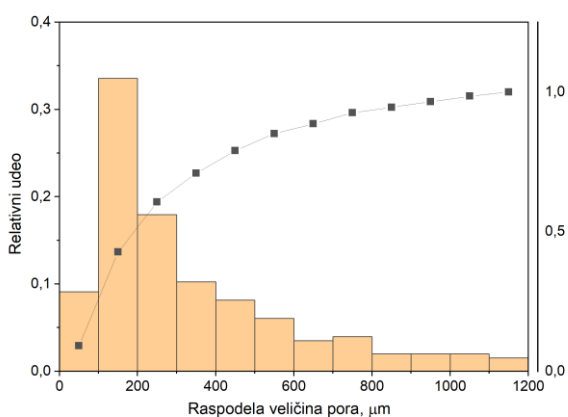
a)



b)



c)



Slika 60. Raspodela veličine pora (levo) i fotografija uzorka (desno) staklene pene sinterovane na 900 °C: a) S2,5, b) S5, c) S7,5

Na slici 57 a) može se videti ispolirana površina uzorka S2,5 sinterovanog na 750 °C gde se uočava nekoliko većih pora među sitnim porama. Heterogenost u raspodeli veličine pora može biti posledica aglomeracije čestica, nehomogene raspodele sredstva za penjenje kroz masu uzorka ili

postojanje temperaturnog gradijenta u peći prilikom sinterovanja [117]. Pore uzoraka S5 i S7,5 imaju homogenu raspodelu veličina, pri čemu medijalna veličina pora uzorka S5 iznosi 193,4 μm , a uzorka S7,5 146 μm .

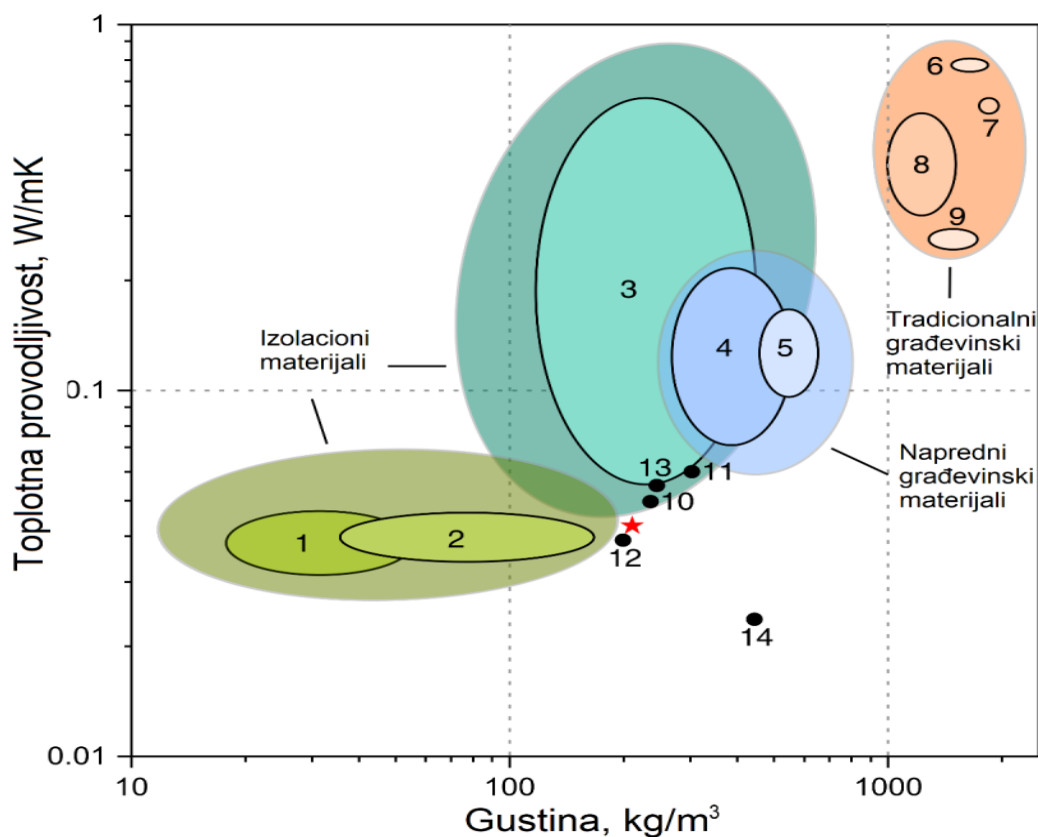
Povećanje temperature sinterovanja na 800 °C (slika 58) dovodi do boljeg razvoja pora i povećanja njihovog prečnika. 90 % pora uzoraka S2,5 i S5 ima prečnik do oko 1300 μm . Iako su po ovom parametru dva uzorka slična, S2,5 ima za 32 % veću medijalnu veličinu pora u odnosu na S5 (423 μm naspram 291 μm). Ukupna poroznost uzorka S2,5 je takođe veća od S5, 91,9 % i 79,9 respektivno. Ovi parametri imaju značajan uticaj na svojstva staklene pene. S2,5 ima manju toplotnu provodljivost (0,044 W/m·K) od S5 (0,058 W/m·K) što je posledica ukupne poroznosti staklene pene. S5 ima veću čvrstoću na pritisak (0,98 MPa) u odnosu na S2,5 (0,62 MPa). Veća čvrstoća na pritisak je posledica manjih prečnika pora, kao i ukupne poroznosti [132]. S7,5 ima isto nerazvijene pore kao i kod uzorka sinterovanog na 750 °C, sa medijalnim prečnikom pora od 169 μm .

Uzorci sinterovani na 850 °C i 900 °C (slika 58 i 59) prate isti trend kao i uzorci sinterovani na 800 °C. S2,5 sinterovan na 850 °C ima medijalni prečnik pora od 379 μm i čvrstoću na pritisak od 0,48 MPa, dok S5 ima čvrstoću na pritisak od 1,03 MPa i za 25 % manji medijalni prečnik pora (286 μm). Na 900 °C medijalni prečnik se smanjuje sa 310 μm kod S2,5 na 274 μm kod S5. Uzorci S7,5 sinterovani na 850 °C i 900 °C imaju veće pore u poređenju sa uzorcima sinterovanim na nižim temperaturama. Na višim temperaturama sinterovanja unutrašnji pritisak oslobođenog CO₂ se povećava, a viskonost stakla opada. Dolazi do urušavanja zidova manjih pora i njihovog spajanja što rezultuje većom raspodelom veličina pora.

Uopšteno govoreći, povećanje unutrašnjeg pritiska dovodi do većeg prečnika pora i većeg sadržaja gasne faze u staklenoj peni. Veća količina gasne faze u uzorku poboljšava termoizolaciona svojstva staklene pene, ali ima negativan uticaj na mehanička svojstva. Rastom pora dolazi do smanjenja debljine zidova pora što dovodi do smanjenja čvrstoće na pritisak. Promenom količine sredstva za penjenje i temperature sinterovanja može se uticati na svojstva staklene pene i njihovom varijacijom se mogu dobiti željena svojstva.

8.4.5. Poređenje svojstava dobijene staklene pene sa drugim građevinskim i izolacionim materijalima

Staklene pene dobijene u ovoj disperziji mogu pronaći potencijalnu primenu u građevinskoj industriji kao termoizolacioni materijal. Posebna prednost dobijenih staklenih pena je činjenica da su proizvedene potpuno od otpadnih sirovina i ispunjavaju standarde u zaštiti životne sredine. Na taj način se može smanjiti ukupna količina otpada koji bi završio na deponijama, a istovremeno je dobijen materijal zadovoljavajućih svojstava koji je uporediv sa komercijalno dostupnim materijalima i materijalima koji su još u fazi ispitivanja. Na slici 61 u logaritamskom koordinatnom sistemu prikazana je zavisnost gustine i toplotne provodljivosti za određene građevinske i izolacione materijale, prethodna istraživanja u kojima su dobijene staklene pene i rezultati doktorske disertacije.



Slika 61. Zavisnost gustine i toplotne provodljivosti: 1- polistirenske pene, 2- kamena vuna [180], 3- ploče od plute, 4- betonske pene, 5- aerisni beton, 6- cigle, 7- cigle od kreča i peska, 8- beton male gustine, 9- šuplje betonske cigle [181], 10 [129], 11 [139], 12 [132], 13 [118], 14 [182], ★- S2,5 sinterovan na 800 °C

Primenom izolacionih materijala na zidovima zgrada može se značajno smanjiti potrošnja energije neophodna za zagrevanje ili hlađenje, u zavisnosti od godišnjeg doba. Primenom kvalitetnih izolacionih materijala mogu se ostvariti značajne uštede energije u zgradama od tradicionalnih građevinskih materijala. Sa slike 61 se može videti da staklena pena ispitivana u ovoj disertaciji ima sličnu toplotnu provodljivost kao polistirenske pene i kamena vuna. Upravo zbog tog svojstva dobijena staklena pena predstavlja ekološki prihvatljiv izolator koji je proizveden potpuno od otpadnih materijala.

9. Zaključak

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je bio proučavanje: uslova dobijanja gustih ili poroznih staklastih ili staklokeramičkih materijala na bazi otpadnih materijala: letećeg pepela iz termoelektrane „Nikola Tesla“, Obrenovac, staklenog krša ambalažnog stakla i saturacionog mulja fabrike šećera „Crvenka“, Crvenka.

Istraživanja su sprovedena sa dva osnovna cilja:

1. Dobijanje stakala od otpadnih materijala, definisanje uslova sinterovanja stakala za dobijanje gustih staklokeramičkih proizvoda i karakterizacija sinterovanih uzoraka.
2. Dobijanje staklene/staklokeramičke pene velike poroznosti, čiju je staklenu matricu činio stakleni krš otpadnog ambalažnog stakla, a kao sredstvo za penjenje je prvi put upotrebljen saturacioni mulj fabrike šećera.

Dobijanje stakala od otpadnih materijala, definisanje uslova sinterovanja za dobijanje gustih staklokeramičkih proizvoda i karakterizacija sinterovanih uzoraka.

Sintetisano je šest stakala na bazi letećeg pepela sa različitim dodacima, od kojih su dva dobijena korišćenjem samo otpadnih materijala. Sva stakla su topljena na 1500 °C tokom 1 h. Dobrim izborom dodataka dobijeni su optimalni sastavi staklarskih mešavina za dobijanje stakla. Rastopi su imali odgovarajuću viskoznost za lako izlivanje na ploču od nerđajućeg čelika. Rastopi ohlađeni na vazduhu očvrstnuli su u stakla crne boje bez vidljivih mehurića i primesa.

Na osnovu rezultata primenjenih ispitivanja zaključeno je sledeće:

- FTIR analiza stakala potvrđuje tipičnu strukturu alumosilikatnih stakala za koju su karakteristične tri oblasti na : $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ savijajuće vibracije Si-O-Si veze, $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$ vibracije istezanja Al-O veze i $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ asimetrične vibracije istezanja Si-O i Al-O veza u tetraedarskoj strukturi. Dekonvolucijom na $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ određen je udeo vezujućeg i nevezujućeg kiseonika i njihova raspodela u tetraedrima graditeljima staklene mreže. Stakla sa visokim sadržajem natrijum-oksida imaju najveći udeo tetraedara sa četiri nevezujuća kiseonika, dok stakla sa visokim sadržajem kalcijum-oksida imaju najmanji udeo tetraedara sa četiri nevezujuća kiseonika.

- Termomikroskopom su određene temperature fiksnih tačaka viskoznosti. Primenom VFT jednačine, postavljene su krive viskoznosti i izračunate energije aktivacije viskoznog toka. Manji udeo tetraedara sa sva četiri nevezujuća kiseonika dovodi do više energije aktivacije viskoznog toka. Temperature sinterovanja uzoraka stakla određene su primenom termomikroskopske i diferencijalno-termijske analize. Sinterovanje je izvedeno na temperaturi maksimalnog skupljanja uzorka ili u njenoj blizini, u zavisnosti od toga koliko su temperatura maksimalnog skupljanja i temperatura maksimalne kristalizacije udaljene, odnosno uzimajući u obzir uticaj kristalizacije na proces sinterovanja stakla.

- Dobijeni su dobro sinterovani uzoci, relativne poroznosti u intervalu od 0,16 do 1,27 %. Kristalne faze prisutne u uzorcima su bile u skladu sa predviđanjima na osnovu hemijskog sastava u trojnim dijagramima po Ginsbergu, Raschin–Tschetveritkovu i Lebedevoj. Primarne faze su bile: nefelin i volastonit (C15N10-850 °C), nefelin (C15N10-900 °C i N25-700 °C), anortit (C25-950 °C i S25-950 °C), volastonit (LC25-880 °C) i gelenit (LS25-880 °C). Za većinu ovih faza je poznato da poboljšavaju mehanička i hemijska svojstva materijala.

- Tvrdća po Vickersu sinterovanih uzoraka je bila u intervalu od 5,192 GPa do 8,465 GPa i uporediva je sa literaturnim podacima za staklokeramičke materijale na bazi otpadnih materijala. Najmanju tvrdoću imao je uzorak N25-700 °C, odnosno uzorak najveće poroznosti, kod koga je primarna kristalna faza nefelin. Najveće tvrdoće imali su sinterovani uzorci stakala dobijeni potpuno od otpadnih materijala, S25-950 °C i LS25-880 °C, odnosno uzorci najmanje poroznosti, kod kojih su primarne kristalne faze izdvojene tokom sinterovanja bile anortit i gelenit.

- Ispitivanje uticaja temperature sinterovanja stakla C15N10 pokazalo je da viša temperatura sinterovanja dovodi do veće kristaliničnosti uzorka i veće relativne poroznosti. U prvih 30 minuta dejstva kavitacije promene mase uzorka stakla C15N10 sinterovanog na 850 °C i 900 °C su uporedne, dok dužim dejstvom manja krtost uzorka sinterovanog na višoj temperaturi za posledicu ima bolju otpornost na dejstvo kavitacije. Najmanju promenu mase, tj. najveću otpornost na dejstvo kavitacije imao je sinterovani uzorak stakla C25. Najmanju otpornost na kavitaciju imao je sinterovani uzorak stakla N25, koji ujedno imao i najmanju tvrdoću i najveću relativnu poroznost.

- Određivanjem koncentracije teških metala u rastvoru nakon ispitivanja hemijske postojanosti prema TCLP potvrđeno je da su sinterovani uzorci bezbedni po životnu sredinu, jer su koncentracije u svim slučajevima bile ispod vrednosti propisanih standardom.

- Hemijska postojanost sinterovanih uzoraka ispitivana je na 95 °C u destilovanoj vodi, 0,01 mol/dm³ HCl i 0,01 mol/dm³ NaOH u toku 120 min. Sinterovani uzorci su pokazali dobru hemijsku postojanost, sa promenama mase manjom od 1 %. Sinterovani uzorci u kojima je primarna faza anortit ili volastonit imali su najbolju hemijsku postojanost.

Na osnovu hemijskih i fizičko-mehaničkih svojstava, dobijeni gusti staklokeramički materijali mogu naći primenu u industiji i granama privrede gde su neophodni materijali velike tvrdoće i visoke hemijske postojanosti. Zahvaljujući velikoj otpornosti na dejstvo kavitacije dobijeni materijali mogu imati primenu u ekstremnim hidrodinamičkim uslovima. Takođe, dobijeni su gusti staklokeramički proizvodi korišćenjem samo otpadnih materijala: S25 i LS25 sledećih svojstava: relativna poroznost sinterovanih uzoraka iznosi 0,16 % i 0,38 %, tvrdoća po Vickersu iznosi 8,465 GPa i 7,320 GPa, redom. Promena mase nakon rastvaranja sinterovanog uzorka S25 iznosi 0,05 % u destilovanoj vodi, 0,76 % u 0,01 mol/dm³ rastvoru HCl i 0,21% u 0,01 mol/dm³ rastvoru NaOH, a sinterovanog uzorka LS25 iznosi 0,27 % u destilovanoj vodi, 0,31 % u 0,01 mol/dm³ rastvoru HCl i 0,44 % u 0,01 mol/dm³ rastvoru NaOH.

Dobijanje staklene/staklokeramičke pene velike poroznosti, čiju je staklenu matricu činio stakleni krš otpadnog ambalažnog stakla, a kao sredstvo za penjenje je prvi put upotrebljen saturacioni mulj fabrike šećera.

Staklene pene su dobijene sinterovanjem praha ambalažnog stakla i saturacionog mulja šećerane. Stakleni prah je mešan sa 2,5; 5 i 7,5 % CaCO₃ iz saturacionog mulja i sinterovan na 750, 800, 850 i 900 °C.

Na osnovu rezultata određivanja poroznosti, XRD, čvrstoće na pritisak i toplotne provodljivosti zaključeno je sledeće:

- Povećanje udela sredstva za penjenje i povišenje temperature sinterovanja dovodi do većeg udela kristalnih faza u uzorku.

- Sinterovanjem na 750 °C nije došlo do potpunog rasta pora staklene pene, pri čemu maksimalnu poroznost je imao uzorak sa 2,5 % CaCO₃ (82 %).

- Povišenjem temperature sinterovanja na 800 °C dolazilo je do bolje ekspanzije staklene pene: poroznost uzorka sa 2,5 % CaCO₃ iznosi 92 %, poroznost uzorka sa 5 % CaCO₃ 80 %, a čvrstoća na pritisak 0,63 MPa i 0,99 MPa, redom. Pored ukupne poroznosti, na čvrstoću na pritisak ima uticaj i veličina pora staklene pene. Uzorak sa 2,5 % CaCO₃ ima za 32 % veću medijalnu veličinu pora u odnosu na uzorak sa 5 % CaCO₃.
- Sinterovanje na 850 °C i 900 °C nije dovelo do poboljšanja svojstava staklene pene. Usled snižene viskoznosti stakla, dolazilo je do koalescencije i urušavanja pora i oslobađanja gasova iz staklene matrice.
- Toplotna provodljivost staklene pene obrnuto je proporcionalna ukupnoj poroznosti. Najnižu toplotnu provodljivost, 0,043 W/m·K, imao je uzorak najveće poroznosti, odnosno, uzorak sa 2,5 % CaCO₃ sinterovan na 800 °C.
- Saturacioni mulj, sporedni proizvod proizvodnje šećera, pokazao se kao efikasno sredstvo za penjenje pri dobijanju staklene pene, odnosno može biti adekvatna zamena za čisti CaCO₃.

Upotrebom otpadnih materijala otvorenim krugom reciklaže dobija se proizvod koji ima uporedna svojstva sa komercijalnim termoizolacionim materijalima.

Literatura

- [1] E. Worrell, M.A. Reuter, *Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists*, Elsevier, Waltham, MA, 2014. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07046-1>.
- [2] A. Murray, K. Skene, K. Haynes, The circular economy: an interdisciplinary exploration of the concept and application in a global context, *J. Bus. Ethics.* 140 (2017) 369–380. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10551-015-2693-2>.
- [3] A. Schneider, Reflexivity in Sustainability Accounting and Management: Transcending the Economic Focus of Corporate Sustainability, *J. Bus. Ethics.* 127 (2015) 525–536. <https://doi.org/10.1007/s10551-014-2058-2>.
- [4] S. Dresner, *The principles of sustainability*, Earthscan, London, 2008.
- [5] G. Meylan, H. Ami, A. Spoerri, Transitions of municipal solid waste management. Part II: Hybrid life cycle assessment of Swiss glass-packaging disposal, *Resour. Conserv. Recycl.* 86 (2014) 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.01.005>.
- [6] C. Holcroft, M. Pudner, *Glass market development assessments for the English regions and the nations*, Waste & Resources Action Programme, Banbury, Oxon, UK, 2007.
- [7] American Society for Testing and Materials, *Standard Test Method for Measurement of Thermal Effusivity of Fabrics Using a Modified Transient Plane Source (MTPS) Instrument*, ASTM D7984, ASTM Int. Stand. i (2021) 1–5.
- [8] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [9] T. Robl, A. Oberlink, R. Jones, *Coal Combustion Products (CCPs): Characteristics, Utilization and Beneficiation*, Woodhead Publishing, 2017.
- [10] P. Sulovsky, Mineralogy and chemistry of conventional and fluidized bed coal ashes, *Czech Geol. Surv.* 77 (2002) 1–11.
- [11] R.C. Flagan, S.K. Friedlander, Particle formation in pulverized coal combustion: A review, *Recent Dev. Aerosol Sci.* 2 (1978) 25–59.
- [12] R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, *Fundamentals of air pollution engineering*, Prentice-Hall, Inc., 1988.
- [13] K.K. Kar, *Handbook of Fly Ash*, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817686-3.00035-9>.
- [14] M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 327–363.
- [15] D.P. Mishra, S.K. Das, A study of physico-chemical and mineralogical properties of Talcher coal fly ash for stowing in underground coal mines, *Mater. Charact.* 61 (2010) 1252–1259.
- [16] F. Yong-Jun, L.I. Fen, W. Xiao-Ling, L.I.U. Xi-Min, L.-N. Zhang, Principal chemical properties of artificial soil composed of fly ash and furfural residue, *Pedosphere.* 16 (2006) 668–672.

- [17] M.R. Martinez-Tarazona, D.A. Spears, The fate of trace elements and bulk minerals in pulverized coal combustion in a power station, *Fuel Process. Technol.* 47 (1996) 79–92.
- [18] C. Astm, 618, *Stand. Specif. Coal Fly Ash Raw or Calcined Nat. Pozzolan Use Concr. Annu. B. ASTM Stand.* (2003).
- [19] F. Mushtaq, M. Zahid, I.A. Bhatti, S. Nasir, T. Hussain, Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment, *J. Environ. Manage.* 240 (2019) 27–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.054>.
- [20] Z.T. Yao, X.S. Ji, P.K. Sarker, J.H. Tang, L.Q. Ge, M.S. Xia, Y.Q. Xi, A comprehensive review on the applications of coal fly ash, *Earth-Science Rev.* 141 (2015) 105–121. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>.
- [21] C.D. Atiş, Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash, *Constr. Build. Mater.* 17 (2003) 147–152. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(02\)00116-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00116-2).
- [22] B. Halder, V. Tandon, A. Tarquin, C. Ramana, Influence of coal fly ash on mechanical properties of mortar consisting of total dissolved solids, in: *Proceeding World Coal Ash Conf.*, 2009: pp. 22–25.
- [23] M. Mathapati, K. Amate, C.D. Prasad, M.L. Jayavardhana, T.H. Raju, A review on fly ash utilization, *Mater. Today Proc.* 50 (2021) 1535–1540. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.106>.
- [24] D. Jozić, J. Zelić, I. Janjatović, Influence of the coarse fly ash on the mechanical properties of the cement mortars, *Ceramics–Silikáty.* 54 (2010) 144–151.
- [25] V.M. Sounthararajan, A. Sivakumar, Corrosion measurements in reinforced fly ash concrete containing steel fibres using strain gauge technique, *Int. J. Corros.* 2013 (2013).
- [26] J. Temuujin, A. van Riessen, K.J.D. MacKenzie, Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1906–1910. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.012>.
- [27] B. Joseph, G. Mathew, Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based geopolymer concrete, *Sci. Iran.* 19 (2012) 1188–1194. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.07.006>.
- [28] P.K. Sarker, R. Haque, K. V Ramgolam, Fracture behaviour of heat cured fly ash based geopolymer concrete, *Mater. Des.* 44 (2013) 580–586. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.005>.
- [29] R. Chakraborty, S. Bepari, A. Banerjee, Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid catalysts, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 798–805. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.019>.
- [30] E. Saputra, S. Muhammad, H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation, *Catal. Today.* 190 (2012) 68–72. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.025>.
- [31] X. Xuan, C. Yue, S. Li, Q. Yao, Selective catalytic reduction of NO by ammonia with fly ash catalyst☆, *Fuel.* 82 (2003) 575–579. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00321-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00321-6).
- [32] M. El Alouani, S. Alehyen, H. El Hadki, H. Saufi, A. Elhalil, O.K. Kabbaj, M. Taibi,

Synergetic influence between adsorption and photodegradation of Rhodamine B using synthesized fly ash based inorganic polymer, *Surfaces and Interfaces*. 24 (2021) 101136. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101136>.

- [33] Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, A. Aihemaiti, T. Ju, X. Chen, F. Yan, A novel nickel catalyst supported on activated coal fly ash for syngas production via biogas dry reforming, *Renew. Energy*. 149 (2020) 786–793. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.096>.
- [34] H.-H.T. Nguyen, H.T. Nguyen, S.F. Ahmed, N. Rajamohan, M. Yusuf, A. Sharma, P. Arunkumar, B. Deepanraj, H.-T. Tran, A. Al-Gheethi, D.-V.N. Vo, Emerging waste-to-wealth applications of fly ash for environmental remediation: A review, *Environ. Res.* 227 (2023) 115800. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115800>.
- [35] M.S. Al-Harashsheh, K. Al Zboon, L. Al-Makhadmeh, M. Hararah, M. Mahasneh, Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: A case study on copper removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 1669–1677. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.06.005>.
- [36] X. Zhao, H. Zhao, X. Huang, L. Wang, F. Liu, X. Hu, J. Li, G. Zhang, P. Ji, Effect and mechanisms of synthesis conditions on the cadmium adsorption capacity of modified fly ash, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 223 (2021) 112550. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112550>.
- [37] G. Li, B. Wang, Q. Sun, W.Q. Xu, Y. Han, Adsorption of lead ion on amino-functionalized fly-ash-based SBA-15 mesoporous molecular sieves prepared via two-step hydrothermal method, *Microporous Mesoporous Mater.* 252 (2017) 105–115. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.004>.
- [38] T.S. Malarvizhi, T. Santhi, Lignite fired fly ash modified by chemical treatment for adsorption of zinc from aqueous solution, *Res. Chem. Intermed.* 39 (2013) 2473–2494. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0774-8>.
- [39] Z. Hussain, N. Chang, J. Sun, S. Xiang, T. Ayaz, H. Zhang, H. Wang, Modification of coal fly ash and its use as low-cost adsorbent for the removal of directive, acid and reactive dyes, *J. Hazard. Mater.* 422 (2022) 126778. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126778>.
- [40] G.I. Supelano, J.A. Gómez Cuaspud, L.C. Moreno-Aldana, C. Ortiz, C.A. Trujillo, C.A. Palacio, C.A. Parra Vargas, J.A. Mejía Gómez, Synthesis of magnetic zeolites from recycled fly ash for adsorption of methylene blue, *Fuel*. 263 (2020) 116800. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116800>.
- [41] O. Acisli, I. Acar, A. Khataee, Preparation of a fly ash-based geopolymer for removal of a cationic dye: Isothermal, kinetic and thermodynamic studies, *J. Ind. Eng. Chem.* 83 (2020) 53–63. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.11.012>.
- [42] T. Hirajima, H.T.B.M. Petrus, Y. Oosako, M. Nonaka, K. Sasaki, T. Ando, Recovery of cenospheres from coal fly ash using a dry separation process: Separation estimation and potential application, *Int. J. Miner. Process.* 95 (2010) 18–24. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.minpro.2010.03.004>.
- [43] F. Blanco, P. García, P. Mateos, J. Ayala, Characteristics and properties of lightweight concrete manufactured with cenospheres, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1715–1722. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00357-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00357-4).
- [44] P.A. Wasekar, P.G. Kadam, S.T. Mhaske, Effect of Cenosphere Concentration on the

Mechanical, Thermal, Rheological and Morphological Properties of Nylon 6, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 11 (2012) 807–812. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2012.118070>.

- [45] P.K. Rohatgi, T. Matsunaga, N. Gupta, Compressive and ultrasonic properties of polyester/fly ash composites, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1485–1493. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3165-1>.
- [46] M.O. Magnuson, W.T. Malenka, Utilization of fly ash for remote filling of mine voids, United States Dep. Inter. Bur. Mines Inf. Circ. 8488 (1970).
- [47] E. Bernardo, G. Scarinci, P. Colombo, Vitrification of Waste and Reuse of Waste-Derived Glass, in: *Encycl. Sustain. Sci. Technol.*, Springer, New York, 2017: pp. 1–34. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2493-6_96-3.
- [48] V. Gomes, C.D.G. De Borba, H.G. Riella, Production and characterization of glass ceramics from steelwork slag, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 2581–2585. <https://doi.org/10.1023/A:1015468329645>.
- [49] C. Fredericci, E.D. Zanotto, E.C. Ziemath, Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 273 (2000) 64–75. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00145-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00145-9).
- [50] A.A. Francis, Conversion of blast furnace slag into new glass-ceramic material, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2819–2824. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.08.019>.
- [51] R. Cimmins, I. Rozenstrauha, L. Berzina, J. Bossert, M. Bücken, Glassceramics obtained from industrial waste, *Resour. Conserv. Recycl.* 29 (2000) 285–290. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00053-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00053-7).
- [52] R.D. Rawlings, J.P. Wu, A.R. Boccaccini, Glass-ceramics: Their production from wastes-A Review, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 733–761. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6554-3>.
- [53] T.W. Cheng, T.H. Ueng, Y.S. Chen, J.P. Chiu, Production of glass-ceramic from incinerator fly ash, *Ceram. Int.* 28 (2002) 779–783. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00043-3).
- [54] A. Karamanov, M. Pelino, M. Salvo, I. Metekovits, Sintered glass-ceramics from incinerator fly ashes. Part II. The influence of the particle size and heat-treatment on the properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1609–1615. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00371-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00371-0).
- [55] C.R. Cheeseman, S. Monteiro da Rocha, C. Sollars, S. Bethanis, A.R. Boccaccini, Ceramic processing of incinerator bottom ash, *Waste Manag.* 23 (2003) 907–916. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00039-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00039-4).
- [56] S. Bethanis, C.R. Cheeseman, C.J. Sollars, Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash, *Ceram. Int.* 28 (2002) 881–886. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00068-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00068-8).
- [57] L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, Bulk and sintered glass-ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1637–1643. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00032-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00032-7).
- [58] M. Pelino, A. Karamanov, P. Piscicella, S. Crisucci, D. Zonetti, Vitrification of electric arc furnace dusts, *Waste Manag.* 22 (2002) 945–949. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00080-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00080-6).

- [59] A. Gorokhovskiy, J.I. Escalante-Garcia*, V. Gorokhovskiy, D. Mescheryakov, Inorganic Wastes in the Manufacture of Glass and Glass-Ceramics: Quartz-Feldspar Waste of Ore Refining, Metallurgical Slag, Limestone Dust, and Phosphorus Slurry, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 285–287.
- [60] Y.J. Park, S.O. Moon, J. Heo, Crystalline phase control of glass ceramics obtained from sewage sludge fly ash, *Ceram. Int.* 29 (2003) 223–227. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00109-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00109-8).
- [61] M. Pelino, C. Cantalini, J.M.A. Rincon, Preparation and properties of glass-ceramic materials obtained by recycling goethite industrial waste, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4655–4660. <https://doi.org/10.1023/A:1018602224392>.
- [62] A. Karamanov, G. Taglieri, M. Pelino, Iron-rich sintered glass-ceramics from industrial wastes, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3012–3016.
- [63] A. Karamanov, Glass Ceramic with Improved Structure and Properties Made with Wastes from FeNi Production, *Appl. Sci.* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/app13106206>.
- [64] M. Erol, U. Demirler, S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Meriçboyu, M.L. Öveçoğlu, Characterization investigations of glass-ceramics developed from Seyitömer thermal power plant fly ash, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 757–763. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00193-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00193-0).
- [65] M. Erol, S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Meriçboyu, Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 418–425. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.071>.
- [66] S. Do Yoon, J.U. Lee, J.H. Lee, Y.H. Yun, W.J. Yoon, Characterization of Wollastonite Glass-ceramics Made from Waste Glass and Coal Fly Ash, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2012.12.002>.
- [67] F. Peng, K.M. Liang, A.M. Hu, Nano-crystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash, *Fuel*. 84 (2005) 341–346. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.09.004>.
- [68] J.M. Kim, H.S. Kim, Processing and properties of a glass-ceramic from coal fly ash from a thermal power plant through an economic process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2825–2833. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.08.012>.
- [69] J. Sheng, B.X. Huang, J. Zhang, H. Zhang, J. Sheng, S. Yu, M. Zhang, Production of glass from coal fly ash, *Fuel*. 82 (2003) 181–185. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00238-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00238-7).
- [70] J. Zhang, W. Dong, J. Li, L. Qiao, J. Zheng, J. Sheng, Utilization of coal fly ash in the glass-ceramic production, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 523–526. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.044>.
- [71] C. Leroy, M.C. Ferro, R.C.C. Monteiro, M.H.V. Fernandes, Production of glass-ceramics from coal ashes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 195–202. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00193-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00193-X).
- [72] J. Dávalos, A. Bonilla, M.A. Villaquirán-Caicedo, R.M. De Gutiérrez, J.M. Rincón, Preparation of glass-ceramic materials from coal ash and rice husk ash: Microstructural, physical and mechanical properties, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 60 (2021) 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.02.002>.
- [73] L. Zeng, H. Juan Sun, T. Jiang Peng, W. Miao Zheng, The sintering kinetics and properties of

sintered glass-ceramics from coal fly ash of different particle size, *Results Phys.* 15 (2019) 102774. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102774>.

- [74] N. Morimoto, Die Nomenklatur von Pyroxenen, *Mineral. Petrol.* 39 (1988) 55–76.
- [75] W. Höland, G.H. Beall, *Glass-Ceramic Technology*, Wiley, New Jersey. (2012).
- [76] I. Gutzow, R. Pascova, A. Karamanov, J. Schmelzer, The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass-ceramic materials, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 5265–5273.
- [77] M.O. Prado, E.D. Zanotto, Glass sintering with concurrent crystallization, *Comptes Rendus Chim.* 5 (2002) 773–786.
- [78] A.A. Francis, R.D. Rawlings, R. Sweeney, A.R. Boccaccini, Crystallization kinetic of glass particles prepared from a mixture of coal ash and soda-lime cullet glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 333 (2004) 187–193.
- [79] Acacio Rincón Romero, Development of low cost waste derived sintered glass-ceramics for energy saving and recovery, Università degli Studi di Padova, 2018.
- [80] L.M.C. Schabbach, F. Andreola, E. Karamanova, I. Lancellotti, A. Karamanov, L. Barbieri, Integrated approach to establish the sinter-crystallization ability of glasses from secondary raw material, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.006>.
- [81] R.K. Dhir, J. de Brito, G.S. Ghataora, C.Q. Lye, Production and Properties of Glass Cullet, 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100984-0.00003-5>.
- [82] V. Savić, V. Topalović, J. Nikolić, S. Jevtić, N. Manić, M. Komatina, Srđan Matijašević, S. Grujić, Foam glasses made from green bottle glass and sugar beet factory lime as a foaming agent, *Heliyon.* 9 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17664>.
- [83] H.-Y. Kang, J.M. Schoenung, Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options, *Resour. Conserv. Recycl.* 45 (2005) 368–400. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2005.06.001>.
- [84] E. Bernardo, Y. Pontikes, G.N. Angelopoulos, Optimisation of low temperature sinter crystallisation of waste derived glass, *Adv. Appl. Ceram.* 111 (2012) 472–479.
- [85] C.-S. Fan, K.-C. Li, Production of insulating glass ceramics from thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass and calcium fluoride sludge, *J. Clean. Prod.* 57 (2013) 335–341.
- [86] C.-S. Fan, K.-C. Li, Glass-ceramics produced from thin-film transistor liquid-crystal display waste glass and blast oxygen furnace slag, *Ceram. Int.* 40 (2014) 7117–7123.
- [87] E. Furlani, G. Tonello, S. Maschio, Recycling of steel slag and glass cullet from energy saving lamps by fast firing production of ceramics, *Waste Manag.* 30 (2010) 1714–1719.
- [88] J. Lu, X. Cong, Z. Lu, Influence of magnesia on sinter-crystallization, phase composition and flexural strength of sintered glass-ceramics from waste materials, *Mater. Chem. Phys.* 174 (2016) 143–149.
- [89] W. Zhang, H. Liu, A low cost route for fabrication of wollastonite glass–ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization–sintering, *Ceram. Int.* 39 (2013)

1943–1949.

- [90] F. Andreola, L. Barbieri, E. Karamanova, I. Lancellotti, M. Pelino, Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production, *Ceram. Int.* 34 (2008) 1289–1295.
- [91] L.A. Carus, S.R. Bragança, Bone china formulated with waste glass, *Adv. Appl. Ceram.* 112 (2013) 169–175.
- [92] K. Kim, K. Kim, J. Hwang, LCD waste glass as a substitute for feldspar in the porcelain sanitary ware production, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7097–7102.
- [93] T. Tarvornpanich, G.P. Souza, W.E. Lee, Microstructural evolution on firing soda–lime–silica glass fluxed whitewares, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1302–1308.
- [94] R.K. Dhir, J. de Brito, G.S. Ghataora, C.Q. Lye, Use of Glass Cullet in Ceramics and Other Applications, 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100984-0.00009-6>.
- [95] F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, Cathode ray tube glass recycling: an example of clean technology, *Waste Manag. Res.* 23 (2005) 314–321.
- [96] F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, CRT glass state of the art: A case study: Recycling in ceramic glazes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1623–1629.
- [97] M. Dal Bó, A.M. Bernardin, D. Hotza, Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design, *J. Clean. Prod.* 69 (2014) 243–249.
- [98] M. Caki, S.Y. Kaya, B. Gunhan, The use of glass waste in stoneware glazes, *Ceram. Tech.* (2013) 30–37.
- [99] L.A.R. Siikamäki, Glaze for Low-Fired Ceramics From End-of-Life Cathode-Ray-Tube Glass, in: *Sustain. Waste Manag. Recycl. Glas. Waste Proc. Int. Conf. Organised by Concr. Mason. Res. Gr. Held Kingst. Univ. 14-15 Sept. 2004*, Thomas Telford, 2004: p. 281.
- [100] V. Dima, M. Eftimie, A. Volceanov, G. Voicu, R. Dinca, Possibilities for recovery of some glass waste from cathode ray tubes, *Rev. Rom. Mater. J. Mater.* 42 (2012) 76–81.
- [101] M. Flood, L. Fennessy, S. Lockrey, A. Avendano, J. Glover, E. Kandare, T. Bhat, Glass Fines: A review of cleaning and up-cycling possibilities, *J. Clean. Prod.* 267 (2020) 121875. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121875>.
- [102] A. Omran, A. Tagnit-Hamou, Performance of glass-powder concrete in field applications, *Constr. Build. Mater.* 109 (2016) 84–95.
- [103] N.A. Soliman, A. Tagnit-Hamou, Development of ultra-high-performance concrete using glass powder – Towards ecofriendly concrete, *Constr. Build. Mater.* 125 (2016) 600–612. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.073>.
- [104] K. Afshinnia, P.R. Rangaraju, Influence of fineness of ground recycled glass on mitigation of alkali–silica reaction in mortars, *Constr. Build. Mater.* 81 (2015) 257–267.
- [105] Z. Pan, Z. Tao, T. Murphy, R. Wuhler, High temperature performance of mortars containing fine glass powders, *J. Clean. Prod.* 162 (2017) 16–26.
- [106] J. Bove, G. Arbat, M. Duran-Ros, T. Pujol, J. Velayos, F.R. de Cartagena, J. Puig-Bargués, Pressure drop across sand and recycled glass media used in micro irrigation filters, *Biosyst. Eng.* 137 (2015) 55–63.

- [107] M.A. Rajaeifar, S. Sadeghzadeh Hemayati, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, S.B. Mahmoudi, A review on beet sugar industry with a focus on implementation of waste-to-energy strategy for power supply, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 103 (2019) 423–442. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.056>.
- [108] M. Asadi, *Beet-Sugar Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780471790990>.
- [109] E. Alkaya, G.N. Demirer, Anaerobic mesophilic co-digestion of sugar-beet processing wastewater and beet-pulp in batch reactors, *Renew. Energy.* 36 (2011) 971–975.
- [110] M. Li, L. Wang, D. Li, Y.-L. Cheng, B. Adhikari, Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp, *Carbohydr. Polym.* 102 (2014) 136–143.
- [111] J.C. Olmos, M.E.Z. Hansen, Enzymatic depolymerization of sugar beet pulp: Production and characterization of pectin and pectic-oligosaccharides as a potential source for functional carbohydrates, *Chem. Eng. J.* 192 (2012) 29–36.
- [112] A.A.A. Mohdaly, M.A. Sarhan, A. Mahmoud, M.F. Ramadan, I. Smetanska, Antioxidant efficacy of potato peels and sugar beet pulp extracts in vegetable oils protection, *Food Chem.* 123 (2010) 1019–1026.
- [113] M. Shoiria, *Application of defecation lime from sugar industry in Uzbekistan*, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006.
- [114] S.M. Shaheen, J. Rinklebe, Sugar beet factory lime affects the mobilization of Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, and Zn under dynamic redox conditions in a contaminated floodplain soil, *J. Environ. Manage.* 186 (2017) 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.060>.
- [115] M. Gharieb, A.M. Rashad, An initial study of using sugar-beet waste as a cementitious material, *Constr. Build. Mater.* 250 (2020) 118843. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118843>.
- [116] Z.M. Lashen, M.S. Shams, H.S. El-Sheshtawy, M. Slaný, V. Antoniadis, X. Yang, G. Sharma, J. Rinklebe, S.M. Shaheen, S.M. Elmahdy, Remediation of Cd and Cu contaminated water and soil using novel nanomaterials derived from sugar beet processing- and clay brick factory-solid wastes, *J. Hazard. Mater.* 428 (2022) 128205. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128205>.
- [117] M. Scheffler, P. Colombo, eds., *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications.*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [118] M.T. Souza, B.G.O. Maia, L.B. Teixeira, K.G. de Oliveira, A.H.B. Teixeira, A.P. Novaes de Oliveira, Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes, *Process Saf. Environ. Prot.* 111 (2017) 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.06.011>.
- [119] M.B. Østergaard, R.R. Petersen, J. König, M. Bockowski, Y. Yue, Impact of gas composition on thermal conductivity of glass foams prepared via high-pressure sintering, *J. Non-Crystalline Solids* X. 1 (2019) 100014. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100014>.
- [120] A.C. Steiner, *Foam glass production from vitrified municipal waste fly ashes*, Technische Universiteit Eindhoven, 2006.
- [121] R.R. Petersen, J. König, Y. Yue, The viscosity window of the silicate glass foam production,

J. Non. Cryst. Solids. 456 (2017) 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.041>.

- [122] S. Abbasi, S.M. Mirkazemi, A. Ziaee, M. Saeedi Heydari, The effects of Fe₂O₃ and Co₃O₄ on microstructure and properties of foam glass from soda lime waste glasses, *Glas. Phys. Chem.* 40 (2014) 173–179. <https://doi.org/10.1134/S1087659614020023>.
- [123] J. König, A. Lopez-Gil, P. Cimavilla-Roman, M.A. Rodriguez-Perez, R.R. Petersen, M.B. Østergaard, N. Iversen, Y. Yue, M. Spreitzer, Synthesis and properties of open- and closed-porous foamed glass with a low density, *Constr. Build. Mater.* 247 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118574>.
- [124] J. König, R.R. Petersen, N. Iversen, Y. Yue, Suppressing the effect of cullet composition on the formation and properties of foamed glass, *Ceram. Int.* 44 (2018) 11143–11150. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.130>.
- [125] J. König, R.R. Petersen, Y. Yue, D. Suvorov, Gas-releasing reactions in foam-glass formation using carbon and Mn_xO_y as the foaming agents, *Ceram. Int.* 43 (2017) 4638–4646. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.133>.
- [126] H. Wang, K. Feng, Q. Sun, Effect of calcium carbonate on the preparation of glass ceramic foams from water-quenched titanium-bearing blast furnace slag and waste glass, *Adv. Appl. Ceram.* 117 (2018) 312–318.
- [127] K.S.P. Karunadasa, C.H. Manoratne, H.M.T.G.A. Pitawala, R.M.G. Rajapakse, Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction, *J. Phys. Chem. Solids.* 134 (2019) 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.05.023>.
- [128] R.R. Petersen, *Foam Glass for Construction Materials: Foaming Mechanism and Thermal Conductivity*, Aalborg University, Denmark, 2015.
- [129] J. König, R.R. Petersen, Y. Yue, Influence of the glass-calcium carbonate mixture's characteristics on the foaming process and the properties of the foam glass, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1591–1598. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.020>.
- [130] J. König, R.R. Petersen, Y. Yue, Influence of the glass particle size on the foaming process and physical characteristics of foam glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 447 (2016) 190–197.
- [131] V. Savić, V. Topalović, J. Nikolić, M. Došić, S. Matijašević, S. Grujić, Recycling of flat glass for glass foam production, in: TWENTY-FOURTH Annu. Conf. YUCOMAT 2023, Belgrade: Materials Research Society of Serbia, Herceg-Novi, Montenegro, 2023: p. 98.
- [132] M. Tramontin Souza, L. Onghero, A. Batista Passos, L. Simão, R. Honorato Piva, W. Longuini Repette, A.P. Novaes de Oliveira, Sustainable glass foams produced with stone waste as a pore-forming agent: Assessing the role of heating rate in foamability and glass foams recyclability, *J. Clean. Prod.* 338 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130596>.
- [133] P. Hrma, Effect of heating rate on glass foaming: Transition to bulk foam, *J. Non. Cryst. Solids.* 355 (2009) 257–263. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.11.007>.
- [134] R.R. Petersen, J. König, M.M. Smedskjaer, Y. Yue, Effect of Na₂CO₃ as foaming agent on dynamics and structure of foam glass melts, *J. Non. Cryst. Solids.* 400 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.029>.
- [135] R. Ji, Y. Zheng, Z. Zou, Z. Chen, S. Wei, X. Jin, M. Zhang, Utilization of mineral wool

waste and waste glass for synthesis of foam glass at low temperature, *Constr. Build. Mater.* 215 (2019) 623–632. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.226>.

- [136] Y. Gong, R. Dongol, C. Yatonchai, A.W. Wren, S.K. Sundaram, N.P. Mellott, Recycling of waste amber glass and porcine bone into fast sintered and high strength glass foams, *J. Clean. Prod.* 112 (2016) 4534–4539. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.052>.
- [137] N.A.N. Hisham, M.H.M. Zaid, K.A. Matori, M.K. Shabdin, Effect of ark clam shell on crystal growth and mechanical evaluation of foam glass-ceramic derived from cullet glass waste, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 281 (2022) 115730. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115730>.
- [138] D.I. Saporuddin, N.A. Noor Hisham, S.A. Aziz, K.A. Matori, S. Honda, Y. Iwamoto, M.H. Mohd Zaid, Effect of sintering temperature on the crystal growth, microstructure and mechanical strength of foam glass-ceramic from waste materials, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 5640–5647. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.089>.
- [139] S. Arcaro, B.G. De Oliveira Maia, M.T. Souza, F.R. Cesconeto, L. Granados, A.P.N. De Oliveira, Thermal insulating foams produced from glass waste and banana leaves, *Mater. Res.* 19 (2016) 1064–1069. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0539>.
- [140] N.P. Stochero, J.O.R. de Souza Chami, M.T. Souza, E.G. de Moraes, A.P.N. de Oliveira, Green Glass Foams from Wastes Designed for Thermal Insulation, Waste and Biomass Valorization. 12 (2021) 1609–1620. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01120-3>.
- [141] ISO, ISO 18400-104:2018 Soil quality — Sampling — Part 104: Strategies, (2018).
- [142] E.N. ISO, 10545-3/Technical Standard for Ceramic Tiles-Part 3, Determ. Water Absorpt. Apparent Porosity, Apparent Relat. Density Bulk Density. (2018).
- [143] C.B. Ponton, R.D. Rawlings, Vickers indentation fracture toughness test Part 1 review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*. 5 (1989) 865–872. <https://doi.org/10.1179/mst.1989.5.9.865>.
- [144] A. ASTM Standard, G32-92, Standard method of vibratory cavitation erosion test, *Annu. B. ASTM Stand. Philadelphia*. (1992).
- [145] M. Dojčinović, Uticaj strukture na mehanizam razaranja čelika pod dejstvom kavitacije, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2007.
- [146] E.P.A. USEPA, Method 1311: Toxicity characteristic leaching procedure, United States Environ. Prot. Agency Washingt. DC. (1992) 1–35.
- [147] A. ASTM, C128-07a Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate. 2007, ASTM Int. West Conshohocken, PA. (2007).
- [148] Y. Yin, H. Yin, Z. Wu, C. Qi, H. Tian, W. Zhang, Z. Hu, L. Feng, Characterization of Coals and Coal Ashes with High Si Content Using Combined Second-Derivative Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy, *Crystals*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/cryst9100513>.
- [149] B.H. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2004.
- [150] M.J. Pascual, A. Duran, M.O. Prado, A new method for determining fixed viscosity points of glasses, *Phys. Chem. Glas.* 46 (2005) 512–520.

- [151] S. V. Smiljanić, S.R. Grujić, M.B. Tošić, V.D. Živanović, S.D. Matijašević, J.D. Nikolić, V.S. Topalović, Uticaj La_2O_3 na strukturu i svojstva stroncijum-boratnih stakala, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 22 (2016) 111–115. <https://doi.org/10.2298/CICEQ150213031S>.
- [152] S. Hajji, T. Turki, A. Boubakri, M. Ben Amor, N. Mzoughi, Study of cadmium adsorption onto calcite using full factorial experiment design, *Desalin. Water Treat.* 83 (2017) 222–233. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21079>.
- [153] X. Tian, A. Li, S. Li, X. Wang, Y. Qu, F. Zhao, Y. Xu, Y. Yue, J. Kang, Crystallization behavior and mechanical properties of high strength mica-containing glass-ceramics from granite wastes, *Ceram. Int.* 48 (2022) 23119–23126. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.292>.
- [154] C. Zou, J. Cao, M. Zhao, Z. Wang, J. Lu, Combined sodium and fluorine promote diopside continuous growth to achieve one-step crystallization in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glass-ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 4979–4987. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.033>.
- [155] Z. Zhang, Z. Li, Y. Yang, B. Shen, J. Ma, L. Liu, Preparation and characterization of fully waste-based glass-ceramics from incineration fly ash, waste glass and coal fly ash, *Ceram. Int.* 48 (2022) 21679–21688. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.138>.
- [156] M. Virost, T. Chave, S.I. Nikitenko, D.G. Shchukin, T. Zemb, H. Möhwald, Acoustic cavitation at the water-glass interface, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 13083–13091. <https://doi.org/10.1021/jp1046276>.
- [157] T. Özer, Investigation of pressure dependence of anisotropy and elastic modulus of SbSI compound in ferroelectric phase by Ab initio method, *Mater. Sci. Eng. B.* 297 (2023) 116787. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116787>.
- [158] E. Le Bourhis, *Glass: Mechanics and Technology: Second Edition*, Second, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2014. <https://doi.org/10.1002/9783527679461>.
- [159] V. Savić, M. Dojčinović, V. Topalović, I. Cvijović-Alagić, J. Stojanović, S. Matijašević, S. Grujić, The effect of sintering temperature on cavitation erosion in glass–ceramics based on coal fly ash, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2024). <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05411-9>.
- [160] N.K. Singh, G. Vinay, A.S.M. Ang, D.K. Mahajan, H. Singh, Cavitation erosion mechanisms of HVOF-sprayed Ni-based cermet coatings in 3.5% NaCl environment, *Surf. Coatings Technol.* 434 (2022) 128194. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128194>.
- [161] W.J. Tomlinson, J. Matthews, Cavitation Erosion of Structural Ceramics, *Ceram. Int.* 20 (1994) 201209. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(94\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0272-8842(94)90040-X).
- [162] Y. Luo, Y. hong Wu, S. hua Ma, S. li Zheng, P.K. Chu, An eco-friendly and cleaner process for preparing architectural ceramics from coal fly ash: Pre-activation of coal fly ash by a mechanochemical method, *J. Clean. Prod.* 214 (2019) 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.292>.
- [163] W.B. White, *Corrosion of Glass, Ceramics and Superconductors*, Noyes Publ. New Jersey, USA, S. 2 (1992).
- [164] S. Gin, C. Jégou, P. Frugier, Y. Minet, Theoretical consideration on the application of the Aagaard–Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses, *Chem. Geol.*

- [165] Savić, V., Topalović, V., Matijašević, S., Nikolić, J., Zildžović, S., Smiljanić, S., Grujić, S., Corrosion of coal fly ash glass, in: *Adv. Ceram. Appl. VIII New Front. Multifunct. Mater. Sci. Process.*, Belgrade, Serbia, 2019: p. 59.
- [166] Savić, V., Topalović, V., Nikolić, J., Matijašević, S., Zildžović, S., Grujić, S., Smiljanić, S., Dissolution of glass made from coal fly ash, glass cullet and calcium carbonate, in: J. Sokolović, M. Trumić (Eds.), *XIV Int. Miner. Process. Recycl. Conf.*, Belgrade, Serbia, 2021: pp. 357–362.
- [167] B.C. Bunker, D.R. Tallant, T.J. Headley, G.L. Turner, R.J. Kirkpatrick, The structure of leached sodium borosilicate glass, *Phys. Chem. Glas.* 29 (1988) 106–120.
- [168] V. Savić, V. Topalović, S. Matijašević, J. Nikolić, S. Grujić, S. Zildžović, A. Radulović, Chemical durability of sintered glass-composite prepared from glass cullet and waste foundry sand, *Metall. Mater. Eng.* 27 (2021) 105–113. <https://doi.org/10.30544/477>.
- [169] W. Chen, Y. Liang, X. Hou, J. Zhang, H. Ding, S. Sun, H. Cao, Mechanical Grinding Preparation and Characterization of TiO₂-Coated Wollastonite Composite Pigments, *Materials (Basel)*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11040593>.
- [170] A.P. Zosin, T.I. Priimak, L.B. Koshkina, V.A. Masloboev, Sorption-active materials based on an acid-nonresistant aluminosilicate nepheline, used for defluorination of industrial sewage, *Russ. J. Appl. Chem.* 78 (2005) 1077–1083. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0453-2>.
- [171] N. V. Chukanov, *IR Spectra of Minerals and Reference Samples Data*, 2014. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4_2.
- [172] M. Tian, B.S. Liu, M. Hammonds, N. Wang, P.J. Sarre, A.S.C. Cheung, Catalytic conversion of acetylene to polycyclic aromatic hydrocarbons over particles of pyroxene and alumina, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 371 (2013). <https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0590>.
- [173] A. Harabi, S. Zaiou, A. Guechi, L. Foughali, E. Harabi, N.E. Karboua, S. Zouai, F.Z. Mezahi, F. Guerfa, Mechanical properties of anorthite based ceramics prepared from kaolin DD2 and calcite, *Ceramica*. 63 (2017) 311–317. <https://doi.org/10.1590/0366-69132017633672020>.
- [174] J. Jin, H. Gao, Z. Ren, Z. Chen, The flotation of kyanite and sillimanite with sodium oleate as the collector, *Minerals*. 6 (2016). <https://doi.org/10.3390/min6030090>.
- [175] N. Tangboriboon, S. Wongkasemjit, R. Kunanurksapong, A. Sirivat, An Innovative Synthesis of Calcium Zeolite Type A Catalysts from Eggshells via the Sol-Gel Process, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 21 (2011) 50–60. <https://doi.org/10.1007/s10904-010-9413-2>.
- [176] N. Tangboriboon, L. Mulsow, W. Sangwan, A. Sirivat, Semi-rigid composite foams of calcium sodium aluminosilicate from eggshells embedded in polyurethane, *Int. Polym. Process.* 33 (2018) 2–12. <https://doi.org/10.3139/217.3251>.
- [177] E. Montoya-Quesada, M.A. Villaquirán-Caicedo, R.M. De Gutiérrez, New glass-ceramic from ternary-quaternary mixtures based on Colombian industrial wastes: Blast furnace slag, copper slag, fly ash and glass cullet, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 61 (2022) 284–299.

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.11.009>.

- [178] E.D. Zanotto, Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 129 (1991) 183–190. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90094-M](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90094-M).
- [179] M.B. Østergaard, R.R. Petersen, J. König, H. Johra, Y. Yue, Influence of foaming agents on solid thermal conductivity of foam glasses prepared from CRT panel glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 465 (2017) 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.035>.
- [180] D. Kumar, M. Alam, P.X.W. Zou, J.G. Sanjayan, R.A. Memon, Comparative analysis of building insulation material properties and performance, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 131 (2020) 110038. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110038>.
- [181] H. Zhang, *Building Materials in Civil Engineering*, 2011. <https://doi.org/10.1533/9781845699567>.
- [182] S.S. Owoeye, G.O. Matthew, F.O. Oviemhanda, S.O. Tunmilayo, Preparation and characterization of foam glass from waste container glasses and water glass for application in thermal insulations, *Ceram. Int.* 46 (2020) 11770–11775. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.211>.

Biografija autora

Veljko V. Savić rođen je 03.10.1992. godine u Kraljevu, Republika Srbija. Osnovnu školu „Vuk Karadžić“ i srednju Poljoprivredno-hemijsku školu „Dr Đorđe Radić“ završio je u Kraljevu. Školske 2011/2012. upisao je Osnovne akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Diplomirao je 2015. godine na Katedri za Neorgansku hemijsku tehnologiju, sa prosečnom ocenom 8,08. Završni rad „Uklanjanje anjonskih i katjonskih boja iz vode adsorpcijom na merkaptosilaniziranim sepiolitima“ odbranio je ocenom 10 na Katedri za Neorgansku hemijsku tehnologiju. Školske 2015/2016. upisao je Master akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo. Master studije je završio 2016. godine sa prosečnom ocenom 9,50. Završni master rad „Beljenje suncokretovog ulja prirodnim i modifikovanim sepiolitima“ odbranio je ocenom 10 na Katedri za Neorgansku hemijsku tehnologiju. Školske 2016/2017. upisao je Doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu. Položio je sve ispite predviđene studijskim programom doktorskih studija sa prosečnom ocenom 10,0. Od 2016. godine zaposlen je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu. U periodu od 2016. do 2019. bio je angažovan na projektima iz programa osnovnih istraživanja (OI172004-Fenomeni i procesi sinteze novih staklastih i nanostrukturnih staklo-keramičkih materijala) i tehnološkog razvoja (TR34001- Razvoj stakala sa kontrolisanim otpuštanjem jona za primenu u poljoprivredi i medicini) finansiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Do sada je kao koautor objavio: dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), sedam radova u vodećim međunarodnim časopisima (M22), dva rada u časopisima međunarodnog značaja verifikovanim posebnom odlukom (M24), devetnaest saopštenja sa međunarodnog skupa štampanih u celini (M33), jedanaest saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34), dva saopštenja na skupovima nacionalnog značaja štampanih u izvodu (M64) i jedan registrovan patent na nacionalnom nivou (M92). Kandidat govori, čita i piše na engleskom jeziku.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Вељко Савић

Број индекса 4005/2016

Изјављујем

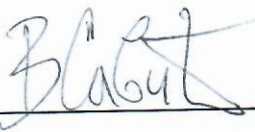
да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација стакла и стаклокерামике на бази летећег пепела и
отпадног стакла

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 24.01.2024.



Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Вељко Савић

Број индекса: 4005/2016

Студијски програм: Хемијско инжењерство

Наслов рада: Синтеза и карактеризација стакла и стаклокерамике на бази летећег пепела и отпадног стакла

Ментори: Снежана Грујић, редовни професор, Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

Срђан Матијашевић, Виши научни сарадник, Институт за технологију
нуклеарних и других минералних сировина

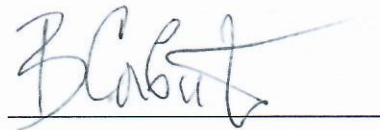
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 24.01.2024.



Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и карактеризација стакла и стаклокерамике на бази летећег пепела и
отпадног стакла

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.


Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, 24.01.2024.

Потпис аутора



1. **Ауторство.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.