

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Гордана Г. Станојевић

**ИМОБИЛИЗАЦИЈА ЦЕЗИЈУМА
АЛКАЛНО АКТИВИРАНИМ
МАТЕРИЈАЛИМА НА БАЗИ
ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА
ТЕРМОЕЛЕКТРАНА И ЗГУРЕ ВИСОКЕ
ПЕЋИ**

докторска дисертација



Београд, 2026

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Gordana G. Stanojević

**IMMOBILIZATION OF CESIUM IN
ALKALI-ACTIVATED MATERIALS BASED
ON FLY ASH FROM THERMAL POWER
PLANTS AND BLAST FURNACE SLAG**

Doctoral Dissertation



Belgrade, 2026

Ментор:

др Рада Петровић, редовни професор,
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Чланови комисије:

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

др Звездана Башчаревић, научни саветник,
Универзитет у Београду – Институт за мултидисциплинарна истраживања,
Институт од националног значаја за Републику Србију

др Ђорђе Вељовић, редовни професор,
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Датум одбране: _____

Захвалница

Ова докторска дисертација је проистекла као део истраживања спроведених у оквиру НАТО пројекта (G5402), чији је руководилац био др Мирослав Комљеновић. Др Мирославу Комљеновићу дугујем посебну захвалност што ме је увео у свет алкално активираних материјала и њихове примене у имобилизацији опасног отпада, као и за пружену подршку, савете и сугестије током рада на пројекту, као и интерпретације добијених резултата, од којих бих посебно истакла разумевање резултата добијених ЕДС анализом, као и примену основних принципа деконволуције НМР спектра које су допринеле квалитету ове дисертације.

Велику захвалност дугујем мојој драгој менторки проф. др Ради Петровић на разумевању, подршци, и свим корисним саветима и сугестијама, током свих фаза израде ове дисертације.

Захваљујем се и др Звездани Башчаревић на пажљивом читању, сугестијама и смерницама које су унапредиле ову дисертацију. Поред тога, др Звездани Башчаревић и др Јелени Ракић Милојевић, из Института за мултидисциплинарна истраживања велико хвала на помоћи и подршци приликом рада у лабораторији за везива.

Др Снежани Грујић и др Ђорђу Вељовићу, са Технолошко-металуришког факултета сам захвална на пажљивом читању и сугестијама које су допринеле квалитету ове дисертације.

За прве кораке у синтези алкално активираних материјала и припреме узорака за даљу анализу посебну захвалност дугујем др Виолети Николић, са Факултета за екологију и заштиту животне средине (Универзитет Унион-Никола Тесла).

Захваљујем се др Зорану Миладиновићу из Института за општу и физичку хемију за резултате добијене NMR у чврстом стању, који су били кључ за разумевање имобилизације Cs ААМ.

За део резултата добијених ICP-OES методом захваљујем се колегиници др Љиљани Костић Крављанац, из Института за мултидисциплинарна истраживања.

Захваљујем се колегиницама др Славици Лазаревић са Технолошко-металуришког факултета и мр Јани Петровић из Иновационог центра, Технолошко-металуришког факултета за анализе узорака методом адсорпције азота.

Велико хвала колегиници др Наташи Џунузовић из Института за мултидисциплинарна истраживања и мр Јани Петровић из Иновационог центра, Технолошко-металуришког факултета за резултате добијене SEM/EDS методом.

Захваљујем се др Марину Тадићу, из Института за нуклеарне науке „Винча“ и др Александри Росић, са Рударско-геолошког факултета за резултате добијене XRD методом.

Мр Михаилу Ришумовићу се захваљујем за хемијску анализу полазних ЕФП и ЗВП, које су урађене у Лабораторији за бетон и везива Института за путеве у Београду.

Захваљујем се свим колегама са Одсека за науку о материјалима Института за мултидисциплинарна истраживања, за све научне савете, охрабрења и подршку током истраживања.

Посебну захвалност дугујем мојој Ленки, супругу, родитељима и сестри на бескрајној подршци и разумевања током свих ових година што су ми пружили којима и посвећујем ову докторску дисертацију.

Имобилизација цезијума алкално активираним материјалима на бази електрофилтерског пепела термоелектрана и згуре високе пећи

Сажетак

Алкално активирани материјали (ААМ) синтетисани су коришћењем електрофилтерског пепела (ЕФП) и згуре високе пећи (ЗВП), као и мешавине ЕФП и ЗВП при масеном односу 75:25, на температури од 95 °C током 24 h, уз додатак Cs у облику CsCl, при различитим уделима. Испитивана је ефикасност и механизам имобилизације Cs, као и утицај имобилизације Cs и процеса излуживања у дејонизованој води на физичко-механичка и структурна својства ААМ. Одређивани су: време везивања, отпорност на излуживање применом ANSI/ANS стандарда, чврстоће при притиску (f_{pr}) пре и након излуживања и микроструктурне промене изазване додатком CsCl и излуживањем, применом XRD, FTIR, SEM/EDS, TG, BET и ^{29}Si MAS NMR анализа. Утврђено је да додатак Cs продужава време везивања услед успоравања реакција поликондензације, али доводи до повећаног растварања ЕФП и ЗВП. Највише вредности средњег индекса излуживања (L_{sf}) показују ААМ на бази ЕФП (до 10,3), док су ниже вредности уочене код мешовитих система, а најниже код ЗВП (до 7,8). Утврђено је да је имобилизација Cs у ААМ на бази ЕФП ефикаснија што је већи удео честица < од 45 μm . У свим случајевима, Cs је делом имобилисан као јон који обезбеђује електронеутралност алумосиликатног гела, а делом је слабо везан у раствору у порама гела. Највеће вредности f_{pr} имали су ААМ на бази ЗВП уз уочен пораст након додавања Cs. Излуживање је довело до смањења f_{pr} ААМ на бази ЗВП и на бази мешавине, док код ААМ на бази ЕФП нису уочене статистички значајне промене f_{pr} , ни при додатку Cs ни услед излуживања. Структурне анализе су указале на реорганизацију алумосиликатног гела услед присуства Cs и излуживања, укључујући промене у уделу Si–O–Al и Si–O–Si веза. Генерално, сви ААМ испуњавају услове за имобилизацију које прописује NRC (вредност $L_{sf} > 6$ и вредности $f_{pr} > 3,45$ МПа), при чему се ови материјали могу сматрати ефикасним за имобилизацију Cs независно од почетног удела Cs.

Кључне речи: електрофилтерски пепео, згура високе пећи, алкално активирани материјали, имобилизација, цезијум

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Хемијско инжењерство

Immobilization of cesium in alkali-activated materials based on fly ash from thermal power plants and blast furnace slag

Abstract

Alkali-activated materials (AAMs) were synthesized using fly ash (FA), blast furnace slag (BFS), and the FA/BFS mixture at a mass ratio of 75:25, at the temperature of 95 °C for 24 h, with the addition of Cs in the form of CsCl at different contents. The efficiency and mechanism of Cs immobilization were investigated, as well as the influence of immobilization and leaching in deionized water on the physico-mechanical and structural properties of AAMs. Setting times, leaching resistance according to the ANSI/ANS standard, compressive strength (f_c) before and after leaching, and microstructural changes induced by Cs addition and leaching were determined using XRD, FTIR, SEM/EDS, TG, BET, and ^{29}Si MAS NMR. It was found that the addition of Cs prolonged the setting time due to the slowing down of condensation reactions, but increases FA and BFS dissolution. The highest mean leachability index (L_{mean}) values were observed for FA-based AAMs (up to 10.3), with lower values for blended systems and the lowest for BFS-based AAMs (up to 7.8). Immobilization of Cs in FA-based AAMs was more efficient in case of FA with a higher content of particles smaller than 45 μm . In all cases, Cs is partly immobilized as a charge-balancing ion within the aluminosilicate network, and partly is weakly bound in the pore solution of the aluminosilicate gel. The highest compressive strengths (f_c) were achieved in BFS-based AAMs, with an increase observed after Cs addition. After leaching, a decrease in f_c was observed in BFS-based and blended AAMs, while no statistically significant changes of f_c were observed in FA-based AAMs, neither due to the Cs addition nor due to leaching. Structural analyses indicate reorganization of the aluminosilicate gel network due to the presence of Cs and leaching, including changes in the proportion of Si–O–Al and Si–O–Si bonds. In general, all AAMs satisfied the immobilization criteria prescribed by NRC ($L_{\text{mean}} > 6$ and $f_c > 3.45$ MPa) and can therefore be considered as effective materials for Cs immobilization, regardless of the initial Cs content.

Keywords: fly ash, blast furnace slag, alkali-activated materials, immobilization, cesium

Scientific field: Technological engineering

Scientific subfield: Chemical engineering

Листа скраћеница коришћених у тексту

РАО - радиоактивни отпад

NRC - Америчка нуклеарна регулаторна комисија

IAEA - Међународна агенција за атомску енергију (International Atomic Energy Agency)

ААМ - алкално активирани материјали

ПЦ – портланд цемент

ЕФП - електрофилтерски пепео

ЗВП - згура високе пећи

АА-ЕФП - алкално активирани материјали на бази ЕФП

АА-ЗВП - алкално активирани материјали на бази ЗВП

АА-ЕФПЗВП - алкално активирани материјали на бази мешавине ЕФП и ЗВП

C-S-H- калцијум-силикохидрат

N-A-S-H гел - натријум-алумосиликатни гел

C-A-S-H гел - калцијум-алумосиликатни гел

(N,C)-A-S-H гел - натријум-калцијум-алумосиликатни гел

ICP-OES - оптичка емисиона спектрометрија са индуковано спрегнутом плазмом

ANSI/ANS - полу-динамички тест излуживања (стандард Америчког нуклеарног друштва)

BET- *Brunauer, Emmett, Teller* метода

ВЈН - *Barrett-Joyner-Halenda* метода

XRD (*x-ray diffraction analysis*) - рендгенска структурна анализа

TG (*thermogravimetric analysis*) - термогравиметријска анализа

FTIR (Fourier Transform Infrared) - инфрацрвена спектроскопска анализа са Фуријеовом трансформацијом

SEM (*scanning electron microscopy*) - скенирајућа електронска микроскопија

EDS (*energy dispersive spectroscopy*) - енергетска дисперзивна спектроскопија

NMR (*nuclear magnetic resonance*) - нуклеарна магнетна резонанца

^{29}Si MAS NMR (*^{29}Si magic-angle spinning nuclear magnetic resonance*) - нуклеарна магнетна резонанција са ротацијом под магичним углом

Садржај

1. УВОД	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	3
2.1. Радиоактивни отпад	3
2.1.1. Управљање радиоактивним отпадом	3
2.1.2. Дефиниција радиоактивног отпада	3
2.1.3. Класификација радиоактивног отпада	3
2.1.4. Фазе управљања радиоактивним отпадом	5
2.1.5. Радиоактивни цезијум (Cs)	8
2.2. Алкално активирани материјали (ААМ) као матрица за имобилизацију Cs	9
2.2.1. Механизам реакције алкалне активације	10
2.2.2. Основне карактеристике ЕФП и ЗВП као полазних материјала за добијање ААМ	10
2.2.3. Производи реакције алкалне активације	12
2.2.3.1. N-A-S-H гел	12
2.2.3.2. C-A-S-H гел	14
2.2.3.3. Производи реакције алкалне активације у хибридном системима	16
2.2.4. Оптимизација услова синтезе	17
2.2.5. ААМ као матрица за имобилизацију Cs	21
2.2.5.1. Механичка својства	21
2.2.5.2. Излуживање	24
2.2.5.3. Механизам имобилизације Cs у ААМ	29
2.2.6. ААМ као матрица за имобилизацију и других радионуклида	30
2.3. Предмет и циљеви докторске дисертације	32
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	34
3.1. Материјали	34
3.2. Припрема раствора алкалног активатора	34
3.3. Припрема пасти ААМ	34
3.4. Припрема малтера ААМ	35
3.5. Методе карактеризације	36
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	40
4.1. Карактеризација полазних материјала ЕФП и ЗВП	40
4.1.1. Хемијски састав и расподела величина честица ЕФП и ЗВП	40
4.1.2. Рендгенска структурна анализа ЕФП и ЗВП	40
4.1.3. Инфрацрвена спектроскопска анализа ЕФП и ЗВП	41

4.1.4. Текстурална својства ЕФП и ЗВП	42
4.1.5. Нуклеарна магнетна резонанца ЕФП и ЗВП	43
4.2. Иммобилизација Cs у АА-ЕФП	44
4.2.1. Време везивања АА-ЕФП при различитим уделима Cs	44
4.2.2. Излуживање	45
4.2.2.1. Кинетика излуживања Cs из АА-ЕФП	45
4.2.2.2. Механизам излуживања Cs из АА-ЕФП	47
4.2.2.3. Ефикасност иммобилизације Cs у АА-ЕФП.....	48
4.2.2.4. Утицај Cs на излуживање Na, Si, Al и Са АА-ЕФП	49
4.2.2.5. рН вредност раствора након излуживања	51
4.2.3. Механичка својства АА-ЕФП	52
4.2.4. Утицај додатка и излуживања Cs на структуру АА-ЕФП	53
4.2.4.1. Текстурална својства АА-ЕФП	53
4.2.4.2. Рендгенска структурна анализа АА-ЕФП	55
4.2.4.3. Инфрацрвена спектроскопска анализа АА-ЕФП.....	56
4.2.4.4. Термогравиметријска анализа АА-ЕФП	58
4.2.2.5. SEM/EDS анализа АА-ЕФП.....	59
4.2.2.6. ²⁹ Si MAS NMR анализа АА-ЕФП	63
4.3. Иммобилизација Cs у АА-ЗВП	67
4.3.1. Време везивања АА-ЗВП при различитим уделима Cs	67
4.3.2. Излуживање	68
4.3.2.1. Кинетика излуживања Cs из АА-ЗВП	68
4.3.2.2. Механизам излуживања Cs из АА-ЗВП	69
4.3.2.3. Ефикасност иммобилизације Cs у АА-ЗВП.....	70
4.3.2.4. Утицај Cs на излуживање Na, Са, Si и Al из АА-ЗВП	70
4.3.2.5. рН вредност раствора након излуживања	71
4.3.3. Механичка својства АА-ЗВП	72
4.3.4. Утицај додатка и излуживања Cs на структуту АА-ЗВП	73
4.3.4.1. Рендгенска структурна анализа АА-ЗВП	73
4.3.4.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа АА-ЗВП.....	74

4.3.2.3. SEM/EDS анализа АА-ЗВП.....	76
4.3.2.4. ²⁹ Si MAS NMR анализа АА-ЗВП	78
4.4. Иммобилизација Cs у АА-ЕФПЗВП.....	83
4.4.1. Време везивања АА-ЕФПЗВП при различитим уделима Cs	83
4.4.2. Излуживање	83
4.4.2.1. Кинетика излуживања Cs из АА-ЕФПЗВП	83
4.4.2.2. Механизам излуживања Cs из АА-ЕФПЗВП	84
4.4.2.3. Ефикасност имобилизације Cs у АА-ЕФПЗВП	85
4.4.2.4. Утицај Cs на излуживање Na, Si, Al и Ca АА-ЕФПЗВП	86
4.4.2.5. pH вредност раствора након излуживања	88
4.4.3. Механичка својства АА-ЕФПЗВП	88
4.4.4. Утицај додатка и излуживања Cs на структуру АА-ЕФПЗВП.....	89
4.4.4.1. Текстурална својства АА-ЕФПЗВП	89
4.4.4.2. Рендгенска структурна анализа АА-ЕФПЗВП.....	91
4.4.4.3. Инфрацрвена спектроскопска анализа АА-ЕФПЗВП	92
4.4.4.4. SEM/EDS анализа АА-ЕФПЗВП	94
4.2.2.5. ²⁹ Si MAS NMR анализа АА-ЕФПЗВП	99
5. ЗАКЉУЧАК	104
ЛИТЕРАТУРА	106

1. УВОД

Радиоактивни отпад (РАО) представља материјал за који се не предвиђа даља употреба, а који садржи радионуклиде у концентрацијама већим од нивоа прописаних одговарајућим регулаторним телима [1]. Ова врста отпада настаје у нуклеарној индустрији, пре свега током производње електричне енергије у нуклеарним реакторима, али и у бројним радијационим делатностима, као што су медицина, индустрија, пољопривреда и научноистраживачки рад.

Управљање радиоактивним отпадом, са циљем заштите здравља људи и животне средине, обухвата скуп мера и активности којима се отпад трансформише у облике погодне за безбедно руковање, транспорт, складиштење и одлагање. Једна од кључних фаза у овом процесу је кондиционирање, које подразумева трансформацију отпада у облик погодан за даље управљање. Најчешће примењивана метода кондиционирања је имобилизација, односно конверзија отпада у чврсте форме које ефикасно задржавају радионуклиде и спречавају њихово ослобађање у животну средину [1].

Међу радионуклидима је од посебног значаја цезијум-137 (^{137}Cs), један од најзаступљенијих продуката нуклеарне фисије. Овај радионуклид карактерише релативно дуг период полураспада (око 30 година), висока специфична активност, као и емисија високоенергетског бета и гама зрачења [2]. Због наведених својстава, ^{137}Cs представља значајан ризик по животну средину и здравље људи, посебно услед велике покретљивости у екосистемима и способности да се укључи у биолошке циклусе.

РАО се до сада најчешће имобилисао везивима на бази портланд-цемента (ПЦ), при чему долази како до физичког инкорпорирања у поре цементног матрикса, тако и до хемијског трансформисања захваљујући алкалној природи раствора у порима, при чему се формирају нерастворљива једињења, најчешће хидроксиди. Међутим, Cs се тешко имобилише везивима на бази ПЦ, због слабих веза између продуката хидратације ПЦ и Cs^+ јона, што за последицу има велику покретљивост и могућност излуживања [3-5]. Поред тога, употреба везива на бази ПЦ представља еколошки проблем пре свега због емисије великих количина CO_2 у атмосферу током производње цемента.

Из наведених разлога, јавила се потреба за развојем алтернативних везивних материјала који би обезбедили ефикаснију имобилизацију Cs, уз истовремено смањење утицаја на животну средину.

Алкално активирани материјали (ААМ) представљају групу везивних материјала добијених алкалном активацијом калцијум-силикатних и/или алумосиликатних прекурсора раствором алкалног активатора, најчешће хидроксида и/или силиката алкалних елемената [6]. Механичка својства ових материјала, отпорност на високе и ниске температуре, као и стабилност у агресивним срединама и при карбонизацији, упоредива су са својствима везива на бази ПЦ, а у појединим случајевима их и превазилазе [7-13]. Поред тога, производња ААМ праћена је знатно нижим емисијама CO_2 , што представља значајну еколошку предност у односу на конвенционалне цементне системе [14, 15].

Најчешће коришћени полазни материјали за добијање ААМ су електрофилтерски пепео термоелектрана (ЕФП) и згура (троска) високе пећи (ЗВП), који настају као отпад током индустријских процеса, чиме се омогућава њихова валоризација и доприноси принципима циркуларне економије. Због различитих физичких и хемијских карактеристика ЕФП и ЗВП, алкалном активацијом се добијају различити продукти реакције алкалне активације, који директно утичу на структуру, својства и перформансе добијених материјала. Алкална активација ЕФП, као алумосиликатног прекурсора са малим садржајем калцијума, доводи до формирања аморфног до слабо кристалног

натријум-алумосиликатног (N-A-S-H) гела, који представља главну везивну фазу у структури ових ААМ. Са друге стране, активација ЗВП, која садржи значајан удео калцијума, резултира формирањем калцијум-алумосиликатног (С-А-S-H) гела, структурно сродног калцијум-силикохидратном (С-S-H), гелу присутном у ПЦ материјалима. У материјалима који садрже комбинацију ЕФП и ЗВП, формирају се хибридни гелови и сложеније микроструктуре, што може довести до побољшаних физичко-механичких својстава ААМ и повећане способности имобилизације радионуклида. Управо ове структурне и хемијске карактеристике ААМ чине их посебно погодним за примену у процесима имобилизације радионуклида, као што је Cs, јер омогућавају његово везивање унутар матрикса кроз физичке и хемијске механизме.

Међутим, упркос бројним истраживањима која су показала велики потенцијал ААМ за имобилизацију радиоактивних елемената [16-21], ААМ на бази ЕФП и ЗВП су још увек далеко од значајније практичне примене у овој области. Један од разлога је велики број параметара који утичу на структуру и својства ААМ на бази ЕФП и ЗВП. Претходна истраживања показала су да присуство ЗВП у смеши са ЕФП може да утиче на повећану реактивност ЕФП у реакцији алкалне активације [22]. Повећана реактивност ЕФП огледала се у већим чврстоћама при притиску ААМ на бази мешавине ЕФП и ЗВП, у поређењу са везивима добијеним алкалном активацијом ЕФП. С друге стране, ААМ на бази ЗВП су материјали који показују високе чврстоће, као и добру отпорност на утицај агресивних средина, али лошу обрадивост и брзо везивање. Захваљујући малој реактивности ЕФП, са повећањем његовог удела у мешавини са ЗВП, очекује се да се могу добити ААМ са оптималним временом везивања. Претходна истраживања су показала и да повишена температура реакције доводи до бржег развоја чврстоће и да се алкалном активацијом ЕФП и ЗВП раствором натријум-силиката на 95 °C добијају материјали одличних физичко-механичких карактеристика [22-24].

Предмет ове докторске дисертације је испитивање ефикасности и механизма имобилизације Cs у ААМ на бази ЕФП и ЗВП, као и мешавине ЕФП и ЗВП при масеном односу 75:25, при различитим концентрацијама Cs.

Главни научни циљеви ове докторске дисертације су:

- дефинисање механизма имобилизације Cs у ААМ на бази ЕФП и ЗВП,
- утврђивање утицаја гранулометријског састав ЕФП на ефикасност имобилизације Cs
- утврђивање утицаја додатка ЗВП на физичко-механичка и структурна својства ААМ на бази ЕФП, као и на механизам имобилизације,
- утврђивање утицаја удела Cs на физичко-механичка и структурна својства ААМ,
- утврђивање утицаја излуживања на механичка и структурна својства ААМ са различитим уделима Cs.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Радиоактивни отпад

2.1.1. Управљање радиоактивни отпадом

Развој нуклеарне енергетике, медицинских и индустријских примена радиоизотопа довео је до настајања различитих типова радиоактивног отпада (РАО). Због дугог времена полураспада појединих радионуклида и њихове потенцијалне миграције у животној средини, управљање овим отпадом захтева строгу примену техничких стандарда дефинисаних од стране одговарајућих регулаторних тела [25].

Међународне смернице и принципе управљања РАО дефинише Међународна агенција за атомску енергију (*International Atomic Energy Agency, IAEA*), док у Сједињеним Америчким Државама регулаторну улогу има Америчка нуклеарна регулаторна комисија (*U.S. Nuclear Regulatory Commission, NRC*). Ове институције прописују критеријуме безбедности, класификацију отпада и услове за његово коначно одлагање.

Основни принципи управљања РАО укључују:

- смањење количине отпада,
- карактеризацију и класификацију отпада,
- имобилизацију радионуклида у стабилним матрицама,
- изолацију од биосфере током довољно дугог временског периода,
- примену концепта вишеструких баријера (инжењерских и природних).

2.1.2. Дефиниција радиоактивног отпада

Радиоактивни отпад је материјал који се не планира за даљу употребу, а садржи радионуклиде у концентрацијама већим од нивоа које је прописало одговарајуће регулаторно тело [1]. Услед присуства радионуклида, радиоактивни отпад емитује јонизујуће зрачење које потенцијално представља опасност по здравље људи и животну средину, па је сигурно управљање радиоактивним отпадом од суштинског значаја.

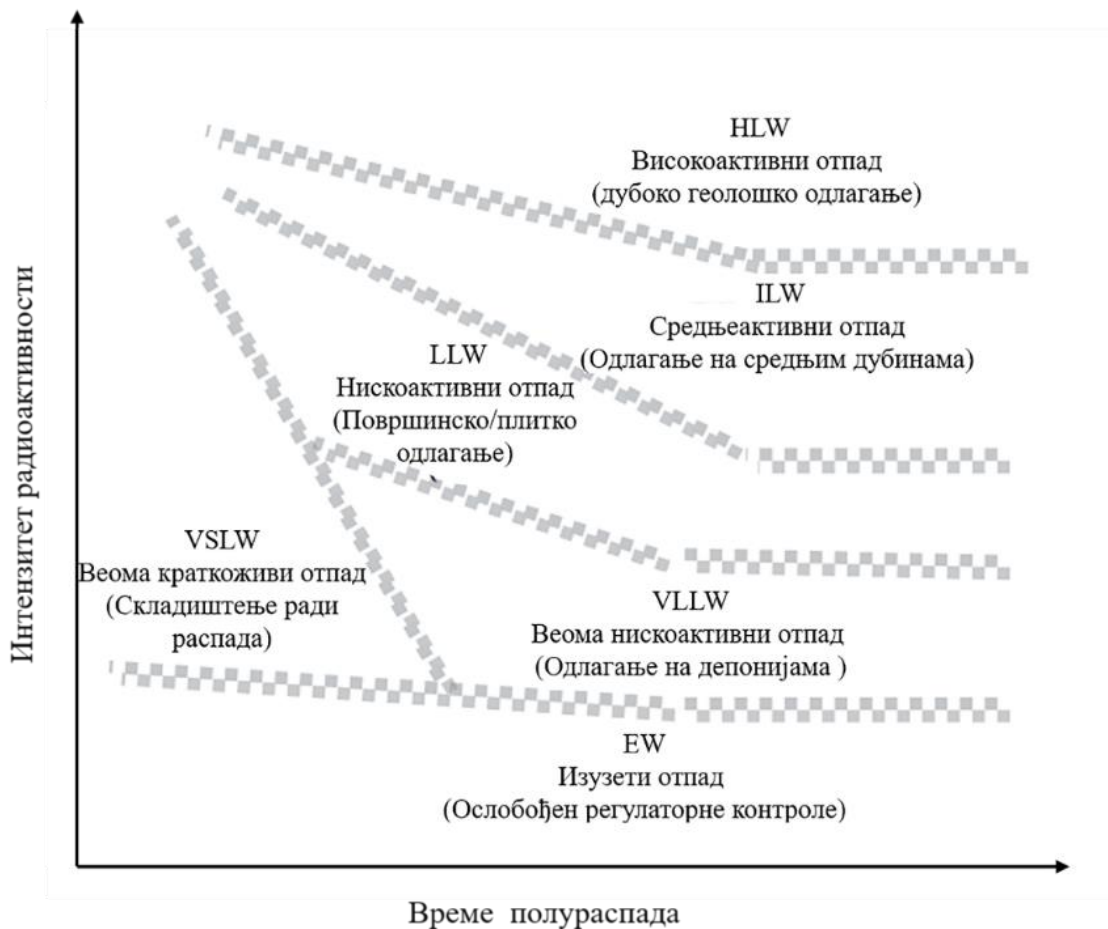
Радиолошка својства отпада најчешће се дефинишу одређивањем његове активности, при чему се разликују укупна и специфична активност. Укупна активност представља укупан број распада у јединици времена у целокупној количини отпада и изражава се у бекерелима (Bq), док специфична активност представља активност по јединици масе или запремине материјала (Bq/kg или Bq/m³) [26]. Ови параметри су од кључног значаја за процену опасности и представљају основу за класификацију радиоактивног отпада [27].

2.1.3. Класификација радиоактивног отпада

Класификација радиоактивног отпада заснива се на више међусобно повезаних критеријума, који обухватају физичка, хемијска, радиолошка, биолошка својства, као и порекло и агрегатно стање РАО (чврсто, течна или гасовита). Међутим, кључни параметри за карактеризацију радиоактивног отпада су ниво радиоактивности, време полураспада присутних радионуклида, као количина топлоте која се ослобађа услед радиоактивног распада.

Према нивоима активности и захтевима за коначно одлагање радиоактивног отпада, ИАЕА [27] је дефинисала шест категорија РАО (слика 2.1.):

- изузети (EW - *exempt waste*) РАО - отпад чија је специфична активност или укупна активност мања од граничне вредности прописане за изузеће или искључење из регулаторне контроле. Садржи мале количине радионуклида и не представља ризик по људе и животну средину, па не захтева мере заштите од зрачења, без обзира да ли се одлаже на конвенционалним депонијама или се рециклира.
- веома краткоживећи (VSLW - *very short-lived waste*) РАО - отпад који садржи радионуклиде веома кратког времена полураспада (око 100 дана), обично коришћене у истраживањима и медицини, а чија је активност изнад прописане граничне вредности за ослобађање. Овај тип отпада се може складиштити током ограниченог временског периода док активност не падне испод граничне вредности за ослобађање, након чега се третира као конвенционални отпад.
- веома нискоактивни (VLLW - *very low-level waste*) РАО - активност је мало изнад или блиска граничној вредности за изузеће, али довољно ниска да може бити безбедно одложен у инжењерски припремљене површинске депоније. Овај тип отпада захтева одређене мере заштите од зрачења. Типично укључује отпад из нуклеарних постројења, рударства и прераде минерала, у коме је присутна ниска концентрација радионуклида дугог времена полураспада.
- нискоактивни (LLW - *low-level waste*) РАО - активност је изнад граничне вредности за изузеће, али са ограниченом количином радионуклида дугог времена полураспада. Овај отпад захтева заштиту од зрачења и изолацију током периода до неколико стотина година и погодан је за одлагање у инжењерски припремљеним плитко укопаним депонијама. Обухвата радионуклиде кратког времена полураспада високе специфичне активности, као и радионуклиде дугог времена полураспада, али са релативно ниском специфичном активношћу.
- средњеактивни (ILW - *intermediate-level waste*) РАО - садржи радионуклиде дугог времена полураспада у количинама које захтевају већу изолацију од биосфере него што је могуће обезбедити одлагањем близу површине. Погодан је за одлагање у постројења на дубини од неколико десетина до неколико стотина метара, где комбинација природних и инжењерских баријера обезбеђује дугорочну изолацију. Може да захтева ограничено одвођење топлоте током складиштења и одлагања.
- високоактивни (HLW - *high-level waste*) РАО - отпад специфичне активности која је довољно висока да генерише значајну количину топлоте током процеса радиоактивног распада или отпад који садржи високе концентрације радионуклида дугог времена полураспада. Захтева снажну изолацију и заштиту од околине, обично кроз дубоке геолошке депоније, јер дуго времена производи топлоту и остаје радиоактиван.



Слика 2.1. Класификација РАО према времену полураспада и интензитету радиоактивности и одговарајућа опција одлагања [27].

2.1.4. Фазе управљања радиоактивним отпадом

Управљање радиоактивним отпадом, у циљу заштите здравља људи, обухвата низ мера и активности којима се настали радиоактивни отпад претвара у облике погодне за складиштење и одлагање. Основне фазе управљања радиоактивним отпадом дате су на слици 2.2. [20].

Карактеризација радиоактивног отпада представља полазну основу у управљању радиоактивним отпадом и обухвата одређивање физичких, хемијских и радиолошких својстава отпада [28, 29]. Овај корак омогућава правилну класификацију отпада, као и избор одговарајућих метода третмана, кондиционирања и одлагања. Поред тога, омогућава идентификацију материјала који могу бити изузети из регулаторне контроле или поново употребљени, као и за проверу усклађености са прописаним условима за складиштење и одлагање.



Слика 2.2. Основне фазе управљања радиоактивним отпадом (модификовано према [20])

Предтретман радиоактивног отпада обухвата операције које се спроводе након карактеризације, а пре самог третмана отпада, са циљем припреме отпада за даље процесе [25, 28, 29]. Ове операције укључују раздвајање фракција, деконтаминацију, филтрацију, испаравање или концентрисање. Овим поступцима омогућава се ефикаснији третман и смањење запремине отпада.

Третман радиоактивног отпада подразумева промену његових физичких и хемијских својстава ради побољшања безбедности и смањења запремине. Поступци третмана могу укључивати уклањање или издвајање појединих радионуклида, као и промену облика отпада ради лакшег даљег управљања. Третирани отпад најчешће захтева накнадно кондиционирање.

Кондиционирање радиоактивног отпада представља процес трансформације отпада у стабилан, чврст и дугорочно безбедан облик погодан за манипулацију, транспорт, складиштење и одлагање [25, 28, 29]. Овај корак подразумева примену метода имобилизације и паковања отпада. Имобилизација има за циљ задржавање радионуклида унутар стабилне матрице током дугог временског периода да би се смањила њихова растворљивост, покретљивост и миграција у животну средину. Ефикасност имобилизације процењује се на основу више параметара, укључујући механичку стабилност материјала, хемијску и радијациону отпорност, као и брзину

излуживања радионуклида из матрице. Имобилизација се може постићи очвршћавањем, уграђивањем и/или енкапсулацијом радиоактивних компоненти у чврсту матрицу.

Избор одговарајуће методе имобилизације зависи од хемијског и физичког састава отпада, врсте и активности присутних радионуклида, регулаторних захтева и предвиђеног начина коначног одлагања. Посебан изазов представљају високо растворљиви радионуклиди алкалних метала, чија је миграција у воденим условима релативно брза, што захтева развој матрица са побољшаном способношћу хемијске стабилизације. Најчешће примењиване технологије имобилизације укључују цементирање, битуменизацију, полимерну имобилизацију и витрификацију [29].

Цементирање је најчешће коришћена техника за имобилизацију радиоактивног отпада ниског и средњег нивоа активности [1]. Заснива се на употреби цемента као примарног везивног материјала који омогућава имобилизацију радиоактивних контаминаната у чврстој матрици. ПЦ представља најчешће коришћени везивни материјал за имобилизацију радиоактивног отпада. Широка примена ПЦ заснива се на добро познатој технологији производње, доступности сировина, повољним механичким својствима очврслог материјала, његовој стабилности на зрачење и релативно једноставној примени, која не захтева значајна капитална улагања нити високе оперативне трошкове. Главни производ хидратације портланд цемента је калцијум-силикохидратни гел (C-S-H), који представља основну структуру цементне матрице. C-S-H гел има велику специфичну површину и способност да физички инкапсулира различите честице, док базна средина доприноси стабилизацији одређених радионуклида хемијском трансформацијом, тј. формирањем нерастворљивих једињења, најчешће хидроксида [30]. Поред цемента и самог РАО, цементни облик отпада садржи воду и различите адитиве. Адитиви се користе за побољшање механичких и хемијских својстава матрице, као и за ефикасније имобилизацију радионуклида у структури материјала [31-33]. Током имобилизације, у цементним материјалима одвијају се два истовремена процеса: стабилизација и очвршћавање. Стабилизација подразумева хемијску трансформацију радионуклида у мање покретљиве облике, док очвршћавање доводи до побољшања механичких својстава коначног облика отпада [34, 35].

Битуменизација представља технику имобилизације у којој се радиоактивни отпад уграђује у битумен – вискозни угљоводонични материјал који омогућава физичку инкапсулацију отпада. Предности ове методе су релативно једноставан процес, мали оперативни трошкови и велика отпорност на излуживање. Битумен је посебно погодан за имобилизацију отпада растворљивог у води, као што су концентрати настали испаравањем течног отпада и истрошени органски мењачи јона [36]. Током процеса битуменизације отпад се меша са врућим битуменом, након чега се при хлађењу формира чврста матрица која физички инкапсулира отпад. Ипак, у поређењу са цементацијом, овај процес је сложенији и често скупљи. Додатни недостаци битуменизованог отпада укључују релативно лошија механичка својства и ограничену отпорност на пожар, као и потенцијалне ризике повезане са запаљивошћу материјала. Због тога је неопходан посебан опрез током складиштења.

Полимери се такође користе као материјали за имобилизацију радиоактивног отпада. Ова технологија омогућава релативно висок удео отпада у матрици и добро задржавање контаминаната. Међутим, процес је технолошки сложенији и значајно скупљи у поређењу са цементирањем, што ограничава широку примену.

Витрификација представља једну од најважнијих техника имобилизације, посебно за високоактивни нуклеарни отпад. Током овог процеса радиоактивни отпад се

уграђује у стакласту матрицу, при чему се најчешће користи боросиликатно или фосфатно стакло [37]. Добијени витрификовани отпад се одликује малом запремином, високом хемијском и механичком стабилношћу и великом отпорношћу на корозивне услове животне средине [36]. Процес витрификације изводи се на високим температурама, обично у опсегу од 950 до 1250 °С. У овом поступку отпад се меша са адитивима за формирање стакла и топи на високим температурама. Током хлађења долази до формирања стакласте матрице у коју су уграђени радионуклиди. Иако обезбеђује висок степен стабилности и значајно смањење запремине отпада, витрификација представља технолошки сложен и економски захтеван процес који захтева значајна почетна улагања.

Након имобилизације, отпад се пакује у одговарајуће контејнере који омогућавају безбедно руковање, транспорт и складиштење. У случајевима када примарни контејнер не обезбеђује довољан ниво заштите од зрачења, примењује се додатни заштитни контејнер.

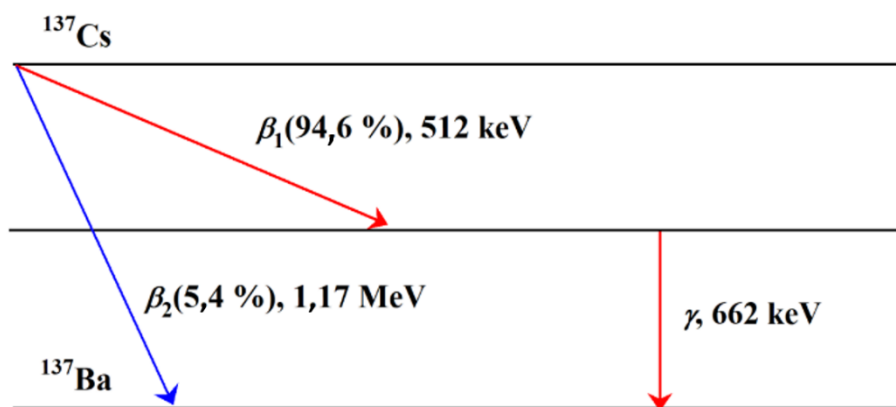
Складиштење радиоактивног отпада представља привремено чување отпада у контролисаним условима до његовог коначног одлагања [25, 28, 29]. У зависности од степена кондиционираниости отпада, складишни објекти могу бити пројектовани као стандардни индустријски објекти или као објекти са интегрисаним системима радијационе заштите и мониторинга.

Одлагање радиоактивног отпада представља завршну фазу управљања отпадом и подразумева његово трајно смештање у одговарајући објекат без намере накнадног извлачења.

Надзор, односно мониторинг, представља континуирано праћење стања радиоактивног отпада током периода складиштења и након његовог одлагања. Ова фаза обухвата контролу радиолошких параметара, интегритета контејнера и потенцијалних путева миграције радионуклида, са циљем очувања дугорочне безбедности система управљања радиоактивним отпадом и животне средине [28, 29].

2.1.5. Радиоактивни цезијум (Cs)

Цезијум представља један од значајнијих продуката нуклеарне фисије урана и плутонијума у нуклеарним реакторима [38]. Међу радиоактивним изотопима посебан значај има ^{137}Cs , који се карактерише релативно високим физицијским приносом и периодом полураспада од приближно 30 година. Радиоактивни распад ^{137}Cs (слика 2.3) [38] одвија се путем β -распада ка изотопу ^{137}Ba , при чему се разликују две главне путање полураспада. Доминантна β_1 путања ($\approx 94,6\%$) води ка побуђеном, метастабилном стању ^{137}mBa , док мање заступљена β_2 путања ($\approx 5,4\%$) доводи директно до основног стања ^{137}Ba . Метастабилно стање ^{137}mBa затим прелази у основно стање емисијом γ -зрачења енергије 662 keV [39, 40]. Емисија β и γ зрачења доводи до значајних радиолошких последица. β -честице имају ограничен дomet и углавном изазивају локализоване ефекте, док γ -зрачење, услед велике продорности, представља доминантан допринос спољашњем зрачењу и омогућава детекцију ^{137}Cs у животној средини и материјалима. Због комбинације релативно дугог периода полураспада и емисије γ -зрачења, ^{137}Cs даје један од значајних доприноса укупној радиоактивности нуклеарног отпада, посебно у првим деценијама након његовог настанка.



Слика 2.3. Шематски приказ распада ^{137}Cs [39]

С обзиром на наведене карактеристике, ^{137}Cs представља један од кључних радионуклида који утичу на дугорочну безбедност система за управљање радиоактивним отпадом. Стога је ограничавање миграције ^{137}Cs од суштинског значаја, што се у пракси постиже применом различитих поступака кондиционирања и имобилизације.

Иако је ПЦ најчешће коришћен за имобилизацију радиоактивног отпада, показано је да се Cs тешко имобилише у ПЦ материјалима, јер је Cs веома растворљив у води, и у алкалној и у киселој средини, због чега остварује слабе везе са С-S-H гелом, које условљавају велику покретљивост и могућност излуживања из имобилизационе матрице [3-5, 41].

Поред тога, употреба везива на бази ПЦ представља еколошки проблем пре свега због емисија великих количина CO_2 у атмосферу током производње. Приближно 1 тона CO_2 се емитује при производњи 1 тоне цемента [42]. Материјали у којима је С-S-H главна везивна фаза показују и ограничену отпорности на корозију, отпорност на ниске и високе температуре, а непожељна појава током производње је настајање радиолитичког водоника [43]. Због тога се, као алтернатива ПЦ за имобилизацију Cs, у последњим деценијама све више користе алкално активирани материјали (ААМ).

2.2. Алкално активирани материјали као матрице за имобилизацију Cs

ААМ се добијају хемијском реакцијом различитих силикатних материјала у спрашеном стању и раствора алкалног активатора, на собној или повишеним температурама [6, 44-48], током одређеног временског периода. Чување узорака у контролисаним условима током одвијања реакције алкалне активације се уобичајено назива неговање узорака. Као полазни материјали за синтезу ААМ могу се користити природни или синтетички силикатни материјали, као и отпадни материјали из различитих грана индустрије [6, 49]. Најчешће се користе метакаолин (МК), ЕФП и ЗВП, као и комбинација два или више материјала [6, 49]. С обзиром на то да ЕФП и ЗВП представљају индустријске отпадне материјале, који настају у великим количинама широм света, синтеза ААМ на бази ЕФП и ЗВП је од посебног значаја, јер омогућава уштеду природних минералних сировина, доприноси смањењу загађења животне средине и валоризацији отпадног материјала. С друге стране, МК се добија калцинацијом природног минерала каолинита, при чему се троши енергија. У поређењу са материјалима на бази ПЦ, при коришћењу ААМ на бази отпадних материјала смањује се емисија CO_2 за 80 % или више [50, 51]. Поред тога, ААМ ослобађају мању количину реакционе топлоте и имају упоредива или чак супериорна механичка својства и трајност

у поређењу са материјалима на бази ПЦ [7, 8]. Посебно, ААМ имају веома обећавајући потенцијал за употребу у агресивним срединама због изузетне отпорности на хемијске агенсе [9, 11].

2.2.1. Механизам реакције алкалне активације

Механизам реакције алкалне активације обухвата четири корака [52, 53]:

- (1) растварање,
- (2) реорганизација растворених силикатних и алуминатних јона,
- (3) нуклеација и
- (4) полимеризација и очвршћавање.

У првом кораку долази до растварања полазног материјала, тј. раскидања ковалентних веза (Si-O и Al-O) у ЕФП и ЗВП, као и јонских веза (Ca-O) у ЗВП услед дејства OH^- јона из раствора алкалног активатора уз ослобађање силикатних, алуминатних и Ca^{2+} јона у раствор. Након почетног растварања, дифузија раствора алкалног активатора омогућава пренос силикатних и алуминатних јона и њихове интеракције, при чему настају силикатни и алуминатни олигомери. Даљим током реакције долази до поликондензације алумосиликатних олигомера и формирања гела. Алкалном активацијом ЕФП настаје N-A-S-H гел, док алкалном активацијом ЗВП настаје C-A-S-H гел. Код ААМ на бази ЕФП и ЗВП формирају се N-A-S-H и C-A-S-H као два одвојена гела, или настаје натријум-калцијум-алумосиликатни гел, (N,C)-A-S-H [54].

Иако се механизам реакције алкалне активације често описује кроз више узастопних корака, процеси се генерално одвијају истовремено. Прва три корака реакције алкалне активације су слична за све ААМ. Међутим, последњи корак, у коме се формира коначна структура, зависи пре свега од удела Са у реакционом систему, односно од врсте полазног материјала [16].

2.2.2. Основне карактеристике ЕФП и ЗВП као полазних материјала за добијање ААМ

Електрофилтерски пепео (ЕФП) представља индустријски отпад који настаје при сагоревању угља у термоелектранама и прикупља се из димних гасова помоћу електростатичких филтера. Због пуцоланских својстава, велике доступности и релативно ниске цене, ЕФП има широку примену у грађевинарству, посебно у производњи цемента, бетона и геополимера, као и у процесима стабилизације/солидификације различитих врста отпада.

Основне карактеристике ЕФП зависе пре свега од врсте угља, услова сагоревања и ефикасности система за пречишћавање димних гасова, што доводи до значајне варијабилности у хемијском и минералном саставу, као и у физичким својствима ЕФП из различитих термоелектрана. ЕФП је хетероген материјал који се углавном састоји од оксида силицијума (SiO_2), алуминијума (Al_2O_3), гвожђа (Fe_2O_3) и калцијума (CaO), док су оксиди магнезијума (MgO), натријума (Na_2O) и калијума (K_2O) заступљени у мањим количинама [55- 57]. Поред ових компоненти, присутни су и трагови тешких метала. У зависности од хемијског састава, односно збира масених удела оксида SiO_2 , Al_2O_3 и CaO , ЕФП се класификује у два основна типа: тип F и тип C [58]. Тип C карактерише већи удео CaO (>10 %), што му даје одређена хидраулична својства, док тип F карактерише нижи удео CaO и израженији пуцолански карактер. Минерални састав ЕФП обухвата аморфну (стакласту) фазу и кристалне фазе као што су кварц, мулит, фелдспати, анхидрит и хематит [55-57]. Аморфна фаза има кључну улогу у реактивности пепела

током алкалне активације, јер представља главни извор растворљивих силикатних и алуминосиликатних јона неопходних за формирање везивних гелова.

Битна физичка својства ЕФП-а су гранулометријски састав, специфична површина, густина и морфологија честица. Честице су углавном сферног облика и широког опсега величина, најчешће од неколико микрометара до око 100 μm . Присуство сферних честица доприноси побољшаној обрадивости смеша, док присуство шупљих честица (ценосфера) може довести до смањења густине материјала. Финије фракције одликују се већом специфичном површином и повећаном реактивношћу, што директно утиче на кинетику реакција током алкалне активације.

Према наводима Fernández-Jiménez и сарадника [55], пожељне карактеристике ЕФП за примену у синтези ААМ укључују: низак садржај несагорелог угљеника (<5 %), релативно низак садржај СаО (тип F), значајан удео реактивног SiO₂ (око 40–50 %), висок удео финих честица (<45 μm , око 80–90 %), као и висок садржај стакласте фазе. Поменуте карактеристике ЕФП доприносе већој реактивности ЕФП током алкалне активације, интензивнијем формирању гела и развоју повољније микроструктуре, што се одражава на боља механичка и везивна својства материјала.

Згура високе пећи (ЗВП) представља гранулисани индустријски отпадни материјал који настаје брзим хлађењем растопљене згуре током производње гвожђа у високим пећима. Основне карактеристике ЗВП зависе од састава сировина (руде и кокса), као и од процесних услова у пећи, што условљава одређену варијабилност у хемијском и минералном саставу. Ипак, ЗВП се генерално одликује релативно хомогеним хемијским саставом, у коме доминирају оксиди СаО, SiO₂, Al₂O₃ и MgO, при чему њихов међусобни однос одређује реактивност и везивна својства материјала [44, 57].

Минерални састав ЗВП карактерише висок удео аморфне (стакласте) фазе, обично у опсегу 90–95 % [44, 59]. Ова фаза се састоји од деполимеризоване мреже калцијум-силиката, што омогућава њену релативно високу реактивност. Кристалне фазе, попут мелилита (Ca₂(Mg_{0,5}Al_{0,5})(Si_{1,5}Al_{0,5}O₇)) и мервинита (Ca₃Mg(SiO₄)₂), присутне су у мањој мери и углавном остају инертне током процеса алкалне активације [44, 57].

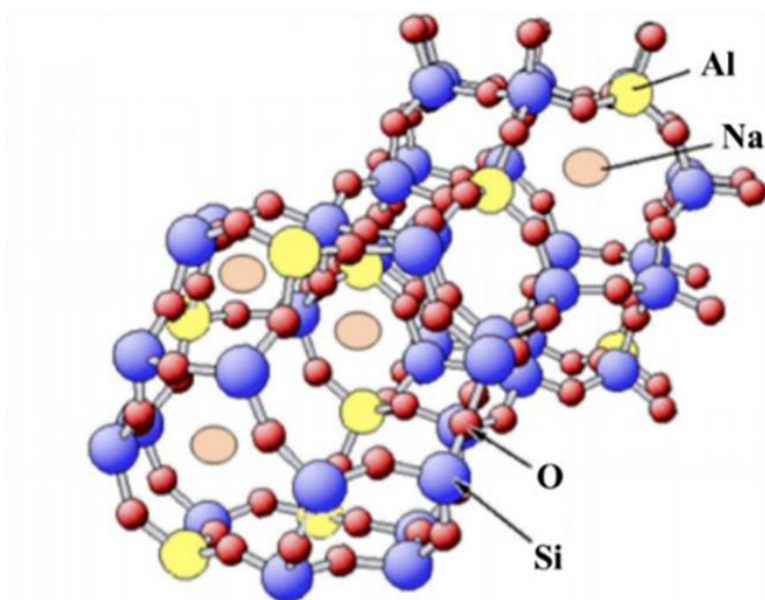
Због високог удела стакласте фазе, ЗВП испољава латентно хидраулична својства. Фино млевена ЗВП, у присуству воде, може да очврсне формирајући хидратационе производе сличне онима у портланд цементним системима, али уз знатно спорију кинетику реакције. Сходно томе, развој механичких својстава је успорен у поређењу са портланд цементом. Међутим, применом алкалних активатора (нпр. NaOH, Na₂SiO₃), ови процеси се значајно убрзавају, што омогућава ефикасну употребу ЗВП за добијање ААМ.

Као и у случају ЕФП, реактивност ЗВП значајно зависи од специфичне површине и величине честица. Због тога се ЗВП обично меље до специфичне површине од 400–600 m²/kg, чиме се повећава брзина и степен реакције током алкалне активације. Главни производ алкалне активације ЗВП је C-A-S-H гел, који је структурно сличан C-S-H гелу у портланд цементу, али се одликује нижим односом Ca/Si (типично 0,9–1,2) и већим уделом алуминијума у структури.

2.2.3. Производи реакције алкалне активације

2.2.3.1. N-A-S-H гел

Као главни продукт реакције алкалне активације ЕФП настаје високо умрежени алуминосиликатни N-A-S-H гел (слика 2.4). Овај гел је аморфан до слабо кристалан и заснован је на тродимензионалној мрежи SiO_4^- и AlO_4^{5-} тетраедара, међусобно повезаних преко јона кисеоника смештених у рогљевима тетраедара [47,49]. Негативно наелектрисање настало услед присуства Al^{3+} јона у тетраедарској координацији неутралисано је катјонима алкалних метала из раствора алкалног активатора [60]. Анализе на нанометарском нивоу показују да структура овог гела одговара структури кристалних зеолита, што омогућава примену зеолитских модела у тумачењу својстава N-A-S-H гела. Ова аналогија је од значаја јер омогућава успостављање корелација између структуре и својстава, као што су јонска измена, термохемијска стабилност и могућност прилагођавања материјала за специфичне примене.



Слика 2.4. Структура N-A-S-H гела [49]

Развој структуре N-A-S-H гела одвија се кроз више фаза. У раним стадијумима формира се гел релативно богат алуминијумом, са већим уделом Si–O–Al веза, јер се, алуминијум из полазног материјала лакше од силицијума раствара у алкалном раствору. Са напредовањем реакције долази до даље кондензације и повећања степена умрежености, што резултује већим уделом силицијума у умреженој структури и повећањем Si/Al односа у гелу. Ова еволуција структуре, која се често описује као прелаз из мање умрежених ка високо умреженим стањима, потврђена је комбинацијом спектроскопских и дифракционих метода [47, 48].

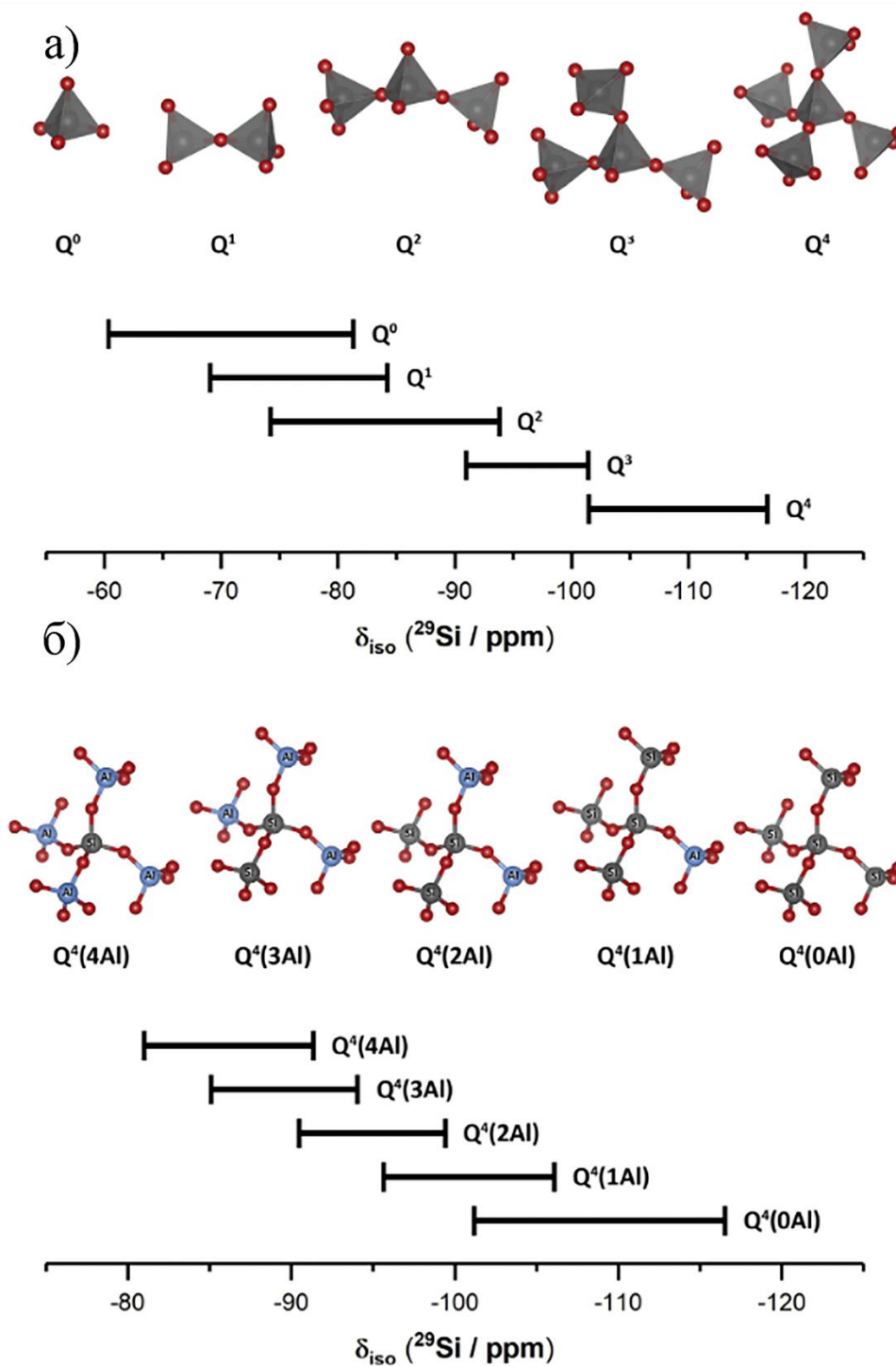
Током неговања узорака, нарочито при повишеним температурама и већем уделу воде, може доћи до кристализације зеолитских фаза унутар аморфне гел матрице. Ове фазе укључују различите типове зеолита, као што су фужасит, содалит или канкринит, и њихово присуство зависи од услова синтезе и састава [61]. На формирање зеолитских фаза значајно утиче и врста и концентрација коришћеног алкалног активатора, и удео растворљивог Si, јер ови параметри одређују кинетику реакције алкалне активације. Тако, при алкалној активацији ЕФП раствором NaOH чешће долази до формирања

зеолитских фаза, него при коришћењу раствора натријум-силиката [61, 62]. При упореби раствора натријум-силиката, формирање фужасита уочено је при нижем модулу ($n=SiO_2/Na_2O=0,5$), јер при већем модулу долази до сузбијања кристализације зеолита услед присуства већег удела растворљивих силиката [63]. Поред тога, растворљиви силицијум има кључну улогу у формирању N-A-S-H гела, јер учествује у реакцијама полимеризације и директно се уграђује у структуру алумосиликатног гела. Повећање концентрације растворљивог силицијума у раствору активатора убрзава формирање гела и доприноси већој структурној стабилности синтетисаног ААМ [53, 64]. У ААМ активираним раствором натријум-силиката, растворљиви силицијум омогућава формирање гела са већим Si/Al односом, што се повезује са већим чврстоћама при притиску ААМ [63]. Поред растворљивог силицијума, за формирање компактног и стабилног N-A-S-H гела неопходно је и присуство алуминијума. Количина реактивног алуминијума у ЕФП значајно утиче на брзину и степен реакције алкалне активације, формирање N-A-S-H гела и механичка својства синтетисаног везива [53].

Због сложене и претежно аморфне природе N-A-S-H гела, за испитивање структуре N-A-S-H гела широко се примењује нуклеарна магнетна резонанција (NMR). NMR метода омогућава идентификацију различитих Si и Al структурних јединица, праћење степена полимеризације и промена Si/Al односа у току реакције алкалне активације [65, 66].

За описивање структурног окружења силицијума у алкално активираним материјалима на бази ЕФП (АА-ЕФП) користити се $Q^n(mAl)$ номенклатура [66]. У оквиру ове номенклатуре, ознака Q представља SiO_4^{4-} тетраедар, док n означава степен умрежености дате структуре, односно број суседних тетраедара повезаних са посматраним SiO_4^{4-} тетраедром. Параметар m означава број AlO_4^{5-} тетраедара који су повезани са централним SiO_4^{4-} тетраедром [66]. На слици 2.5. је дат приказ $Q^n(mAl)$ структурних јединица и могући начини међусобног повезивања SiO_4^{4-} тетраедара, као и ^{29}Si NMR хемијски помераји наведених структурних јединица [67]. Q^0 представља изолован SiO_4^{4-} тетраедар (слика 2.5.а), Q^1 означава тетраедар који је повезан само са једним SiO_4^{4-} тетраедром, Q^2 означава тетраедар повезан са два SiO_4^{4-} тетраедра, Q^3 је ознака за тетраедар повезан са три тетраедра, при чему се формирају разгранате ланчaste, дволанчaste или слојевите структуре, док Q^4 јединица представља SiO_4^{4-} тетраедар повезан са четири тетраедра, при чему се формира тродимензионална структура [68].

У структури N-A-S-H гела, углавном су заступљене Q^4 структурне јединице силицијума. У зависности од степена уградње Al у структуру, настају $Q^4(0Al)$, $Q^4(1Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(3Al)$ и $Q^4(4Al)$ структурне јединице силицијума (слика 2.5б) [52]. Повећање броја атома Al у окружењу Si доводи до померања хемијског помераја ка мање негативним вредностима [66]. Положај и интензитет сигнала у ^{29}Si MAS NMR спектрима АА-ЕФП пружају информацију о степену поликондензације и развоју структуре алумосиликатног гела током алкалне активације ЕФП.

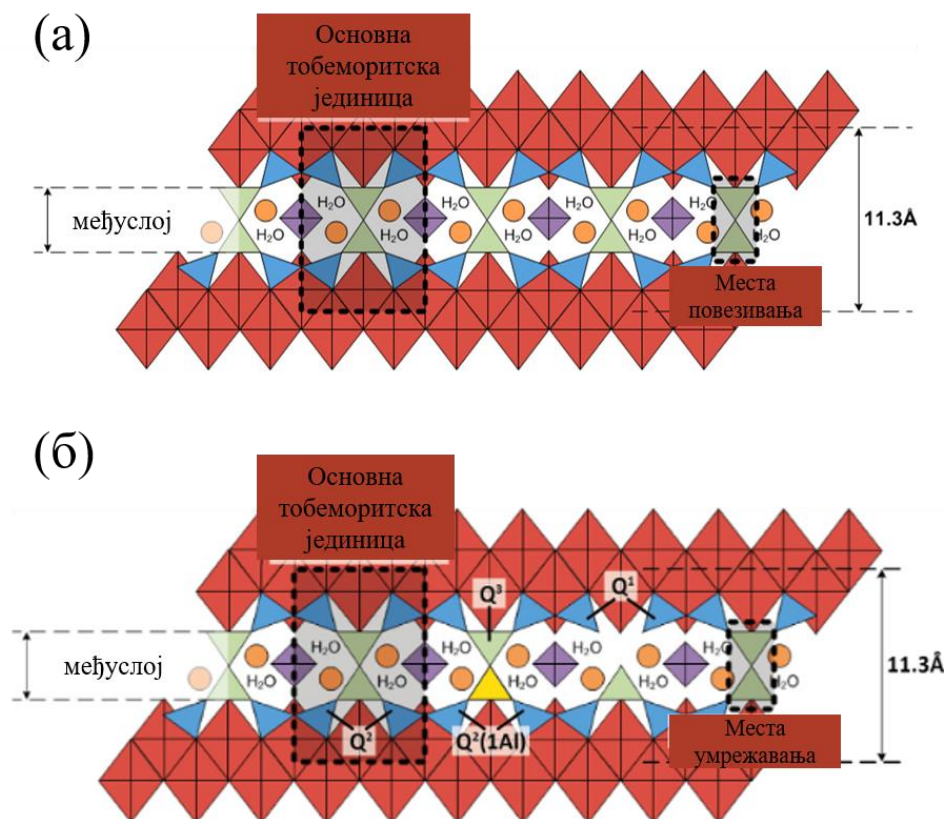


Слика 2.5. а) Qⁿ и б) Q⁴(mAl) структурне јединице, са опсезима ²⁹Si NMR хемијског помераја (Атоми Si, Al и O су представљени сивим, плавим и црвеним круговима, редом) [67]

2.2.3.2. C-A-S-H гел

C-A-S-H гел представља доминантну везивну фазу у ААМ на бази ЗВП. Структура овог гела је слабо кристална до аморфна и често се описује као дериват тоберморитске структуре, коју карактерише присуство ланчастих силикатних јединица

[66, 69]. Тоберморитска структура (слика 2.6а), односно структура минерала тоберморита [70, 71], представља модел слојевите организације. Састоји од паралелних СаО слојева између којих су смештени силикатни ланци организовани у *dreierketten* конфигурацију (ланци од три повезана тетраедра). Ови ланци су везани за слојеве СаО, док се у међуслојном простору налазе молекули воде и изменљиви јони [72, 73]. У случају С-А-С-Н гела (слика 2.6б), ова структура је делимично неуређена, са варијацијама у дужини ланаца, степену супституције силицијума алуминијумом и распореду међуслојних врста [74].



Слика 2.6. а) Структура тоберморита [69], б) структура С-А-С-Н гела [67]. Si тетраедри у паровима и тетраедри који их међусобно повезују приказани су плавим и зеленим троугловима, редом. Калцијум унутар слоја, катјони алкалних елемената који обезбеђују електронеутралност, као и катјони између слојева (H^+ и/или Ca^{2+}), представљени су црвеним ромбовима, наранџастим круговима и љубичастим квадратима, редом. Жути троугао означава Al који замењује Si у тетраедарском месту које повезује суседне јединице (б).

Делимичном супституцијом силицијума алуминијумом формирају се AlO_4 структурне јединице, услед чега се јавља негативно наелектрисање унутар ланца, које се компензује катјонима, пре свега Ca^{2+} , али и катјонима алкалних елемената, као што су Na^+ или K^+ [75]. Ова супституција утиче на степен полимеризације и просторну организацију гела [47].

Хемијски састав и структура С-А-С-Н гела зависе од врсте раствора алкалног активатора коришћеног за алкалну активацију ЗВП. С-А-С-Н гел формиран алкалном активацијом ЗВП раствором NaOH одликује се вишим односом Ca/Si и уређенијом структуром у поређењу са С-А-С-Н гелом формираним активацијом раствором натријум-силиката [76, 77]. Ова разлика произилази из различите доступности растворљивих силикатних јединица присутних у раствору у поредама ових алкално

активираних материјала на бази ЗВП (АА-ЗВП). У АА-ЗВП активираним раствором NaOH долази до интензивнијег растварања ЗВП и ослобађања више Si^{4+} и Al^{3+} , али и до брже преципитације С-А-S-Н, што може ограничити даљу полимеризацију и довести до мање умрежене С-А-S-Н структуре [77, 78]. Насупрот томе, присуство растворљивих силикатних јединица у АА-ЗВП активираним натријум-силикатом одржава виши садржај доступног Si у раствору и омогућава интензивнију поликондензацију силикатних и алуминосиликатних јединица. Последице се формира гушћа и више полимеризована С-А-S-Н мрежа, што се директно одражава на компактнију микроструктуру и веће ране и дугорочне чврстоће очврслог материјала. С друге стране, у ААМ-ЗВП активираним раствором натријум-силиката, присуство растворљивих силикатних јединица из раствора натријум-силиката омогућава интензивнију реакцију са Ca^{2+} јонима ослобођеним из ЗВП, при чему се формира полимеризованија структура С-А-S-Н гела.

Структура С-А-S-Н гела се најчешће описује преко Q^n расподеле силикатних јединица (слика 2.5), при чему доминирају Q^1 и Q^2 структурне јединице, што указује на релативно кратке и слабо умрежене ланце у поређењу са тродимензионалном мрежом карактеристичном за N-А-S-Н гел [72]. Уколико је SiO_4^{4-} тетраедар повезан са једним AlO_4^{3-} и једним SiO_4^{4-} тетраедром, означава се са $Q^2(1Al)$, док су тзв. *bridging* тетраедри, односно они који повезују силикатне ланце, означени као Q^3 . У зависности од тога да ли су повезани само са SiO_4^{4-} или и са једним AlO_4^{3-} тетраедром, означавају се као $Q^3(0Al)$ или $Q^3(1Al)$, редом.

Однос Ca/Si има најзначајнији утицај на структуру и својства С-А-S-Н гела. Повећањем овог односа скраћују се силикатни ланци и смањује степен полимеризације, што се одражава на повећање густине структуре и рани развој чврстоће [72]. С друге стране, присуство алуминијума доприноси повећању стабилности структуре и побољшању хемијске отпорности [47].

За описивање структуре С-А-S-Н гела се користи параметар „средња дужина силикатног ланца“ (*mean chain length*, MCL) [67, 69]:

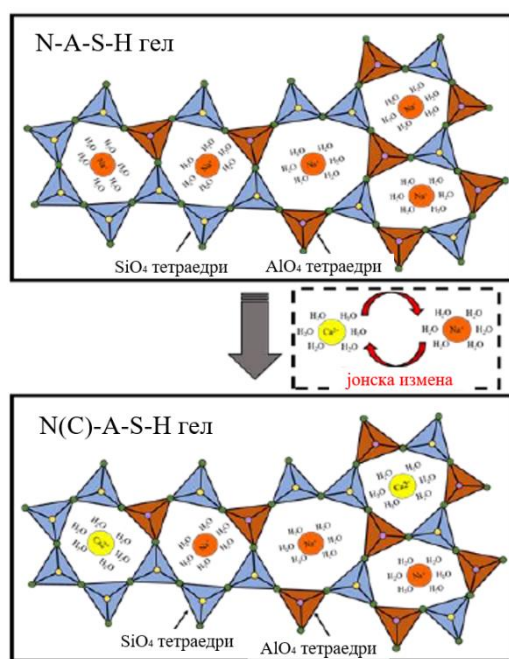
$$MCL = 4[Q^1 + Q^2(0Al) + Q^2(1Al) + Q^3(0Al) + 2Q^3(1Al)]/Q^1 \quad (2.1)$$

који представља просечан број повезаних SiO_4 (или Si/AlO_4) тетраедара у једном ланцу. Вредност MCL директно је повезана са степеном полимеризације: ниже вредности указују на краће, слабо повезане ланце (доминација Q^1 структурних јединица), док више вредности указују на дужу и уређенију ланчану структуру (већи удео Q^2 структурних јединица) [47, 72]. У системима са већим Ca/Si односом, MCL се смањује услед прекидања силикатних ланаца, док присуство алуминијума може довести до њиховог продужавања и повећања структурне повезаности.

2.2.3.3. Производи реакције алкалне активације у хибридном системима

Пошто се механизми растварања и реакције ЕФП и ЗВП међусобно разликују, током алкалне активације мешавине ЕФП и ЗВП долази до интеракције између производа њиховог растварања [72]. Као што је приказано на слици 2.7, део Na^+ јона у N-А-S-Н гелу бива замењен слободним Ca^{2+} јонима током реакције, што доводи до формирања (N,C)-А-S-Н гела, услед јачег поларизационог дејства хидратисаног Ca^{2+} у односу на Na^+ [54, 79]. Формирани (N,C)-А-S-Н гел задржава првобитну тродимензионалну алумосиликатну структуру карактеристичну за N-А-S-Н гел, али присуство Ca^{2+} јона доводи до реорганизације структуре, тј. деформације Si-O-Al веза и формирања Si-O-Ca веза, што доводи до смањења степена полимеризације и Ca/Si

односима ближим онима у С-А-С-Н гелу [79, 80]. Ове промене могу се уочити и ^{29}Si MAS NMR анализом, која пружа увид у локално хемијско окружење Si и Al атома у структури гела. Код (N,C)-А-С-Н гела, ^{29}Si MAS NMR спектри обично показују померање сигнала ка нижим степенима полимеризације у односу на типичан N-А-С-Н гел, што указује на повећано присуство Q^2 и Q^3 структурних јединица и формирање Si-O-Ca веза. Истовремено, смањује се удео високо полимеризованих Q^4 јединица карактеристичних за тродимензионалну алумосиликатну мрежу N-А-С-Н гела [67]. Ове структурне промене указују на постепен прелаз од више умрежене N-А-С-Н структуре ка мање полимеризованом гелу са карактеристикама ближим С-А-С-Н систему. Поред наведеног, предложено је да (N,C)-А-С-Н гел може настати уградњом Na^+ јона у С-А-С-Н гел [54]. Међутим, овај прелаз је тешко остварити због јаког везивања калцијума унутар С-А-С-Н гелова, које је тешко нарушити присуством Na^+ јона, јер је поларизациона способност Na^+ слабија од оне коју има Ca^{2+} . Састав и својства ових мешаних система зависе од односа прекурсора, њихове реактивности и избора активатора, што отежава јасно разграничење појединачних фаза. У многим случајевима, различити гелови су наноструктурно испреплетени, што захтева примену напредних аналитичких техника за њихову идентификацију и карактеризацију.



Слика 2.7. Структура (N,C)-А-С-Н гела [80]

2.2.4. Оптимизација услова синтезе ААМ

Својства ААМ зависе од више међусобно повезаних фактора. Поред својстава полазних материјала (хемијски састав, минерални састав, расподела величина честица), значајан утицај имају врста и концентрација алкалног активатора, као и температура и време неговања [44, 47, 81]. Ови фактори контролишу процесе растварања калцијум-силикатних и алумосиликатних фаза, поликондензације и формирања структуре гела, који директно одређују микроструктуру и коначна својства материјала. Утицај услова синтезе углавном се оцењује на основу времена везивања и механичких својстава.

Међутим, резултати приказани у литератури често су неуједначени, а понекад и међусобно супротстављени. Разлог томе није само варијабилност хемијског и минералног састава полазних материјала, који у значајној мери зависи од порекла и начина добијања материјала, већ и недостатак јединствених стандарда и критеријума за испитивање својстава ААМ. У већини истраживања и даље се примењују стандардне методе развијене за материјале на бази портландцемента, иако се механизми реакције, кинетика очвршћавања и развој микроструктуре ААМ значајно разликују од оних код ПЦ. Због тога је оптимизација услова синтезе и дефинисање одговарајућих методологија испитивања од посебног значаја за разумевање и унапређење својстава ових материјала.

Познато је да се ЕФП карактерише релативно слабом реактивношћу, нарочито у условима неговања на собној температури, због чега је велики број истраживања усмерен ка оптимизацији услова синтезе у циљу повећања његове реактивности и добијања ААМ што бољих својстава. Nikolić и сарадници [24] су у својим истраживањима показали да механичка и структурна својства алкално активираних материјала на бази ЕФП (АА-ЕФП) значајно зависе од услова неговања, пре свега *температуре и времена неговања*. За синтезу ААМ користили су ЕФП из различитих термоелектрана у Републици Србији. Испитивана је синтеза ААМ-ЕФП при температурама од 55 до 95 °C и времену неговања у интервалу од 4 до 24 h, при чему је утврђено да се са порастом температуре неговања постижу боља механичка својства, независно од карактеристика полазног ЕФП. Повишене температуре убрзавају реакције алкалне активације и доводе до интензивнијег формирања N-A-S-H гела. Са друге стране, утицај времена неговања био је израженији при нижим температурама, где дуже неговање омогућава потпунији развој структуре гела. Максималне чврстоће при притиску добили су при температури од 95 °C и времену неговања од 24 h. Kovalchuk и сарадници [82] су испитивали утицај различитих режима неговања на повишеној температури на механичка и микроструктурна својства АА-ЕФП. Приликом неговања у затвореном калупу, калупи су били херметички затворени пластичном фолијом како би се спречило испаравање воде, након чега су узорци неговани 8 h на 95 °C. У случају сувог неговања, узорци су најпре 2 h неговани у калупима на 95 °C, а затим су извађени из калупа и подвргнути даљем термичком третману: загревање до 150 °C током 3 h, задржавање 6 h на 150 °C и хлађење до собне температуре током наредна 3 h. И као трећи начин неговања користили су парно неговање које подразумева почетно неговање у калупима 2 h на 95 °C, након чега су узорци третираны у условима 100 % релативне влажности, уз загревање до 95 °C током 3 h, задржавање 6 h на 95 °C и постепено хлађење до собне температуре током 3 h. Показали су да услови неговања значајно утичу на формирање микроструктуре и развој чврстоће ААМ-ЕФП, при чему су највеће чврстоће при притиску добијене код узорака негованих у затвореним калупима на 95 °C (до 102 МПа након 8 h), јер такви услови омогућавају задржавање воде неопходне за развој густе и компактне структуре N-A-S-H гела. Такође су закључили да повишене температуре убрзавају реакцију алкалне активације, али да превише агресивни услови неговања (као у случају сувог неговања) могу довести до неповољних промена у микроструктури и успоравања реакционе кинетике код система активираних натријум-силикатом. Утицај температуре неговања на механичка својства потврђен је и у другим истраживањима, где је показано да повећање температуре неговања са 25 °C на 90 °C доводи до повећања чврстоће при притиску са приближно 55 МПа на око 70 МПа, док даље повећање температуре може изазвати појаву микропукотина и смањење чврстоће при притиску услед наглог испаравања воде и формирања нехомогене структуре [83]. У раду Sargon и сарадника [84] испитиван је утицај температуре неговања у опсегу од 40 до 85 °C и времена неговања од 4 до 48 h. Показано је да ААМ са већим уделом Са постижу највеће чврстоће при нижим температурама (40–55 °C) и дужем времену неговања (48 h), док су

за ЕФП са мањим уделом Са оптимални услови били 70–85 °С током 16–24 h. Ови резултати су објашњени различитом брзином и механизмом формирања гелова, при чему Са-богати ААМ захтевају блаже услове и дуже време за развој С-А-S-Н гела, док се код ЕФП са мањим уделом Са боља својства постижу при вишим температурама које убрзавају формирање N-A-S-Н гела, као што су то уочили и други истраживачи.

Поред услова неговања, значајну улогу у процесу алкалне активације АА-ЕФП имају и *врста и концентрација алкалног активатора*, који директно утичу на растворљивост аморфне фазе присутне у ЕФП и брзину формирања алумосиликатног гела. Yomthong и сарадници [85] испитивали су утицај концентрације NaOH на чврстоће при притиску, у опсегу од 4 до 12 М и показали да повећање концентрације са 4 М на 6 М доводи до наглог пораста чврстоћа при притиску АА-ЕФП, при чему је добијена максимална вредност од око 55 МПа. Даље повећање концентрације NaOH до 12 М није значајно утицало на повећање чврстоће, али је довело до продужења времена везивања и повећања вискозности система. Аутори су закључили да превисока алкалност може изазвати брзу преципитацију алумосиликатних јона и формирање нехомогене микроструктуре. Сличне резултате приказали су Abdullah и сарадници [86], који су анализирали утицај концентрације NaOH, односа $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ и температуре неговања на чврстоћу узорака АА-ЕФП. Највеће чврстоће при притиску, од око 70 МПа, постигнуте су при концентрацији NaOH од 12 М, односу $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ од 2,5 и температури неговања од 60 °С након 7 дана. Аутори су закључили да повећање удела растворљивог силиката у алкалном активатору доприноси интензивнијој алкалној активацији и формирању умреженије структуре алумосиликатног гела. Komljenović и сарадници [23] су испитивали утицај врсте и концентрације алкалног активатора на механичка и микроструктурна својства ААМ, синтетисаних алкалном активацијом ЕФП класе F из Републике Србије. Као алкални активатори коришћени су раствори $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH, Na_2CO_3 , KOH и натријум-силиката, при концентрацији Na_2O оксида у раствору натријум-силиката од 8 и 10 %, и модулу раствора натријум-силиката од 0,5 до 2. Утврђено је да су највеће чврстоће при притиску постигнуте применом раствора натријум-силиката, при модулу од 1,5 и концентрацији Na_2O од 10 %. Слични резултати добијени су и у истраживањима других аутора, где је показано да се високе чврстоће при савијању и притиску АА-ЕФП постижу при вредностима модула активатора у опсегу 1,0–1,5 и концентрације Na_2O у опсегу 7–10 % [87].

За разлику од ЕФП, ЗВП се одликује знатно већом реактивношћу у реакцији алкалне активације услед високог удела Са. Због тога АА-ЗВП могу да очврсну и на собној температури, као резултат формирања С-А-S-Н гела, који има кључну улогу у развоју механичких својстава АА-ЗВП. АА-ЗВП малтери неговани на собној температури, уз довољно дуго време неговања до 28 дана, могу достићи једнаке или чак веће чврстоће (преко 65 МПа) у односу на малтере неговане на 80 °С [88]. Altan и сарадници [88] су поред тога испитивали и утицај *врсте алкалног активатора* (NaOH, KOH и натријум-силиката) и *концентрације алкалног активатора* (2, 5, 8 и 16 М) на чврстоће при притиску малтера АА-ЗВП негованих на собној и на повишеној температури (60, 80 и 95 °С). Показали су да чврстоће расту при порасту концентрације NaOH када се реакција одвија на собној температури, док при повишеним температурама овај ефекта није уочен. Иако су добијене највише чврстоће при притиску применом 16 М раствора NaOH, утицај осталих концентрација раствора NaOH на чврстоће при притиску није био од великог значаја, што указује да концентрација раствора NaOH има мањи утицај на чврстоће при притиску АА-ЗВП приликом неговања на повишеним температурама. С друге стране, употреба натријум-силиката као активатора при неговању малтера на 80 °С довела је до веома високих чврстоћа АА-ЗВП од 90–100 МПа након једног дана неговања, док је код АА-ЗВП активираних применом раствора NaOH

постигнута вредност чврстоћа од само 15–20 МПа. Fernández-Jiménez и сарадници [89] су испитивали утицај температуре неговања, концентрације (3 и 4 Na₂O %) и врсте алкалног активатора (NaOH, Na₂CO₃ и натријум-силиката) на својства AA-ЗВП током времена неговања у интервалу 3-180 дана. Статистичком анализом варијансе (ANOVA) показано је да су врста и концентрација активатора статистички најзначајнији параметри, при чему се као најефикаснији показао натријум-силикат, те да чврстоће расту са порастом концентрације активатора. Такође, поједини аутори сматрају да вискозност натријум-силиката делимично контролише почетно време везивања алкално активираних згуре [90]. Приликом испитивања утицаја концентрације раствора алкалног активатора (2-6 %) и модула раствора натријум силиката (0,6–1,2) на време везивања AA-ЗВП, показано је да се време везивања скраћује са повећањем концентрације алкалног активатора и модула натријум-силиката. Генерално, при ниским концентрацијама Na₂O, а при већим модулима раствора натријум-силиката (1–2) узорци AA-ЗВП показују брзо време везивања, што указује на важну улогу силицијума који се уноси активатором, зато што додатни силицијум из раствора натријум-силиката помаже формирање гела и убрзава везивање. Када се повећава концентрација Na₂O, а при нижем модулу раствора натријум-силиката, такође се уочава кратко време везивања AA-ЗВП. Модул потребан за брзо везивање AA-ЗВП се смањује, јер висока базност раствора активатора убрзава растварање ЗВП и реакције алкалне активације, па додатни силицијум није потребан. Међутим, у случају високог модула раствора натријум-силиката време везивања је дужи, зато што су силикатни јони јако полимеризовани и успоравају реакцију алкалне активације и формирање структуре [91, 92]. Такође, комбинација ниске базности и ниског модула раствора натријум-силиката значајно продужава крајње време везивања због слабијег растварања ЗВП и мањег ослобађања Ca²⁺, Si⁴⁺ и Al³⁺ јона у раствор. Последице је успорено формирање (N,C)-A-S-H гела, који је одговоран за развој чврстоће материјала.

Хибридни алкално активирани материјали на бази ЕФП и ЗВП (AA-ЕФПЗВП) представљају предмет интензивних истраживања због могућности комбиновања повољних својстава оба полазна материјала. Додатак ЗВП у AA-ЕФП повећава реактивност ЕФП, убрзава развој чврстоће и омогућава очвршћавање при нижим температурама, док присуство ЕФП доприноси формирању умреженије алумосиликатне структуре и побољшању дугорочне хемијске стабилности. Међутим, због сложених интеракција између продуката са високим и ниским уделом калцијума, оптимизација услова синтезе хибридних система знатно је комплекснија у односу на појединачне системе. Досадашња истраживања показала су да удео ЗВП представља један од најважнијих параметара који контролише кинетику реакције, развој микроструктуре и механичка својства хибридних система. Ismail и сарадници [54] показали су да повећање удела ЗВП у AA-ЕФПЗВП доводи до интензивнијег формирања С-А-S-Н гела и повећања густине микроструктуре. При додатку 20–40 мас.% ЗВП добијене су знатно веће чврстоће при притиску у односу на AA-ЕФП, док је при већим уделима ЗВП дошло до повећаног скупљања и појаве микропукотина. Nath и сарадници [93] такође су уочили да са порастом удела ЗВП у мешавини долази до пораста чврстоћа при притиску, које су достигле вредност око 63 МПа, али су уочили да долази и до скраћивања времена везивања и лошије обрадивости материјала. Међутим, са порастом удела активатора у мешавини (до 45 % у односу на укупну масу везива), ово скраћење у времену везивања је мање, што је довело и до нижих чврстоћа при притиску. Поред тога, више чврстоће при притиску су добијене при неговању AA-ЕФПЗВП узорака на 60 °C него на собној температури. Марјановић и сарадници [22] су испитивали утицај ЕФП:ЗВП односа, модула активатора ($n = 0,5; 1; 1,5$), као и концентрацију алкалног активатора ($\% \text{Na}_2\text{O} = 4, 7, 10$) на чврстоће при притиску и време везивања AA-ЕФПЗВП, и дошли до закључка

да чврстоће при притиску углавном зависе од односа ЕФП:ЗВП (пораст удела ЗВП у мешавини доводи до пораста чврстоћа при притиску), док време везивања зависи од концентрације алкалног активатора - веће концентрације алкалног активатора продужавају време везивања.

2.2.5. ААМ као матрице за имобилизацију Cs

С обзиром на то да се у процесу имобилизације Cs користе материјали различитих карактеристика, као и да се сам процес изводи при различитим реакционим условима, постоји велики број фактора који утичу на процес имобилизације. Врста полазног материјала, врста и концентрација активатора и услови неговања су од великог значаја за својства материјала за имобилизацију Cs и отпорност таквог материјала [21]. У том циљу, у табели 2.1 су сумирана досадашња истраживања имобилизације Cs ААМ на бази ЕФП и ЗВП. У табели су приказани услови неговања, као и резултати испитивања механичких својстава (чврстоће при савијању (f_{sav}), чврстоће при притиску (f_{pr}) и средњи индекс излуживања Cs (L_{sr}). Ови параметри омогућавају процену ефикасности процеса имобилизације, како са аспекта механичке стабилности материјала, тако и са аспекта стабилизације и задржавања Cs у структури везивног материјала. Анализа приказаних резултата омогућава уочавање трендова у погледу утицаја реакционих услова и састава прекурсора на степен имобилизације, као и на дугорочно понашање материјала у условима окружења.

Треба напоменути да резултати различитих истраживања нису директно упоредиви услед разлика у хемијском саставу алуминосиликатних прекурсора и условима неговања. Ипак, на основу прегледане литературе дате у табели 2.1 се могу уочити одређени трендови који се односе на интеракцију Cs⁺ јона са матрицом кондиционирања, утицај природе прекурсора и пратећих анјона, као и њихов утицај на развој механичких својстава.

2.2.5.1. Механичка својства

Из резултата приказаних у табели 2.1. уочава се да додаток Cs при малим уделима (< 2 %) има различите ефекте на механичка својства ААМ у зависности од врсте полазног материјала и услова неговања. Код АА-ЗВП узорака присуство 2 % Cs није имало значајан утицај на чврстоће при савијању, без обзира на услове неговања [94], док је код АА-ЕФП уочено смањење чврстоћа при савијању, чак и при уделу Cs од 1 % [95].

Са друге стране, уочава се јасан тренд повећања чврстоћа при савијању са временом неговања, како за АА-ЕФП тако и за АА-ЗВП материјале [94, 95], што указује на постепено очвршћавање и развој компактније структуре матрице, јер продужено време неговања омогућава већу поликондензацију и формирање хемијски стабилнијих С-А-S-Н и N-A-S-Н гелова, који побољшавају механичка својства [24, 88].

Поређењем резултата из табеле 2.1. уочава се да АА-ЕФП узорци при уделу Cs од 2 % [95] имају веће чврстоће при савијању у односу на АА-ЗВП при истом уделу Cs [94]. Међутим, с обзиром на то да се ААМ разликују не само по врсти полазног материјала, већ и по врсти алкалног активатора и услова неговања, није могуће издвојити појединачни утицај свакога параметра. Иако се у литератури наводи да АА-ЗВП услед формирања С-А-S-Н гела, обично имају боља механичка својства у односу на АА-ЕФП [47, 48], у овом случају уочен је супротан тренд. Ово указује да услови неговања и тип активатора могу имати доминантан утицај на развој микроструктуре и механичка својства ААМ и да понекад надјачавају утицај самог полазног материјала. Уочени тренд

Табела 2.1. Сумирана механичка својства и средњи индекс излуживања ААМ на бази ЕФП и ЗВП

Полазни материјал	Услови неговања		Алкални активатор	Cs, мас. %	f_{sav} , МПа	f_{pr} , МПа	L_{sr}	Референца	
	Време	Температура							
ЗВП	1 дан	21 ± 2 °C	6 М NaOH	0/2 (као CsNO ₃)	9,00±1/б.п.*	/	/	[94]	
	8 дана				12,00±1/б.п.	/			
	28 дана				13,00/ б.п.	31±7/б.п.			
ЕФП	5 h	85 °C	8 М NaOH	0	2,76±0,40	/	н.д.**	[95]	
	7 h				11,00±0,73				
	5 h	120 °C			3,70±0,50				
	7 h				9,43±0,96				
	5 h	85 °C			2,60±0,36				
	7 h				7,38±0,74				
	5 h	120 °C		1(као CsOH.H ₂ O)	3,22±0,38				
	7 h			8,38±0,94					
	5 h	85 °C		1 (као CsNO ₃)	1,84±0,24				
	7 h				5,07±0,67				
	5 h	120 °C			2,35±0,21				
	7 h				8,67±0,62				
ЕФП	24 h + 27 дана	$60 \pm 0,5$ °C (РВ=90±1%)	натријум-силикат (n=1,5)		2 (као CsNO ₃)	/	57,2	/	[96]
ЕФП	28 дана	40 ± 0 °C (РВ=90±1%)	натријум-силикат (n=1,4)		2 (као CsNO ₃)	/	62,8	10,7	[97]
ЕФП	24 h + 4 недеље	60 °C + 20 °C	натријум-силикат (n=н.дф.)***	1 (као CsCl)	/	/	~10,0	[98]	
ЕФП:ЗВП=90:10							7,1		
ЕФП:ЗВП=70:30							8,0		
ЕФП:ЗВП=50:50							8,0		

Наставак табеле 2.1. Сумирана механичка својства и средњи индекс излуживања ААМ на бази ЕФП и ЗВП

Полазни Материјал	Услови неговања		Алкални активатор	Cs, мас. %	f_{sav} , МПа	f_{pr} , МПа	L_{sr}	Референца
	Време	Температура						
ЕФП	24 h + 7 дана	55 °C + 90 °C	5 М NaOH	0 (као CsOH.H ₂ O)	/	б.п.	27,5	[99]
				2 (као CsOH.H ₂ O)			12,5	
				5 (као CsOH.H ₂ O)			11,5	
				8 (као CsOH.H ₂ O)			12,3	
				11 (као CsOH.H ₂ O)			13,4	
				20 (као CsOH.H ₂ O)			14,5	
ЕФП	24 h + 7 дана	55 °C + 22 °C	5 М NaOH	2 (као CsOH.H ₂ O)	/	/	9,0	[100]
		55 °C + 22 °C	11 М NaOH	20 (као CsOH.H ₂ O)			7,4	
				2 (као CsOH.H ₂ O)			9,1	
		55 °C + 22 °C	11 М NaOH	20 (као CsOH.H ₂ O)			7,3	
				2 (као CsOH.H ₂ O)			12,1	
		24 h + 28 дана	55 °C + 22 °C	5 М NaOH			20 (као CsOH.H ₂ O)	
	2 (као CsOH.H ₂ O)				9,4			
	55 °C + 90 °C		5 М NaOH	20 (као CsOH.H ₂ O)	8,0			
				2 (као CsOH.H ₂ O)	12,5			
	28 дана	собна температура	натријум-силикат (n=1,4)	5 (као CsNO ₃)	20 (као CsOH.H ₂ O)	14,5	/	

*б.п. - без промена

**н.д. - није детектован

***н.дф. - није дефинисан

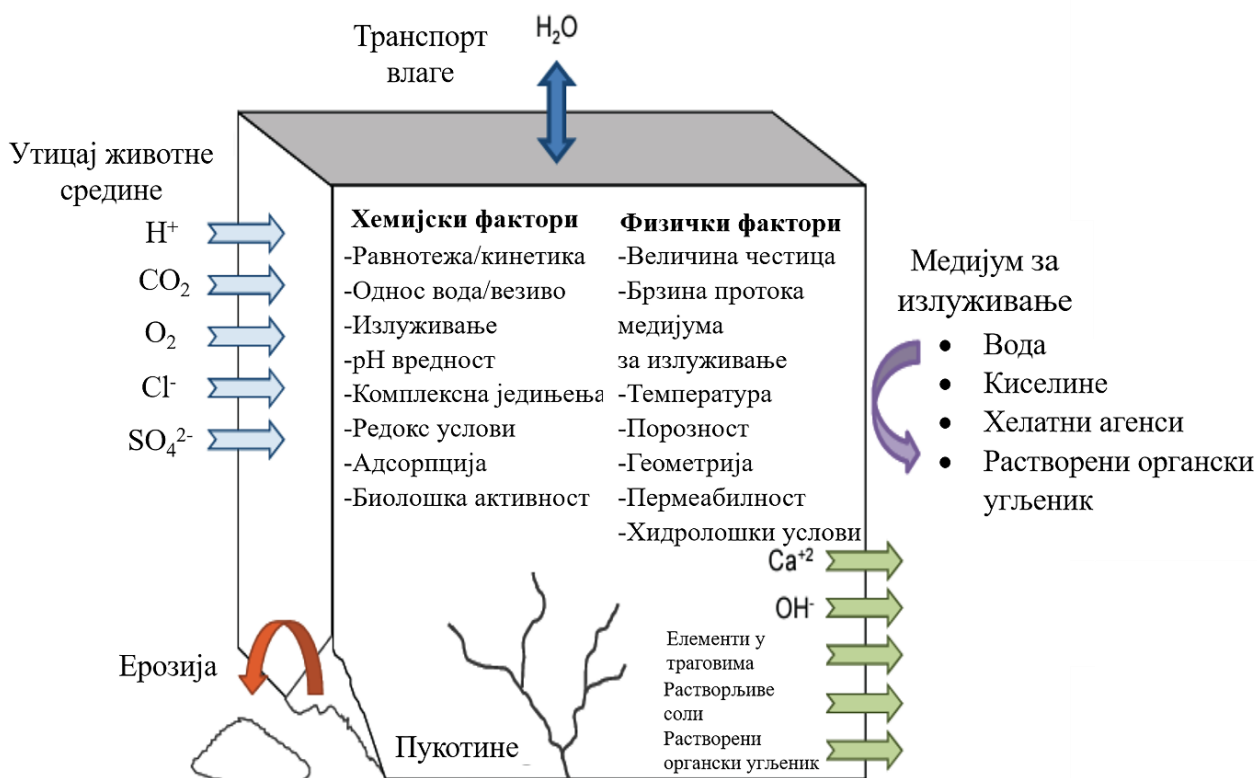
може се објаснити различитим условима синтезе примењеним у анализираним истраживањима, пре свега употребом натријум-силиката и неговањем на повишеној температури код АА-ЕФП материјала [95], што доводи до интензивније реакције и формирања компактније микроструктуре. Насупрот томе, АА-ЗВП материјали приказани у табели 2.1. синтетисани су применом раствора NaOH и неговани на собној температури [94].

Поједини аутори су уочили да на механичка својства има утицај и хемијски облик у коме је Cs додат у ААМ. У раду Fernández-Jiménez и сарадника [95] коришћени су CsOH·H₂O и CsNO₃, при чему CsOH као алкално једињење може додатно утицати на процес активације и променити кинетику реакције алкалне активације. Provis и van Deventer [102] су испитивали кинетику формирања алумосиликатног гела и показали да CsOH значајно убрзава формирање гел структуре, док CsNO₃ благо успорава процес и може нарушити развој структуре гела. Ови кинетички ефекти могу допунити разумевање утицаја различитог облика Cs, хидроксида или нитрата, на механичка својства ААМ, јер брзине формирања гела и хомогеност гела директно утичу на чврстоћу и стабилност добијеног материјала. Слично томе, Ofer-Rozovsky и др. [103] истраживали су утицај нитратних јона (додатих као NaNO₃) на механичка својства АА-ЕФП и приметили да се чврстоћа на притисак смањује код АА-ЕФП који садрже нитратне јоне. Добијене разлике се стога могу приписати комбинованом ефекту састава полазног материјала, типа активатора и температуре неговања.

2.2.5.2. Излуживање

Један од најзначајнијих еколошких ризика повезаних са применом индустријских отпадних материјала представља могућност излуживања загађујућих материја из материјала у животну средину. Излуживање представља процес ослобађања неорганских и органских загађујућих материја, као и радионуклида, из чврстог материјала у течну фазу са којом је материјал у контакту, при чему на интензитет излуживања утичу физичко-хемијска својства самог материјала, као и услови средине у којима се материјал налази [48]. На слици 2.8. приказан је концептуални приказ физичких и хемијских фактора који могу да утичу на процес излуживања [104].

Приказана шема представља интегрисани концептуални модел процеса излуживања из цементних материјала и ААМ, при чему су обухваћени спољашњи утицаји из животне средине, унутрашњи физичко-хемијски фактори и процеси у материјалу, као и транспортне појаве које доводе до ослобађања јона у околни медијум. Модел показује да је излуживање резултат сложене интеракције више међусобно повезаних механизма, а не једног доминантног процеса. Фактори из спољашње средине (слика 2.8, лево) представљају хемијске компоненте које из околине продиру у материјал и иницирају или убрзавају процесе разлагања и излуживања. Присуство водоничних јона (H⁺) доводи до снижавања рН вредности раствора у порама материјала. Контакт ААМ са медијумом ниске рН вредности изазива растварање и дестабилизацију везивних гел фаза (N-A-S-H и C-A-S-H), што директно повећава мобилност везаних јона [9, 7, 8, 11]. Угљен-диоксид (CO₂) продира у структуру материјала и изазива карбонатизацију, при чему долази до снижавања базности у порама и промена у структури гел фаза. У ААМ који садрже значајне количине калцијума током овог процеса формира се калцијум-карбонат (CaCO₃) [105].



Слика 2.8. Концептуални приказ могућих процеса излуживања, физички и хемијски фактори који могу да утичу на излуживање [104].

Кисеоник (O_2) учествује у оксидационо-редукционим реакцијама, мењајући оксидационо стање елемената (нпр. $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$), при чему ове промене директно утичу на растворљивост и мобилност метала [106]. Хлоридни јони (Cl^-) мигрирају кроз поре материјала, формирају растворљиве комплексе и у армираним материјалима изазивају корозију челика [107].

Вода представља кључни транспортни медијум у процесу излуживања. Улога воде је вишеструка: раствара јонске и поларне компоненте, омогућава дифузију кроз поре и посредује у хемијским реакцијама у систему. Кретање воде у материјалу (улазак, излазак и капиларни транспорт) директно одређује степен засићења и доступност јона за транспорт.

Фактори који зависе од самог материјала могу бити хемијски и физички [104]. Хемијски фактори контролишу растворљивост, стабилност и трансформацију чврстих фаза током излуживања. При контакту материјала са водом долази до растварања појединих фаза и успостављања равнотеже између чврсте и течне фазе. Брзина ослобађања елемената зависи од кинетике растварања и преципитације, као и од термодинамичке стабилности присутних фаза у материјалу. У цементним материјалима и ААМ процес излуживања је често контролисан комбинацијом кинетичких и термодинамичких фактора [104]. Однос вода/везиво коришћен приликом синтезе материјала за имобилизацију, било да је у питању цемент или ААМ, утиче на формирање структуре пора, компактност матрице и количину слободне воде за транспорт јона. Већи

однос вода/везиво обично доводи до повећања порозности и интензивнијег излуживања [48]. Формирање растворљивих комплекса између јона метала и лиганда (нпр. органске материје) повећава мобилност елемената који би иначе били слабо растворљиви. Редокс услови контролишу оксидационо стање елемената, услед чега може доћи до преласка у растворљивије облике или формирања нерастворљивих фаза [104]. Процес везивања јона за површине чврсте фазе (адсорпција или јонска измена) смањује концентрацију слободних јона у раствору.

Бројни физички фактори одређују механизме и брзину транспорта кроз поре материјала [104]. Већа специфична површина обезбеђује већи контакт са медијумом за излуживање и убрзава процес излуживања. Медијум за излуживање представља течну фазу која долази у контакт са материјалом и омогућава процес излуживања. У зависности од хемијског састава, медијум за излуживање може имати различит утицај на стабилност и мобилност компонената у материјалу. Најчешће се као медијум за излуживање користи вода, која представља основни растварач у природним условима. Поред воде, као медијум за излуживање могу се користити киселине, које могу значајно убрзати растварање матрице и тиме повећати интензитет излуживања јона. Брзина протока медијума за излуживање контролише размену између спољашње средине и раствора у порама, чиме директно утиче на кинетику излуживања растворених јона из материјала, као и на успостављање равнотежних услова у систему. Транспорт растворених супстанци кроз поре се најчешће одвија путем дифузије. Повећање температуре убрзава дифузију, што доводи до повећања укупне брзине излуживања. Већа порозност материјала омогућава лакши проток флуида и миграцију јона. Геометрија узорка, односно однос површине и запремине, утиче на степен контакта материјала са околним медијумом и тиме на интензитет излуживања.

Деградациони процеси у материјалу обухватају појаве које доводе до постепеног нарушавања структуре и повећаног ослобађања растворених компоненти у околину. Ерозија представља физичко одвајање материјала са површине под утицајем струјања течности, чиме се директно утиче на губитак масе и изложеност унутрашњих слојева. Пукотине настају као последица механичких, хемијских и термичких напрезања, при чему њихово формирање значајно повећава ефективну површину излуживања и омогућава бржи транспорт јона кроз материјал, чиме се убрзавају и процеси разградње и излуживања [104].

С обзиром на комплексност процеса излуживања и зависност од више међусобно повезаних физичко-хемијских фактора, лабораторијска испитивања се спроводе у условима који имају за циљ симулацију реалних услова изложености материјала у животној средини. На тај начин се омогућава процена дугорочног понашања и стабилности материјала у условима који одговарају природним или инжењерским сценаријима изложености, уз контролисано варирање појединачних утицајних фактора.

Током досадашњих истраживања имобилизације Cs у структуру ААМ примењени су различити протоколи за испитивање излуживања, укључујући ANSI/ANS-16.1-2003 „*Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term test procedure*“ [97-100], ASTM C1285 [108], динамички TCLP тест (*Toxicity characteristic leaching procedure*) [95], статички тест који је предложила Међународна агенција за атомску енергију (IAEA) [109, 110], кинески стандард GB7023-86 [111], као и стандард Француске националне агенције за управљање радиоактивним отпадом (ANDRA) [112]. При том су примењивани различити медијуми за излуживање,

као што су дејонизована вода, кисели и базни раствори, са циљем симулације различитих услова спољашње средине и процене утицаја хемијског састава медијума за излуживање на процесе излуживања. За квантификацију излуживања и процену ефикасности имобилизације радионуклида као што је Cs најчешће се користи средњи индекс излуживања (L_{sr}), који је дефинисан ANSI/ANS-16.1-2003 стандардом [113]. Према захтевима Комисије за нуклеарну регулативу САД [114], минимална прихватљива L_{sr} вредност износи 6,0.

У табели 2.1 приказане су вредности L_{sr} добијене у складу са стандардом ANSI/ANS-16.1-2003 [113]. Уочава се да су вредности индекса излуживања углавном више при имобилизацији Cs у АА-ЕФП материјалима у односу на АА-ЕФПЗВП. Иако састави ЕФП и ЗВП коришћени у различитим истраживањима нису идентични, што отежава директно поређење резултата, може се уочити општи тренд да АА-ЕФП показују више вредности L_{sr} у односу на АА-ЕФПЗВП. За материјале засноване искључиво на ЗВП, подаци у литератури су ограничени или недостају. Такође, треба имати у виду да су у појединим случајевима АА-ЕФП испитивани при повишеним температурама у односу на АА-ЕФПЗВП за исте уделе Cs, што може додатно допринети уоченим вишим вредностима L_{sr} . Генерално посматрано, добијени резултати указују на повољније имобилизационе карактеристике АА-ЕФП материјала у односу на АА-ЕФПЗВП. Такође, посматрано у оквиру АА-ЕФП, када је удео Cs био > 8% забележени су виши L_{sr} .

Jain и сарадници [100] су испитивали утицај температуре неговања, времена неговања, концентрације NaOH и удела Cs на излуживање Cs из АА-ЕФП. Применом статистичке анализе варијансе (ANOVA) утврдили су да највећи утицај на излуживање има температура неговања АА-ЕФП, док време неговања и концентрација NaOH имају знатно мањи утицај (табела 2.2). Међутим, узајамни утицај времена неговања и удела Cs (тзв. интеракција између ових параметара) има доста велики утицај, значајно већи од међусобног утицаја времена неговања и концентрације NaOH.

Табела 2.2. Утицај параметара синтезе и неговања на вредност L_{sr} током излуживања Cs из АА-ЕФП [100]

Параметар	Утицај (%)
Температура неговања	84,61
Интеракција између удела Cs и времена неговања	13,20
Интеракција између удела Cs и концентрације NaOH	0,57
Време неговања	0,43
Интеракција између концентрације NaOH и температуре неговања	0,41
Концентрација NaOH	0,35

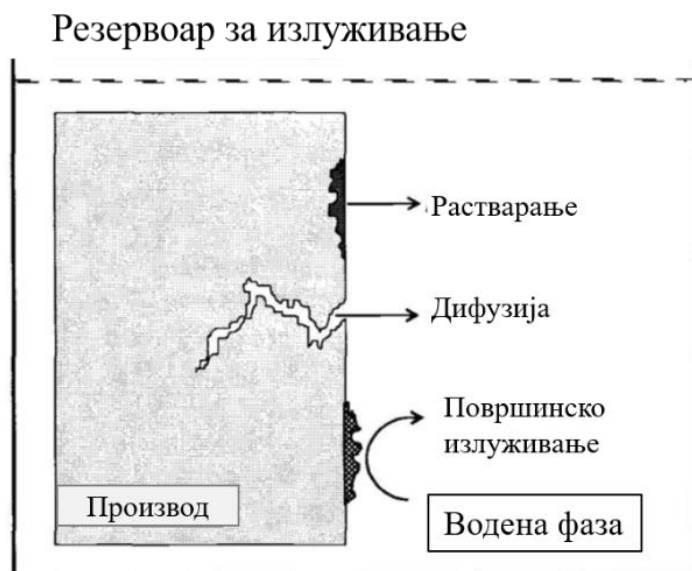
Такође, Jain и сарадници [99] су у својим истраживањима применили дифузиони модел који су предложили De Groot и Van der Sloot [115, 116], како би одредили примарни механизам излуживања Cs из ААМ. Према овом моделу, на основу вредности нагиба зависности логаритма кумулативно излужене компоненте, у овом случају Cs (B_t) и логаритма времена (t), може се установити који је механизам излуживања доминантан. B_t у датом временском интервалу може се израчунати према једначини:

$$Bt = \frac{C_t * V_t}{s} \quad (2.2)$$

где је:

B_t – вредност кумулативно излуженог Cs током времена t (mg/m^2),
 t - време контакта (s),
 C_t - вредности концентрација Cs излужених током времена t (mg/l)
 V - запремина медијума за излуживање (l),
 S - геометријска површина узорка (m^2),

Уколико је вредност нагиба зависности $\log(B_t)$ од $\log(t) > 0,6$ доминантан механизам излуживања је растварање (слика 2.9), а када је вредност нагиба у опсегу од 0,4 до 0,6, главни механизам је дифузија [116]. Механизам растварања подразумева да се растварање на површини одиграва брже од дифузије јона из унутрашњости узорка. За вредности нагиба мање од 0,4 се наводи да указују на површинско испирање као доминантан механизам излуживања, али и на тзв. исцрпљивање. До исцрпљивања [116, 117] долази након периода дифузионо контролисаног процеса, када се концентрација испитиване супстанце у унутрашњости узорка значајно смањи услед дуготрајног излуживања, док површинско испирање карактерише присуство лако растворљивих супстанци на површини материјала које се брзо уклањају у почетној фази испитивања, при чему овај процес обично претходи дифузионо контролисаном излуживању [118].



Слика 2.9. Шематски приказ механизма излуживања из материјала [116]

Fernández-Jiménez и сарадници [95] су испитивали имобилизацију Cs у АА-ЕФП. Резултати ANS 16.1 теста излуживања показали су да Cs у дејонизованој води након контакта са АА-ЕФП узорцима није био детектован (концентрација Cs < 1 ppm), док су TCLP тестом утврђене веома мале количине излуженог Cs. Аутори су такође показали да је АА-ЕФП матрица веома отпорна на излуживање, чак и у агресивним условима, јер су детектоване ниске концентрације излуженог Al и Si. Установљено је и да се са повећањем времена неговања количина излуженог Cs смањује због формирања већег удела алуминосиликатног гела за који се везују јони Cs, као и због развоја микроструктуре веће густине.

Vandevenne и сарадници [94] су за испитивање излуживања Cs из АА-ЗВП користили динамички дифузиони тест, према ASTM C1220-98 и EN/TS 15863:2015

стандардима. На основу резултата мапирања, добијених EDS анализом, који су показали хомогену расподелу Cs^+ јона кроз читаву матрицу, аутори су закључили да је део Cs^+ присутан и у површинским слојевима АА-ЗВП, што доприноси лакшем излуживању. На основу количине унетог Cs у узорку, масе узорка и укупне количине излуженог Cs, одредили су да је проценат излуженог Cs из АА-ЗВП, током 7 дана излуживања, био 63 %, 66 % и 62 %, при уделу Cs од 0,5 %, 1 % и 2 %, редом.

Xioing и сарадници [101] су испитивали излуживање Cs из АА-ЕФПЗВП методом GB/T 7023-2011 (*Standard test method for leachability of low and intermediate level solidified radioactive waste forms*), где су као медијум за излуживање користили дејонизовану воду и отпадне воде. У оба случаја су уочили да је механизам излуживања Cs био дифузија и растварање. XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) и ^{29}Si MAS NMR анализа су показале да излуживањем Cs долази до трансформације гела, јер Cs утиче на излуживање Al, што доводи до пораста Si/Al односа у гелу и смањења MCL.

2.2.5.3. Механизми имобилизације Cs у ААМ

Имобилизација Cs у ААМ углавном је укључивала најмање један од следећа три механизма [2]: јонску измену између продуката алкалне активације и Cs^+ , физичку адсорпцију Cs^+ на површини продуката реакције алкалне активације и физичку инкапсулацију Cs, која зависи од природе продуката реакције алкалне активације и структуре пора ААМ.

Једно од првих истраживања која су се бавила имобилизацијом Cs у АА-ЕФП материјалима били су радови Fernández-Jiménez и сарадника [95]. Указали су да је Cs хемијски везан у гелу, а не физички имобилисан, што је закључено на основу одсуства јасно дефинисаних хидратисаних једињења Cs, иако квантитативна потврда није дата. Уочене су и зеолитске фазе, као што су хидроксисодалит ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$) и хершелит ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), али је Cs у зеолитским фазама облика хершелита идентификован само када је унет у облику $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а не и као CsNO_3 . Такође су предложили да је неопходно додавање већег удела Cs (> 1 мас. %), како би се боље схватио механизам имобилизације Cs у АА-ЕФП.

До сличних закључака дошли су и Li и сарадници [96]. XRD анализа није показала значајне промене у минералном саставу АА-ЕФП након додавања Cs^+ (2 % Cs у облику CsNO_3 , табела 2.1.), што указује да присуство Cs^+ јона не доводи до формирања нових кристалних једињења, као што су Cs-хидроксисодалит, Cs-хершелит или полуцит ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$), нити до промене постојећих фаза. Cs^+ се уграђује у гел заменом Na^+/K^+ јона (јонска супституција).

У истраживањима Jang и сарадника [98], пажња је била усмерена на поређење ефикасности имобилизације Cs ПЦ и ААМ синтетисаним са различитим уделима ЕФП и ЗВП. Показано је да су ААМ ефикасији у имобилизацији Cs од ПЦ, као и да се ефикасност смањује додатком ЗВП у ЕФП, због промене у структури пора ААМ, при чему су закључили да физичка инкапсулација Cs најбоља у АА-ЕФП материјалима због повољније структуре пора која ограничава дифузију јона.

С друге стране, Jain и др. [99, 100] су показали да је *in-situ* кристализација полуцита у АА-ЕФП раствором NaOH могућа при релативно високим уделима Cs (≥ 8 мас. %) и неговањем на вишим температурама (90 °C). Полуцит се и током ранијих истраживања показао као врло ефикасан у имобилизацији Cs [119, 120]. Структура полуцита се састоји од шесточланих прстенова тетраедара који формирају канале ограничених димензија, при чему је ефективни пречник канала ($\sim 2,8$ Å) мањи од

пречника Cs^+ јона ($\sim 3,34 \text{ \AA}$), због чега Cs^+ јони остају имобилисани унутар кристалне решетке и не могу се излужити без разарања зеолитне структуре [121]. На XRD дифрактограмима је уочено смањење брега, који указује на присуство аморфне фазе и повећање интензитета пикова кристалних фаза, посебно полукрива. То је утицало и на већу ефикасност имобилизације, што је уочено на основу већих вредности L_{sr} . При нижим уделитема Cs у АА-ЕФП материјалима (< 8 мас. %), Jain и сарадници [99, 100] претпоставили су да долази до делимичне супституције Na^+ јонима Cs^+ у зеолитским фазама натријум-алуминијум силикатног хидрата ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и шабазита – $\text{Na}_2(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, као што су то уочили и Fernández-Jiménez [95].

Vandevenne и сарадници [94] су микрохемијском анализом и мапирањем узорака показали да је Cs^+ скоро у потпуности инкорпориран у АА-ЗВП материјалима, при чему додаток Cs није имао значајан утицај на удео Si, Al и Na у матрици, али су уочили смањење удела Ca^{2+} јона. Претпоставили су да је ово смањење удела Ca^{2+} јона последица инкорпорирања Cs^+ у матрицу, тј. да долази до делимичне замене Ca^{2+} јона јонима Cs^+ , с обзиром на њихову улогу у компезовању негативног наелектрисања [122].

Због велике варијабилности у саставу индустријских отпада као полазних материјала, разумевање механизма имобилизације Cs у АА-ЗВП је значајно отежано. Разлике у хемијском саставу прекурсора, као и присуство елемената у траговима, могу значајно утицати на процесе имобилизације радионуклида, као што је Cs. Због тога су Vandevenne и сарадници [123] синтетисали шест различитих Ca–Si–Al прекурсора сличног састава и својстава као ЗВП, припремљених од лабораторијских реагенаса, како би се елиминисао утицај неконтролисаних примеса и омогућило систематско испитивање механизма имобилизације Cs^+ у АА-ЗВП материјалима. Синтетисане ЗВП имале су различите молске односе Si/Al и Ca/(Si+Al), у опсегу 0,95–5,1 и 0,42–1,0, редом, што је омогућило детаљну анализу утицаја хемијског састава ЗВП на ефикасност имобилизације Cs. Показали су да је имобилизација Cs ефикаснија при нижем Si/Al и Ca/(Si+Al) односу, при чему је постигнут степен имобилизације до 97,6 %.

Xiong и сарадници [101] су показали да АА–ЕФПЗВП везива могу ефикасно имобилисати Cs, користећи 5 % Cs, на собној температури. ^{29}Si MAS NMR анализом су показали да уградња Cs мења локално окружење Al и да Cs^+ као јон већег јонског радијуса у поређењу са Na^+ може подстицати формирање (N,Cs)-A-S-H гела. Уградња Cs^+ у АА-ЕФПЗВП довела је до смањења удела $\text{Q}^3(1\text{Al})$ и $\text{Q}^4(3\text{Al})$ структурних јединица, али и повећања $\text{Q}^4(2\text{Al})$ и $\text{Q}^4(1\text{Al})$ структурних јединица. Закључили су да се Cs^+ јон хемијски везује за негативно наелектрисане AlO_4^{5-} тетраедре у структури алуминосиликатног гела, чиме Cs^+ делује као катјон за компензовање наелектрисања насталог заменом Si^{4+} јона Al^{3+} јонима, као и да је Cs делимично физички инкапсулиран у порама формираног гела.

2.2.6. ААМ као матрице за имобилизацију других радионуклида

Поред имобилизације Cs, испитивана је ефикасност имобилизације у ААМ и других радионуклида, као што су ^{90}Sr , ^{60}Co и ^{113}Cd .

Jang и сарадници [98] су, поред имобилизације Cs, у својим истраживањима пратили и имобилизацију Sr. У поређењу са Cs, ААМ су се показали много ефикаснији у имобилизацији Sr. С обзиром на то да су као полазни материјали за синтезу ААМ коришћени ЕФП и ЗВП при различитим односима, као најефикаснији су се показали АА-ЕФП, јер су имали мањи критични пречник пора и мању запремину капиларних пора, што је довело до отежане дифузије Sr^{2+} . Lin и сарадници [124] су испитивали хибридне материјале на бази смеше ЕФП–ЗВП–МК и утврдили да ови материјали имају мању

укупну порозност у односу на ПЦ, што директно доводи до смањеног излуживања Sr^{2+} . Tian и Sasaki [125] су показали да је доминантан механизам имобилизације Sr^{2+} АА-ЕФП материјалима јонска измена са катјонима алкалних метала, при чему није уочено формирање нових фаза. Такође су утврдили да замена катјона једновалентних елемената Sr^{2+} јонима доводи до смањења запремине пора.

Vandevenne и сарадници [94] су проучавали својства АА-ЗВП синтетисаног са различитим уделитема $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и установили да се Sr^{2+} углавном таложи у облику $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Претпоставили су да се $\text{Sr}(\text{OH})_2$ формира одмах након контакта Sr^{2+} јона са раствором алкалног активатора, што негативно утиче на кинетику реакција и успорава развој чврстоће материјала. Сличан механизам имобилизације су уочили Xioing и сарадници [101]. Показали су да инкорпорирање Sr^{2+} у матрицу АА-ЕФПЗВП утиче на реакције алкалне активације, тако што Sr^{2+} реагује са OH^- јонима из раствора алкалног активатора, при чему се формира SrCO_3 , што доводи до физичке инкапсулације Sr^{2+} јона. Поред тога, уочено је да се Sr^{2+} хемијски везује у (С, Sr)-N-A-S-H и (N, Sr)-A-S-H гелове.

Фундаментално истраживање Yu и сарадника [126] показало је да се јони Co^{2+} могу имобилизовати у облику тровалентног и двовалентног облика у ААМ на бази манганске ЗВП (АА-МЗВП), која настаје као индустријски отпад у процесу електролитичке производње мангана, као и ААМ на бази МК. Повећана ефикасност имобилизације Co^{2+} у АА-МЗВП матрици резултат је реакције оксидације:



У овој реакцији настају 2OH^- јона, што додатно поспешује растварање аморфног дела ЗВП. Даље, током процеса кондензације, алуминатни и силикатни јони, у којима су Al^{3+} и Si^{4+} у тетраедарској координацији полимеризују, а Co^{3+} и Co^{2+} јони учествују у компензацији негативног наелектрисања у новоформираној гел структури. El-Naggar и сарадници [109] побољшали су ефикасност имобилизације ^{60}Co додавањем финих честица ЗВП у каолин, при чему је истовремено уочено и повећање чврстоће при притиску. Као прелазни метал, Co^{3+} има значајно мању растворљивост од Co^{2+} , па оксидациони услови могу имати важну улогу у имобилизацији Co кроз оксидацију Co^{2+} у Co^{3+} и друге механизме. Sun и Vollpracht [127] процењивали су еколошку прихватљивост ААМ на основу излуживања тешких метала и елемената у траговима из АА-ЕФП и АА-МК. Утврдили су да је дифузија доминантан механизам излуживања различитих јона, укључујући Co^{2+} , након чега следе површинско испирање, растварање и исцрпљивање, без фазних трансформација. Брзине излуживања катјона биле су сличне као код цементних материјала.

За имобилизацију ^{113}Cd јона (Cd^{2+}), Muhammad и сарадници [128] користили су ЗВП и ЕФП као полазне материјале за синтезу ААМ. Показали су да је ефикасност имобилизације $\text{Cr}(\text{VI})$, Pb^{2+} и Cd^{2+} износила 91–99,99 %, у зависности од медијума за излуживање, удела и својстава метала. Сви испитивани елементи су при оптималним концентрацијама били ефикасно имобилисани у ААМ, путем хемијске и физичке имобилизације. Cd^{2+} јони замењују Na^+ јоне и делују као компензатори наелектрисања за $[\text{AlO}_4]$ тетраедре у аморфним геловима (нису уочене нове кристале фазе са Cd). Међутим, Álvarez-Ayuso и сарадници [129] показали су да се у АА-ЕФП формирају и гел фаза и зеолит формуле $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при чему неки радиоактивни јони замењују Na^+ и Ca^{2+} и уграђују се у структуру алумосиликатног гела. Wang и сарадници [130] испитивали су утицај Cd^{2+} на чврстоће при притиску ААМ-ЕФП и установили да је при нижем уделу Cd^{2+} (< 3 %) мање значајан, док при уделу од 3 % долази до значајног смањења чврстоћа при притиску ААМ-ЕФП. Претпостављено је да Cd^{2+} формира

хидроксида једињења, што доводи до снижења рН вредности и повећања вискозности, чиме се смањује растварање силицијума и алуминијума и успорава формирање алумосиликатног гела. С друге стране, Zhang и сарадници [131] су показали приликом испитивања имобилизације Cd^{2+} у АА-ЕФП, да додавање Cd^{2+} у облику $Cd(NO_3)_2$ нема значајан утицај на чврстоће при притиску. Имобилизација Cd^{2+} јона зависи од растворљивости формираног $Cd(OH)_2$, при чему је излуживање било мало када је као медијум за излуживање коришћен раствор високе рН вредности, а када је као медијум за излуживање коришћен раствор ниске рН вредности долазило је до повећања растворљивости $Cd(OH)_2$ и самим тим и излуживања Cd^{2+} .

2.3. Предмет и циљеви докторске дисертације

Последњих деценија спроведен је велики број истраживања посвећених примени ААМ за имобилизацију радиоактивног отпада. Посебна пажња усмерена је на имобилизацију Cs, који се услед високе растворљивости и покретљивости у воденој средини сматра једним од најзначајнијих контаминаната у РАО. Досадашња истраживања показала су да ААМ на бази ЕФП и ЗВП представљају матрице које омогућавају ефикасну имобилизацију Cs, при чему је највећи број радова био усмерен на испитивање механичких својстава ААМ, степена излуживања Cs и микроструктурних карактеристика материјала, одређених применом ВЕТ, XRD и SEM/EDS метода, док ^{29}Si MAS NMR до сада није примењена.

Иако су бројна истраживања показала потенцијал ААМ за имобилизацију Cs, постоји потреба за детаљнијим проучавањем ААМ за имобилизацију Cs, из више разлога. Пре свега, већина истраживања није обухватила испитивање утицаја Cs на време везивања ААМ, као једног од битних параметра за практичну примену ААМ за имобилизацију Cs. Присуство Cs може утицати на кинетику процеса алкалне активације и формирање реакционих продуката ААМ. Поред тога, највећи број истраживања, посебно оних који се односе на испитивање имобилизације Cs у ААМ на бази ЗВП и мешавини ЕФП и ЗВП, спроведен је на узорцима негованим на собној температури. Генерално је познато да повишена температура обезбеђује интензивнији развој реакционих продуката ААМ, што може довести до ефикасније имобилизације Cs. Посебно су ограничени подаци о структурној карактеризацији материјала са имобилисаним Cs при различитим уделитема и након процеса излуживања. У већини радова ефикасност имобилизације процењивана је искључиво на основу количине излуженог Cs, док су промене у структури гелова и механизми имобилизације Cs ретко анализирани. Имајући у виду да ^{29}Si MAS NMR може детектовати промене удела различитих структурних јединица силицијума током реакције алкалне активације ЕФП и ЗВП, очекивано је да ће применом ове методе моћи да се детаљније детектују структурне промене током имобилизације и излуживања Cs. Додатно, у већини досадашњих истраживања примењивани су појединачни полазни материјали, док су ААМ на бази мешавине ЕФП и ЗВП знатно мање проучавани, иако се активацијом смеше ЕФП и ЗВП могу оптимизовати својства ААМ у погледу времена везивања, микроструктуре, механичких карактеристика и дуготрајности. Такође, утицај гранулометријског састава полазних материјала на имобилизацију Cs није испитан, иако је познато да реактивност полазних материјала и формирање реакционих продуката зависи од величине честица.

Полазећи од резултата досадашњих истраживања и познатих механизма реакције алкалне активације, претпостављено је да ће додаток ЗВП повећати реактивност ЕФП приликом синтезе ААМ услед присуства реактивних Са-фаза и

довести до интензивнијег формирања реакционих продуката. Очекује се да ће у мешовитим ААМ на бази ЕФП и ЗВП доћи до формирања хибридног (N,C)-A-S-H гела, који ће обезбедити компактнију микроструктуру, мању порозност и повољнија механичка својства у односу на ААМ добијене само од ЕФП, што ће утицати на ефикасност имобилизације Cs. Очекује се да ће ААМ, посебно на бази ЗВП и мешавине ЗВП и ЕФП, неговани на повишеној температури показати већу ефикасност имобилизације Cs у односу на узорке неговане на собној температури који су приказани у литератури. Поређење резултата за АА-ЕФПЗВП са резултатима за АА-ЕФП и АА-ЗВП омогући ће сагледавање узајамног утицаја ЕФП и ЗВП на својства добијеног хибридног материјала и ефикасност имобилизације Cs.

Циљ ове докторске дисертације је да се дефинишу механизми имобилизације Cs, као и утицај имобилизације и процеса излуживања на физичко-механичка и структурна својства ових ААМ. Главни научни циљеви ове докторске дисертације су:

- дефинисање механизма имобилизације Cs у ААМ на бази ЕФП и ЗВП,
- утврђивање утицаја гранулометријског састава ЕФП на ефикасност имобилизације Cs
- утврђивање утицаја додатка ЗВП на физичко-механичка и структурна својства ААМ на бази ЕФП, као и на механизам имобилизације,
- утврђивање утицаја удела Cs на физичко-механичка и структурна својства ААМ,
- утврђивање утицаја излуживања на механичка и структурна својства ААМ са различитим уделима Cs.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1. Материјали

У току овог истраживања као полазни материјали коришћени су:

- ЕФП из термоелектране (ТЕ) „Никола Тесла А“ (ТЕНТ А), Обреновац, Србија; коришћене су две најфиније фракције (ЕФП и ЕФП-3) од укупно четири које настају током пнеуматског транспорта у термоелектрани,
- ЗВП из железаре "Hesteel Serbia Iron & Steel d.o.o.", Смедерево, Србија.

За припрему раствора алкалног активатора коришћени су комерцијални раствор натријум-силиката (13,60 % Na_2O , 26,25 % SiO_2 , 60,15 % H_2O ; "Галеника-Магмасил", Србија), полазног модула (масени однос оксида $n=\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) 1,93 и натријум-хидроксид (NaOH) (98,5 % , "Lach-Ner", Република Чешка).

Цезијум-хлорид (99,9 % CsCl , Суперлаб, Србија) је коришћен као извор нерадиоактивног изотопа $^{133}\text{Cs}^+$.

Концентрирана азотна киселина (65 % HNO_3 , Analar Normapur, ЕС) је коришћена за подешавање рН вредности раствора добијених излуживањем и филтрацијом, а предвиђених за одређивање концентрација Cs, Si, Al, Na и Ca.

За мерење концентрације излуживаних елемената, коришћени су појединачни стандарди за сваки елемент: ICP-12N-1, ICP-52W-1, ICP-01N-1, ICP-54N-1 и ICP-09N-1 (Cs, Si, Al, Na и Ca, редом ACCUSTNDARD, USA).

3.2. Припрема раствора алкалног активатора

Раствор алкалног активатора припремљен је мешањем комерцијалног раствора натријум-силиката и натријум-хидроксида како би се добио модул 1,5. Избор састава и концентрације раствора алкалног активатора заснован је на претходно оптимисаним условима синтезе ААМ на бази ЕФП и ЗВП [22-24, 132, 133]. Раствор је припреман најмање 24 h пре почетка синтезе уз повремено мешање, како би се омогућила стабилизација раствора и постизање хомогеног састава.

3.3. Припрема пасте ААМ

Пасте су припремљене мешањем ЕФП и/или ЗВП (табела 3.1.), раствора натријум-силиката као активатора и воде или раствора CsCl у случају везива који садрже Cs (табела 3.1.). Узорци добијени алкалном активацијом ЕФП означени су са АА-ЕФП, а узорци на бази ЕФП-3 као АА-ЕФП-3. Концентрације Na_2O приказане у табели 3.1 дефинисане су на основу резултата претходних истраживања [22-24, 132, 133]. Количина воде потребна за постизање сличне конзистенције пасте ААМ дефинисана је одређивањем распрострањања пасте на потресном столу, према EN 1015-3 [134]. Вредности односа вода/везиво дати су у табели 3.1. У приказаним односима вода/везиво, вода представља укупну количину воде у систему, укључујући воду из активатора и воду из раствора CsCl , док везиво представља укупну масу полазног материјала (ЕФП и/или ЗВП) и чврстог дела активатора.

Пасте су мешане ручним миксером 3 min и потом изливене у пластичне цилиндричне калупе, након чега су уклоњени мехурићи ваздуха на вибро-столу. Припремљене пасте су прекривене пластичном фолијом и неговане на 95 °C током 24 h, а затим на собној температури (20 ± 2 °C) до предвиђених термина за тестирање [23, 24]. Након предвиђеног периода неговања и вађења из калупа добијени узорци за АА-ЕФП,

АА-ЗВП и АА-ЕФПЗВП имали су димензије Ø 62,5 x 15 mm, Ø 60,0 x 10 mm и Ø 62,0 x 12 mm.

Табела 3.1. Припрема пасте ААМ

Узорак	Cs (мас. %)*	ЕФП (мас. %)	ЗВП (мас. %)	Na ₂ O (мас. %)**	Однос вода/везиво
АА-ЕФП-0Cs	0	100	0	10	0,35
АА-ЕФП-2Cs	2				0,35
АА-ЕФП-5Cs	5				0,35
АА-ЕФП-3-0Cs	0	100	0	10	0,39
АА-ЕФП-3-2Cs	2				0,39
АА-ЕФП-3-5Cs	5				0,39
АА-ЗВП-0Cs	0	0	100	4	0,21
АА-ЗВП-2Cs	2				0,21
АА-ЗВП-5Cs	5				0,20
АА-ЕФПЗВП-0Cs	0	75	25	7	0,32
АА-ЕФПЗВП-2Cs	2				0,32
АА-ЕФПЗВП-5Cs	5				0,32

* Cs (мас. %) – удео Cs одређен је у односу на укупну масу (ЕФП + ЗВП)

** Na₂O (мас. %) – концентрација Na₂O одређена је у односу на укупну масу (ЕФП + ЗВП)

3.4. Припрема малтера ААМ

Малтери су припремани пратећи што је могуће ближе стандардну процедуру описану стандардом EN 196-1 [135]. ЕФП и/или ЗВП је помешан са алкалним активатором и водом, или раствором CsCl у случају узорака који садрже Cs, и на крају је додат стандардни песак, при истим условима алкалне активације као за одговарајуће пасте (табела 3.1.). Однос (ЕФП+ЗВП) : песак био је 1:3. Вода је додавана у количини потребној да се постигне слична обрадивост малтера ААМ, како би се добили малтери чије је распрострањање на потресном столу износило 125 ± 5 mm према EN 1015-3 стандарду [134]. Однос вода/везиво одређен је као и у случају пасте и дат је у табели 3.2. Малтери су хомогенизовани у аутоматској мешалици око 3 min, а затим изливени у калупе са по три малтерне призме стандардних димензија (40 x 40 x 160 mm), на вибро-столу. Припремљени малтери су неговани при истим условима као и пасте.

Табела 3.2. Припрема малтера ААМ при различитим уделима ЕФП и ЗВП

Узорак	Cs (мас. %)*	ЕФП (мас. %)	ЗВП (мас. %)	Однос вода/везиво
АА-ЕФП-0Cs	0	100	0	0,39
АА-ЕФП-2Cs	2			0,39
АА-ЕФП-5Cs	5			0,39
АА-ЕФП-3-0Cs	0	100	0	0,43
АА-ЕФП-3-2Cs	2			0,43
АА-ЕФП-3-5Cs	5			0,43
АА-ЗВП-0Cs	0	0	100	0,35
АА-ЗВП-2Cs	2			0,34
АА-ЗВП-5Cs	5			0,33
АА-ЕФПЗВП-0Cs	0	75	25	0,42
АА-ЕФПЗВП-2Cs	2			0,42
АА-ЕФПЗВП-5Cs	5			0,39

* Cs (мас. %) – удео Cs одређен је у односу на укупну масу (ЕФП + ЗВП)

3.5. Методе испитивања

Хемијски састав ЕФП и ЗВП одређен је класичном методом алкалног топљења.

Расподела величина честица ЕФП и ЗВП одређена је просејавањем на мокро на ситима са отворима величине 45 μm , 63 μm и 100 μm .

Време везивања пасти одређено је Викатовим апаратом према EN 196-3 стандарду [136].

Излуживање Cs испитивано је према семи-динамичком тесту излуживања ANSI/ANS-16.1-2003 [113], која се по препоруци Америчког нуклеарног друштва користи за испитивање излуживања из нуклеарног отпада ниске радиоактивности. Тест излуживања извршен је у трајању од 90 дана за АА-ЕФП узорк, а за АА-ЕФП-3, АА-ЗВП и АА-ЕФПЗВП у трајању од 5 дана. Узорци пасти су у целости потапани у медијум за излуживање, при чему је медијум за излуживање комплетно замењиван након кумулативног времена излуживања од 2 h, 7 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 120 h (за узорке који су излуживани пет дана), а потом и на 19, 47 и 90 дана (за узорке који су излуживани 90 дана) при температури од 23 ± 2 °C. Као медијум за излуживање коришћена је дејонизована вода, електричне проводљивости мање од 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ на 25 °C. Однос запремине медијума за излуживање и укупне геометријске површине узорака одржан је константним на $10 \pm 0,2$ cm.

Раствор који је скупљан на крају сваког интервала излуживања је профилиран кроз мембрански филтар од 0,45 μm помоћу вакуума. рН вредност филтрата је измерена рН метром (HANNA instruments HI 991001). Концентрација излуженог Cs измерена је коришћењем оптичког емисионог спектрометра са индуктивно спрегнутом плазмом (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission (ICP-OES), AVIO 200, Perkin Elmer). Поред концентрације излуженог Cs, измерене су и концентрације излужених Na, Ca, Si и Al. Концентрације су одређене са три узастопна понављања, при чему су резултати приказани као средње вредности са стандарним девијацијама. Пре мерења, рН вредност филтрата снижена је додатком концентроване HNO_3 до $\text{pH} < 2$.

Појединачне брзине излуживања Cs су израчунате према једначини 3.1. [113],

$$LR = \frac{a_n/A_0}{(\Delta t)_n} \quad (3.1)$$

где је a_n маса Cs излужена из узорка током интервала излуживања n (g), A_0 укупна маса Cs у узорку на почетку првог интервала излуживања (g) и $(\Delta t)_n = t_n - t_{n-1}$ - трајање n -тог интервала излуживања (h).

Коефицијенти дифузије Cs (D) израчунати су коришћењем једначине 3.2. која представља једначину транспорта масе (Други Фиков закон) [113]:

$$D = \pi \left[\frac{\frac{a_n}{A_0}}{(\Delta t)_n} \right]^2 \left[\frac{V}{S} \right]^2 T \quad (3.2)$$

где је a_n маса Cs ослобођена из узорка током интервала излуживања n (g), A_0 укупна маса Cs у узорку на почетку првог интервала излуживања (g), $(\Delta t)_n = t_n - t_{n-1}$ - трајање n -тог интервала излуживања (s), V - запремина узорка (cm^3), S - геометријска површина узорка у контакту са медијумом за излуживање израчуната из измерених димензија (cm^2), T - време излуживања, које представља средњу вредност времена интервала излуживања (s) као што следи из једначине 3.3:

$$T = \left[1/2(t_n^{1/2} + t_{n-1}^{1/2}) \right]^2 \quad (3.3)$$

Средњи индекс излуживања (L_{sr}), који представља квантитативни параметар за оцену ефикасности имобилизације Cs у ААМ, израчунат је из једначине 3.4, [113]:

$$L_{sr} = 1/n_{max} \sum_{n=1}^{n_{max}} [\log(\beta/D)]_n \quad (3.4)$$

где је n_{max} број D вредности (из једначине 3.2) коришћених за прорачун (7 или 10), β дефинисана константа ($1,0 \text{ cm}^2/\text{s}$) и D коефицијент дифузије Cs (cm^2/s). Ознаке узорака ААМ након спроведеног теста излуживања дате су у Табели 3.3.

Табела 3.3. Ознаке узорака ААМ након спроведеног теста излуживања

Узорак	Cs (мас. %)*	ЕФП (мас. %)	ЗВП (мас. %)
АА-ЕФП-0Cs-изл	0	100	0
АА-ЕФП-2Cs-изл	2		
АА-ЕФП-5Cs-изл	5		
АА-ЗВП-0Cs-изл	0	0	100
АА-ЗВП-2Cs-изл	2		
АА-ЗВП-5Cs-изл	5		
АА-ЕФПЗВП-0Cs-изл	0	75	25
АА-ЕФПЗВП-2Cs-изл	2		
АА-ЕФПЗВП-5Cs-изл	5		

* Cs (мас. %) – удео Cs одређен је у односу на укупну масу (ЕФП + ЗВП)

Специфична површина ($S_{\text{ВЕТ}}$) и расподела величине пора узорака ААМ одређене су методом адсорпције-десорпције азота уређајем Micrometrics ASAP 2020. Пре мерења адсорпције, узорци АА-ЕФП и АА-ЕФПЗВП су дегазирани на $105 \text{ }^\circ\text{C}$, а узорци ЕФП на $150 \text{ }^\circ\text{C}$ током 12 сати под сниженим притиском. $S_{\text{ВЕТ}}$ је израчунат према ВЕТ методи из линеарног дела изотерме адсорпције азота [137]. Укупна запремина пора ($V_{\text{укупно}}$) је дата при $p/p_0 = 0,998$. Запремина мезопора (V_{mezo}) и расподела величине пора анализирани су према ВЈН методи из изотерме десорпције [138].

За рендгенску структурну анализу (XRD) полазних материјала и ААМ коришћен је дифрактометар за прах типа „Rigaku” модел „SmartLab”, детектор D/teX Ultra 250 у XRF моду. Сви узорци су испитивани при истим експерименталним условима: $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54178 \text{ \AA}$, $U=40 \text{ kV}$, $I=30 \text{ mA}$, у интервалу $5 - 80^\circ 2\theta$, са кораком $0,01^\circ 2\theta$ при брзини снимања $5^\circ/\text{min}$. За идентификацију кристалних фаза коришћен је софтвер „Crystallographica Search Match” и постојећа PDF база података (JCPDS-ICDD Powder Diffraction Files).

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) и пригушеном тоталном рефлексијом са дијамантским кристалом коришћена је за анализу функционалних група у полазним материјалима и ААМ, применом спектрометра Perkin Elmer Spectrum Two, у опсегу од 400 до 4000 cm^{-1} , са резолуцијом од 4 cm^{-1} и 4 понављања.

За анализу термичких својстава узорка ЕФП и АА-ЕФП (TGA) коришћен је уређај STA6000 (PerkinElmer). За анализу је коришћено око 45 mg узорка. Испитивање је извршено у керамичком тиглу у температурном интервалу од 30 до 950°C при брзини загревања од $10^\circ \text{C}/\text{min}$ у атмосфери азота, и протоку азота од $20 \text{ mL}/\text{min}$.

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) је коришћена за анализу микроструктуре ААМ применом електронског микроскопа TESCAN Mira3 XMU. Хемијски састав је одређиван енергетском дисперзионом спектроскопијом (EDS) помоћу INCAx-act LN₂-free силицијумског дрефт детектора за карактеристичне X-зраке са PentaFET® Precision технологијом и Aztec 4.3 софтверским пакетом (Oxford Instruments), повезаног на исти микроскоп.

²⁹Si MAS NMR спектри снимани су на Ларморовој фреквенцији од $79,49 \text{ MHz}$ (MSL 400 NMR, Bruker, Apollo конзола, Testmag), коришћењем пулног угла од $\pi/2$, пулно време $4 \mu\text{s}$, са паузом између два понављања од 30 s , за укупно време снимања од 500 min по узорку и брзини ротације од 5 kHz . Хемијски помак линија је одређиван у односу на 2,2-диметил-2-силапентан-5-сулфонат (ДСС) као екстерни стандард. Деконволуција ²⁹Si MAS NMR спектра је извршена коришћењем софтвера „OriginPro“, уз претпоставку да сви идентификовани пикови имају Гаусовски облик линије. Претпостављено је да су након алкалне активације вредности хемијског помераја и ширина пикова на половини њихове висине (*full width at half maximum*, FWHM) остали константни за пикове из ЕФП и ЗВП, а да је дошло до промене у интензитетима, док су за пикове ААМ вредности хемијског помераја и FWHM дефинисане у складу са литературом [139-144].

Чврстоће при савијању (f_{sv}) и при притиску (f_{pr}) малтерних призми, пре и после излуживања, одређене су према стандарду EN 196-1 [135] на уређајима Matest и Amsler. Излуживање малтерних призми је извршено према истој процедури као и излуживање пасти. Вредности чврстоћа представљене су као средња вредност одређивања чврстоће три малтерне призме по узорку. Средња вредност и стандардна девијација чврстоће су израчунати коришћењем софтвера Microsoft Excel. Двофакторска анализа варијансе (Two-way ANOVA) коришћена је да би се испитао утицај додатка Cs и процеса излуживања на чврстоће при притиску. Ниво статистичке значајности постављен је на $\alpha = 0,05$. Даље истраживање сваког појединачног фактора (дodatка Cs и процеса излуживања) или њихових интеракција пронађених ANOVA, спроведени су t-тестовима, при чему су p-вредности прилагођене за вишеструка поређења коришћењем Бонферонијевој корекције.

Потребно је истаћи да су чврстоће одређене на малтерним узорцима, док су за сва остала испитивања и карактеризацију коришћени узорци пасти. За испитивање

структуре ААМ методама XRD, FTIR и ^{29}Si MAS NMR, пасте су прво издробљене, затим су млене у току 15 min у ахатном млину (Netzsch Pulverisette), уз додатних 45 min млевења у истом уређају у присуству изопропанола, ради заустављања реакције. Узорци пасте су затим сушени у сушници на 50 °C у трајању од 2 h. Садржај магнетних материјала у узорцима пасте припреманих за ^{29}Si MAS NMR анализу минимизиран је излагањем узорка дејству јаког магнета поља. За испитивање узорака ААМ методом SEM/EDS, фрагменти пасте су држани 24 h у изопропанолу, затим су полирани у трајању од по 10 min на силицијум-карбидним абразивима (ознаке 300, 600, 800, 1000, 1500 и 2000), при чему је за квашење узорака коришћен ацетон. Након полирања, узорци су испирани у ацетону у ултразвучном купатилу 3 min а потом сушени у сушници на 50 °C у трајању од 2 h. Тако припремљени фрагменти пасте пре SEM/EDS анализе напаравани су златом.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Карактеризација полазних материјала ЕФП и ЗВП

4.1.1. Хемијски састав и расподела величина честица ЕФП и ЗВП

Хемијски састави полазних материјала, ЕФП и ЗВП, приказани су у табели 4.1. Као што је и очекивано, оба ЕФП садрже веће уделе SiO_2 и Al_2O_3 ЗВП, док ЗВП садржи много више CaO од ЕФП. Поређењем ЕФП и ЕФП-3, могу се уочити мале разлике у хемијском саставу, првенствено у уделу SiO_2 и Al_2O_3 , где је код ЕФП-3 уочен већи удео SiO_2 а мањи удео Al_2O_3 у поређењу са ЕФП. Према међународној класификацији [58], оба узорка ЕФП припадају класи Φ , с обзиром на то да је укупан удео SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 већи од 70 %.

Табела 4.1. Хемијски састав и расподела величина честица ЕФП и ЗВП (мас. %)

Компонента	ЕФП	ЕФП-3	ЗВП
Хемијски састав			
SiO_2	54,0	58,2	39,9
Al_2O_3	24,8	20,2	6,7
Fe_2O_3	6,8	5,3	1,0
MnO	0,02	0,03	0,6
CaO	7,9	7,6	39,3
MgO	1,2	2,0	8,6
SO_3	0,9	2,2	0,2
S	0	0	0,5
Na_2O	0,5	0,5	0,4
K_2O	1,3	1,5	0,6
Губитак жарењем на 1000 °C	2,3	1,6	1,2
Расподела величина честица			
< 45 μm	92,5	82,5	86,0
45-63 μm	2,7	6,8	6,5
63-100 μm	3,1	6,7	4,1
>100 μm	1,9	4,0	3,1

Анализа гранулометријског састава показује да је удео честица мањих од 45 μm доминантан код свих материјала, при чему постоји значајна разлика у садржају честица < 45 μm између ЕФП-3 и ЕФП.

4.1.2. Рендгенска структурна анализа ЕФП и ЗВП

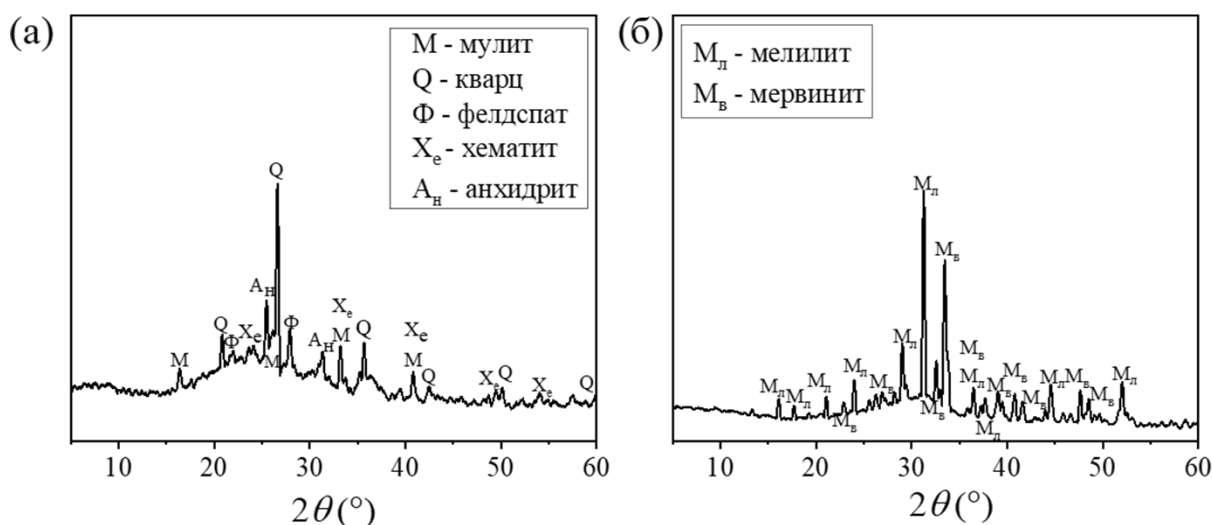
На дифрактограмима полазних узорака ЕФП и ЗВП уочава се присуство аморфне и кристалних фаза (слика 4.2.). Аморфна фаза идентификована је на основу повишеног нивоа базне линије, односно карактеристичног дифузног „брега“, који се код ЕФП јавља у опсегу од приближно 15 до 35° 2 θ , док је код ЗВП померен ка вишим вредностима, у опсегу од око 20 до 40° 2 θ .

Разлика у положају максимума аморфног „брега“ указује на различит састав и структуру аморфне фазе у полазним материјалима. Померање ка већим вредностима

угла 2θ код ЗВП приписује се већем уделу Са у аморфној фази који модификује структуру [147].

У полазним узорцима ЕФП идентификоване су следеће кристалне фазе: кварц (SiO_2 ; JCPDS #89-8934), мулит ($\text{Al}_{5,33}\text{Si}_{0,67}\text{O}_{9,33}$; JCPDS #85-1460), хематит (Fe_2O_3 ; JCPDS #88-2359), анхидрид (CaSO_4 ; JCPDS #72-0916) и фелдспат ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; JCPDS #89-6423). Дифрактограм ЕФП-3 није приказан јер није било разлике у односу на дифрактограм ЕФП [148].

Полазни узорак ЗВП карактерише присуство кристалних фаза типичних за материјале са великим уделом Са, међу којима доминирају мелилит ($\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_{0,5})(\text{Si}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_7)$; JCPDS #79-2423) и мервинит ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$; JCPDS #89-2432).



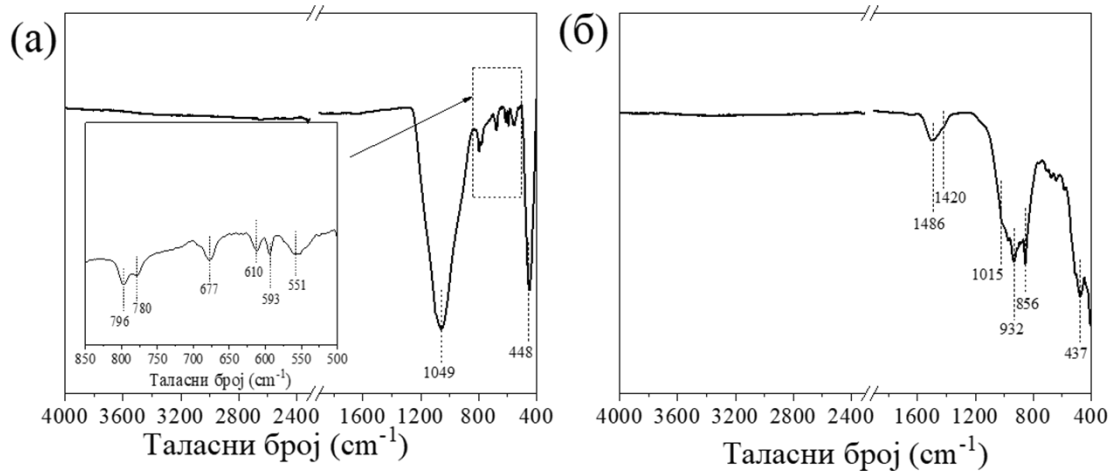
Слика 4.2. Рендгенска структурна анализа: а) ЕФП и б) ЗВП

4.1.3. Инфрацрвена спектроскопска анализа ЕФП и ЗВП

FTIR спектри полазних узорака ЕФП и ЗВП приказани су на слици 4.3. У спектру ЕФП (слика 4.3а) најинтензивнија трака јавља се на око 1049 cm^{-1} и приписује се асиметричним вибрацијама истезања Т–О–Si веза (Т = Si, Al), карактеристичним за алумосиликатну стакласту фазу [95, 149]. Траке у области $796\text{--}780\text{ cm}^{-1}$, као и на 677 и 610 cm^{-1} , приписују се симетричним вибрацијама истезања Si–O–Si и Si–O–Al веза, док се траке на 593 , 551 и 448 cm^{-1} потичу од симетричних вибрација савијања ових веза [150]. Дублет на $796\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ карактеристичан је за присуство кварца у полазном ЕФП [35]. FTIR спектар ЕФП-3 није приказан јер није било разлике у односу на спектар ЕФП [148].

У спектру ЗВП (слика 4.3б) уочава се широка и асиметрична трака у опсегу $800\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, са максимумом око 940 cm^{-1} , која се такође приписује Т–О–Si вибрацијама, али је њен померај ка нижим таласним бројевима у односу на ЕФП показатељ нижег степена полимеризације и већег утицаја модификатора мреже, пре свега Са, у структури аморфне фазе [150]. Поред главне траке, у спектру ЗВП идентификована је и широка трака на око 1486 cm^{-1} са „раменом“ на 1420 cm^{-1} , која потиче од асиметричних вибрација истезања карбонатних група, као и изражен пик на 856 cm^{-1} који се приписује савијању ван равни CO_3^{2-} група [151-153]. Присуство ових трака указује на постојање

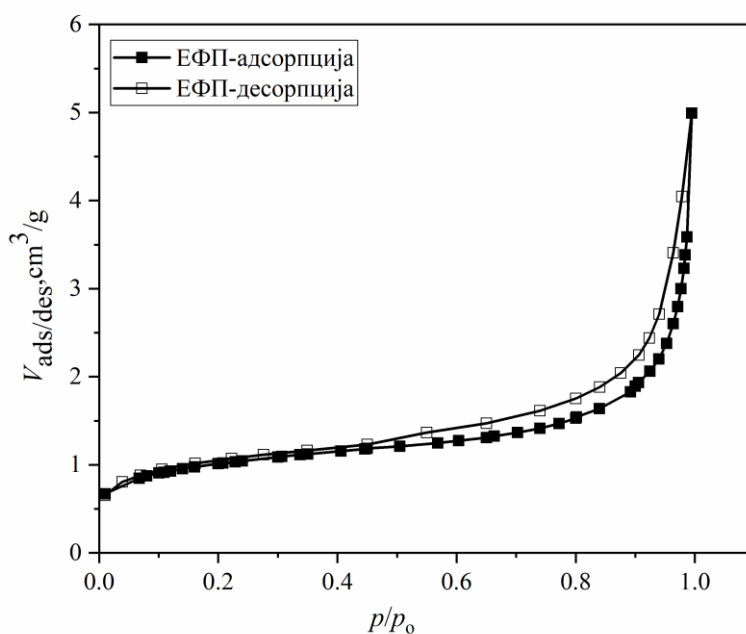
карбонатних фаза у полазном узорку ЗВП, што је типично за материјале са повишеним уделом Са. Како карбонатне фазе нису детектоване XRD анализом, вероватно је реч о малој количини карбонатних фаза у ЗВП.



Слика 4.3 FTIR спектри: а) ЕФП и б) ЗВП

4.1.4. Текстурална својства ЕФП и ЗВП

Текстурална својства ЕФП добијена су на основу изотерми адсорпције-десорпције азота (слика 4.1.) и дата су у табели 4.2. Текстурална својства ЕФП-3 нису анализирана. Према величини, поре су класификоване у три групе (IUPAC класификација): микропоре (<2 nm), мезопоре (2–50 nm) и макропоре (>50 nm) [145]. Запремина и расподела величина мезопора ЕФП добијене су применом ВЈН методе на резултате десорпције азота. Поред тога, одређена је и укупна запремина пора (микро- и мезопоре).



Слика 4.1. Изотерме адсорпције-десорпције ЕФП

Табела 4.2. Текстурална својства ЕФП

Узорак	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{укупно}}, \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mezo}}, \text{cm}^3/\text{g}$	D_{sr}, nm
ЕФП	3,3	0,00626	0,00529	12,64

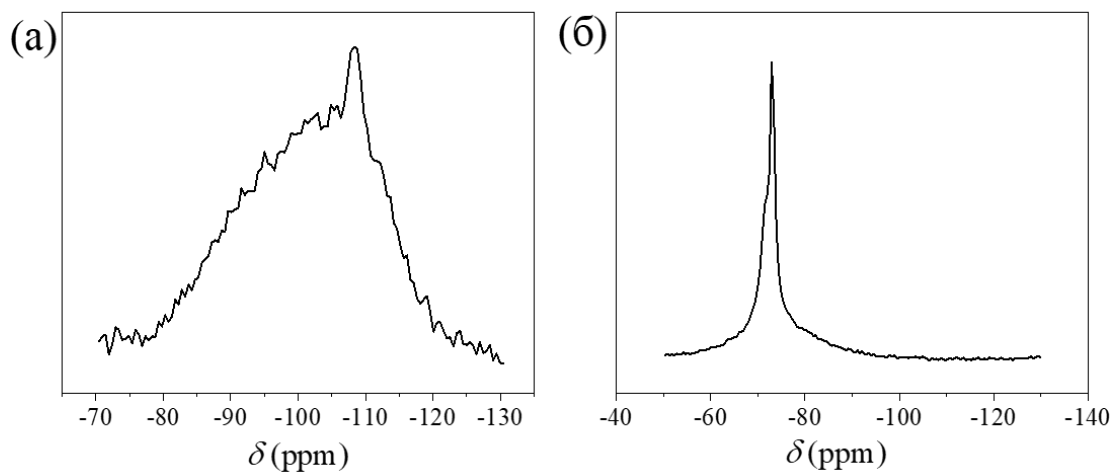
Ниске вредности $S_{\text{ВЕТ}}$ и $V_{\text{укупно}}$ за ЕФП (табела 4.2.) указују на слабо развијену порозну структуру, што је у сагласности са претходним истраживањима [146].

За ЗВП није било могуће одредити адсорпционо-десорпциону изотерму, највероватније услед мале специфичне површине узорка, услед чега је количина адсорбованог азота била испод границе поузданог одређивања примењеном методом. Последично, није било могуће регистровати репрезентативну адсорпционо-десорпциону изотерму, а тиме ни структуру пора.

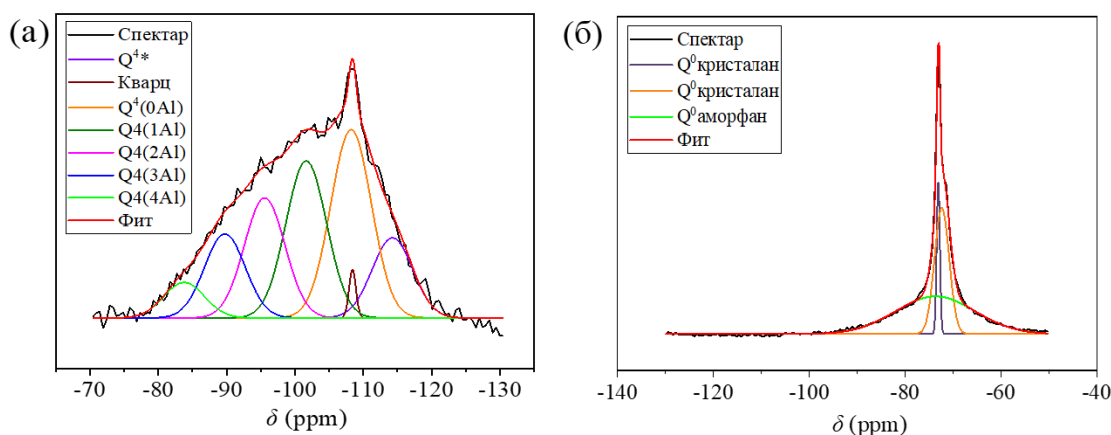
4.1.5. Нуклеарна магнетна резонанца ЕФП и ЗВП

^{29}Si MAS NMR спектри указују на значајне разлике у структури ЕФП и ЗВП (ЕФП-3 није анализиран у оквиру ових истраживања). Спектар ЕФП (слика 4.4a) је веома широк и асиметричан, што указује на хетерогену расподелу структурних Si јединица и у складу је са претходним истраживањима ЕФП [154-156]. Налази се у области између -75 и -120 ppm, што указује на присуство различитих Q^4 структурних јединица, што се може уочити након деконволуције добијеног спектра. Деконволуцијом ^{29}Si MAS NMR спектра ЕФП (слика 4.5a), осим $Q^4(\text{mAl})$ структурних јединица силицијума, где је $m=0, 1, 2, 3, 4$ [154-156], уочена су још два пика. Оштар пик на -108 ppm указује на уређену кристалну структуру која се може приписати кварцу, који је идентификован и XRD анализом (слика 4.2a), док се пик на -115 ppm (Q^{4*}) може приписати различитим аморфним фазама SiO_2 [157].

У случају ЗВП, ^{29}Si MAS NMR спектар ЗВП налази се у области између -65 и -80 ppm (слика 4.4б), што одговара Q^0 јединицама приказаним на слици 4.5б [142].



Слика 4.4. ^{29}Si MAS NMR спектри: а) ЕФП и б) ЗВП.



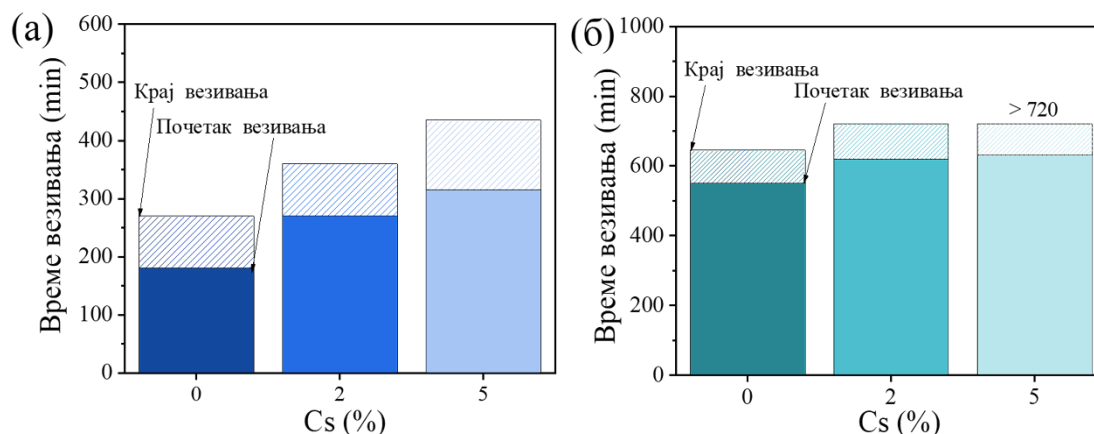
Слика 4.5. Деконволуција ^{29}Si MAS NMR спектра: а) ЕФП и б) ЗВП.

4.2. Иммобилизација Cs у АА-ЕФП

4.2.1. Време везивања АА-ЕФП при различитим уделима Cs

Почетак и крај везивања АА-ЕФП пасти, у зависности од удела Cs и врсте ЕФП, дати су на слици 4.6. Према захтевима квалитета предвиђеним стандардом EN 197-1 за везива на бази портланд-цемента, почетак везивања не сме бити пре 60 min, док крај везивања не сме бити после 600 min [158]. Све испитиване пасте на бази ЕФП показују време везивања у границама предвиђеним стандардом EN 197-1, без обзира на удео присутног Cs (слика 4.6а), а у случају пасти на бази ЕФП-3, крај везивања за све пасте је после 600 min (слика 4.6б). Треба напоменути да за ААМ не постоје одговарајући критеријуми, те су у овом раду стандарди развијени за портланд-цемент коришћени као референтни оквир за поређење својстава.

У поређењу са пастама на бази ЕФП, времена везивања пасти на бази ЕФП-3 је било приближно двоструко дуже. То се може приписати мањем уделу честица мањих од 45 μm у ЕФП-3, јер везивање зависи првенствено од брзине растварања почетног материјала. Реактивност ЕФП са већим уделом мањих честица је већа захваљујући већој додирној површини између активатора и честица ЕФП. Захваљујући томе, Si и Al јони врсте се брже издвајају из ЕФП, што обезбеђује брже формирање гела и краће време везивања.



Слика 4.6. Време везивања: а) АА-ЕФП и б) АА-ЕФП-3 при различитим уделима Cs

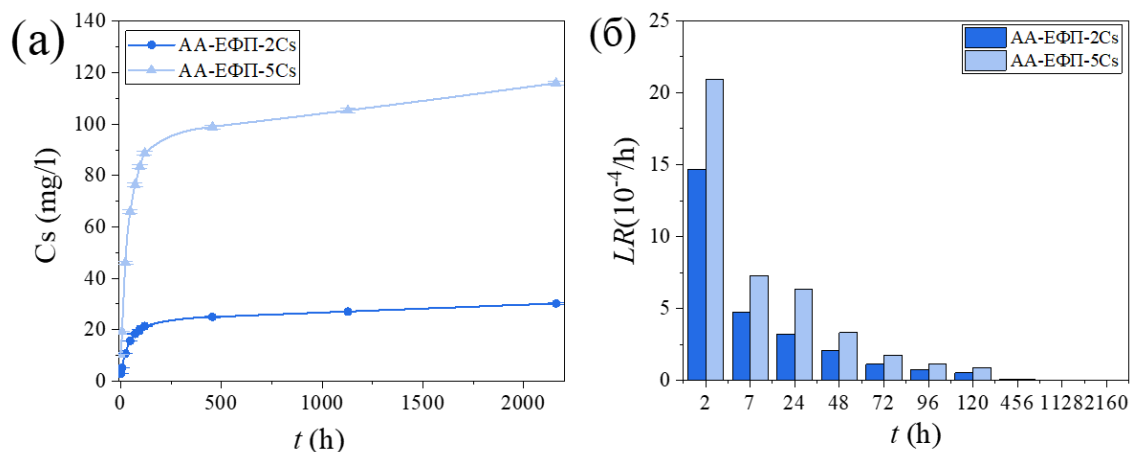
На основу приказаних резултата (слика 4.6.) уочено је да је додаток Cs довео до продужетка времена везивања у односу на узорке без додатка Cs. Вероватно је да Cs успорава реакције кондензације и тиме доводи до продужетка времена везивања. Познато је да већи катјони алкалних метала, попут Cs^+ , имају већу способност нарушавања структуре у односу на мање катјоне, као што је Na^+ [159]. Ово би могло објаснити продужено време везивања у АА-ЕФП материјалима приликом имобилизације Cs у овом истраживању.

Продужено време везивања је уочено и у литератури приликом имобилизације Cs у АА-МК, при чему је Cs унет у облику CsNO_3 , Cs_2SO_4 и CsOH . Mukiza и сарадници [160] су сугерисали да су NO_3^- јони одговорни за продужено време везивања, јер ометају реакције кондензације. С друге стране, Berger и сарадници [161] су установили да повећана базност услед употребе CsOH може да успори реакције алкалне активације, и поред почетно убрзаног растварања МК.

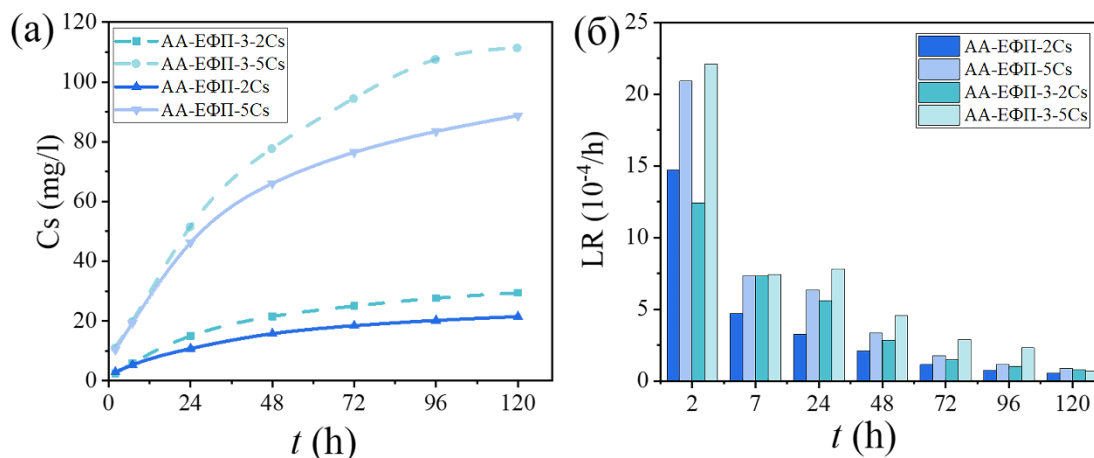
4.2.2. Излуживање

4.2.2.1. Кинетика излуживања Cs из АА-ЕФП

Кумулативне концентрације излуженог Cs у функцији времена излуживања до 90 дана за узорке АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs приказане су на слици 4.7а., док су брзине излуживања (LR) Cs, израчунате из једначине (3.1), приказане на слици 4.7б. Ради поређења излуживања из материјала на бази ЕФП различите гранулације, на слици 4.8а упоредно је приказано излуживање, а на слици 4.8б LR за период до 5 дана за АА-ЕФП и АА-ЕФП-3.



Слика 4.7. а) Кумулативне концентрације излуженог Cs (приказана грешка представља стандардну девијацију за три узастопна понављања) и б) брзине излуживања Cs из AA-EФП-2Cs и AA-EФП - 5Cs, за период до 90 дана



Слика 4.8. а) Кумулативне концентрације излуженог Cs (приказана грешка представља стандардну девијацију за три узастопна понављања) и б) брзине излуживања Cs из AA-AA-EФП и AA-EФП-3, за период до пет дана

Са слике 4.7. се уочава брзо излуживање Cs из AA-EФП током првих пет дана (120 h), при чему се више од 50 % од укупно излуженог Cs излужи у току првих 48 h. Током даљег тестирања ($t > 120$ h), излуживање Cs се значајно смањује. Зависности брзине излуживања од времена за све узорке (слике 4.7б и 4.8б) показују типично дифузионо понашање. Брзина излуживања Cs највећа је на почетку, у прва 2 h, када се излужују јони са површине и они који се налазе близу површине, а са временом се брзина смањује, јер се повећава дужина дифузионих путева, односно излужују се јони који су све даље од површине.

Генерално, брзине излуживања из узорка са 5 % додатог Cs су веће у односу на брзине излуживања из узорка са 2 % додатог Cs, што може бити показатељ већег процентуалног присуства слабо везаног Cs у узорку са 5 % додатог Cs, односно јона који су физички инкапсулирани у порама, а не као јони за компензовање наелектрисања. Томе у прилог говори и чињеница да је укупна концентрација Cs^+ јона излужених из узорка са 5 % додатог Cs више од 2,5 пута већа у односу на концентрацију излуженог

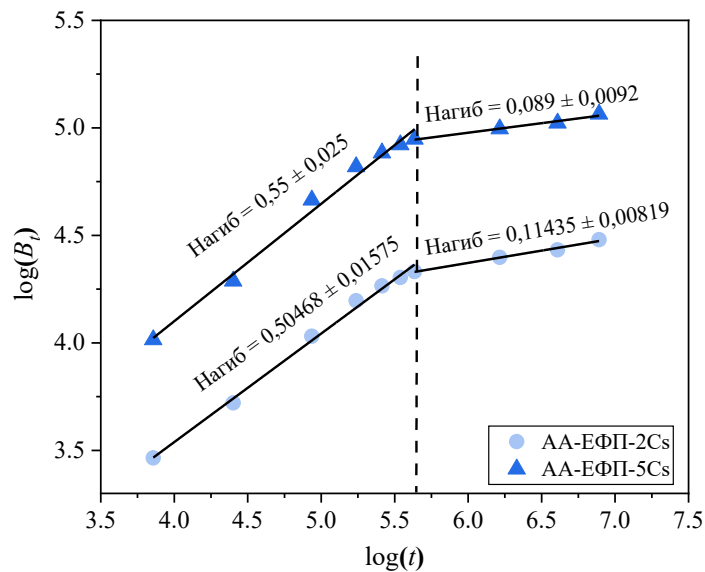
Cs^+ из узорака са 2 % додатог Cs (удео Cs у тим узорцима је 2,5 пута већи него у узорцима са 2 % додатог Cs). Када се упореде узорци на бази различитих ЕФП, види се да су кумулативне концентрације излуженог Cs након 7 h дана биле веће у случају ЕФП-3, без обзира на приближно једнаке почетне брзине излуживања (слика 4.8б). Може се видети да су вредности LR у каснијим периодима веће за узорке АА-ЕФП-3, што указује на њихову мање компактну матрицу и лакше излуживање Cs, што значи мању ефикасност имобилизације. Због тога су остала испитивања имобилизације Cs и утицаја имобилизације и излуживања на структуру и механичка својства ААМ спровођена на узорцима АА-ЕФП, који су добијени алкалном активацијом узорка ЕФП са ситнијим честицама (Табела 4.1).

4.2.2.2. Механизам излуживања Cs из АА-ЕФП

Процес излуживања Cs из ААМ углавном се описује као процес који је контролисан дифузијом [101]. Међутим, поред механизма дифузије могу бити присутни и други механизми, као што су површинско испирање, растварање или исцрпљивање Cs из АА-ЕФП. За одређивање механизма излуживања Cs из АА-ЕФП примењен дифузиони модел који су предложили De Groot и Van der Sloot [115, 116]. Кумулативно излужена количина (B_t) израчуната је према једначини (1.2). На основу зависности $\log(B_t)$ од $\log(t)$ одређен је доминантан механизам излуживања, као што је објашњено у поглављу 2.2.3.2.

На слици 4.9. на дијаграму $\log(B_t) - \log(t)$ ниједан од узорака не показује линеарну зависност за цео период излуживања. Линеарна зависност уочена је за период до петог дана и од петог до краја теста излуживања за оба узорка. Вредност нагиба током првих пет дана је близу 0,5 за оба узорка, што указује да је доминантан механизам излуживања била дифузија. Након петог дана нагиб је значајно мањи од 0,5 (слика 4.9), што очигледно указује да долази до исцрпљивања Cs из АА-ЕФП узорака, а не до површинског испирања, које може бити доминантан механизам на почетку процеса излуживања, а не у каснијим фазама.

Jain и др. [99] су такође, користили дифузиони модел који су предложили De Groot и Van der Sloot, и показали да је током пет дана излуживања Cs из ЕФП алкално активаног раствором 5 M NaOH процес излуживања Cs контролисан дифузијом. Излуживање након петог дана нису испитивали.



Слика 4.9. Логаритам кумулативног излуживања Cs у функцији логаритма времена излуживања за узорке AA-EFP-2Cs и AA-EFP-5Cs

4.2.2.3. Ефикасност имобилизације Cs у AA-EFP

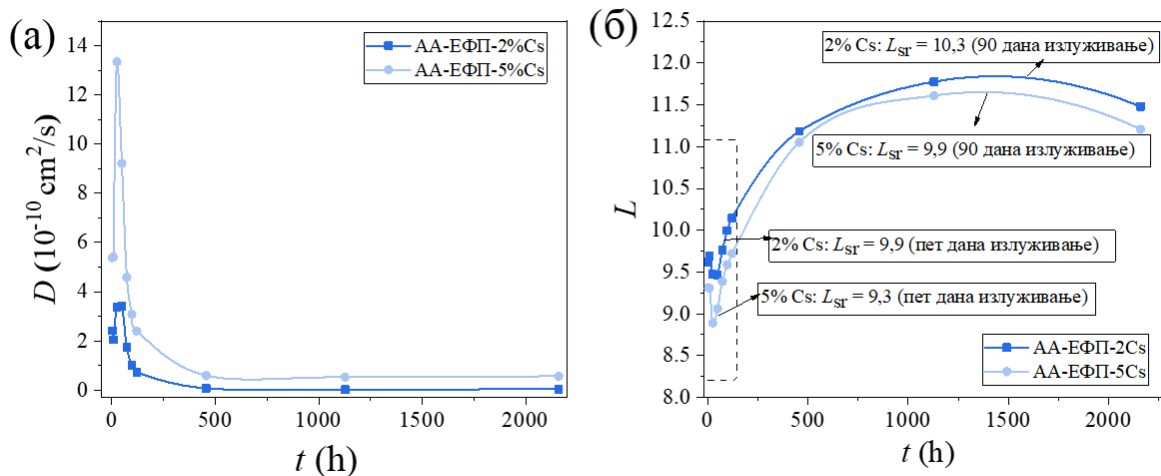
Коефицијент дифузије (D) одређен је у складу са стандардом ANSI/ANS-16.1-2003 [113], применом једначине 3.2. Добијене вредности D за AA-EFP-2Cs и AA-EFP-5Cs узорке, приказане су на слици 4.10а.

Највеће вредности D за Cs биле су у првих 48 h излуживања (за оба узорка), након чега су се вредности D смањивале. Такође, може се приметити да су вредности D за Cs у узорку AA-EFP-2Cs ниже током првих пет дана излуживања у поређењу са D вредностима у узорку AA-EFP-5Cs, док се након петог дана D практично изједначавају.

Средњи индекс излуживања (L_{sr}) Cs за узорке AA-EFP-2Cs и AA-EFP-5Cs израчунат је према једначини (3.4.). Добијене вредности индекса излуживања приказане су на слици 4.10б.

Према NRC, L_{sr} за првих пет дана ($n = 7$) треба да буде већи од 6 како би се материјал сматрао погодним за имобилизацију радиоактивног отпада [114]. Добијени резултати (слика 4.10б) за L_{sr} , показују да су минимални захтеви које прописује NRC испуњени и за AA-EFP-2Cs и за AA-EFP-5Cs. Добијене вредности L_{sr} су упоредиве са вредностима у претходним истраживањима имобилизације Cs у AA-EFP везивима. Jang и сарадници [98] су пријавили сличне вредности L_{sr} приликом имобилизације Cs у AA-EFP материјалима, током периода излуживања од 90 дана. Више вредности L_{sr} од око 12, при уделу Cs од 2 % и 5 %, добили су Jain и сарадници [99], приликом пет дана излуживања. Ова разлика у L_{sr} вредностима може се приписати различитим условима синтезе. У раду Jain и сарадника [99] као активатор је коришћен раствор NaOH, а Cs је унет као CsOH, док су узорци неговани на 90 °C током седам дана, док је у овом истраживању коришћен раствор натријум-силиката, Cs је унет у облику CsCl, а време неговања на 90 °C је трајало 24 h. Могуће је да је дуже време неговања у истраживањима Jain и сарадника [99] обезбедило формирање компактније структуре у којој су Cs⁺ јони боље имобилисани, односно мање изложени излуживању. Значајно више вредности L_{sr} добијене су у овом истраживању у поређењу са вредностима L_{sr} за ПЦ. Наиме, у

литератури се наводе вредности од око 7,0 [98] и 7,6 [5] након 90 дана. Виша вредност L_{sr} указује на ефикаснију имобилизацију Cs у испитиваном АА-ЕФП у односу на ПЦ матрице.

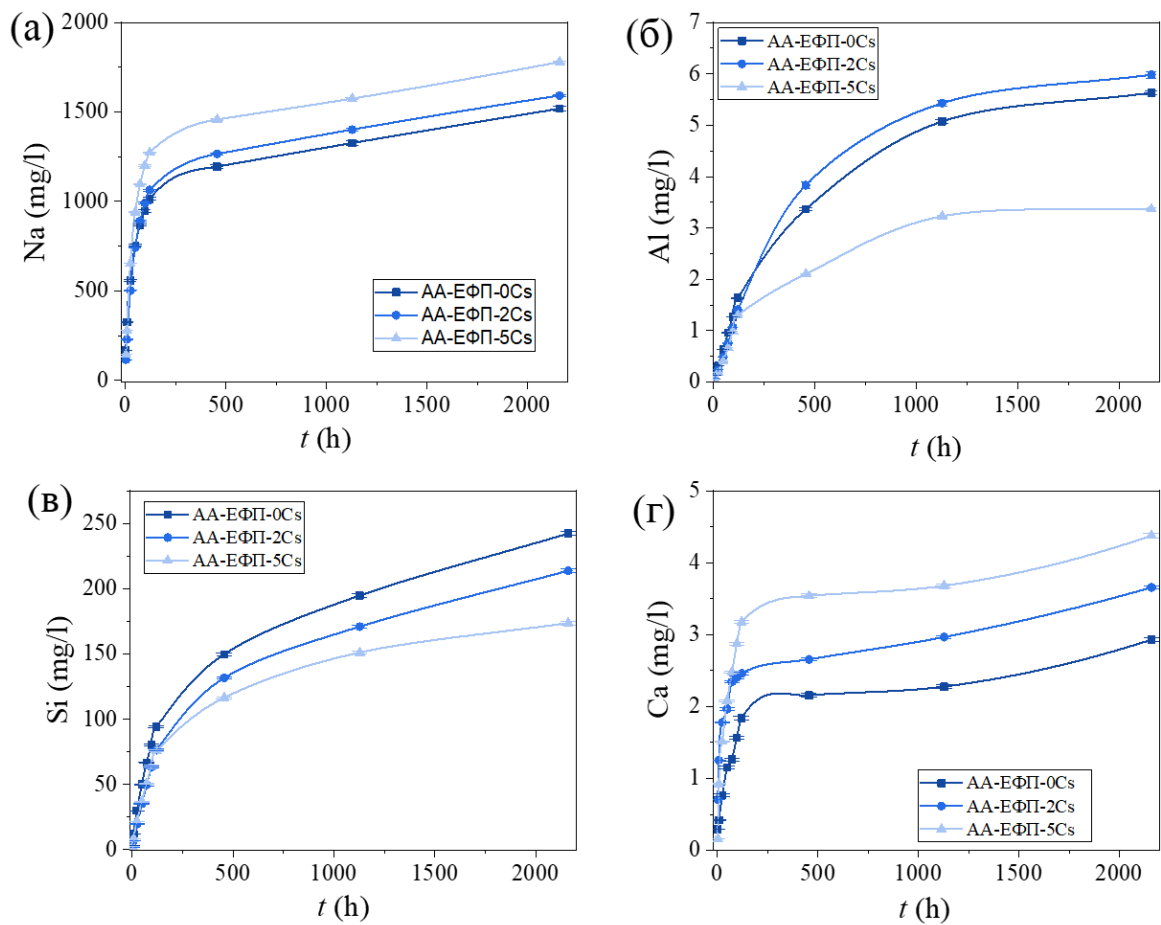


Слика 4.10. а) Коефицијент дифузије (D) и б) индекс излуживања (L)

4.2.2.4. Утицај Cs на излуживање Na, Si, Al и Ca из АА-ЕФП

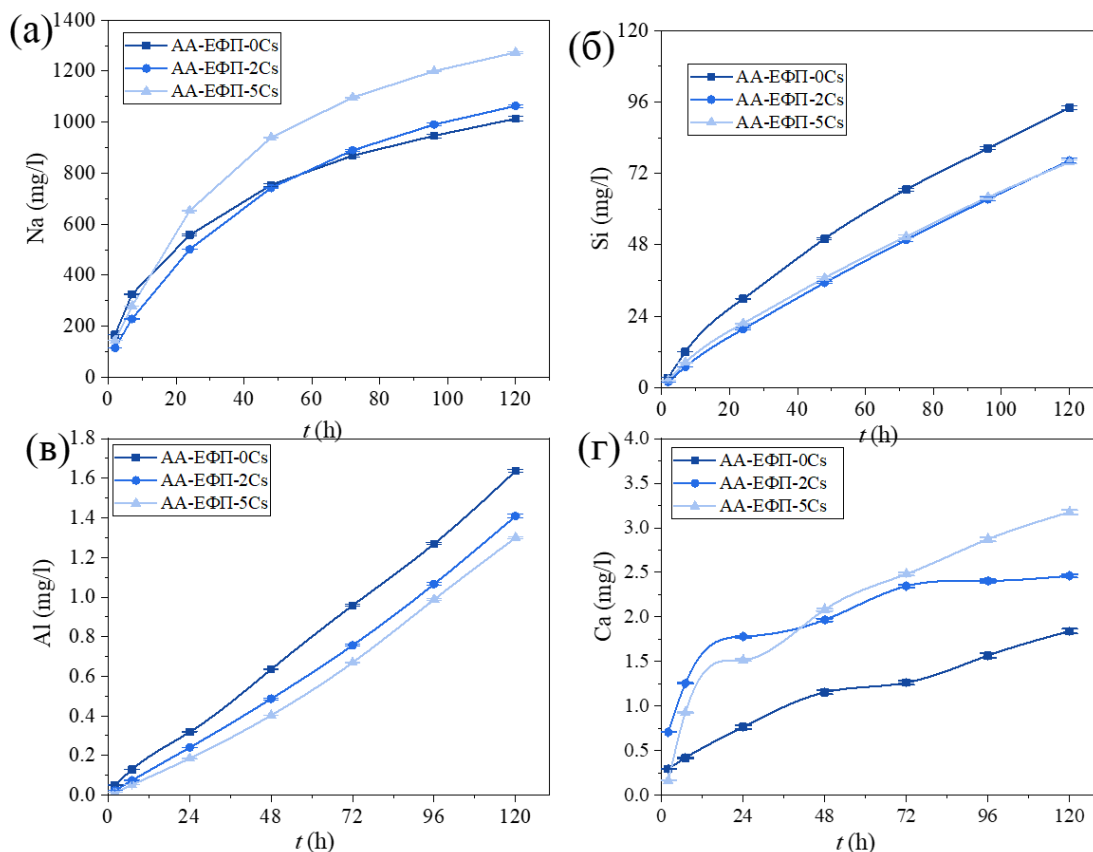
Поред излуживања Cs, праћене су и концентрације излужених основних елемената алумосиликатног гела (Na, Si и Al), као и излуживање Ca. Како се може уочити са слике 4.11., концентрације излужених Na и Ca пратиле су исти тренд излуживања, брзо излуживање током првих пет дана, а смањење у каснијем периоду, (слика 4.11а и г) као и концентрације излуженог Cs (слика 4.7а), код свих испитиваних узорака, укључујући и узорак без Cs. Ниске концентрације излуженог Ca у поређењу са Na могу се објаснити чињеницом да Ca потиче само из ЕФП, док је Na унет са раствором алкалног активатора.

У поређењу са Cs и Na, Si и Al се спорије излужују у првих пет дана (слика 4.12б и в, редом). Вероватно је да Si и Al у медијум за излуживање у почетним фазама излуживања доспевају из непрореагованих делова ЕФП, као и непрореаговалог алкалног активатора, када је Si у питању. Пораст излуживања Si и Al у каснијим фазама излуживања може да укаже на излуживање Si и Al из алумосиликатне мреже гела. Генерално, значајно веће концентрације излуженог Si у односу на концентрације излуженог Al (слика 4.11б и в) вероватно су последица чињенице да је Si унет и раствором активатора, док Al потиче само из ЕФП. Такође, веће концентрације излуженог Si у односу на Al, могу бити последица тежње Si да остане у раствору, док се део Al током процеса излуживања поново исталожује пре свега у алумосиликатни гел [162]. Између осталог, може се уочити да додаток Cs поспешује излуживање Na (слика 4.11а и 4.12а), а смањује излуживање Si и Al, при чему се утицај на излуживање Al уочава тек након петог дана од почетка излуживања (слика 4.11б и в). Брже излуживање Na (слика 4.11а) вероватно је последица чињенице да се током алкалне активације у присуству CsCl јони Cs^+ везују јачим силама за алумосиликатни гел у односу на јоне Na^+ , па већа количина Na^+ јона остаје слабије везана у порама гела у односу на гел без додатка CsCl. Јаче везе Cs^+ јона у алумосиликатном гелу у односу на Na^+ јоне могле би да се објасне већим јонским радијусом Cs^+ јона, а самим тим и мањом хидратном љуском. Стога Cs^+ јони могу ефикасније да се везују за алумосиликатни гел [163, 164].



Слика 4.11. Кумулативне концентрације излуженог: а) Na, б) Si, в) Al и г) Ca током 90 дана излуживања (приказана грешка представља стандардну девијацију за три узастопна понављања)

Имајући у виду да су експерименти излуживања из AA-ЗВП и AA-ЕФПЗВП извођени у току 5 дана, ради поређења излуживања из три типа синтетисаних алкално активираних материјала, на слици 4.12 дати су резултати кумулативних концентрација излужених Na, Si, Al и Ca током првих пет дана излуживања.



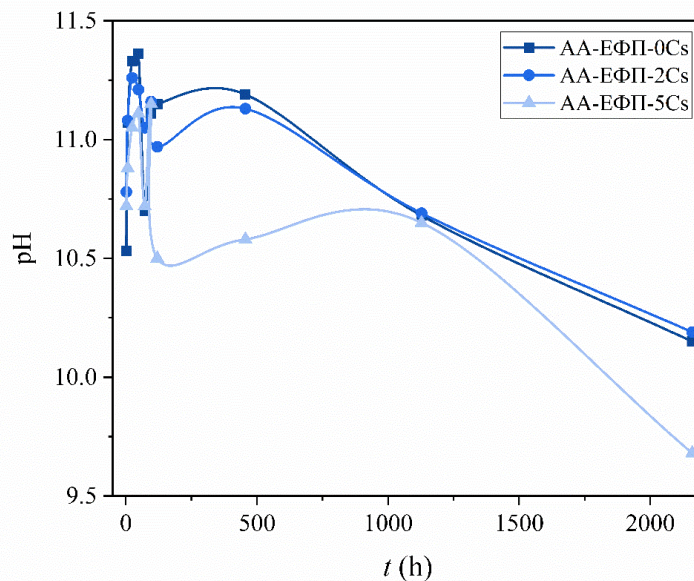
Слика 4.12. Кумулативне концентрације излуженог: а) Na, б) Si, в) Al и г) Ca током првих пет дана излуживања (приказана грешка представља стандардну девијацију за три узастопна понављања)

На основу добијених резултата излуживања (слике 4.11 и 4.12), где је уочено смањено излуживање Si и Al из AA-EФП узорака може се претпоставити да Cs доводи до стабилизације алумосиликатног гела.

4.2.2.5. рН вредност раствора након излуживања

На слици 4.13. приказане су рН вредности раствора након излуживања у функцији времена излуживања. Резултати показују да је рН вредност раствора након излуживања за све узорке била висока током целог периода излуживања, а највеће рН вредности забележене су у првих 48 h излуживања. Високе рН вредности раствора након излуживања су резултат излуживања алкалија, које је, као што је показано, највеће у првих 48 h, након чега се излуживање смањује, слично као и излуживање Na (слика 4.11.а), а тиме и рН вредност раствора (слика 4.13.). На смањење рН вредност раствора након излуживања током времена вероватно је утицало и повећано излуживање Si (слика 4.11.в), као малих мономерних или олигомерних структурних јединица које могу депротонovati у воденом раствору и тако довести до смањења рН вредности [165].

Иако се не може уочити јасна правилност у зависности, рН вредност се смањује са порастом удела Cs, што може бити показатељ мање рН вредности раствора у порам узорака са Cs услед већег степена реакције алкалне активације, односно веће потрошње NaOH.



Слика 4.13. pH вредности раствора након излуживања током 90 дана

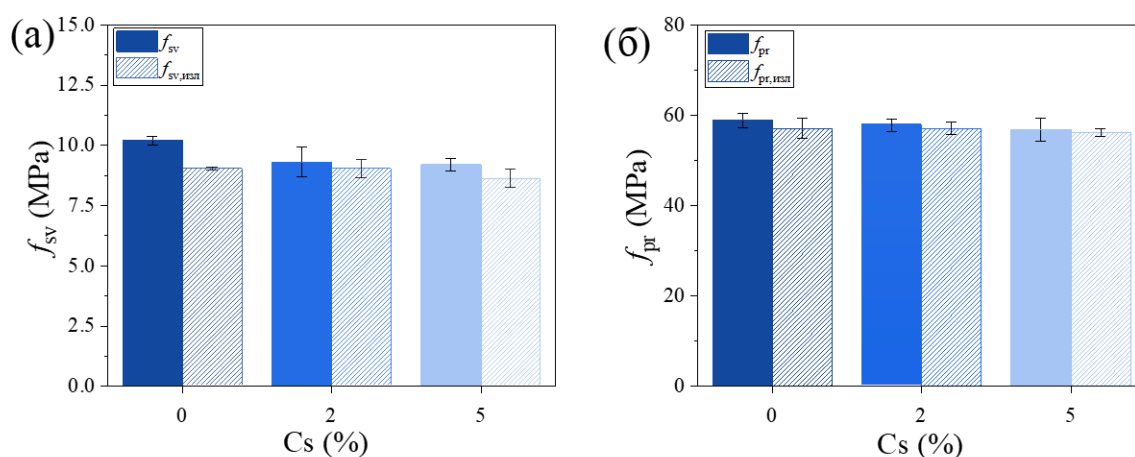
4.2.3. Механичка својства AA-EFP

Како су добијени резултати излуживања AA-EFP показали да се највише Cs излужи током првих пет дана излуживања (око 71,0 % и 76,5 % Cs за AA-EFP-2Cs и AA-EFP-5Cs, редом), све промене настале након излуживања на макро и нано ниву AA-EFP испитиване су у току првих пет дана излуживања.

Резултати испитивања чврстоћа при савијању и притиску AA-EFP-0Cs, AA-EFP-2Cs, AA-EFP-5Cs, пре и после пет дана излуживања приказани су на слици 4.14. Уочава се да додаток Cs и накнадно излуживање доводе до сасвим незнатног смањења чврстоћа при савијању, као и чврстоћа при притиску AA-EFP. Међутим, уочене разлике нису статистички значајне ($p > 0,05$). Статистичка анализа спроведена је на резултатима чврстоће при притиску, с обзиром на већи број поновљених мерења, што омогућава поузданију процену статистичке значајности.

Смањење чврстоће од ~ 10 %, при додатку Cs уочено је у AA-MK материјалима и материјалима на бази портланд цемента, при уделу Cs од 5 %, где је Cs унет у облику CsNO₃ [166]. Mukiza и сарадници [160] су такође уочили смањење чврстоћа при притиску AA-MK при уделу Cs од 4 %. Они су дошли до закључка да је присуство NO₃⁻ јона довело до смањења чврстоћа при притиску, због ометања процеса кондензације током реакције алкалне активације, што отежава формирање алумосиликатног гела и тиме доводи до смањења чврстоћа. С друге стране, Berger и сарадници [161] су навели да до смањења чврстоћа при притиску AA-MK долази због већег јонског радијуса Cs⁺ јона у поређењу са Na⁺ и K⁺ јонима. Као извор Cs користили су CsOH. Слични ефекти су примећени и у AA-EFP материјалима од стране Fernández-Jiménez и сарадника [95]. При уделу Cs од 1 % (унетог у облику CsOH и CsNO₃), уочили су смањење чврстоћа при савијању, при чему је веће смањење чврстоћа при савијању уочено када је Cs унет у облику CsNO₃, вероватно због тога што долази до смањења pH вредности, што негативно утиче на процес алкалне активације, а тиме и на чврстоће.

С обзиром на то да се у овом истраживању чврстоће не мењају значајно ни додатком Cs, нити излуживањем, може се закључити да Cs (а ни Cl^- јон) не утиче значајно на степен реакције алкалне активације, већ само на брзину кондензације, као што је претпостављено на основу продуженог времена везивања узорака са додатком Cs. На основу смањеног излуживања Al и Si из узорака са Cs (слика 4.12б и в) могло се претпоставити да додаток Cs подстиче реакцију алкалне активације, што би онда довело до побољшања механичких својстава, што се није десило. Имајући у виду да су разлике у концентрацијама излужених Al и Si током првих пет дана (слика 4.12б и в) мале, могуће је да се те мале разлике не одражавају на механичка својства ААМ који су били изложени медијуму током пет дана.



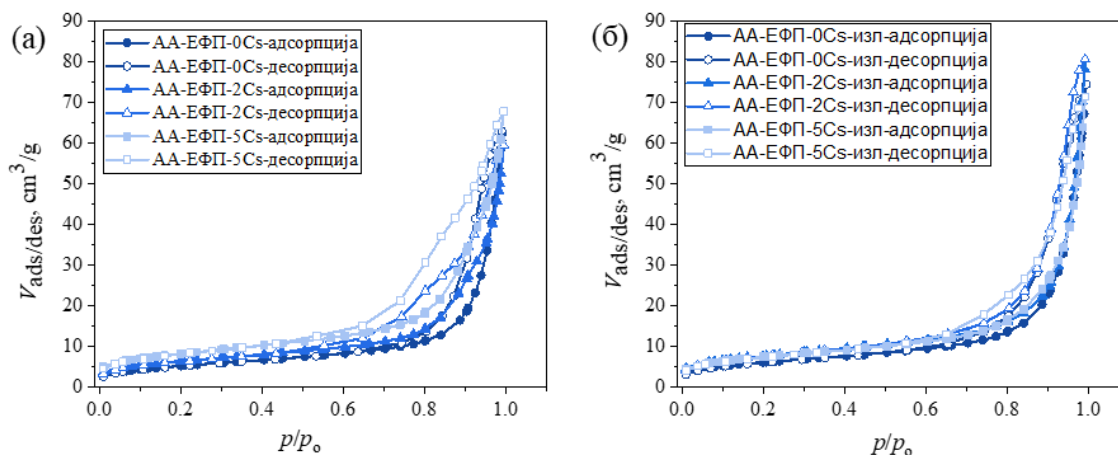
Слика 4.14. а) Чврстоће при савијању и б) Чврстоће при притиску АА-ЕФП-0Cs, АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs, пре и после излуживања. Приказана грешка предствља стандардну девијацију.

Прописима NRC [114] препоручено је, поред вредности $L_{sr} > 6$, да минимална потребна чврстоћа при притиску матрице за кондиционирање радиоактивног отпада износи ≥ 500 psi (3,4 МПа), како би се материјал сматрао погодним за имобилизацију радиоактивног отпада. Добијени резултати (слика 4.14.) показују да је чврстоћа при притиску узорака АА-ЕФП вишеструко већа у односу на захтевану минималну чврстоћу без обзира на количину додатог Cs. Чврстоће узорака АА-ЕФП након излуживања (слика 4.14.) такође испуњавају услове које прописује NRC [114]. На основу резултата добијених за L_{sr} и чврстоће при притиску, везиво на бази АА-ЕФП може се сматрати као погодан, изузетно ефикасан, материјал за имобилизацију Cs.

4.2.4. Утицај додатка и излуживања Cs на структуру АА-ЕФП

4.2.4.1. Текстурална својства АА-ЕФП

Текстурална својства АА-ЕФП узорака одређена су применом поступка описаног у поглављу 4.1.2. на основу изотерми адсорпције-десорпције азота (слика 4.15) и добијени резултати су приказани у табели 4.3.

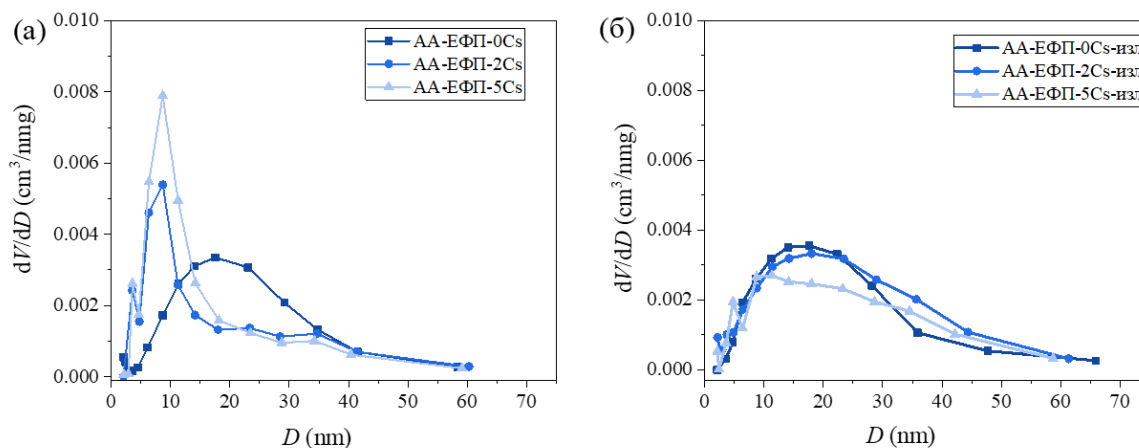


Слика 4.15. Изотерме адсорпције-десорпције за АА-ЕФП а) пре процеса излуживања и б) после излуживања пет дана у дејонизованој води

Табела 4.3. Текстурална својства АА-ЕФП

Узорак	$S_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g	$V_{\text{укупно}}$, cm^3/g	V_{mezo} , cm^3/g	D_{sr} , nm
АА-ЕФП-0Cs	18,9	0,0947	0,0927	18,87
АА-ЕФП-2Cs	22,6	0,0866	0,0853	12,62
АА-ЕФП-5Cs	28,9	0,0996	0,0986	11,57
АА-ЕФП-0Cs-изл	21,6	0,1092	0,1073	17,72
АА-ЕФП-2Cs-изл	26,8	0,1214	0,1206	17,78
АА-ЕФП-5Cs-изл	25,8	0,1063	0,1043	15,19

$S_{\text{ВЕТ}}$ и запремина пора узорка АА-ЕФП-0Cs су значајно већи у поређењу са ЕФП (табела 4.2). Ово повећање указује на развој порозне структуре током одвијања реакције алкалне активације услед појаве мезопора као доминантног типа пора. Додавање Cs у количинама од 2 % и 5 % доводи до континуираног повећања $S_{\text{ВЕТ}}$, иако су $V_{\text{укупно}}$ и V_{mezo} смањени за узорак са 2 % Cs. То се може објаснити смањењем величине мезопора (пречник D) са повећањем концентрације Cs (табела 4.3.), што указује на повећање броја мањих пора и компактније порозне структуре. Слика 4.16. приказује померање максимума расподеле величине мезопора ка нижим вредностима D са додатком Cs, од 17,5 до приближно 9 nm, уз значајно сужење M-PSD, где је запремина ових пора већа за узорак са 5 % Cs. Структура са великим уделом малих пора доводи до повећаног $S_{\text{ВЕТ}}$ и компактније мреже пора. Ови резултати су у складу са резултатима добијеним за време везивања, где продужено време везивања у случају узорака са Cs, услед успорених реакција кондензације у свежој пасти, може довести до равномернијег развоја микроструктуре и формирања већег броја мањих пора у узорку, доприносећи стабилизацији порозне структуре. Уочене промене у структури пора нису имале значајан утицај на механичка својства АА-ЕФП (слика 4.14.). Познато је да смањење порозности и величине пора може побољшати механичка својства. Иако је АА-ЕФП-2Cs узорак показао смањену порозност и величину пора, није дошло до повећања чврстоће у поређењу са АА-ЕФП-0Cs. У случају АА-ЕФП-2Cs узорка, порозност се повећала, али се величина пора смањила, па није дошло до значајног утицаја на чврстоће.



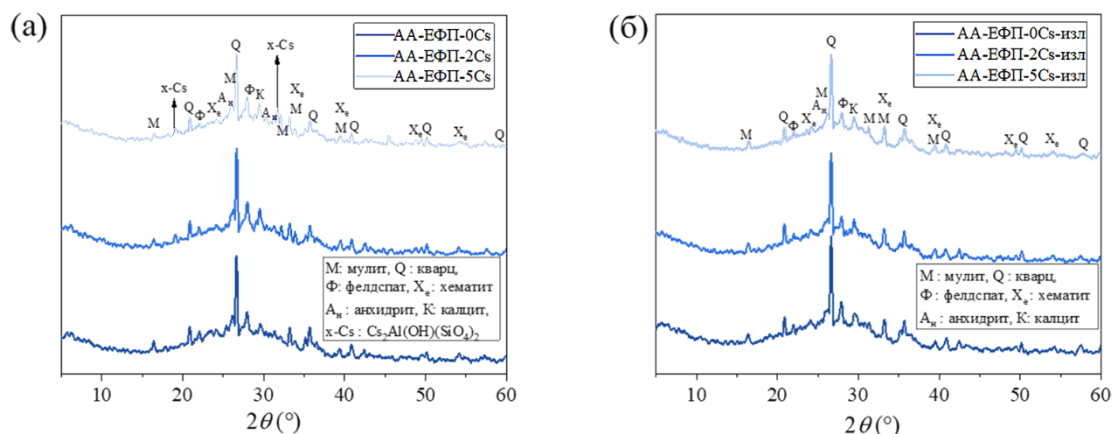
Слика 4.16. Распoдела величина мезопора у АА-ЕФП узорцима: а) пре излуживања и б) после пет дана излуживања у дејонизованој води

Након излуживања, $V_{\text{укупно}}$ и V_{mezo} су се повећали као резултат растварања нестабилних делова структуре, али и због повећане доступности унутрашњих пора. М-PSD за АА-ЕФП-0Cs-изл је скоро исти као и за АА-ЕФП-0Cs, само је запремина пора већа. Максимум на М-PSD за АА-ЕФП-2Cs узорак је померен ка већим D вредностима након излуживања, што указује на повећање величине пора. Слично је и за узорак са 5 % Cs, али у овом случају постоје и веће и мање поре, што указује да се нису све поре увећале током излуживања. Упркос променама у структури пора услед додавања Cs и процеса излуживања, није било статистички значајних разлика у чврстоћи на притисак између узорак, као што је приказано у одељку 4.2.3. Ово сугерише да је механичка стабилност АА-ЕФП очувана упркос структурним променама; другим речима, промене у структури пора нису биле довољно значајне да утичу на механичка својства.

4.2.4.2. Рендгенска структурна анализа АА-ЕФП

Резултати рендгенске структурне анализе АА-ЕФП-0Cs, АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs, пре и после петодневног излуживања, приказани су на слици 4.17.

Уочава се да је ниво базне линије у дифрактограмима свих АА-ЕФП узорак (слика 4.17.) повишен и померен ка нешто вишим вредностима 2θ у односу на ЕФП (слика 4.2а), што указује да је у систему формирана аморфна фаза другачијег састава. Поред наведених кристалних фаза присутних у ЕФП (слика 4.2а), у свим АА-ЕФП узорцима може се уочити и присуство калцита (CaCO_3 ; JCPDS #72-1937), који вероватно настаје као резултат карбонатизације током одлежавања пасти, или током припреме пасти за анализу [138].



Слика 4.17. Рендгенска структурна анализа АА-ЕФП узорака: а) пре излуживања и б) после пет дана излуживања у дејонизованој води

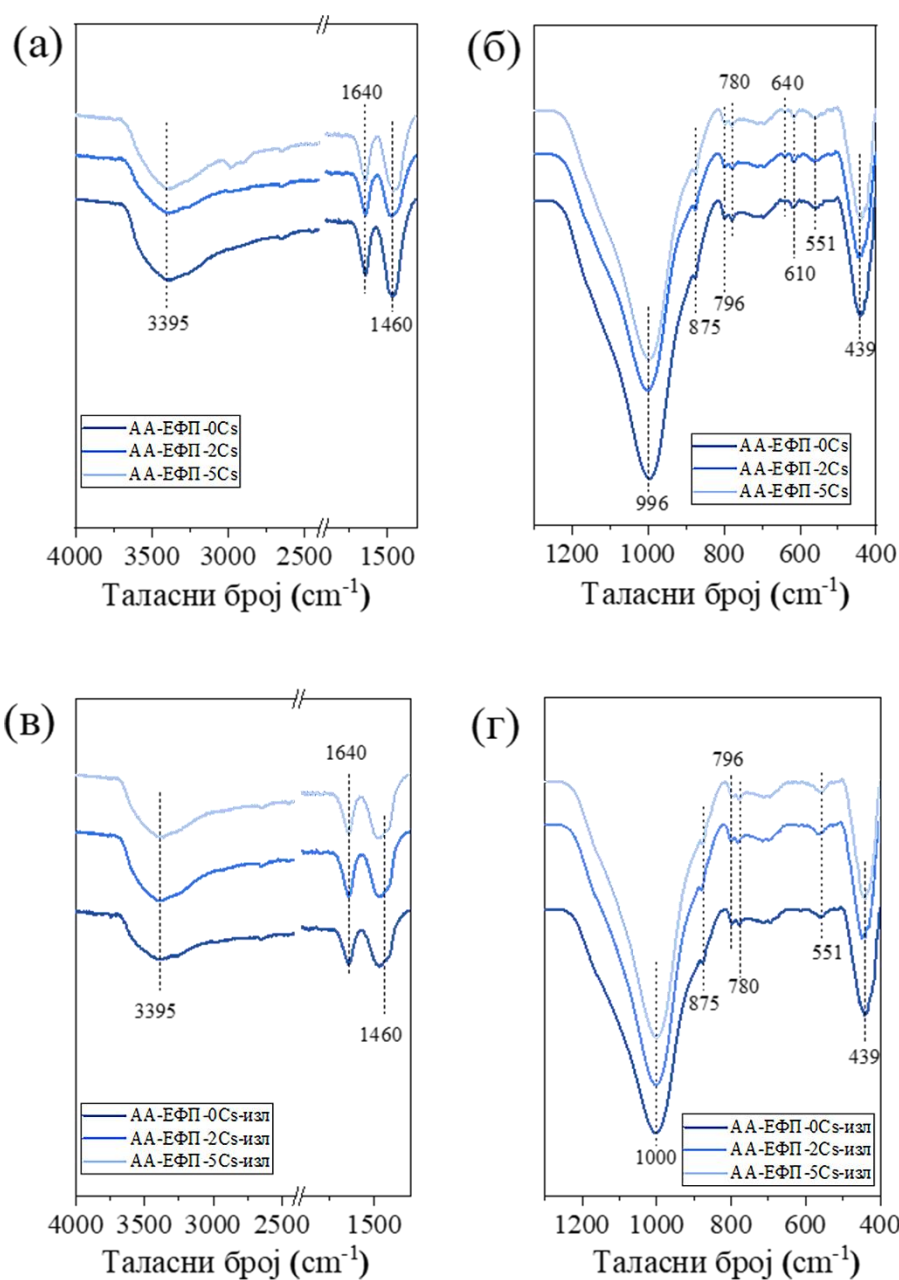
Осим наведених кристалних фаза, у АА-ЕФП са додатком 2 % Cs, уочена је нова рефлексација на $19,1^\circ 2\theta$. Повећањем количине Cs у структури АА-ЕФП (5 % Cs), поред рефлексације на $19,1^\circ 2\theta$ уочена је рефлексација и на $31,7^\circ 2\theta$. Ове две рефлексације могу да укажу на формирање нове фазе која садржи Cs, као што је $\text{Cs}_2\text{Al}(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2$ (JCPDS #37-0063).

На дифрактограмима узорака који су излуживани, нова фаза Cs се не уочава (слика 4.17б.), што би могло да укаже да се раствара услед смањења рН вредности у пораму као резултат излуживања алкалија.

4.2.4.3. Инфрацрвена спектроскопска анализа АА-ЕФП

На слици 4.18. приказани су FTIR спектри АА-ЕФП-0Cs, АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs пре и после излуживања. У FTIR спектру АА-ЕФП-0Cs најинтензивнија трака која потиче од Т-О-Si (Т = Al, Si) асиметричних вибрација истезања је оштрија, интензивнија и померена је ка нижим таласним бројевима, са 1049 cm^{-1} у ЕФП (слика 4.3а) на 997 cm^{-1} у АА-ЕФП-0Cs. Како је објашњено у литератури, померање најинтензивније траке указује на смањење Т-О-Т угла и продужавање Si-О-Т везе, а најчешће се доводи у везу са инкорпорирањем Al у структуру гела [82, 149, 167, 168], односно са формирањем алумосиликатног гела [150]. Дублет на 796 и 780 cm^{-1} у литератури се обично приписује кварцу из полазног ЕФП [150], који остаје инертан током реакције алкалне активације [168].

Међутим, поређењем слике 4.3а и 4.18б може се уочити да је трака на 796 cm^{-1} мањег интензитета након реакције алкалне активације, иако су траке на 796 и 780 cm^{-1} генерално ниског интензитета. С обзиром на то да XRD анализом (слика 4.17.а) није уочено да је дошло до растварања кварца, вероватно је да промене на овој траци указују на растварање аморфне фазе из ЕФП [164]. Такође, на растварање ЕФП током алкалне активације могао би да укаже и нестанак трака на 677 и 593 cm^{-1} . Трака на 551 cm^{-1} вероватно одговара мулиту [64, 95].



Слика 4.18. FTIR спектри AA-ЕФП узорка: (а) и (б) пре, (в) и (г) након излуживања, за интервал од $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ и интервал од $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$. FTIR спектри су подељени у интервале како би се јасније уочиле промене у спектралним тракама.

Интензитет ове траке не мења се ни током алкалне активације, ни током излуживања, што је у складу са резултатима XRD. Присуство траке на око 875 и 1460 cm^{-1} приписује се вибрацијама истезања C-O у карбонатној групи, што указује на карбонатизацију узорка [64, 95] и у сагласности је са резултатима XRD. Широка трака на око 3400 cm^{-1} и трака на 1640 cm^{-1} у FTIR спектру AA-ЕФП-0Cs, које нису присутне у FTIR спектру ЕФП, потичу од вибрација савијања и истезања O-H и H-O-H молекула воде, која је физички и хемијски везана у структури N-A-S-H гела [95, 146, 147, 169].

У FTIR спектрима AA-ЕФП узорка са Cs није уочено померање положаја најинтензивније траке (слика 4.18а), а траке O-H и H-O-H веза у молекулима воде су

мало мањег интензитета у поређењу са истим тракама у АА-ЕФП-0Cs узорку (слика 4.18б). На интензитет ових трака има утицај врста присутног катјона у структури [145, 169]. Катјон алкалног елемента са већом хидратном љуском (Na^+) даје интензивније траке у поређењу са катјоном са мањом хидратном љуском (Cs^+) [169]. Смањење интензитета ових трака у спектрима АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs указује да је дошло до уградње Cs^+ уместо Na^+ у структуру АА-ЕФП, односно да уместо N-A-S-H гела настаје N(Cs)-A-S-H. Такође, може се уочити и смањен интензитет карбонатне траке C-O на 1460 cm^{-1} у узорцима са додатком Cs у односу на АА-ЕФП-0Cs узорак (слика 4.18а). Претпоставља се да узорак АА-ЕФП-0Cs лакше карбонатује у односу на узорке са Cs због тога што има више везане воде у структури пора [169]. У FTIR спектрима АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs уочава се трака малог интензитета на око 640 cm^{-1} (слика 4.17б), што може да буде показатељ настајања неких нових веза, вероватно у новоформираном једињењу $\text{Cs}_2\text{Al}(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2$, које је детектовано XRD анализом (слика 4.17а).

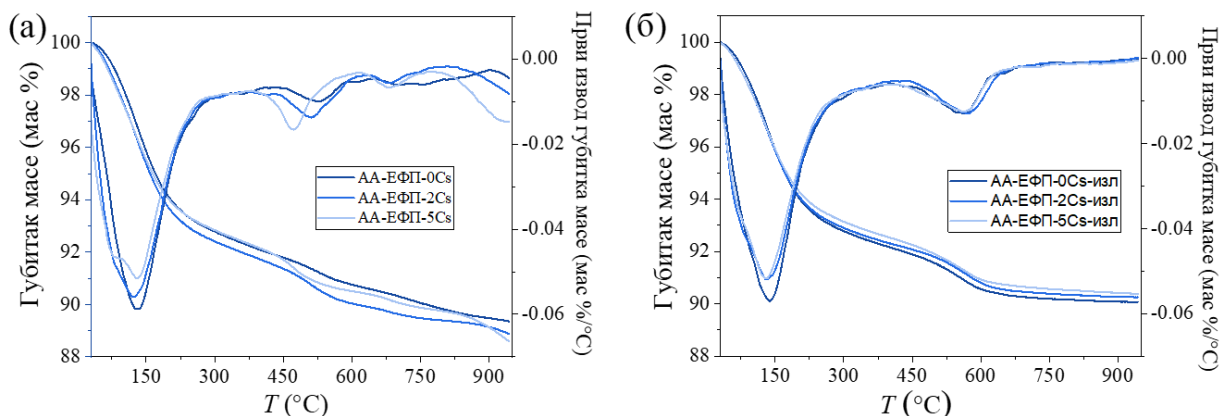
То што се положај најинтензивније траке у FTIR спектрима не мења са додатком Cs показује да не долази до повећања удела Al-O-Si веза у узорцима АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs или да FTIR метода није довољно осетљива да детектује те разлике. Такође, није уочено значајно померање најинтензивније траке ни у FTIR спектрима узорака АА-ЕФП који су били излуживани, што указује на то да током пет дана излуживања није дошло до структурне реорганизације алумосиликатног гела и излуживања Al, односно није дошло до смањења садржаја Al-O-Si веза. Траке O-H и H-O-H веза у молекулима воде у узорцима после излуживања у односу на узорке пре излуживања су мањег интензитета (јасно се уочава код АА-ЕФП-0Cs-изл у односу на АА-ЕФП-0Cs), што указује на излуживање хидратисаног јона Na^+ . Трака малог интензитета на око 640 cm^{-1} присутна у оба АА-ЕФП узорка са додатком Cs, након излуживања више није видљива (слика 4.18г), што показује да се $\text{Cs}_2\text{Al}(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2$ раствара током излуживања, што је показано и XRD анализом (слика 4.17б).

Резултати FTIR анализе показују да додаток Cs нема утицаја на структуру алумосиликатног гела, односно да се не мења удео Al-O-Si веза у структури гела, што је у складу са резултатима излуживања (слика 4.11б.), који су показали веома мало излуживање Al, док је веће излуживање Si очигледно резултат излуживања силикатних јона активатора заосталог у порама. Ови резултати су у складу и са вредностима чврстоће (слика 4.14.), које су биле приближно исте (промене нису биле статистички значајне). С друге стране, резултати FTIR анализе су указали да је дошло до замене Na^+ јонима Cs^+ у структури гела, који компензују негативно наелектрисање алумосиликатне структуре.

4.2.4.4. Термогравиметријска анализа АА-ЕФП

На слици 4.19. приказани су резултати термогравиметријске анализе АА-ЕФП узорака. Сви узорци су показали слично термичко понашање, са веома сличним укупним губитком масе, који се може поделити у три карактеристична корака. Први губитак масе уочен је у температурном интервалу од $30\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, услед губитка слободне воде у структури пора или на површини честица (при температурама нижим од $150\text{ }^\circ\text{C}$), као и губитка молекула воде који су везани јачим везама за Na^+ и Cs^+ у структури гела [144, 169]. У овом температурном интервалу се јавља најизраженији губитак масе, што потврђује и први извод губитка масе (DTG) (слика 4.19а), који показује да је максимална брзина промене масе достигнута на приближно $130\text{ }^\circ\text{C}$. Интензитет пика на $130\text{ }^\circ\text{C}$ је нешто мањи код АА-ЕФП-2Cs узорка, а најнижи је код АА-ЕФП-5Cs узорка, што може указивати на мањи удео физички везане воде у геловима са Cs^+ јонима. Разлог томе може

бити то што Cs^+ јон има мању хидратациону сферу у односу на Na^+ јон, како је раније објашњено (поглавље 4.2.2.4.) и што је је у сагласности са резултатима FTIR анализе.



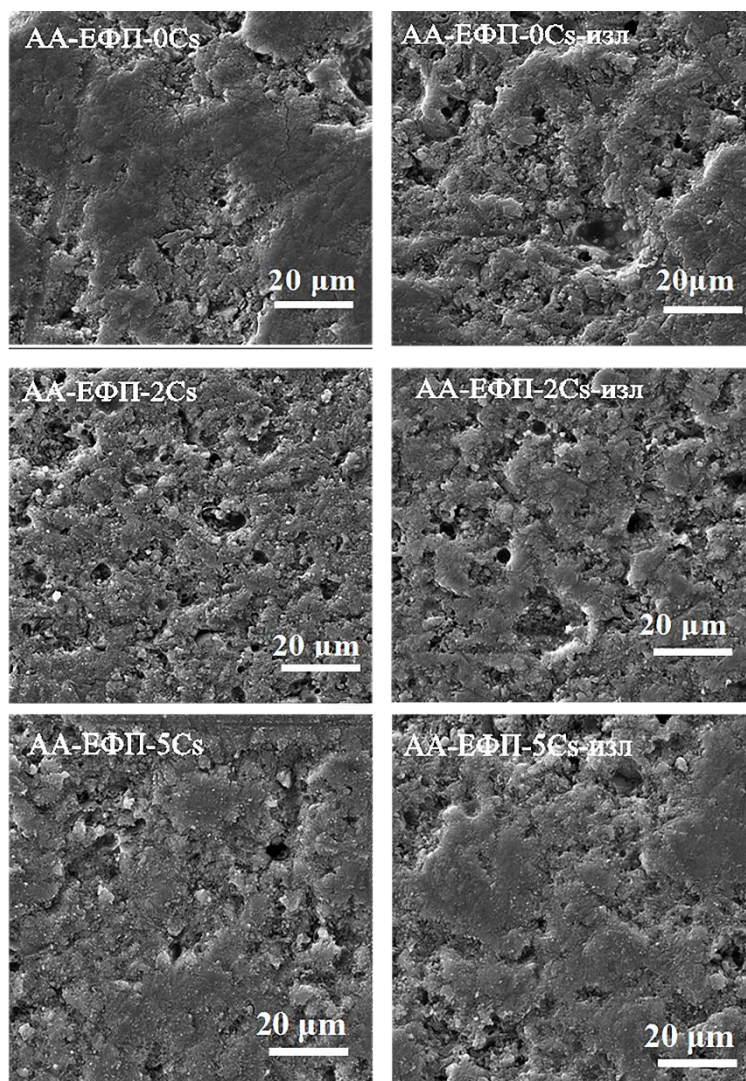
Слика 4.19. Термогравиметријска анализа АА-ЕФП узорака: а) пре излуживања и б) после петодневног излуживања

Други корак губитка масе, који се јавља у температурном интервалу од 300–630 °C, повезан је са дехидроксијацијом алумосиликатног гела, односно са уклањањем хидроксилних група из структуре алумосиликатног гела [145, 170, 171]. Максимална брзина губитка масе за овај процес помера се ка нижим температурама са порастом удела Cs^+ (слика 4.19а). Ово померање може указивати на лакше одвијање дехидроксијације, што се може повезати са променама у структури и степену умрежавања алумосиликатног гела услед присуства Cs јона. Ово је у складу са ранијом претпоставком да Cs успорава реакције кондензације и последично продужава време везивања (поглавље 4.2.1.). Пик који је приписан дехидроксијацији алумосиликатног гела, помера се ка вишим температурама, на око 570 °C, код свих АА-ЕФП узорака после излуживања (слика 4.19б). Ово може указивати на формирање термички стабилније структуре код свих АА-ЕФП излужених узорака, што значи да је у гелу дошло до додатне реорганизације која отежава уклањање –ОН група. С друге стране, процес излуживања је могао уклонити неке од нестабилних фаза, остављајући иза себе фазе које захтевају више температуре за разлагање.

Трећи губитак масе, забележен на ~675 °C, обично се приписује разлагању карбонатних фаза [146], чије је присуство потврђено XRD (слика 4.17) и FTIR анализама (слика 4.18). Међутим, DTG пик је уочен само код АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs узорака, иако су карбонати присутни у свим узорцима, пре и после излуживања. Стога је могуће да овај пик потиче и од разлагања $\text{Cs}_2\text{Al}(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2$, који је детектован само у узорцима АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs (слика 4.19).

4.2.4.5. SEM/EDS анализа АА-ЕФП

Резултати SEM/EDS анализе АА-ЕФП са и без Cs, пре и после излуживања, дати су на слици 4.20 и у табели 4.4. SEM анализа није указала на неке значајније морфолошке промене у зависности од удела Cs у АА-ЕФП или излуживања.



Слика 4.20. Микроструктура АА-ЕФП при различитим уделима Cs пре и после излуживања

Резултати EDS анализе дати су као атомски односи главних елемената присутних у алумосиликатном гелу узорака (табела 4.4.). Треба напоменути да се, услед интеракције између електронског снопа и јона Na^+ у порозним материјалима, могу добити мање вредности Na^+ јона од стварних. Стога, приказане вредности атомских односа треба сматрати као тренд, а не као апсолутну вредност.

Si/Al односи у свим АА-ЕФП су били врло слични (табела 4.4.). Благо смањење ових односа, може се уочити са повећањем удела Cs, што указује на повећање удела Al у гелу са повећањем удела Cs у АА-ЕФП. Након излуживања однос Si/Al се благо повећао што је вероватно последица већег излуживања Al из гела у поређењу са Si. Иако је излуживање Si из узорака израженије него Al (слика 4.11. б и в), очигледно је да у процесу излуживања доминатно учествује Si из активатора, присутану раствору у порам гела.

Резултати из табеле 4.4. показују да се односи Na/Al смањују са повећањем удела Cs, што указује да се део негативног наелектрисања компензује јонима Cs уместо јонима Na. Као резултат тога удео слабо везаних Na^+ јона се повећава, те се они лакше излужују из узорка са Cs него из узорка АА-ЕФП-0Cs, као што је већ наведено.

Табела 4.4. Средње вредности атомских односа главних елемената присутних у алумосиликатним геловима АА-ЕФП-0Cs, АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs, пре и после излуживања

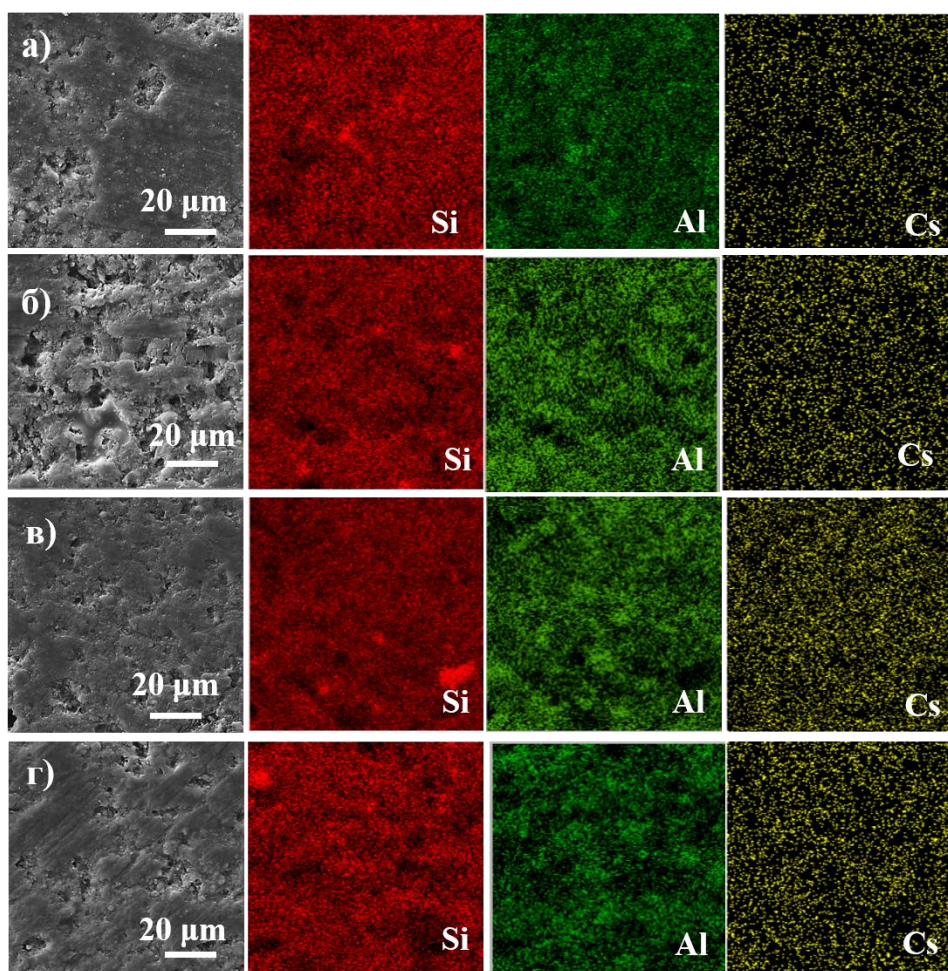
Узорак	Si/Al	Na/Al	Na/Si	Ca/Al	Ca/Si	Cs/Al	Cs/Si
АА-ЕФП-0Cs	2,94±(0,30)*	0,96±(0,23)	0,32±(0,06)	0,22±(0,11)	0,07±(0,02)	0,00	0,00
АА-ЕФП-2Cs	2,89±(0,37)	0,81±(0,22)	0,28±(0,03)	0,28±(0,35)	0,09±(0,08)	0,06±(0,01)	0,02±(0,00)
АА-ЕФП-5Cs	2,81±(0,28)	0,77±(0,16)	0,27±(0,05)	0,21±(0,17)	0,14±(0,03)	0,14±(0,04)	0,05±(0,01)
АА-ЕФП-0Cs-изл	3,13±(0,24)	0,84±(0,11)	0,27±(0,03)	0,27±(0,20)	0,09±(0,08)	0,00	0,00
АА-ЕФП-2Cs-изл	3,05±(0,38)	0,57±(0,12)	0,18±(0,03)	0,21±(0,17)	0,07±(0,06)	0,07±(0,02)	0,02±(0,00)
АА-ЕФП-5Cs-изл	2,87±(0,30)	0,52±(0,13)	0,18±(0,04)	0,28±(0,21)	0,10±(0,08)	0,13±(0,05)	0,05±(0,01)

Напомена: Приликом испитивања водило се рачуна да анализирана места не обухватају непрореаговале честице ЕФП

* Стандардна девијација најмање 20-30 индивидуалних ЕДС анализа по узорку

Односи Na/Al у узорцима након излуживања су мањи него у узорцима пре излуживања, и то посебно у узорцима са Cs, код којих су односи Cs/Al остали исти као пре излуживања (табела 4.4.). Ови резултати показују да су Na⁺ јони слабије везани за алумосиликатни гел и лакше се излужују него Cs⁺ јони, а што се може довести у везу са већом хидратационом сфером Na⁺ јона у односу на јоне Cs⁺, као што је већ коментарисано у поглављима 4.2.2.4. и 4.2.4.3. Такође, константне средње вредности односа Cs/Al након излуживања могу да потврде да је излуживање Cs током првих пет дана било из раствора у порама алумосиликатног гела, а не из структуре алумосиликатног гела, као и на релативно већу отпорност N-(Cs)-A-S-H гела на дејство дејонизоване воде у односу на N-A-S-H гела, што је у складу са приказаним резултатима излуживања, односно мањим вредностима концентрација излужених Al и Si, у узорцима са додатком Cs (слика 4.11б и в).

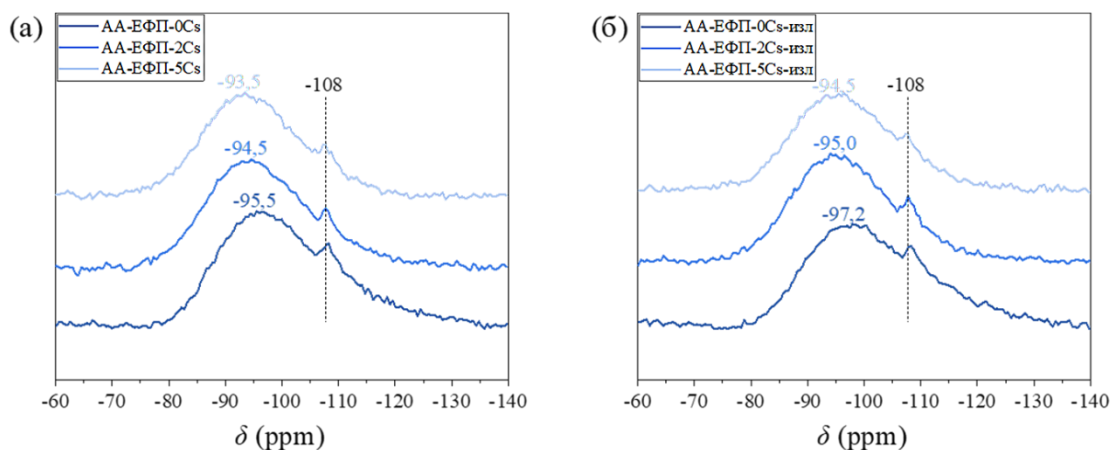
Поред тога, EDS мапирање показало је равномерну расподелу Cs у свим АА-ЕФП узорцима који садрже Cs, како пре тако и након излуживања (слика 4.21). Оваква расподела додатно потврђује претпоставку да је Cs уграђен у алумосиликатни гел као катјон који компензује негативно наелектрисање у структури алумосиликатног гела и да као такав остаје и након излуживања, док излужени део углавном потиче из раствора у порама гела.



Слика 4.21. ЕДС анализа (мапирање) Cs, Si и Al у: а) АА-ЕФП-0Cs, б) АА-ЕФП-2Cs, в) АА-ЕФП-5Cs, г) АА-ЕФП-0Cs-изл, д) АА-ЕФП-2Cs-изл и е) АА-ЕФП-5Cs-изл

4.2.4.6. ^{29}Si MAS NMR анализа АА-ЕФП

^{29}Si MAS NMR АА-ЕФП-0Cs, АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs, пре и после излуживања, дати су на слици 4.22.



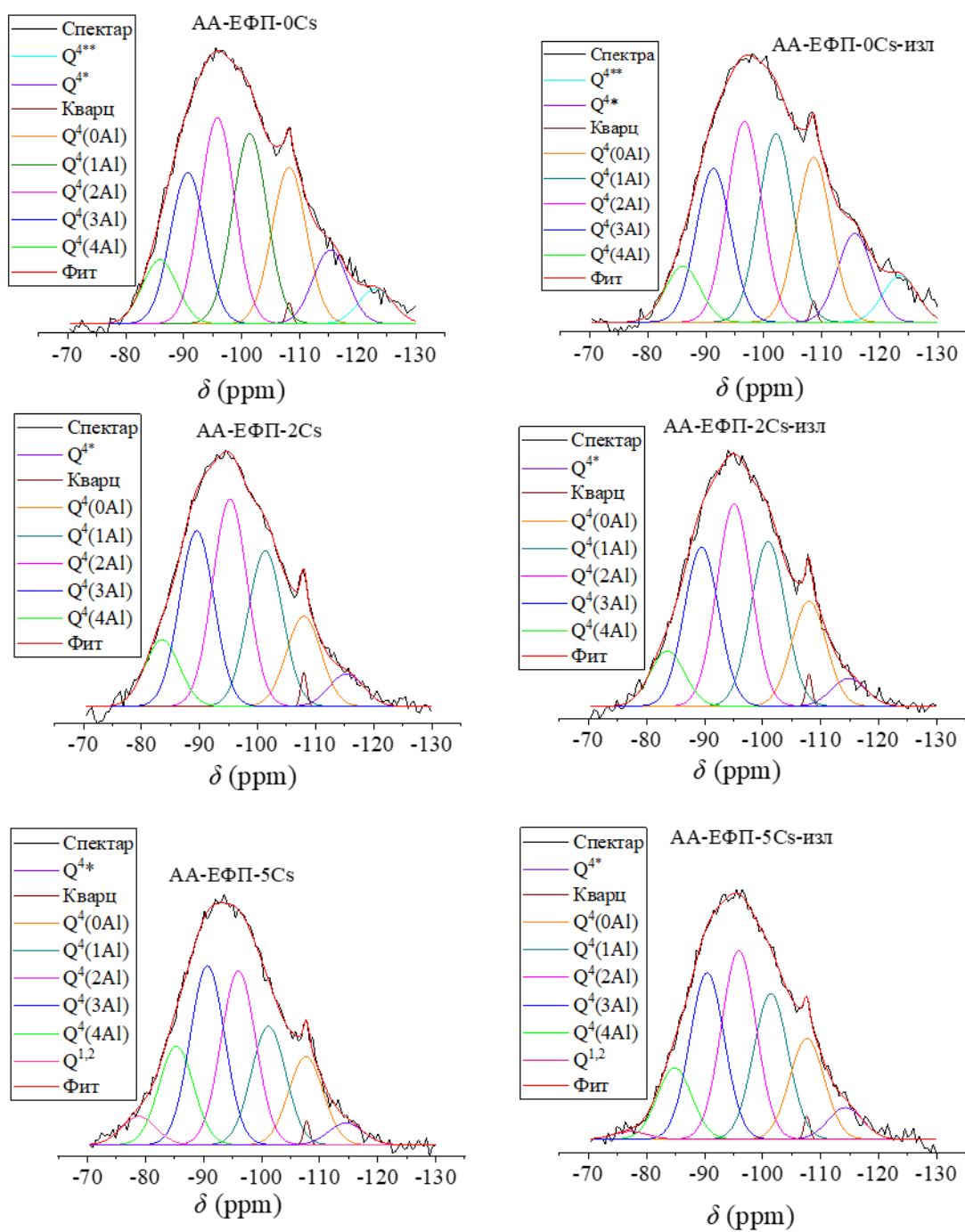
Слика 4. 22. ^{29}Si MAS NMR спектри АА-ЕФП-0Cs, АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs, а) пре и б) после петодневног излуживања

Спектри свих АА-ЕФП, пре и после излуживања (слика 4.22), су веће симетричности у односу на спектар ЕФП (слика 4.4а) и положаји максимума су на мање негативним вредностима хемијског помераја у поређењу са спектром ЕФП. С обзиром на то да су ^{29}Si MAS NMR спектри свих АА-ЕФП резултат преклапања више резонанци језгара Si које потичу из алумосиликатног гела, непрореаговалих кристалних фаза и непрореаговале стакласте фазе ЕФП [24], позиција максимума на мање негативним вредностима хемијског помераја у односу на ЕФП се објашњава већим уделом аморфне фазе, односно алумосиликатног гела који је настао у процесу геополимеризације.

Положаји максимума на спектрима АА-ЕФП-2Cs и АА-ЕФП-5Cs су померени ка мање негативним вредностима хемијског помераја у односу на спектар АА-ЕФП-0Cs (слика 4.22а), што се објашњава већом уградњом Al у алумосиликатну мрежу, односно формирањем гела богатијег Al [172], што је у складу са резултатима EDS анализе. Као што је већ наведено, FTIR анализа није јасно идентификовала ове промене (слика 4.18). Очигледно да је ^{29}Si MAS NMR анализа много осетљивија и погоднија за праћење структурних промена током алкалне активације од FTIR анализе.

Поређењем спектра АА-ЕФП пре и након петодневног излуживања уочава се да је положај максимума спектра излуживаних АА-ЕФП померен ка негативнијим вредностима хемијског помераја (слика 4.22), што указује да је током излуживања дошло до смањења садржаја Al у гелу, или већег степена умрежености. Ове промене нису детектоване FTIR анализом, док је EDS анализа показала веома мало повећање односа Si/Al (табела 4.4.), односно смањење садржаја Al. Стога, чини се да је током процеса излуживања дошло до додатне полимеризације алуминосиликатног гела.

Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра свих АА-ЕФП, пре и после излуживања, приказани су на слици 4.23.



Слика 4.23. Деконволуција ^{29}Si MAS NMR спектра

Поред пикова присутних у ЕФП (поглавље 4.1.5.), у АА-ЕФП-0 Cs је детектован и пик на око -123 ppm (Q^{4**}). Овај пик није уочен у узорцима са додатком Cs. Могуће је да овај пик одговара $Q^4(0Al)$ структурним јединицама стабилне фазе настале током реакције алкалне активације, која је остала непромењена током процеса излуживања, док је додаток Cs инхибирао формирање ове фазе. Генерално, пикови који се налазе на хемијским померајима негативнијим од -108 ppm, као и у случају ЕФП, приписују се различитим кристалним облицима SiO_2 , тј. непрореаговалој фракцији из ЕФП [24, 155, 156]. Међутим, у новијој литератури, пик на око -123 до -125 ppm једноставно се приписује $Q^4(0Al)$ структурним јединицама унутар комплексне алумосиликатне структуре [173, 174]. Могуће је да током алкалне активације у структури гела настају уређенији региони који садрже $Q^4(0Al)$ јединице, али они не настају када се дода Cs, као што је раније закључено, пошто Cs смањује брзину кондензације.

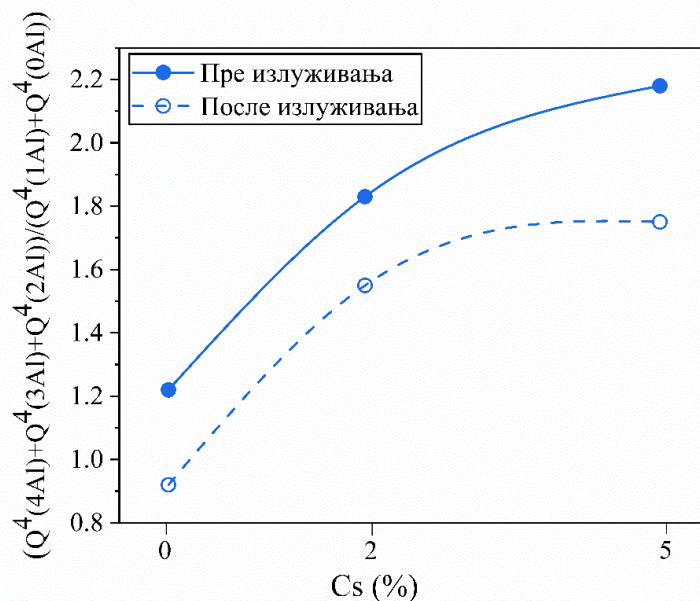
У спектру узорка са 5 % Cs уочен је пик на око -79 ppm, који се углавном приписује слабије умреженим (тј. мање кондензованим) структурним јединицама силицијума $Q^{1,2}$ [24, 154, 155]. Присуство ових мање кондензованих структурних јединица Si може да укаже да је додаток Cs довео до успоравања реакције кондензације, а тиме и до продужетка времена везивања (слика 4.6).

Процентуални удео појединих структурних јединица дат је у табели 4.5. Уочава се да је додаток Cs у систем довео до повећања удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица богатијих Al, $Q^4(4Al)$ и $Q^4(3Al)$, као и $Q^4(2Al)$, односно до смањења удела структурних јединица богатијих Si, $Q^4(1Al)$ и $Q^4(0Al)$ (табела 4.5.). При томе, при већем уделу Cs (5 %), већи је удео структурних јединица богатих Al, поготову $Q^4(4Al)$, али је већи и удео $Q^{1,2}$, што може да укаже на то да је спорија кондензација структурних јединица са више Al у односу на јединице са мање Al, што објашњава дужи време везивања узорка са већим садржајем Cs (слика 4.6), као што је већ речено. На слици 4.24. је приказана зависност односа $Q^4(4Al) + (Q^4(3Al) + Q^4(2Al)) / (Q^4(1Al) + Q^4(0Al))$ од удела Cs, која јасно показује повећање удела структурних јединица богатих Al са повећањем удела Cs. Треба напоменути да ова анализа не разликује Q^4 места у преосталим честицама летећег пепела од оних у новоформираном гелу, па је потребно бити опрезан при тумачењу ових резултата у смислу израчунавања Si/Al односа или других структурних параметара гела. Међутим, општи трендови који су овде уочени не би требало да зависе у великој мери од ове разлике и могу се сматрати поузданим показатељем утицаја Csi излуживања на својства АА-ЕФП.

Петодневно излуживање у дејонизованој води је довело до смањења удела $Q^4(4Al)$ и $Q^4(3Al)$ и повећање удела $Q^4(1Al)$ и $Q^4(0Al)$ јединица (табела 4.5. и слика 4.24), што указује да је приликом контакта АА-ЕФП узорка са дејонизованом водом дошло до раскидања дела Si-O-Al веза у гелу, излуживања Al и формирања гела са већим уделом Si-O-Si веза. Ово такође показује да је NMR метода веома осетљива на структурне промене у гелу, имајући у виду да су количине излуженог Al веома мале (слика 4.11б). С друге стране, с обзиром да су резултати одређивања Si/Al односа у алумосиликатном гелу добијени EDS анализом (табела 4.4) показали да остају блиски након излуживања у односу на узорке пре излуживања, може се претпоставити да се део Al формиран раскидањем Si-O-Al веза можда не излужује, већ остаје у порама гела у облику неке нерастворне фазе. Ваšcarević и сар. [175] су такође уочили сличне структурне промене АА-ЕФП када су били изложени концентрованој раствору амонијум-нитрата (6 M) - излагање је довело до прекида Si-O-Al веза, иако није уочено излуживање Al из гела.

Табела 4.5. Резултати деконволуције АА-ЕФП узорака

Позиција	Q ^{1,2}	Q ⁴ (4A1)	Q ⁴ (3A1)	Q ⁴ (2A1)	Q ⁴ (1A1)	Q ⁴ (0A1)	Q ^{4*}	Q ^{4**}
δ (pmm)	-79,0	-85,0	-90,0	-95,0	-101,0	-108,0	-115,0	-123,0
АА-ЕФП-0Cs	0	7,29	17,2	23,41	21,61	17,77	8,38	3,94
АА-ЕФП-2Cs	0	9,11	23,95	28,24	21,21	12,29	4,42	0
АА-ЕФП-5Cs	3,96	13,82	25,14	24,41	16,63	12,38	3,06	0
АА-ЕФП-0Cs-изл	0	5,23	13,75	22,42	24,01	17,87	10,37	5,78
АА-ЕФП-2Cs-изл	0	7,66	22,1	28,14	22,87	14,6	3,85	0
АА-ЕФП-5Cs-изл	1,11	9,96	23,36	26,66	20,39	13,82	4,13	0



Слика 4. 24. Односи $(Q^4(4Al) + Q^4(3Al) + Q^4(2Al)) / (Q^4(1Al) + Q^4(0Al))$ структурних јединица у АА-ЕФП са и без додатка цезијума, пре и после излуживања

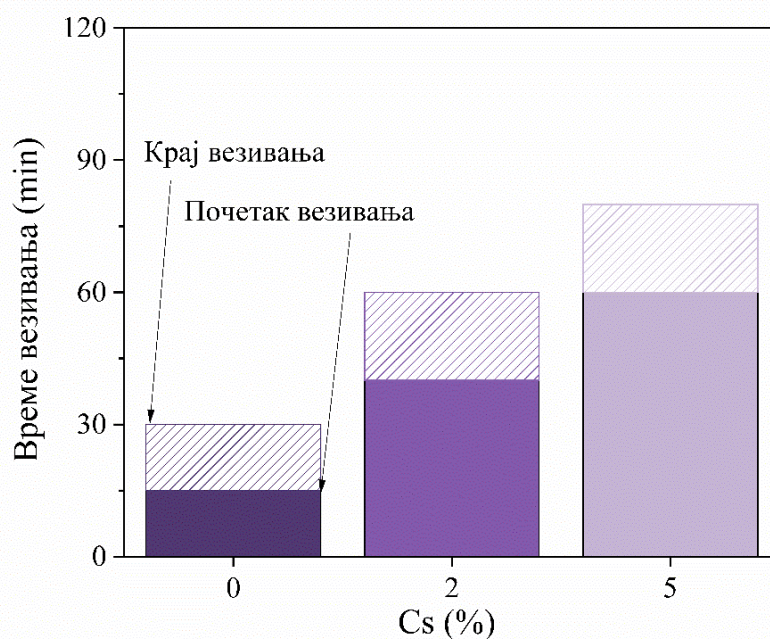
4.3. Имобилизација Cs у АА-ЗВП

4.3.1. Време везивања АА-ЗВП при различитим уделима Cs

Почетак и крај везивања АА-ЗВП, у зависности од удела Cs, приказани су на слици 4.25. Добијени резултати показују брзо почетно везивање, са временом које је краће од минимално дозвољеног према стандарду EN 197-1 [158] (60 min), осим за узорак у коме је удео Cs био 5 %.

Поређењем времена везивања АА-ЕФП и АА-ЗВП уочава се изразита разлика у кинетици везивања при свим испитиваним уделима Cs. У узорцима синтетисаним без додатка Cs, време везивања АА-ЕФП (≈ 270 min, слика 4.6.) је око 9 пута дуже у односу на АА-ЗВП (≈ 30 min, слика 4.24). Са додатком 2 % Cs, време везивања АА-ЕФП (≈ 360 min, слика 4.6.) је око 6 пута дуже у поређењу са АА-ЗВП (≈ 60 min слика 4.25.), док се при већем садржају Cs (5 %), ова разлика смањује, али и даље остаје изражена (око 5,4 пута дуже време везивања АА-ЕФП (≈ 435 min слика 4.6.) у односу на АА-ЗВП (≈ 80 min, слика 4.25.)).

Иако повећање удела Cs у оба система доводи до продужења времена везивања, уочава се да АА-ЗВП материјали имају значајно бржу кинетику везивања у односу на ЕФП системе. Ово указује да својства полазног материјала има пресудни утицај на кинетику реакција, при чему висок удео Cs у ЗВП омогућава брзо формирање С-А-С-Н гела. Насупрот томе, код АА-ЕФП, спорија поликондензација у односу на АА-ЗВП и формирање N-А-С-Н гела условљавају значајно дужа времена везивања, без обзира на присуство Cs, који у оба система делује као инхибитор, односно доводи до продужетка везивања.

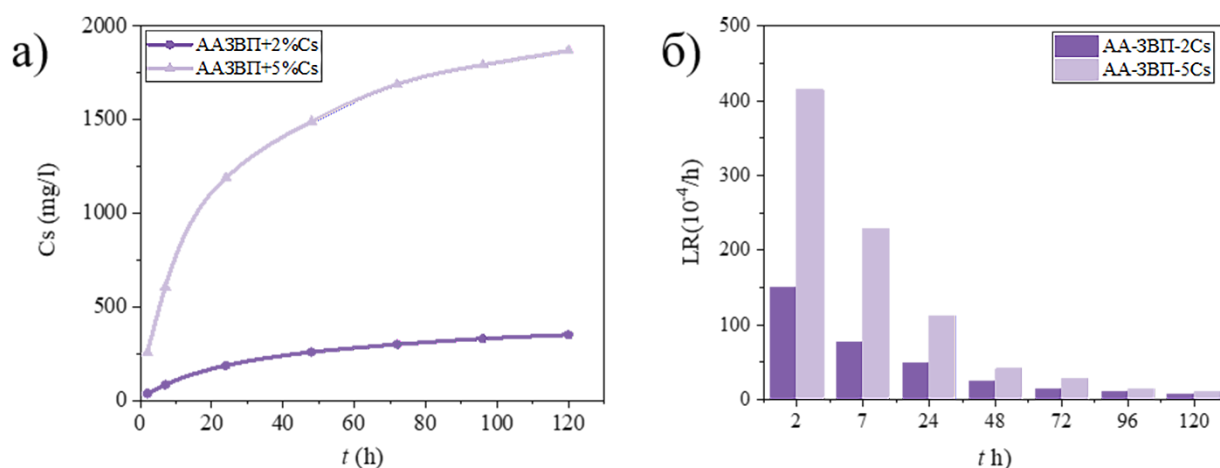


Слика 4.25. Време везивања АА-ЗВП при различитим уделима Cs

4.3.2. Излуживање

4.3.2.1. Кинетика излуживања Cs из АА-ЗВП

Кумулативне концентрације излуженог Cs у функцији времена излуживања за узорке АА-ЗВП-2Cs и АА-ЗВП-5Cs приказане су на слици 4.26а, док су брзине излуживања Cs, израчунате према једначини (3.1), приказане на слици 4.26б.



Слика 4.26. а) Кумулативне концентрације излуженог Cs (процењена експериментална грешка била је мања од 1%) и б) брзина излуживања Cs из АА-ЗВП

Као и код АА-ЕФП узорака, брзина излуживања Cs највећа је на почетку тестирања, у прва 2 h. Као што је већ коментарисано, разлог за овакво понашање је вероватно зато што се прво излужују јони са површине и они који се налазе близу

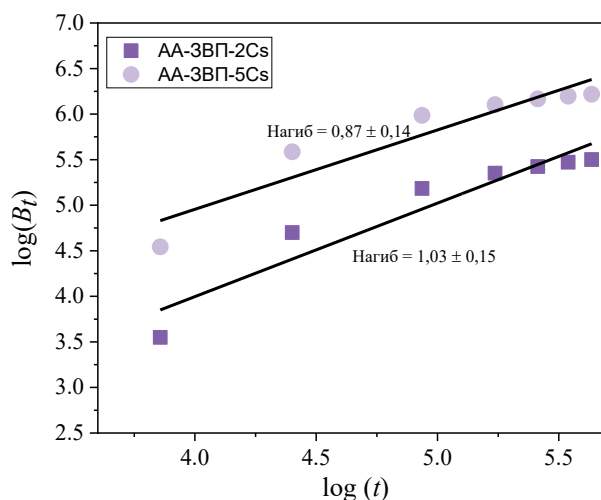
површине, а са временом се брзина смањује, јер се повећава дужина дифузионих путева, односно излужују се јони који су све даље од површине узорка. Брзине излуживања код оба узорка АА-ЗВП континуирано опадају са временом. Овакав тренд указује да је почетно излуживање контролисано дифузијом из површинских слојева, док у каснијим фазама доминира спора дифузија из унутрашњости матрице.

Упоредивањем АА-ЗВП са АА-ЕФП материјалима уочава се значајна разлика у укупној количини излуженог Cs. Наиме, док код АА-ЗВП узорка кумулативна концентрација излуженог Cs након пет дана достиже вредности од око 270 mg/l и 2000 mg/l, када је удео Cs био 2 % и 5 %, редом, код АА-ЕФП узорка она је вишеструко нижа и износи око 20 и 90 mg/l за уделе Cs од 2 % и 5 %, редом. Уочене разлике су вероватно последица разлика у структури гелова: N-A-S-H гел у АА-ЕФП очигледно омогућава ефикаснију имобилизацију Cs, вероватно захваљујући већем степену умрежености у односу на C-A-S-H гел у АА-ЗВП. Поред тога, могуће је да је већи степен излуживања из АА-ЗВП материјала последица и веће порозности и повезаности пора, што омогућава лакшу дифузију Cs јона кроз матрицу. Треба приметити и да је укупна количина излуженог Cs из узорка са 5 % око 7,5 пута већа него из узорка са 2 %, иако је разлика у укупном садржају Cs 2,5 пута, што указује на много већи удео слабо везаног Cs у узорку са 5 %. То очигледно указује да се одређени удео Cs у АА-ЗВП везује јачим силама, а да се остатак Cs вероватно задржава у раствору у порама, одакле се лако излужује.

Ови резултати указују да АА-ЗВП има ограничен капацитет за уградњу већих количина јона алкалних метала у гел структуру, услед чега они у већој мери остају у раствору у порама и показују повећану мобилност.

4.3.2.2. Механизам излуживања Cs из АА-ЗВП

За одређивање механизма излуживања Cs из АА-ЗВП везива примењен је модел предложен од стране de Groot и van der Sloot [115, 116] који је објашњен у теоријском делу. Вредности нагиба зависности $\log(Bt) - \log(t)$ (слика 4.27) су веће од 0,6, што указује да доминантан механизам излуживања није дифузија, већ растварање, за разлику од АА-ЕФП материјала, код којих је механизам излуживања током првих пет дана контролисан дифузијом. Ова разлика је у сагласности са већим концентрацијама излуженог Cs код АА-ЗВП узорка у односу на АА-ЕФП узорке.

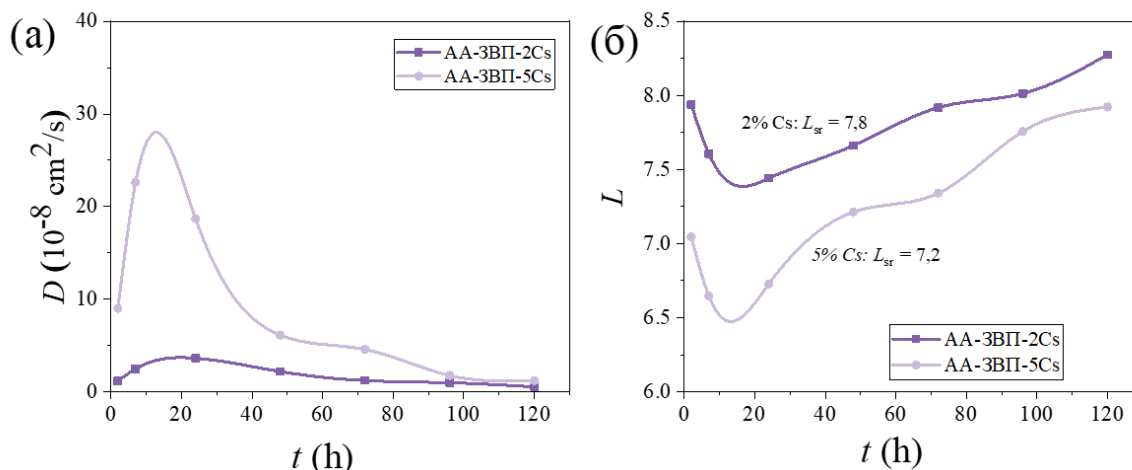


Слика 4.27. Механизам излуживања Cs из АА-ЗВП

4.3.2.3. Ефикасност имобилизације Cs у АА-ЗВП

Према једначинама 3.2 и 3.4 израчунати су D и L_{sr} , а добијени резултати приказани су на слици 4.27. Највеће вредности D забележене су у првих 24 h. У поређењу са D вредностима за АА-ЕФП узорке, вредности D за АА-ЗВП су знатно веће.

L_{sr} је мало већи од минимално дозвољене вредности коју препоручује NRC [114] и знатно мањи од вредности које су добијене за АА-ЕФП узорке. Ово је у складу са разликама у количини излуженог Cs из АА-ЕФП и АА-ЗВП, као што је дискутовано у 4.3.2.1.



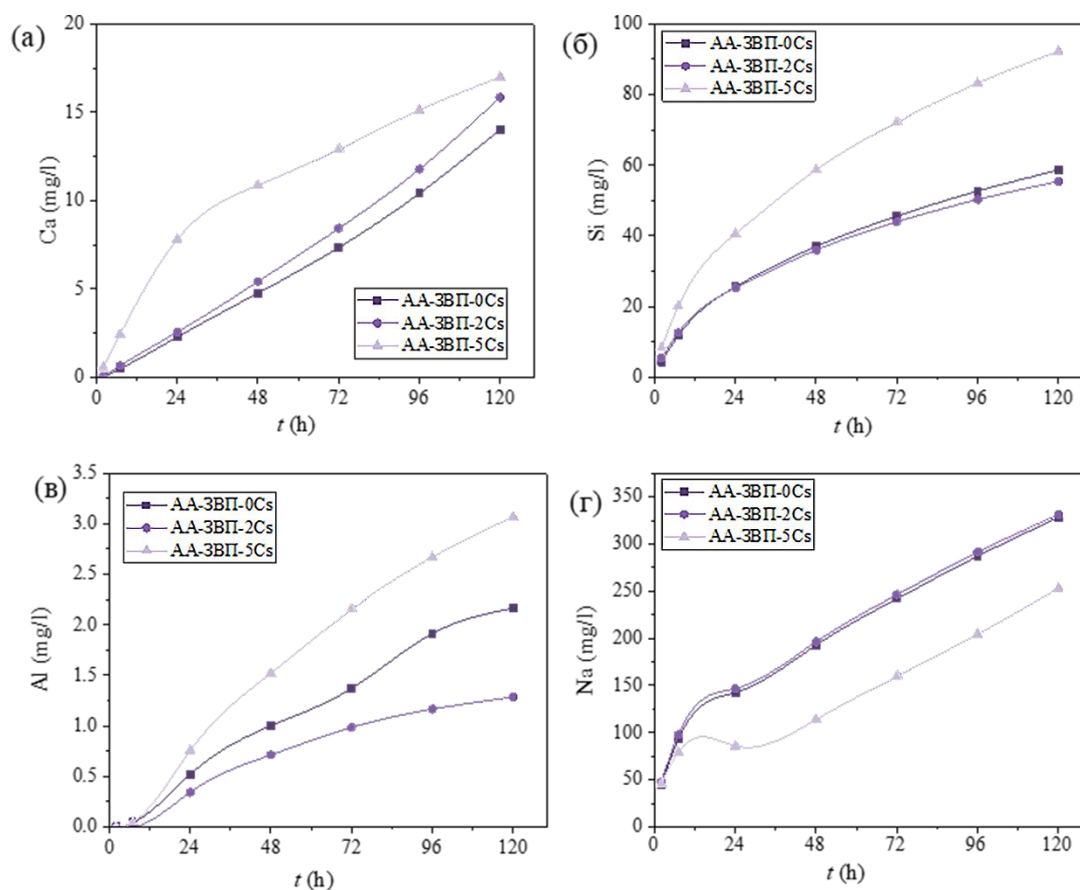
Слика 4.28. а) Коefицијенти дифузије Cs (процењена експериментална грешка била је мања од 1%) и б) средњи индекс излуживања Cs из АА-ЗВП

4.3.2.4. Утицај Cs на излуживање Na, Ca, Si и Al из АА-ЗВП

Концентрације излужених основних елемената структуре ААМ-ЗВП (Na, Ca, Si и Al) у функцији времена приказане су на слици 4.29. Уочава се да су концентрације излуженог Na значајно мање него за ЕФП, за разлику од концентрације излуженог Cs, што је вероватно резултат чињенице да је за активацију ЗВП коришћена мања количина активатора (табела 3.1: мас % $\text{Na}_2\text{O} = 10$ за АА-ЕФП; мас. % $\text{Na}_2\text{O} = 4$ за АА-ЗВП). И у једном и у другом случају, додаток 2 % Cs није имао значајнији утицај на излуживање Na. У случају ЕФП, утицај додатка 2 % Cs на излуживање Na је видљив тек са продужењем времена излуживања (слика 4.11). У случају 5 % додатог Cs уочен је другачији утицај: у случају АА-ЕФП излуживање Na се повећавало са повећањем концентрације Cs, док је у случају АА-ЗВП обрнуто. Оваква зависност концентрације излуженог Na са додатком Cs у АА-ЗВП указује да се у овим материјалима Na^+ јони држе јачим везама од Cs^+ јона, што је супротно у односу на АА-ЕФП материјале.

С друге стране, излуживање Ca се повећава са повећањем садржаја Cs, слично као и код АА-ЕФП. Међутим, за разлику од АА-ЕФП, у овом случају се повећава и концентрација излужених Si и Al. Генерално, мале концентрације Al у раствору указују на релативно добру стабилност структуре гела, мада су концентрације веће него у случају АА-ЕФП, без обзира на то што је садржај Al у ЕФП значајно већи него у ЗВП (табела 4.1.). С друге стране, концентрације Si су значајно веће него Al, вероватно као последица присуства вишка алкалног активатора (натријум-силиката) у раствору у порам, као што је уочено и код АА-ЕФП узорка. Међутим, иако је за реакцију алкалне

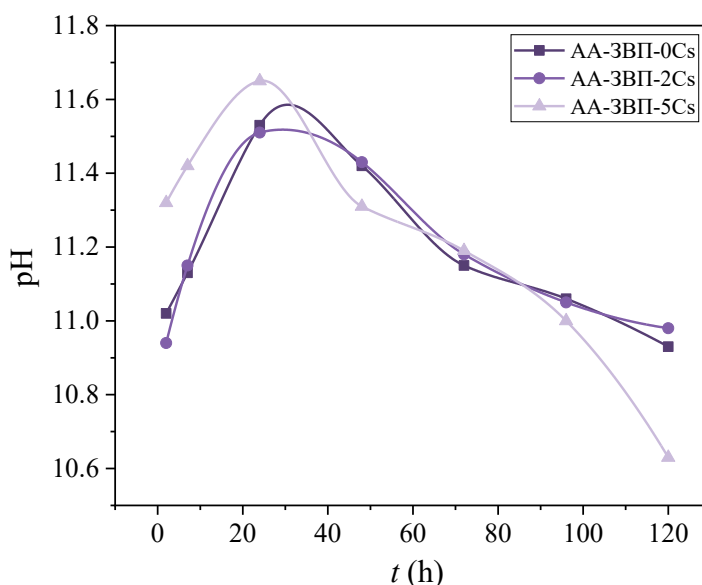
активације ЗВП коришћена мања количина раствора алкалног активатора у односу на ЕФП (однос алкални активатор/полазни материјал износио је 0,24 за ЗВП и 0,68 за ЕФП) концентрације излуженог Si су приближно исте као у случају AA-ЕФП и повећавају се са повећањем удела Cs, за разлику од AA-ЕФП. Овакво понашање, односно повећање концентрације излужених Ca, Al и Si са повећањем удела Cs у AA-ЗВП указује на повећано растварање ЗВП и/или разградњу, односно декалцификацију C-A-S-H гела у присуству Cs. Уколико је додаток Cs проузроковао декалцификацију C-A-S-H гела, то би се одrazilо на механичка својства AA-ЗВП.



Слика 4.29. Кумулативне концентрације излужених главних елемената у AA-ЗВП: а) Ca, б) Si, в) Al и г) Na (Процењена експериментална грешка била је мања од 1 %)

4.3.2.5. pH вредност раствора након излуживања

Као и у случају AA-ЕФП, pH вредност медијума за излуживање је била висока током целог периода излуживања (слика 4.30), при чему су највеће pH вредности забележене током првих 24 h, што је у сагласности са литературом [94]. Након 24 h, pH вредност је благо опадала, вероватно због споријег излуживања алкалија из делова узорка који су удаљенији од површине. Мали удео Cs (2 %) није имао утицај на pH медијума за излуживање, док се у случају већег удела (5 %) уочавају више pH вредности у првих 24 h, а смањене у каснијем периоду. Ово очигледно има везе са различитим излуживањем Na^+ јона из узорка са 5 % Cs у односу на узорке са 0 и 2 % Cs (слика 4.29 в) .



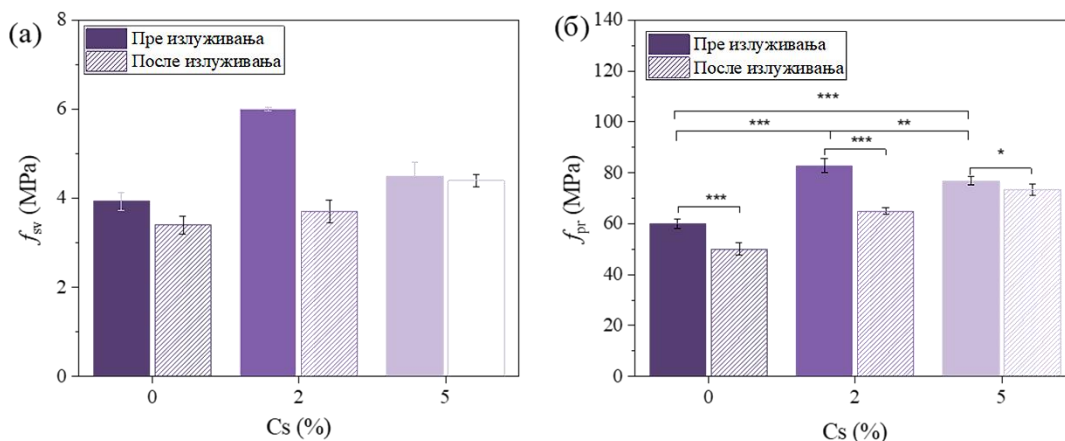
Слика 4.30. pH вредност раствора након излуживања

4.3.3. Механичка својстава АА-ЗВП

Резултати одређивања чврстоћа при савијању и при притиску дати су на слици 4.31. Као што се може видети, додаток Cs у АА-ЗВП довео је до пораста чврстоћа, вероватно као последица интензивнијег растварања ЗВП или структурне реорганизације гела, при чему су чврстоће при уделу Cs од 2 % биле нешто више него при уделу Cs од 5 %. Може се претпоставити и да постоји одређени оптималан садржај Cs (2 %) који доприноси повољнијем развоју структуре, док се при већем уделу од 5 % тај ефекат делимично смањује.

Након излуживања дошло је до смањења чврстоћа ААМ-ЗВП, при чему је мање смањење забележено при већем уделу Cs (5 % Cs), иако је чврстоћа пре излуживања за АА-ЗВП-5Cs била мања него за АА-ЗВП-2Cs. Без обзира на уочено смањење чврстоћа након излуживања, чврстоће АА-ЗВП са додатком Cs и даље су биле веће у поређењу са АА-ЗВП-0Cs. Очекивано је да током излуживања у дејонизованој води долази до декалцификације С-А-S-Н гела [176] и због тога до смањења чврстоћа. Међутим, концентрација излуженог Са је највећа из АА-ЗВП-5Cs (слика 4.29а), код кога је уочено најмање смањење чврстоће после излуживања, тако да се смањење чврстоћа не може објаснити само излуживањем Са.

Као и код АА-ЕФП узорака, статистичка анализа урађена је на чврстоћама при притиску и показано је да је утицај удела Cs и процеса излуживања углавном изузетно значајан ($p < 0,001$). Генерално, добијене вредности чврстоћа при притиску задовољавају NRC критеријум ($\geq 3,45$ МПа) [114].



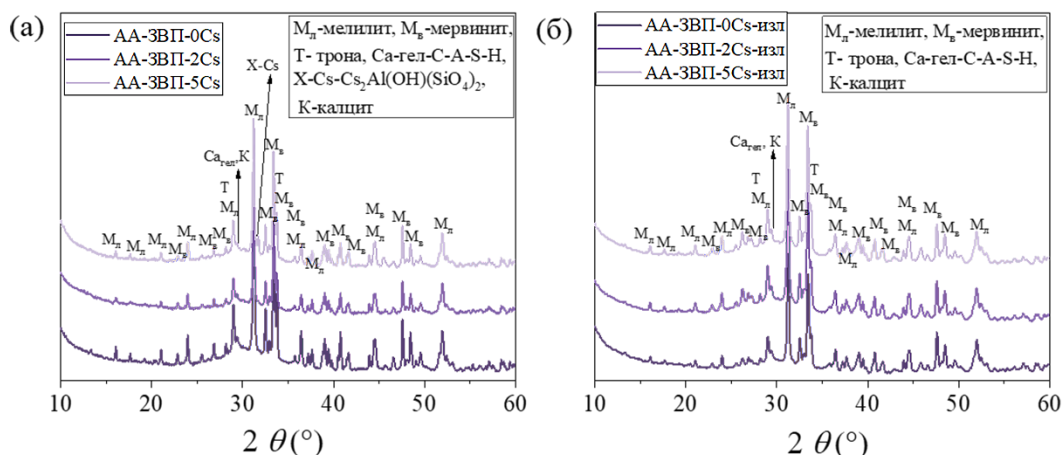
Слика 4.31. Чврстоће а) при савијању (f_{sv}) и б) при притиску (f_{pr}) при различитим уделима Cs, пре и после излуживања. За f_{pr} приказани су нивои статистичке значајности (* $p < 0,01$ (врло значајно), (** $p < 0,01$ (врло значајно) и *** $p < 0,001$ (веома значајно))

За разлику од AA-ЗВП система, код AA-ЕФП узорака чврстоће при притиску се нису значајно мењале ни услед додатка Cs, нити процесом излуживања. Ова разлика у механичким својствима указује на мању отпорност структуре AA-ЗВП материјала на утицај Cs и услове излуживања у односу на AA-ЕФП. Да би се утврдио утицај додатка Cs и излуживања на структуру и механичка својства, у наставку су дати резултати структурне и микроструктурне анализе AA-ЗВП материјала.

4.3.4. Утицај додатка и излуживања Cs на структуру AA-ЗВП

4.3.4.1. Рендгенска структурна анализа AA-ЗВП

Рендгенски дифракциони дијаграми AA-ЗВП, са и без додатка Cs, пре и после излуживања, приказани су на слици 4.32.



Слика 4.32. Рендгенска структурна анализа AA-ЗВП а) пре излуживања и б) после излуживања

Као доминантан производ реакције алкалне активације ЗВП идентификован је слабо кристални С-А-С-Н гел, на шта указује широка дифузиона базна линија у области $20-40^\circ 2\theta$, као и слаб пик на $29,6^\circ 2\theta$ [11]. Поред аморфне фазе, уочене су и кристалне фазе пореклом из ЗВП, пре свега мелилит и мервинит (слика 4.32).

Такође је уочено присуство калцита (CaCO_3 ; JCPDS #47-1743) и троне ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$; JCPDS #78-1064), који настају као последица карбонатизације током неговања узорака и њихове припреме за XRD анализу. Међутим, њихова поуздана идентификација је отежана услед преклапања карактеристичних дифракционих пикова са другим присутним фазама.

Додавање Cs није довело до формирања кристалног CsCl, што указује да се Cs не издваја у виду засебне кристалне соли. Међутим, при концентрацији од 5 % Cs уочена је појава нове фазе, која се може приписати присуству Cs ($\text{Cs}_2\text{Al}(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2$). Ипак, ова идентификација није у потпуности поуздана, будући да се заснива на појави једног слабо израженог пика на $31,7^\circ 2\theta$. Овај пик је уочен и код АА-ЕФП узорака (слика 4.16а).

Интересантно је да кристалне фазе сличне хидроталциту нису детектоване, иако су често присутне у АА-ЗВП материјалима. Ово се може објаснити недовољним садржајем Mg у ЗВП или чињеницом да су ове фазе инкорпориране у структуру С-А-С-Н гела, чиме постају „невидљиве“ за XRD анализу, што је у саклду са претходним истаживањима [176].

Након излуживања, једина значајна промена уочена на дифрактограмима је нестанак пика који је приписан новоформираној Cs-фази. Ово може бити показатељ растворљивости ове Cs-фазе у води, што указује да формирање ове фаза не доприноси стабилној имобилизацији Cs. Исто је уочено и код АА-ЕФП (слика 4.16б).

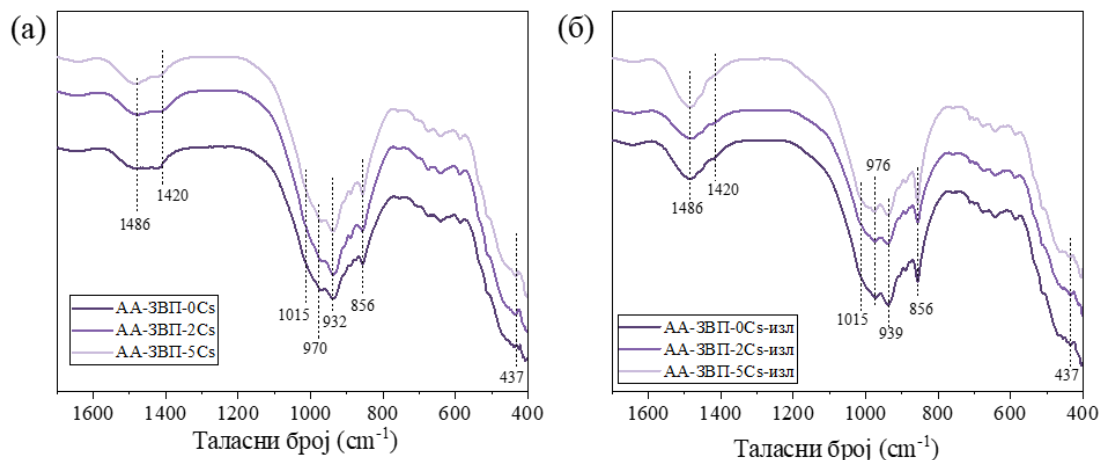
4.3.4.2. Инфрацрвена спектроскопска анализа АА-ЗВП

FTIR спектри АА-ЗВП узорака, приказани на слици 4.33, показују пикове који се јављају и у спектру ЗВП (слика 4.36): карактеристичан широк и асиметричан пик у опсегу $800-1250\text{ cm}^{-1}$, са максимумом на око $\sim 940\text{ cm}^{-1}$, који се приписује Si-O-T (T = Si или Al) вибрацијама, широк пик на 1486 cm^{-1} са раменом на 1420 cm^{-1} , који се приписује асиметричним вибрацијама истезања карбонатних група, као и оштар пик на 856 cm^{-1} који одговара вибрацијама савијања карбонатних група ван равни [152-154].

Најизраженији ефекат алкалне активације ЗВП, уочен применом инфрацрвене спектроскопије, је повећање интензитета пика на 970 cm^{-1} , који се приписује асиметричним вибрацијама истезања Si-O-T веза, присутних како у почетној ЗВП тако и у АА-ЗВП. Повећање интензитета пика на 437 cm^{-1} , који одговара деформационим вибрацијама Si-O-Si веза, додатно потврђује ефекте алкалне активације ЗВП [177]. Истовремено, уочено је повећање интензитета карбонатног пика на 1420 cm^{-1} , највероватније услед формирања нове хидратисане карбонатне фазе, као што је трона, што је делимично потврђено и XRD анализом (слика 4.2б).

Додавање Cs при уделу од 5 % доводи до повећања интензитета карбонатних трака на 1486 и 856 cm^{-1} , што указује да Cs убрзава процес карбонатизације АА-ЗВП узорака. С обзиром на одсуство портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), који у цементним материјалима представља главну фазу одговорну за карбонатизацију, карбонатизација се вероватно одвија у самом С-А-С-Н гелу, при чему настају алумосиликатни гел и калцијум-карбонат [178]. Познато је да карбонизација може довести до смањења чврстоће, па се може претпоставити да је повећана карбонатизација узорка са 5 % Cs разлог мање чврстоће у односу на узорак са 2 % Cs (слика 4.31). Поред тога, пик на 856 cm^{-1} може се

приписати и терминалним Si–O везама у N–A–S–H гелу [179], што би могло да значи да је додаток Cs проузроковао формирање N–A–S–H гела.



Слика 4.33. FTIR анализа AA-ЗВП: а) пре излуживања и б) после излуживања. Приказан је опсег $1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ради боље уочљивости карактеристичних вибрационих трака.

Излуживање у дејонизованој води вероватно доводи до хидролитичког раскидања веза у структури гела. У C–A–S–H гелу се прекидају Al–O–Si везе, услед чега настају Al–OH и Si–OH функционалне групе. То доводи до одређених наноструктурних промена у гелу и вероватног настајања N–A–S–H фазе, што је делимично потврђено порастом интензитета пика на 856 cm^{-1} након излуживања (слика. 4.33.б).

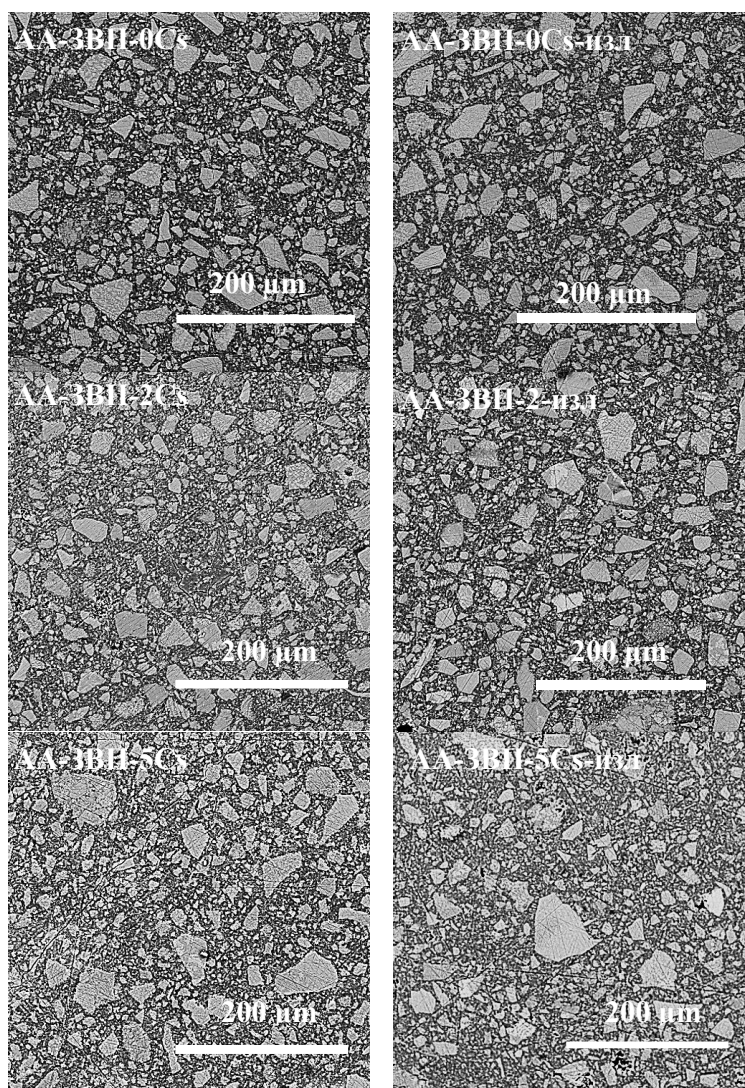
Померање положаја асиметричног пика силикатних вибрација ка већим таласним бројевима обично се приписује смањењу Ca/Si односа у C–S–H гелу или Al/Si односа у CA–S–H и N–A–S–H геловима [178, 179]. Након излуживања, пик на 932 cm^{-1} помера се на 939 cm^{-1} , док се пик на 970 cm^{-1} помера на 976 cm^{-1} , што указује на формирање већег степена полимеризације гел структуре. Такође, раме на 1015 cm^{-1} постаје израженије, што се може приписати додатној полимеризацији силикатне мреже и формирању гела богатијег силицијумом са мањим уделом Al и Ca. Ово потврђује реорганизацију структуре гела након излуживања.

Повећан интензитет трака које се приписују вибрацијама CO_3^{2-} група у узорцима синтетисаним са додатком Cs, нарочито након излуживања (пикови на 1486 и 1420 cm^{-1}), указује на већу склоност ка карбонизацији у односу на AA–ЗВП–0Cs. Међутим, треба нагласити да су узорци за FTIR анализу били спрашени, што значајно повећава степен карбонизације у односу на монолитне узорке, који су коришћени при експериментима излуживања. Стога повећана карбонизација вероватно није имала значајан утицај на процес излуживања, јер се углавном дешавала током припреме узорака за испитивање структурне FTIR анализом, или након самог теста излуживања.

Резултати FTIR анализе указују да структурне промене у C–A–S–H гелу услед додатка Cs могу бити последица комбинованог дејства, тј. интензивније карбонизације или додатног умрежавања Si у структури, формирања гела богатијег Si, и формирања N–A–S–H гела са одређеним уделом Ca. Ови процеси су још израженији након излуживања.

4.3.4.3. SEM/EDS анализа AA-ЗВП

Резултати SEM/EDS анализе AA-ЗВП узорака, са и без додатка Cs, пре и после излуживања, приказани су на слици 4.33. и у табела 4.6. Са слике 4.34 не може да се уочи битна разлика у микроструктури AA-ЗВП, настала услед додатка Cs, као ни након излуживања. Светлије области одговарају делимично или потпуно нереагованим честицама полазне ЗВП, док тамније области представљају аморфну фазу насталу током реакције.



Слика 4.34. Микроструктура AA-ЗВП узорака

У табели 4.6. приказане су средње вредности односа главних елемената у алумосиликатном гелу. Додавање Cs довело је до повећања атомских односа Ca/Si и Ca/Al, док је однос Al/Si остао приближно константан. Уочена је релативно добра корелација између Ca/Si и Ca/Al односа и чврстоће при притиску (слика 4.35), што указује да је повећање ових односа повезано са порастом чврстоће услед додавања Cs. Повећање Ca/Si односа са додатком Cs се може приписати смањењу броја везујућих тетраедара и скраћивању силикатних ланаца у структури C-A-S-H гела, као и променама

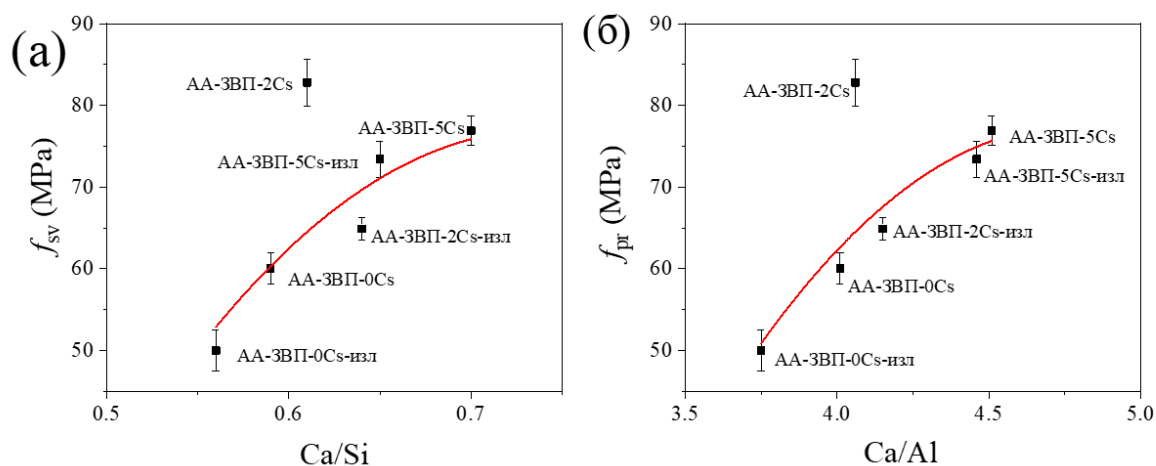
Табела 4.6. Средње вредности односа главних елемената у алумосиликатном гелу

Узорак	Si/Al	Al/Si	Na/Al	Na/Si	Ca/Al	Ca/Si	Cs/Al	Cs/Si
AA-3ВП-0Cs	6,73±(0,40) *	0,15±(0,01)	2,85±(1,61)	0,42±(0,24)	4,01±(0,62)	0,59±(0,08)	0,00	0,00
AA-3ВП-2Cs	6,45±(0,41)	0,16±(0,02)	6,60±(2,24)	1,02±(0,35)	4,06±(0,70)	0,61±(0,06)	0,27±(0,03)	0,041±(0,0054)
AA-3ВП-5Cs	6,31±(0,74)	0,16±(0,03)	3,07±(2,07)	0,48±(0,31)	4,51±(0,82)	0,70±(0,14)	0,47±(0,19)	0,072±(0,027)
AA-3ВП-0Cs-изл	6,50±(0,51)	0,16±(0,02)	3,52±(0,69)	0,54±(0,11)	3,75±(0,55)	0,56±(0,06)	0,00	0,00
AA-3ВП-2Cs-изл	6,46±(0,42)	0,16±(0,01)	1,94±(0,74)	0,30±(0,11)	4,15±(0,74)	0,64±(0,09)	0,41±(0,36)	0,065±(0,058)
AA-3ВП-5Cs-изл	6,82±(0,43)	0,16±(0,02)	1,58±(0,84)	0,23±(0,12)	4,46±(0,88)	0,65±(0,12)	0,33±(0,065)	0,049±(0,0090)

*Стандардна девијација најмање 50 индивидуалних ЕДС анализа по узорку

у уделу Са који се налази у међуслојној области и катјона везаних за Si–O⁻ групе [180].

С друге стране, у литератури је забележено да додаток Cs доводи до смањења удела Са²⁺ у АА-ЗВП матрици, када је ЗВП активиран раствором NaOH, при чему се реакција одвијала на собној температури током 28 дана. Ова разлика може бити последица различитих физичко-хемијских својстава полазних ЗВП, али и различитих експерименталних услова. У току овог истраживања коришћен је натријум-силикат као активатор, а узорци су негован на повишеној температури, што доводи до интензивнијег растварања ЗВП и брже реакције алкалне активације. Смањење Са/Si и Са/Al односа након излуживања доводи до смањења чврстоћа, услед излуживања Са и вероватно декалцификације C–A–S–H гела [178].



Слика 4.35. Зависности чврстоћа при притиску АА-ЗВП од а) Ca/Si и б) Ca/Al

Што се тиче добијених резултата за односе Na/Al и Cs/Al, због хетерогености резултата, на шта указују и високе вредности стандардних девијација, не може се извући јасан закључак о овим односима. Ипак, више вредности Na/Al и Cs/Al односа у АА-ЗВП у односу на АА-ЕФП могу се објаснити нижим садржајем Al у згури (табела 4.1), што доводи до повећања ових односа. Ови резултати указују да се Cs⁺ јони у већој мери налазе у међуслојевима и на површини C-A-S-H гела, односно да су претежно физички и електростатички везани, што је у складу са већим степеном излуживања Cs (слика 4.26).

4.3.4.4. ²⁹Si MAS NMR анализа АА-ЗВП

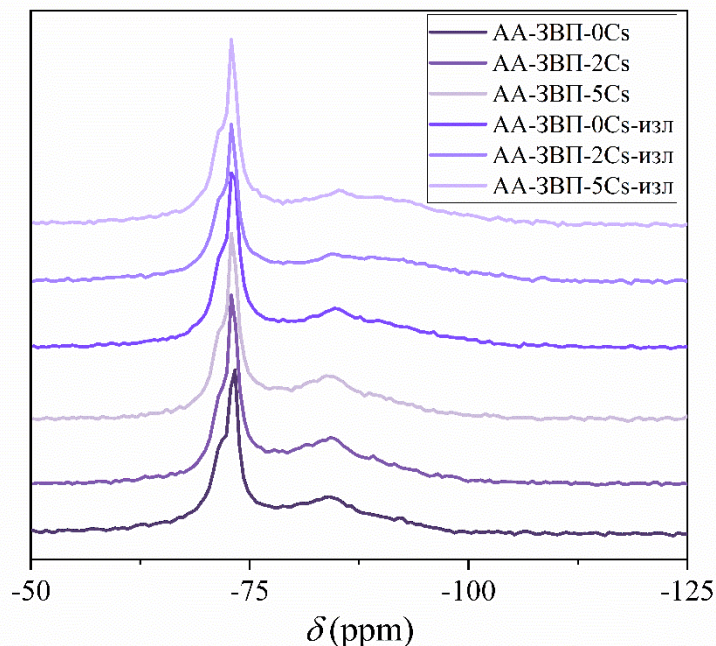
²⁹Si MAS NMR спектри свих АА-ЗВП узорака приказани су на слици 4.36, док су резултати деконволуције приказани на слици 4.37 и у табели 4.7.

На основу добијених резултата деконволуције (табела 4.7) и једначина (1.1) и (4.2) [61, 62], може се израчунати средња дужина ланца (MCL) (једначина (1.1)), као и Al^{IV}/Si однос (једначина (4.2)) у структури C-A-S-H гела. Al^{IV}/Si однос показује степен уградње тетраедарски координисаног алуминијума у силикатне ланце C-A-S-H гела [67].

$$\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Si} = [\text{Q}^2(1\text{Al}) + \text{Q}^3(1\text{Al})]/[\text{Q}^1 + \text{Q}^2(0\text{Al}) + \text{Q}^2(1\text{Al}) + \text{Q}^3(0\text{Al}) + 2\text{Q}^3(1\text{Al})] \quad (4.2)$$

Резултати деконволуције ²⁹Si MAS NMR спектра показали су да удео Q¹ и Q²(0Al) структурних јединица расте са додавањем Cs у АА-ЗВП, док се удео Q²(1Al)

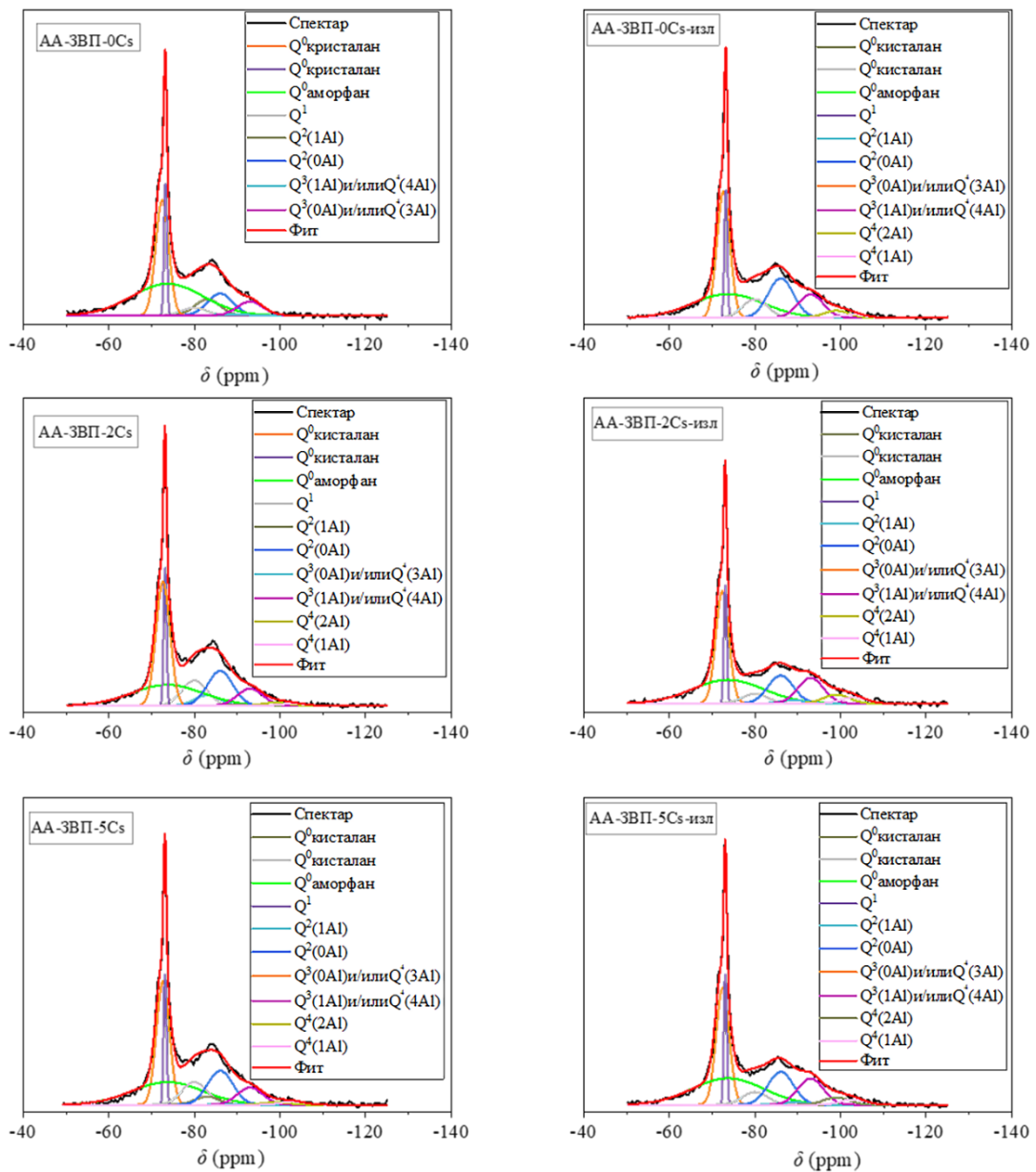
јединица смањује (табела 4.7). Ово последично доводи до смањења Al^{IV}/Si односа у С-А-S-Н гелу, као и до смањења MCL (слика 4.38а).



Слика 4.36. ^{29}Si MAS NMR спектри AA-ЗВП узорка

Значајно повећање чврстоће AA-ЗВП услед додавања Cs може се објаснити са смањеним Al^{IV}/Si односом (слика 4.38б) и смањеним MCL С-А-S-Н гела (слика 4.38в). Додатак Cs при уделима од 2 % или 5 % Cs у AA-ЗВП подстиче растварање ЗВП, као и процес алкалне активације, што се уочава кроз смањени удео $Q^0_{аморфан}$ структурних јединица (табела 4.7.). Уочен је пораст $Q^n(mAl)$ структурних јединица ($n = 1-3$, $m = 0-1$) у С-А-S-Н гелу (слика 4.38г), као и формирање $Q^n(mAl)$ структурних јединица ($n = 4$, $m = 1-4$) (слика 4.38д и табела 4.7). Присуство ових јединица указује на формирање алумосиликатног (N-А-S-Н) гела као последице додавања Cs. Такође, вероватно је да N-А-S-Н гел садржи и одређен удео Ca у својој структури, па се може описати као N-(C)-А-S-Н.

Недавно објављене симулације молекуларне динамике [181-183], коришћене за анализу интеракције Cs и С-S-Н гела, не указују на формирање додатног N-(C)-А-S-Н гела као последице уградње Cs јона. Ове симулације представљају метод моделовања на нано скали заснован на пољима сила, при чему њихова тачност у великој мери зависи од избора поља сила и постављених ограничења у моделу. С обзиром на то да се у оваквим поступцима често користе емпиријска поља сила, њихов адекватан избор има кључни утицај на поузданост добијених резултата.



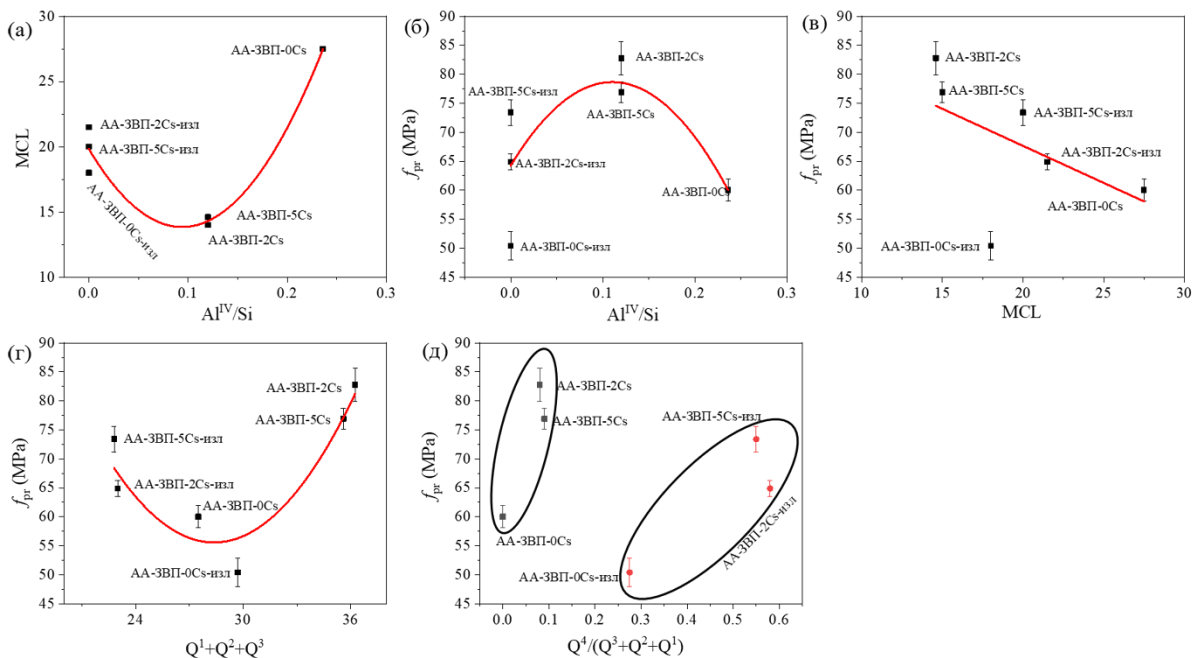
Слика 4.37. Деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра AA-ЗВП

Табела 4.7. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра АА-ЗВП

Позиција	Q^0 кристалан	Q^0 аморфан	Q^1	$Q^2(1Al)$	$Q^2(0Al)$	$Q^3(1Al)$ и/или $Q^4(4Al)$	$Q^3(0Al)$ и/или $Q^4(3Al)$	$Q^4(2Al)$	$Q^4(1Al)$
δ (ppm)	- 72,3 - 73,1	- 73,7	- 80,0	- 83,0	- 86,0	- 89,0	- 93,0	- 99,0	- 103,0
АА-ЗВП-0Cs	33	39	4	6	11	< 0,5	6	0	0
АА-ЗВП-2Cs	34	28	10	4	15	< 0,5	7	1	1
АА-ЗВП-5Cs	34	28	10	4	15	< 0,5	8	1	1
АА-ЗВП-0Cs-изл	32	30	7	0	15	< 0,5	10	3	2
АА-ЗВП-2Cs-изл	32	30	4	0	13	1	12	4	3
АА-ЗВП-5Cs-изл	32	32	5	0	12	2	11	3	2

Након излуживања, Al^{IV}/Si односи се смањују до нуле, док се MCL повећава (Слика 4.38а), што указује да се С-А-С-Н гел трансформише у више умрежен, силицијумом богатији С-С-Н гел. Веома мала концентрација Al је измерена у раствору након излуживања (слика 4.29), што је такође у складу са EDS резултатима, јер је Al/Si однос остао у уском опсегу пре и после излуживања (Табела 4.6). Удео Q^4 структурних јединица био је веома низак у АА-ЗВП систему, као и након додавања Cs. Међутим, након излуживања није било могуће идентификовати $Q^2(1Al)$ структурне јединице у свим случајевима (табела 4.7). Такође, $Q^3(1Al)$ структурне јединице такође нестају, а формирају се додатне $Q^4(mAl)$ ($m = 1-4$) структурне јединице. Ово указује да већи део Al, услед раскидања Al-O-Si веза у С-А-С-Н гелу, остаје у АА-ЗВП матрици и доводи до реорганизације гела, односно трансформације С-А-С-Н гела у С-С-Н гел и формирање додатног N-(C)-А-С-Н гела (слика 4.38д). Повећање удела Q^0 аморфних структурних јединица након излуживања може указивати на присуство изолованих силикатних тетраедара унутар АА-ЗВП матрице, као што је раније наведено [142].

Смањење Al^{IV}/Si односа и MCL у С-А-С-Н гела услед излуживања доводи до смањења чврстоће АА-ЗВП (Слика 4.38б и в, слика 4.31). Са друге стране, код узорка са додатком Cs, смањење чврстоће је повезано са мањим уделом С-С-Н гела (Слика 4.38 г) и већим уделом N-(C)-А-С-Н гела (Слика 4.38д) у матрици. Ово указује да се током излуживања одвијају два конкурентна процеса: први обухвата смањење Al^{IV}/Si односа и MCL силикатних ланаца у С-А-С-Н гелу, као и смањење укупног броја $Q^n(mAl)$ структурних јединица ($n = 1-3$, $m = 0-1$); други подразумева повећање укупног броја $Q^n(mAl)$ структурних јединица ($n = 4$, $m = 1-4$), односно формирање N-(C)-А-С-Н гела, који највероватније инкорпорира већину Cs у материјалу [184].



Слика 4.38. Различити односи зановани на резултатима добијеним деконволуцијом ^{29}Si MAS NMR : а) MCL и Al^{IV}/Si , б) f_{pr} од Al^{IV}/Si , в) f_{pr} од MCL г) f_{pr} од односа ($Q^1 + Q^2 + Q^3$) и д) f_{pr} од односа $Q^4/(Q^3 + Q^2 + Q^1)$

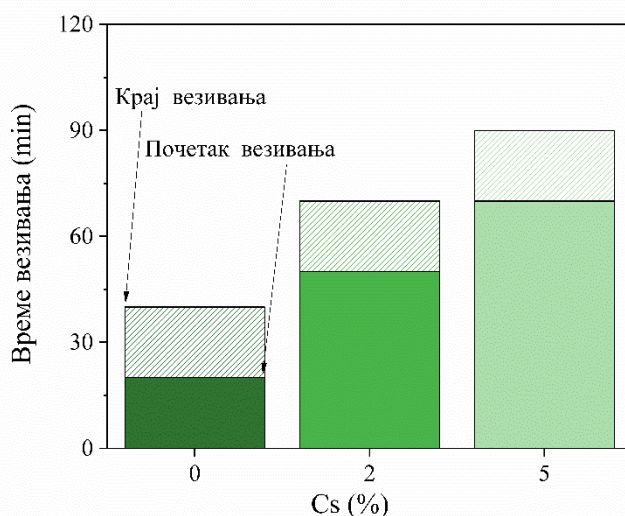
4.4. Иммобилизација Cs у АА-ЕФПЗВП

4.4.1. Време везивања АА-ЕФПЗВП при различитим уделима Cs

Почетак времена везивања и крај времена везивања АА-ЕФПЗВП у зависности од удела Cs, дати су на слици 4.39. Узорак АА-ЕФПЗВП-0Cs показује брзо везивање, са временом које је краће од минимално дозвољеног према стандарду EN 197-1 [157] (≥ 60 min). Међутим, са повећањем удела Cs у везивима, почетак времена везивања се продужава и за узорак АА-ЕФПЗВП-5Cs је већи од стандардом дефинисаног минимума, што представља позитиван ефекат за примену АА-ЕФПЗВП у имобилизацији Cs.

За разлику од АА-ЕФП, код АА-ЕФПЗВП је добијено значајно краће време везивања, које је било приближно 9, 5,5 и 4,7 пута краће при уделу Cs од 0 %, 2 % и 5 %, редом, у односу на времена везивања АА-ЕФП слика (4.6). Добијене вредности су упоредиве са временима везивања АА-ЗВП, код којих је почетак везивања износио 15 min, 40 min и 60 min при истим уделима Cs (слика 4.25). Овакво понашање указује да присуство ЗВП, односно Ca^{2+} јона који се ослобађају растварањем ЗВП током реакције алкалне активације, има доминантан утицај на кинетику везивања, јер доводи до брзог формирања производа реакције богатих Са (C–A–S–H гела) [185] услед чега су и времена везивања блиска временима везивања АА-ЗВП.

И у овом случају, додаток Cs је у свим испитиваним материјалима довео до продужетка времена везивања, што потврђује да Cs успорава реакције кондензације и у мешаним материјалима, као и у случају појединачних ЕФП и ЗВП.

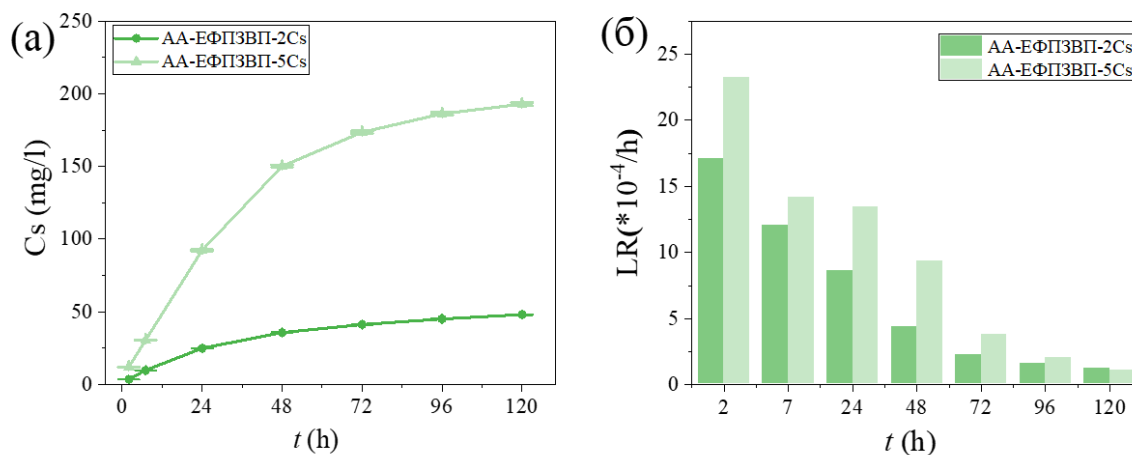


Слика 4.39. Време везивања АА-ЕФПЗВП при различитим уделима Cs

4.4.2. Излуживање

4.4.2.1. Кинетика излуживања Cs из АА-ЕФПЗВП

На слици 4.40. приказане су кумулативне концентрације излуженог Cs, као и појединачне брзине излуживања Cs (израчунате према једначини 3.1.) у функцији времена излуживања.



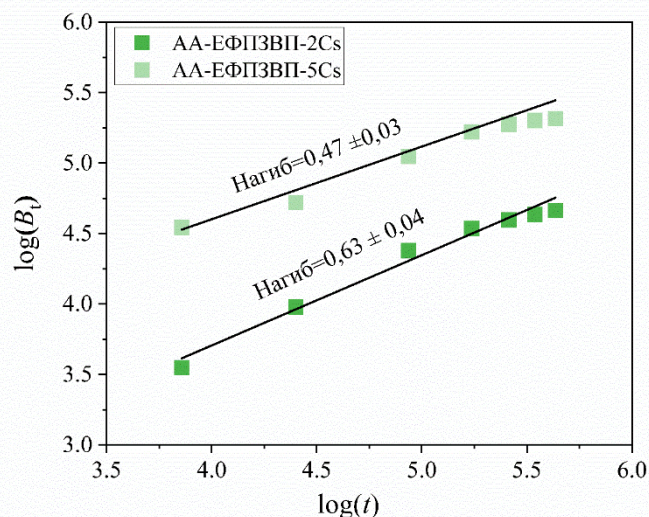
Слика 4.40. а) Кумулативне концентрације излуженог Cs (приказана грешка представља стандардну девијацију за три узастопна понављања) и б) брзине излуживања Cs из AA-EФПЗВП -2Cs и AA-EФПЗВП-5Cs

Као и у случају AA-EФП и AA-ЗВП, брзина излуживања Cs највећа је на почетку процеса, вероватно услед излуживања Cs са површине и близу површине алкално активираних матрице. Са временом се брзина излуживања смањује, што указује на дифузиону природу излуживања (слика 4.40б). Као што се може видети, брзина излуживања Cs за узорак AA-EФПЗВП-5Cs је већа у односу на брзину излуживања за узорак AA-EФПЗВП-2Cs, посебно током првих 48 h излуживања. Такође, кумулативне концентрације излуженог Cs из AA-EФПЗВП-5Cs су веће и то приближно 4 пута у односу на узорак AA-EФПЗВП-2Cs (слика 4.40а). Као и у претходним случајевима, може се претпоставити да повећање удела Cs у AA-EФПЗВП доводи до zasiћења доступних везивних места у структури и већег удела слабије везаних јона Cs, што доводи до већег излуживања Cs. Ова чињеница указује да у AA-EФПЗВП-5Cs већи удео Cs^{+} јона остаје слабије везан - вероватно физички инкорпориран у порозној структури или адсорбован на површини и може бити излужен у већим апсолутним количинама. Након 72 h брзине излуживања код оба узорка се значајно смањују и постају блиске (слика 4.40б). Ово указује да је након почетног брзог излуживања слабо везаног Cs^{+} јона процес излуживања контролисан транспортом јона кроз компактније и мање пропустљиве делове гела. Током овог периода, излуживање више не зависи толико од почетног удела Cs у AA-EФПЗВП, већ више од структурних карактеристика полазног материјала које контролишу транспорт јона.

4.4.2.2. Механизам излуживања Cs из AA-EФПЗВП

Као и у претходним примерима, приликом испитивања имобилизације Cs у AA-EФП (поглавље 4.2.) и AA-ЗВП (поглавље 4.3.), механизам који контролише излуживање Cs из AA-EФПЗВП материјала одређен је на основу вредности нагиба зависности логаритма кумулативног излуживања Cs (B_t) од логаритма времена (t). На основу добијених вредности нагиба (слика 4.41.) утврђено је да је примарни механизам излуживања Cs за оба узорка била је дифузија. Слично понашање је уочено и код AA-EФП, где је показано да је примарни механизам излуживања Cs дифузија, независно од

његовог почетног удела, за разлику од АА-ЗВП где је примарни механизам излуживања било растварање. Ови резултати указују да механизам излуживања Cs не зависи искључиво од почетног удела Cs, већ пре свега од хемијског састава и структуре формираног гела. Иако присуство Са, пореклом из ЗВП, доводи до формирања одређеног удела С–А–S–Н гела, што се одражава и кроз кратко време везивања карактеристично за АА-ЗВП материјале, механизам излуживања Cs из АА-ЕФПЗВП остаје сличан оном уоченом код АА-ЕФП материјала (поглавље 4.2.2.2.).



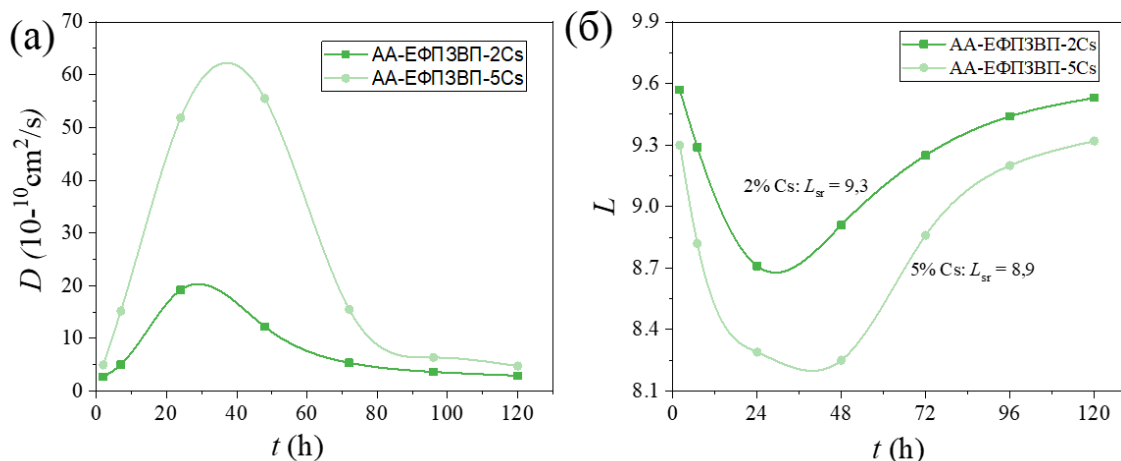
Слика 4.41. Механизам излуживања Cs из АА-ЕФПЗВП

4.4.2.3. Ефикасност имобилизације Cs у АА-ЕФПЗВП

Коефицијент дифузије (D) за Cs у АА-ЕФПЗВП материјалима одређен је у складу са стандардном ANSI/ANS-16.1-2003 [113], на основу једначине 3.3. Добијене вредности D приказане су на слици 4.42а.

Као и код АА-ЕФП и АА-ЗВП материјала, највеће вредности D уочене су у почетној фази излуживања, након чега долази до њиховог постепеног смањења са временом излуживања. Упоредивањем вредности D за АА-ЕФПЗВП и АА-ЕФП и АА-ЗВП, уочава се да су вредности D за АЕФПЗВП материјале нешто више у односу на АА-ЕФП, али знатно ниже у односу на АА-ЗВП материјале.

Средњи индекс излуживања Cs из АА-ЕФПЗВП израчунат је такође у складу са ANSI/ANS-16.1-2003 [113], према једначини 3.4. Добијене вредности за L_{sr} , дате на слици 4.41б, су значајно веће од минималне (δ) коју прописује NRC за материјале за имобилизацију радиоактивног отпада [114]. Вредности L_{sr} за АА-ЕФПЗВП се налазе између вредности за АА-ЕФП и вредности за АА-ЗВП, али су много ближе вредностима за АА-ЕФП, што се може објаснити већим уделом ЕФП у полазној мешавини, али је вероватно и да гел који настаје у АА-ЕФПЗВП у већој мери имобилише Cs од гела који настаје у АА-ЗВП. Значајно мања ефикасност АА-ЗВП у имобилизацији Cs се јасно види на основу тога што су кумулативне концентрације Cs десетоструко веће (слика 4.24а) него за АА-ЕФП (слика 4.7а). Кумулативне концентрације излуженог Cs из АА-ЕФПЗВП (слика 4.42а) су мало веће него за АА-ЕФП (слика 4.7а), што се рефлектује и на мале разлике вредности L_{sr} за ове узорке.



Слика 4.42 а) Коэффициент дифузије (D) и б) индекс излуживања (L)

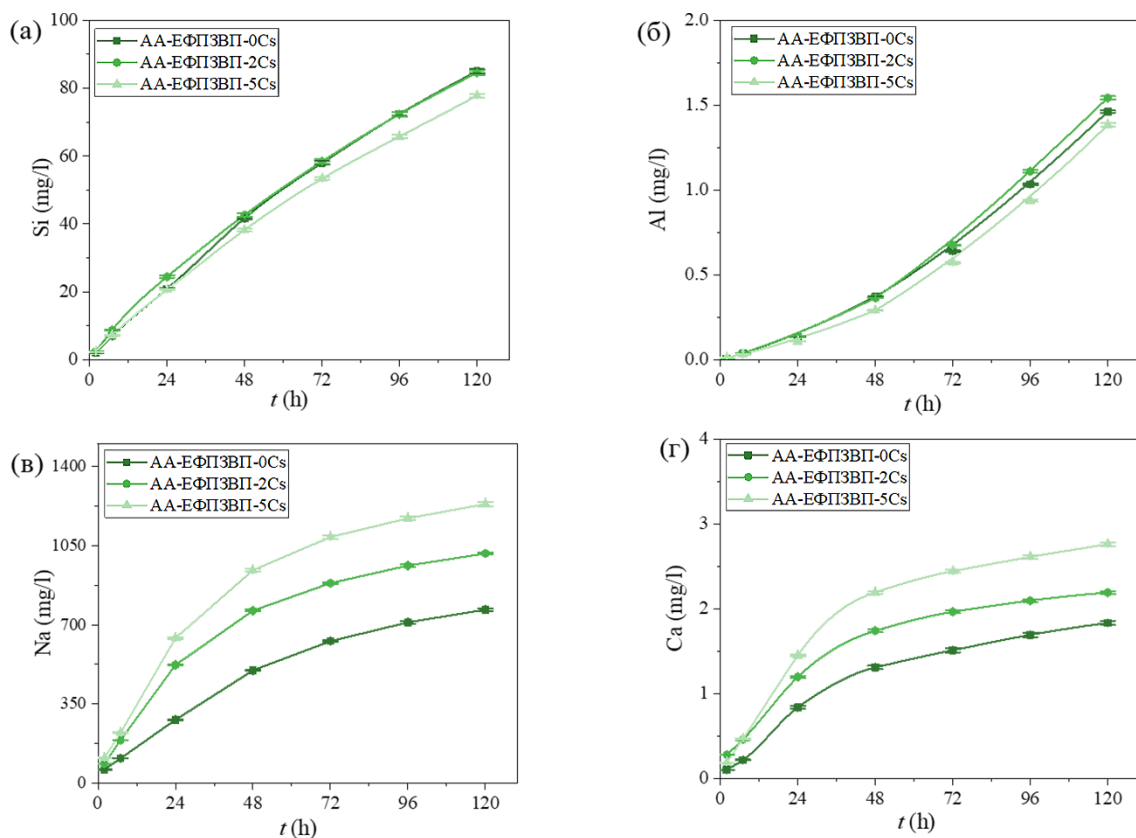
4.4.2.4. Утицај Cs на излуживање Na, Si, Al и Ca из AA-EFPZVP

На слици 4.43 приказане су концентрације излужених структурних елемената Si и Al, као и јона Na^+ и Ca^{2+} из AA-EFPZVP. Јони Ca^{2+} пре свега учествују у формирању C-S-H и C-A-S-H гела у раним фазама реакције алкалне активације, што се огледа у краћем времену везивања (слика 4.39), док са развојем тродимензионално умреженог алумосиликатног гела (N-A-S-H) вероватно долази до формирања и хибридног N-(C)-A-S-H гела, у коме Na^+ и Ca^{2+} имају улогу компезатора негативног наелектисања услед уградње алуминијума у тетраедарској координацији у силикатну мрежу [69].

Зависности концентрација излужених Si и Al од времена (слике 4.43 а и б) се разликују од зависности за Cs (слика 4.40 а), која је карактеристична за дифузионо контролисан процес. Концентрација излуженог Si показује приближно линеаран пораст са временом, док је код Al излуживање мало на почетку и повећава се са временом (слика 4.43а и б). Веће концентрације излуженог Si у односу на Al, могу се приписати не само излуживању Si из структуре гела и непрореагованих делова ЕФП и ЗВП, већ и из непрореаговалог натријум-силиката, као и код AA-EFP. Друго, веће концентрације излуженог Si у односу на Al, могу бити и последица тежње Si да остане у раствору, док се део Al током излуживања поново исталожи, пре свега у N-A-S-H гел [171]. С обзиром на добијене веома ниске вредности излужених концентрација Al, као што је већ претходно речено, очигледно је да не долази до значајног излуживања Al из структуре гела. Ово је у складу са претходним истраживањима, која показују да се деалуминација у дејонизованој води јавља тек након знатно дужих времена излуживања (до 90 дана) [187]. Поређењем узорка AA-EFPZVP-0Cs са узорцима AA-EFPZVP-2Cs и AA-EFPZVP-5Cs може се закључити да концентрације излуженог Si и Al у малој мери зависе од удела Cs у структури AA-EFPZVP. Смањено излуживање ових елемената уочено је пре свега код узорка са 5 % Cs, нарочито са повећањем времена излуживања, док код узорка са 2 % Cs значајније разлике нису уочене, што указује да је утицај Cs на излуживање Si и Al миноран.

Код AA-EFP узорка није уочен утицај додатка Cs на излуживање Si и Al, током првих пет дана излуживања (слика 4.12), тек након петог дана уочено је да је излуживање

Si и Al смањује са додатком Cs. Међутим код AA-ЗВП уочен је супротан ефекат. Додатак Cs довео је до пораста излуживања Si и Al.

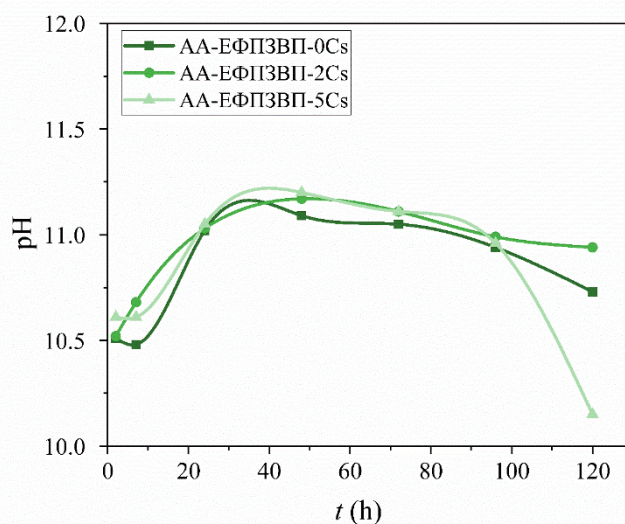


Слика 4.43. Кумулативне концентрације излуженог а) Si, б) Al, в) Na и г) Ca из AA-ЕФПЗВП при различитим уделима Cs

Вредности концентрација излужених Na и Ca прате сличан тренд као и вредности концентрација излуженог Cs код свих AA-ЕФПЗВП узорка (слика 4.43 в и г). У поређењу са Na, концентрације излуженог Ca биле су много мање. Као што је већ претходно дискутована, током реакције алкалне активације долази до ослобађања Ca^{2+} јона из ЗВП, при чему долази до формирања C–A–S–H и N-(C)-A-S-H гелова. Негативно наелектрисање у структури ових гелова је компензовано Ca^{2+} и Na^+ јонима, при чему су јони Ca^{2+} конкурентнији од Na^+ јона, услед већег наелектрисања. Због тога долази до повећане концентрације слабо везаних Na^+ јона у раствору у порам гела [47], који се лакше излужују. Са повећањем удела Cs^+ повећава се излуживање и Ca^{2+} и Na^+ јона (слика 4.43 в и г), што указује да је Cs^+ конкурентнији и од Ca^{2+} и Na^+ јона, односно да се јачим везама везује за структуру гелова. Јон Cs^+ , као мање хидратисан јон, ефикасније компензује негативно наелектрисање у односу на Na^+ јон [186], али очигледно и у односу на Ca^{2+} , који је јон већег наелектрисања. Очигледно је да одлучујућу улогу имају мале димензије јона Cs^+ услед веома мале хидратисаности [187, 189]. Повећано излуживање Ca^{2+} са повећањем удела Cs^+ уочено је и код AA-ЗВП (слика 4.29a).

4.4.2.5. pH вредности раствора након излуживања

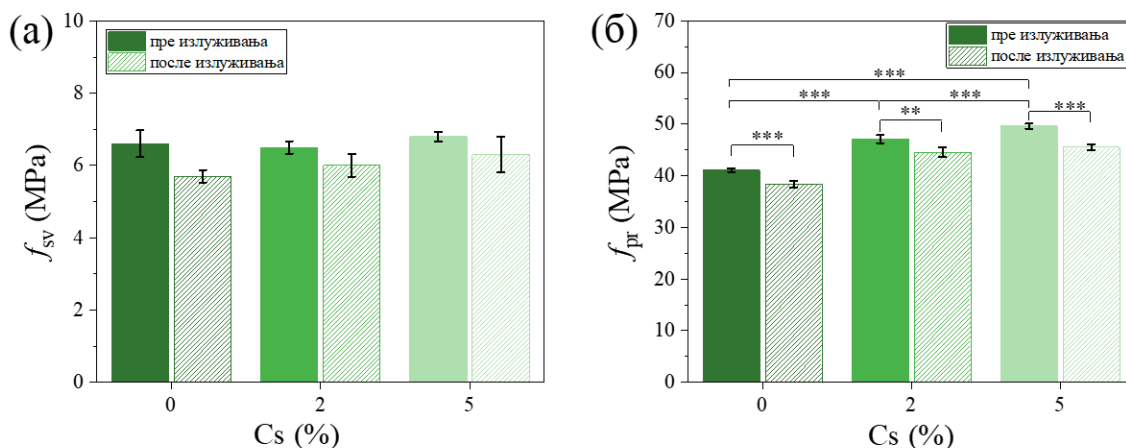
pH вредности раствора након излуживања су биле високе већ након 2 h излуживања (слика 4.44), што је последица излуживања алкалија из АА-ЕФПЗВП узорака, и настављају да расту током првих 48 h, након чега остаје релативно константне (слика 4.44.). Ово је у сагласности са резултатима излуживања, где су вредности концентрација излуженог Cs и Na највеће током првих 48 h, након чега теже да постану константне (слика 4.40а и 4.43в). На крају процеса излуживања pH вредност раствора је благо опадала, а нарочито у случају АА-ЕФПЗВП-5Cs.



Слика 4.44. pH вредности раствора након излуживања

4.4.3. Механичке својства АА-ЕФПЗВП

Чврстоће при савијању и притиску свих испитиваних узорака приказане су на слици 4.45. Резултати показују да, како се удео Cs у АА-ЕФПЗВП узорку повећава, повећавају се и чврстоће. Излуживање је довело до смањења чврстоћа код свих испитиваних АА-ЕФПЗВП узорака, у односу на узорке који нису излуживани. Због поузданости резултата, урађена је статистичка анализа на резултатима добијеним за чврстоће при притиску. Статистичком анализом показано је да је утицај удела Cs и процеса излуживања на чврстоће при притиску углавном изузетно значајан ($p < 0,001$). Иако је претпостављено, тј. очекивано да ће хибридна везива показати веће чврстоће при притиску због синергистичког деловања ЕФП и ЗВП, добијене вредности су ипак ниже и то за око 50-75 % у односу на АА-ЕФП и АА-ЗВП. Без обзира на то, добијене вредности чврстоћа при притиску су далеко веће од оних које прописује NRC како би се материјал сматрао погодним за кондиционирање радиоактивног отпада ($\geq 3,4$ МПа) [114].

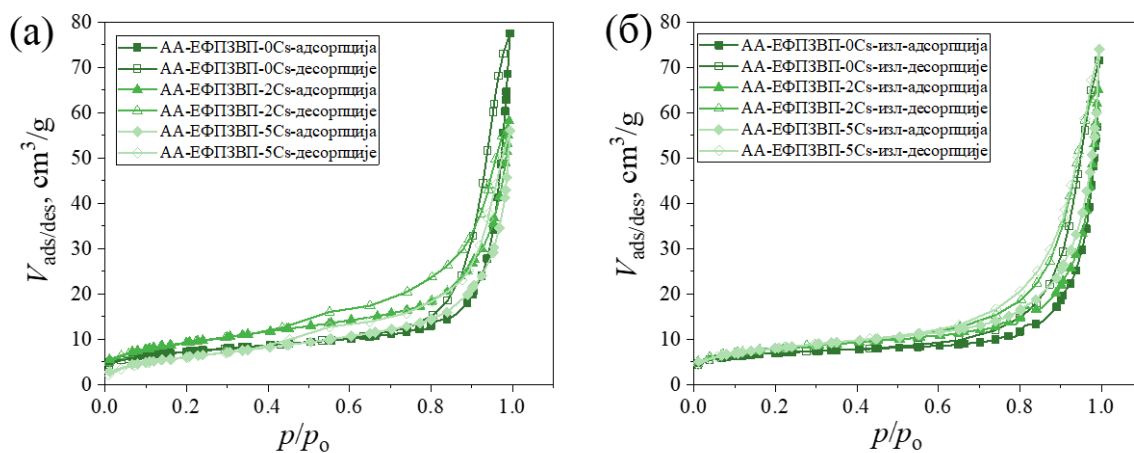


Слика 4.45. Чврстоће а) при савијању и б) при притсику, АА-ЕФПЗВП узорака при различитим уделима Cs

4.4.4. Утицај додатка и излуживања Cs на структуру АА-ЕФПЗВП

4.4.4.1. Текстурална својства АА-ЕФПЗВП

Текстурална својства АА-ЕФПЗВП добијена су на основу изотерми адсорпције-десорпције азота (слика 4.46.) а добијени резултати су приказани у табели 4.8.

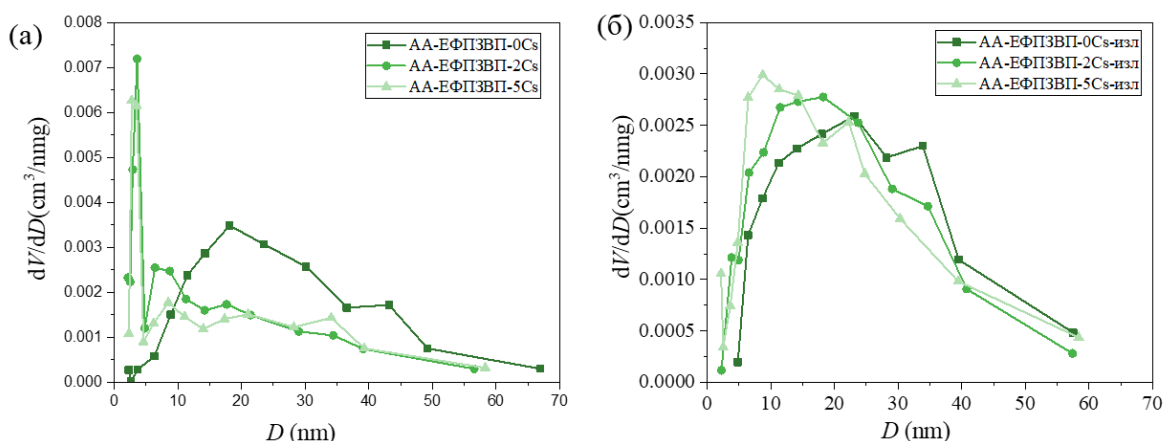


Слика 4.46. Изотерме адсорпције/десорпције азота АА-ЕФПЗВП: а) пре излуживања и б) после петодневног излуживања

Табела 4.8. Текстурална својста АА-ЕФПЗВП узорака

Узорак	$S_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g	$V_{\text{укупно}}$, cm^3/g	V_{meso} , cm^3/g	D_{sr} , nm
АА-ЕФПЗВП-0Cs	24,6	0,112	0,110	21,3
АА-ЕФПЗВП-2Cs	32,7	0,0850	0,0809	10,1
АА-ЕФПЗВП-5Cs	22,8	0,0784	0,0752	10,9
АА-ЕФПЗВП-0Cs-изл	22,4	0,100	0,0968	21,0
АА-ЕФПЗВП-2Cs-изл	26,3	0,0972	0,0935	16,8
АА-ЕФПЗВП-5Cs-изл	27,4	0,104	0,0999	16,0

Из табеле 4.8. се уочава да је додаток Cs довео до смањења D_{sr} , $V_{\text{укупно}}$, као и V_{meso} , док слика 4.47а јасно показује да је максимум расподеле величине пора померен ка мањим D вредностима, односно да се смањује удео већих пора (максимум на расподели за узорак АА-ЕФПЗВП-0Cs је на око 18 nm), а да се појављују мање поре (максимум на расподели за узорке АА-ЕФПЗВП-2Cs и АА-ЕФПЗВП-5Cs је на око 3,6 nm). Слично је уочено и раније код АА-ЕФП узорака са додатком Cs (слика 4.16 а). Структура са већим бројем мањих пора доводи до веће специфичне површине и густине, а тиме и компактности мреже пора.

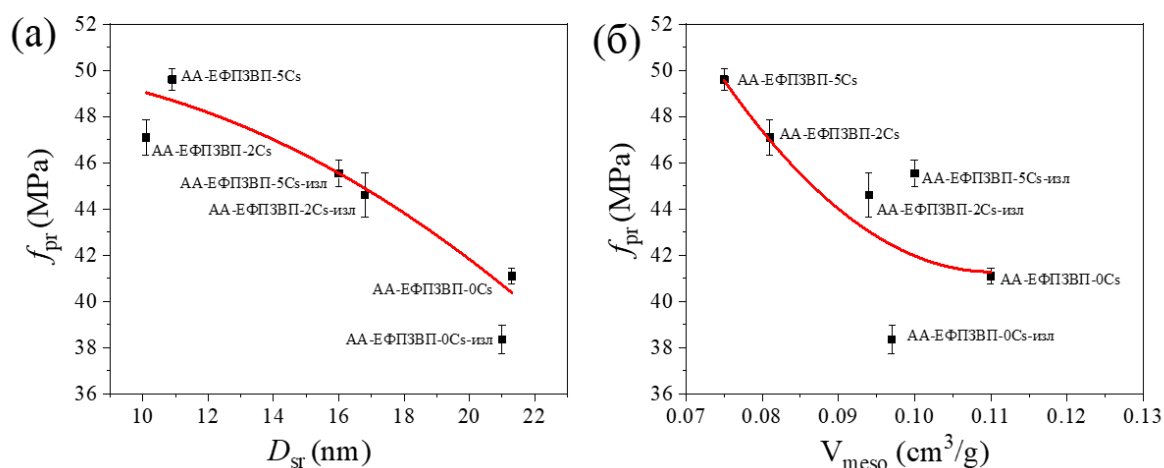


Слика 4.47. Расподела величина мезопора : а) пре излуживања и б) после петодневног излуживања

Промене у структури пора након излуживања су сличне као код АА-ЕФП узорака, јер се максимум расподела величине пора помера ка већим D вредностима (слика 4.47б), што указује на повећање величине мезо пора. За узорак АА-ЕФПЗВП-0Cs расподела величина пора после излуживања је веома слична расподели пре излуживања, док се за узорке са додатком Cs јасно уочава нестанак малих пора, вероватно због растварања нестабилних структура, као и због повећане доступности унутрашњих пора.

На механичка својства везива утицај има и запремина и величина пора. Као што је већ речено, са порастом удела Cs у АА-ЕФПЗВП материјалима смањују се укупна запремина и средња величина пора (табела 4.8.), а чврстоће при притиску се повећавају. Без обзира на сличне промене запремине и величине пора са додатком Cs, чврстоће при притиску се нису значајно мењале код АА-ЕФП везива. Такође, промене у структури пора након излуживања код АА-ЕФПЗВП материјала су веома сличне као код АА-ЕФП материјала, али су чврстоће АА-ЕФПЗВП узорака генерално биле значајно мање у

односу на испитиване АА-ЕФП узорке. Код АА-ЕФПЗВП узорака са 2 и 5 % додатог Cs постоји јасна корелација између смањења чврстоћа при притиску након излуживања и повећања укупне запремине и средње величине пора, док је код узорка АА-ЕФПЗВП-0Cs чврстоћа при притиску значајно смањена, а запремина и величина пора су се промениле у веома малој мери (слика 4.48). Узимајући у обзир промене текстуралних својстава услед додатка Cs и излуживања, као и поређењем са резултатима за АА-ЕФП материјале, може се претпоставити да на механичка својства АА-ЕФПЗВП материјала већу улогу има присуство C–A–S–H гела него структура пора.

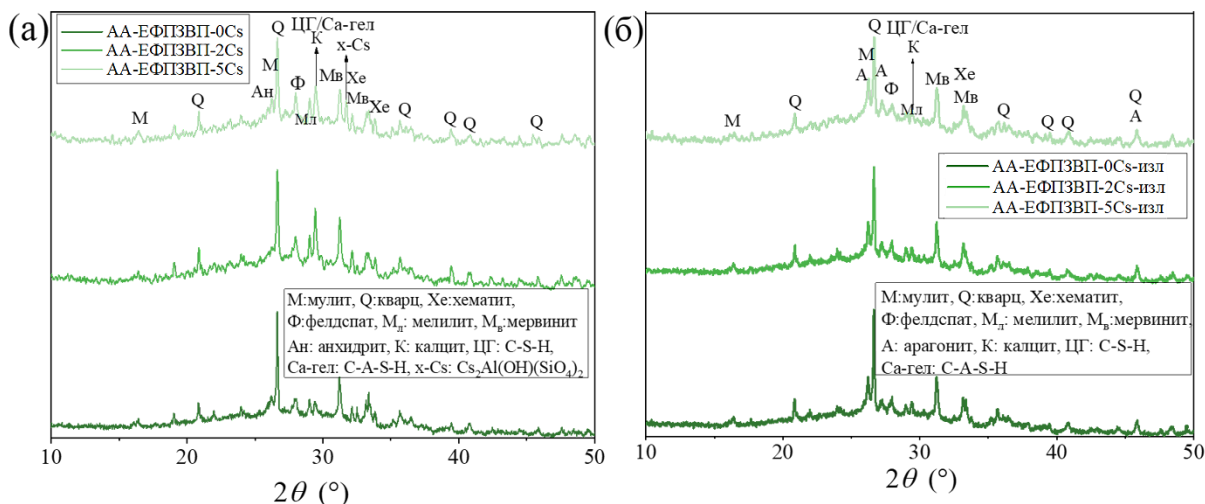


4.48. Зависност чврстоћа при притиску од D_{sr} и V_{meso} : а) пре излуживања и б) после петодневног излуживања

4.4.4.2. Рендгенска структурна анализа АА-ЕФПЗВП

Широка дифузиона базна линија на дифрактограмима свих АА-ЕФПЗВП узорака налази се у области између $20^\circ 2\theta$ и $40^\circ 2\theta$ и указује на присуство аморфне фазе (слика 4.49). Пошто су синтетисани материјали на бази мешавине ЕФП и ЗВП, може се претпоставити да се аморфна фаза састоји од N-A-S-H и C-A-S-H гела, или настаје хибридни N-(C)-A-S-H гел, што је последица сложености механизма реакције алкалне активације [69, 144, 187]. Такође, аморфна фаза може потицати и из непрореагованих честица ЕФП и ЗВП.

Поред аморфне фазе на дифрактограмима свих испитиваних узорака могу се уочити кристалне фазе које потичу из полазног ЕФП (кварц, мулит, хематит, анхидрид и фелдспат), као и две најзаступљеније кристалне фазе пореклом из полазне ЗВП (мелилит и мервинит). Рефлексија на $29,4^\circ 2\theta$ се углавном приписује слабо искристалисалој C-S-H или C-A-S-H фази или калциту (CaCO_3 ; JCPDS #72-1937) [70, 145, 191].



Слика 4.49. Рендгенска структурна анализа АА-ЕФП узорка: а) пре излуживања, б) после излуживања.

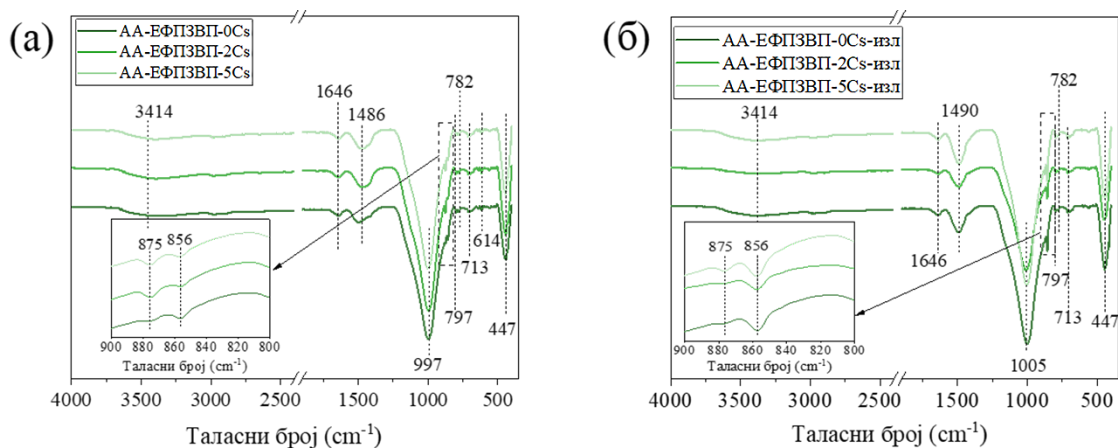
У узорцима са додатком Cs широка дифузна базна линија постаје интензивнија (слика 4.49а). Ово указује на формирање веће количине аморфне фазе, смеше N-A-S-H и/или C-A-S-H гела, вероватно услед повећаног растварања ЕФП и ЗВП. Поред тога, уочава се пораст интензитета рефлексије на $29,4^\circ 2\theta$ у односу на узорак без додатка Cs (слика 4.49а). С обзиром на то да је рефлексија резултат преклапања рефлексија две фазе, пораст је тешко поуздано приписати једном механизму. Пораст рефлексије на $29,4^\circ 2\theta$ може бити последица израженије карбонатизације и/или већег степена кристализације C-S-H и C-A-S-H гела услед веће растворљивости ЗВП и самим тим веће доступности Ca^{2+} јона. Код АА-ЗВП материјала, показано је да су узорци са Cs подложнији карбонатизацији у односу на узорке без Cs (слика 4.32). У узорку АА-ЕФПЗВП-5Cs, уочава се и рефлексија на $31,7^\circ 2\theta$. Као и код АА-ЕФП-5Cs и АА-ЗВП-5Cs у питању је само једна рефлексија и не може се са сигурношћу тврдити којој фази припада, при чему је приписана фази која садржи Cs, $\text{Cs}_2\text{Al}(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2$.

Након излуживања (слика 4.49б) интензитет рефлексије на $29,4^\circ 2\theta$ је мањи него у узорцима пре излуживања, вероватно због растварања калцита и/или слабо искристалисалог C-S-H/C-A-S-H гела [144, 187]. Такође, у узорцима након излуживања, уочава се пик који одговара арагониту (CaCO_3 ; JCPDS #75-2230), чије присуство се може објаснити делимичном декалцификацијом и растварањем калцита и/или слабо искристалисалог C-A-S-H гела, након чега се ослобођени Ca^{2+} и CO_3^{2-} јони могу поново таложити у облику арагонита. Рефлексија која одговара Cs-фази нестаје као и код АА-ЕФП-5Cs-изл (слика 4.17б) и АА-ЗВП-5Cs-изл (слика 4.32б), што указује да је та нова фаза растворна у води, као што је већ коментарисано.

4.4.4.3. Инфрацрвена спектроскопска анализа АА-ЕФПЗВП

На слици 4.50. приказани су резултати FTIR анализе АА-ЕФПЗВП узорка, пре и после излуживања. Код АА-ЕФПЗВП-0Cs узорка, главна трака која потиче од асиметричних вибрација истезања T-O-Si (T = Al, Si) [47, 190] налази се на 997 cm^{-1} . Главна трака се налази на сличној позицији као код АА-ЕФП узорка (слика 4.18 а), док

је у случају АА-ЗВП узорка ова трака била на око 932 cm^{-1} (слика 4.33а). Ово указује да у АА-ЕФПЗВП-0Cs узорку вероватно доминира N-A-S-H гел. Поред главне траке, у узорку АА-ЕФПЗВП-0Cs су присутане и траке на 796 и 780 , дублет који се обично приписује кварцу, и трака на 614 cm^{-1} , које потичу од симетричних вибрација истезања Si-O-Si и Si-O-Al веза, док се трака на 447 cm^{-1} приписује симетричним вибрацијама савијања ових веза. Ове траке потичу из полазног ЕФП (слика 4.3а).



Слика 4.50. FTIR анализа АА-ЕФПЗВП: а) пре излуживања и б) после петодневног излуживања

Поред ових карактеристичних трака за АА-ЕФПЗВП везива, уочавају се и траке које потичу од карбонатних фаза. Трака на око 1490 cm^{-1} се приписује асиметричним вибрацијама истезања CO_3^{2-} групама [69, 187, 191, 192], на 875 cm^{-1} и 856 cm^{-1} вибрацијама савијања CO_3^{2-} групе, док трака на 713 cm^{-1} представља вибрације савијања у равни CO_3^{2-} групе. Траке на 1490 cm^{-1} , 856 cm^{-1} и 713 cm^{-1} су присутне и у FTIR спектру ЗВП (слика 4.2б), што указује да је извесна количина карбоната већ присутна у самој ЗВП. С обзиром да XRD анализа није детектовала карбонате у ЗВП (слика 4.2б), вероватно је реч о малој количини карбонатних фаза. Супротно томе, трака на 875 cm^{-1} јавља се након реакције алкалне активације, што указује на додатну карбонатизацију узорка. Ово је у складу и са резултатима XRD, где је у АА-ЕФПЗВП узорцима детектовано присуство калцита (слика 4.49 а). Имајући у виду да FTIR анализа детектује присуство веза, могуће је да су присутне различите модификације карбонатних фаза. Познато је да трака на 856 cm^{-1} одговара арагониту, док трака на 875 cm^{-1} аморфном CaCO_3 или калциту [191]. Такође, у литератури се трака на 875 cm^{-1} често повезује и са асиметричним истезањем Si-O-Al веза у C-A-S-H или N-(C)-A-S-H гелу [142, 187]. Широка трака на око 3400 cm^{-1} и трака на 1640 cm^{-1} потичу од вибрација савијања и истезања O-H и H-O-H молекула воде, која је физички и хемијски везана у структури гела [69, 138, 143, 192].

У FTIR спектрима АА-ЕФПЗВП-2Cs АА-ЕФПЗВП-5Cs, нису уочене значајније промене у позицији главне траке у односу на АА-ЕФПЗВП-0Cs, што указује да није дошло до значајних промена у структури гела. Иако FTIR не региструје померање главне траке, могуће је да у структури гела ипак долази до одређених промена услед додатка Cs, које су испод границе детекције ове методе. Поређењем спектра узорка без и са Cs види се да додаток Cs повећава интензитет траке на 875 cm^{-1} , што указује на

интензивнију карбонатизацију у узорцима са Cs и/или формирања већег удела C-A-S-H гела и/или хибридног N-C-A-S-H гел.

Главна трака у спектрима узорака након излуживања померена је ка већим вредностима таласног броја, са 997 cm^{-1} на 1005 cm^{-1} у односу на узорке пре излуживања (слика 4.50б). Ово мало померање ка већим вредностима таласног броја могло би да укаже да је дошло до делимичне деалуминације гела, као последица излуживања Na^+ , Cs^+ и Ca^{2+} јона (као што је већ дискутовано у поглављима 4.4.2.1. и 4.4.2.4.), која је праћена реорганизацијом гела, при чему долази до формирања већег удела Si-O-Si веза у гелу. Интензитет траке на 875 cm^{-1} се смањује, док интензитет пика на 856 cm^{-1} расте након излуживања. Вероватно долази до декалцификације и растварања калцита или C-A-S-H и/или хибридног N-(C)-A-S-H гела, услед чега се ослобођени Ca^{2+} и CO_3^{2-} јони могу поново таложити у метастабилном облику, арагониту, што је у сагласности са резултатима XRD анализе (слика 4.49б).

4.4.4.4. SEM/EDS анализа AA-ЕФПЗВП

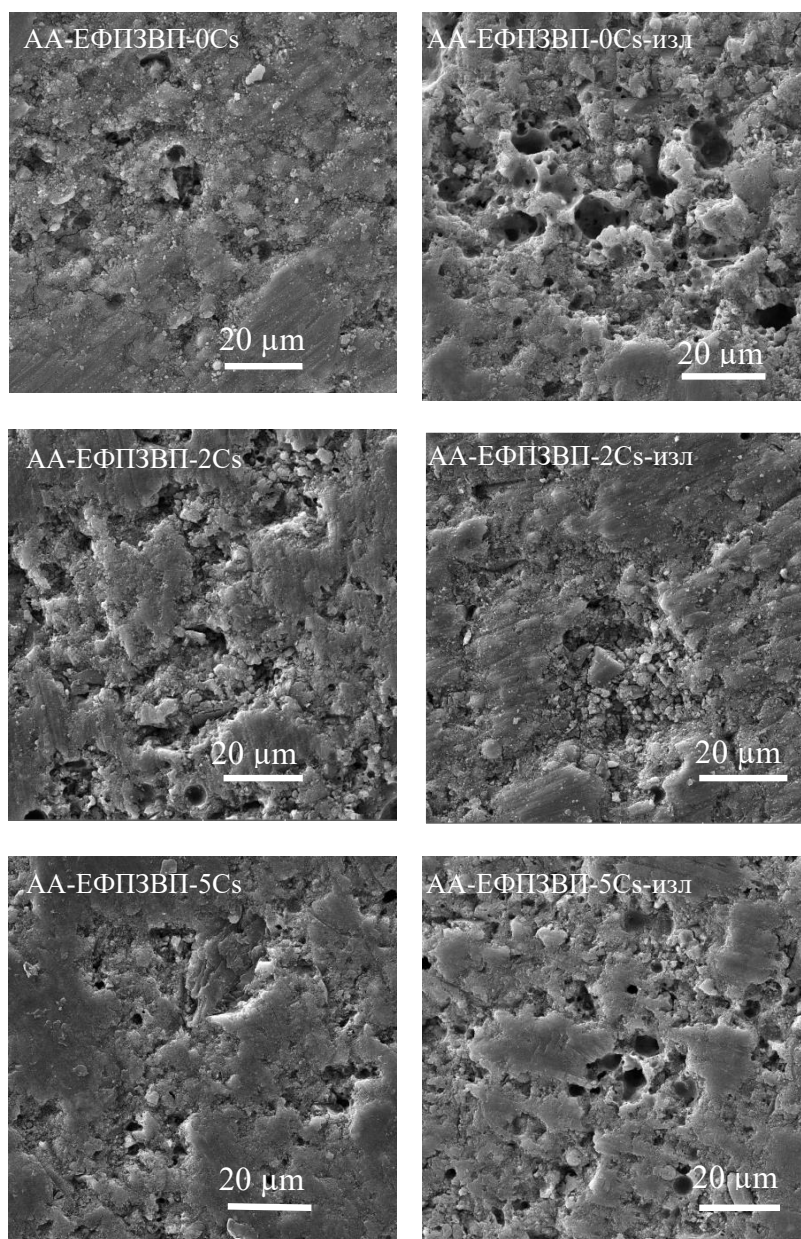
На слици 4.51 приказани су резултати микроструктурне анализе свих AA-ЕФПЗВП узорака. Као што се може видети, додаток Cs није довео до значајних промена у микроструктури. Након излуживања, узорци показују нешто већу порозност, што је најизраженије код узорка AA-ЕФПЗВП-0Cs.

У табели 4.9. приказани су атомски односи главних елемената присутних у гелу AA-ЕФПЗВП узорака. Добијене високе стандардне девијације указују на широк распон вредности код свих AA-ЕФПЗВП узорака, што указује на хетерогену природу гела. Због тога су ЕДС резултати коришћени првенствено за праћење одређеног тренда као и међусобних односа главних елемената, а не за апсолутно квантитативно одређивање хемијског састава.

Уочава се благо повећање Si/Al односа са додатком Cs (табела 4.9.). Овај тренд, као и благо повећање Ca/Si односа (табела 4.9) може указивати на повећано растварање ЗВП са додатком Cs, за разлику од AA-ЕФП код којих је додаток Cs довео до благог смањења односа Si/Al, услед повећаног растварања ЕФП са додатком Cs, који садржи много више алуминијума у односу на ЗВП. Повећано растварање ЗВП са додатком Cs уочено је и у случају AA-ЗВП на основу повећања односа Ca/Si (табела 4.5).

Дијаграм зависности Si/Al односа од Ca/Si (слика 4.52), указује на релативно уједначен састав без израженог фазног раздвајања, што сугерише или формирање хибридног гела типа N-(C)-A-S-H, или да у различитим деловима матрице истовремено постоје N-A-S-H и C-A-S-H гелови. Исти тренд је уочен код свих испитиваних узорака, при чему додаток Cs није довео до фазног раздвајања.

Такође, може се уочити да је однос Na/Al у свим AA-ЕФПЗВП узорцима $\sim 0,4$ (табела 4.9), а не око 1 као што је карактеристично у N-A-S-H гелу. Иако апсолутне вредности Na могу бити мање поуздане због релативно лаке испарљивости под дејством електронског снопа при анализи, постоји јасан тренд који указује на нижу концентрацију Na у овим узорцима. Уочена нижа концентрација излуженог Na указује да и Ca^{2+} јони имају улогу јона који врши неутрализацију негативног наелектрисања, што указује на формирање хибридног гела.



Слика 4.51. Микроструктура АА-ЕФПЗВП материјала

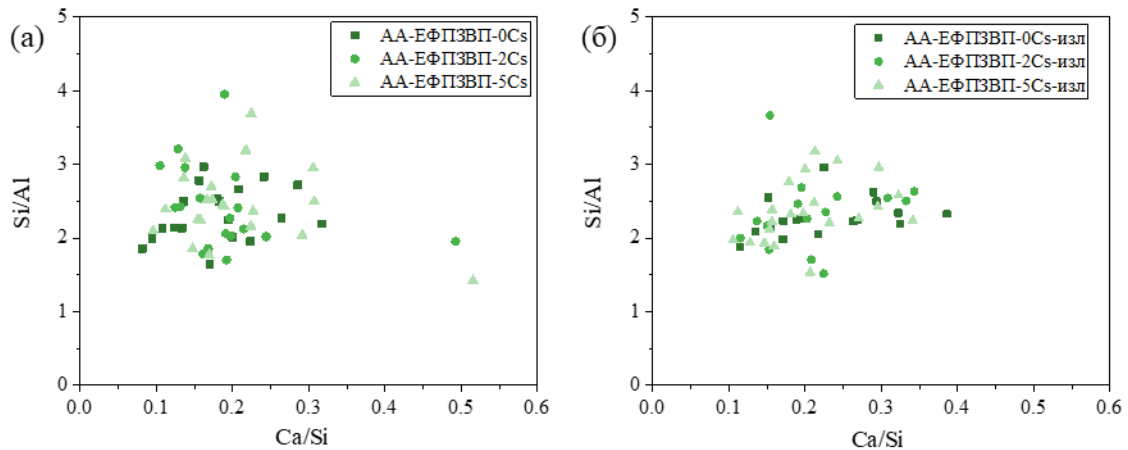
Поред тога, имајући у виду на пораст Cs/Al односа са порастом удела Cs у АА-ЕФПЗВП везивима (табела 4.9), као и позитивну корелацију између Cs/Al и Si/Al односа (слика 4.52а), вероватно је да се Cs инкорпорира у структуру алумосиликатне мреже путем јонске компензације вишка негативног наелектрисања $[AlO_4]^{5-}$ јединица.

Након излуживања АА-ЕФПЗВП узорка долази до смањења Si/Al односа (табела 4.9.) код свих узорка у односу на АА-ЕФПЗВП узорке пре излуживања. Ови резултати су у супротности са FTIR анализом, која је показала смањење броја веза Si-O-Al, односно смањење удела Al у гелу након излуживања.

Табела 4.9. Атомски односи главних елемената у АА-ЕФПЗВП везивима при различитим уделима Cs пре излуживања и после излуживања у дејонизованој води

Узорак	Si/Al	Na/Al	Na/Si	Ca/Al	Ca/Si	Cs/Al	Cs/Si
АА-ЕФПЗВП-0Cs	2,32±(0,36)*	0,41±(0,21)	0,17±(0,07)	0,43±(0,17)	0,18±(0,06)	0,00	0,00
АА-ЕФПЗВП-2Cs	2,42±(0,55)	0,47±(0,22)	0,19±(0,08)	0,44±(0,17)	0,19±(0,08)	0,06±(0,03)	0,02±(0,01)
АА-ЕФПЗВП-5Cs	2,45±(0,50)	0,44±(0,26)	0,19±(0,15)	0,47±(0,17)	0,21±(0,09)	0,13±(0,07)	0,05±(0,02)
АА-ЕФПЗВП-0Cs- изл	2,28±(0,25)	0,29±(0,10)	0,13±(0,04)	0,53±(0,19)	0,23±(0,08)	0,00	0,00
АА-ЕФПЗВП-2Cs- изл	2,34±(0,49)	0,33±(0,13)	0,14±(0,04)	0,50±(0,20)	0,21±(0,07)	0,05±(0,03)	0,02±(0,01)
АА-ЕФПЗВП-5Cs- изл	2,37±(0,41)	0,33±(0,12)	0,14±(0,04)	0,49±(0,20)	0,20±(0,07)	0,11±(0,05)	0,05±(0,01)

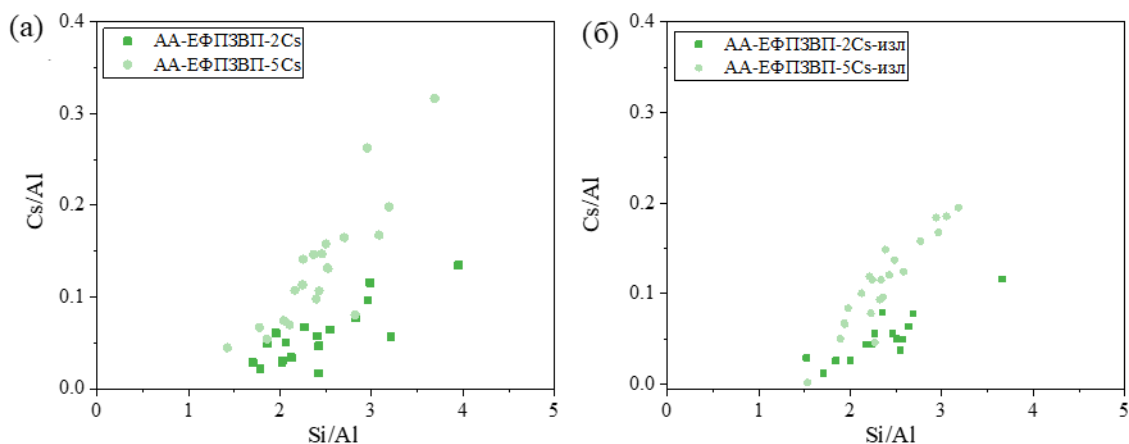
*Стандардна девијација најмање 15-20 индивидуалних ЕДС анализа по узорку



Слика 4.52. Зависност Si/Al односа од Ca/Si: а) пре излуживања и б) после излуживања

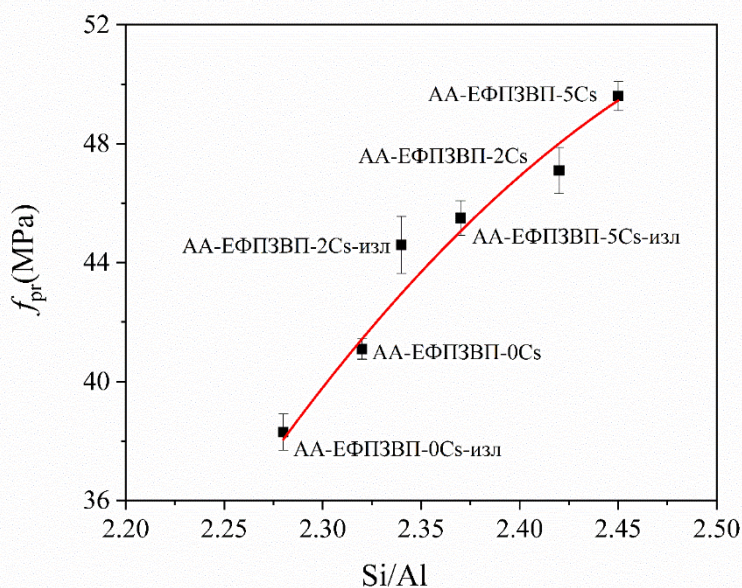
Могуће је да током излуживања, услед високе рН вредности у медијуму за излуживање (слика 4.44), долази до наставак реакције алкалне активације код АА-ЕФПЗВП, што доводи до структурне реорганизације гела и издвајања Al из гела у облику аморфне фазе у којој се Al налази у октаедарској координацији, као што је нпр. калцијум-алуминат [139]. Није уочено фазно раздвајање гела ни након излуживања (слика 4.52б). Значајна промена уочена је код односа Na/Al и Na/Si (табела 4.9), који се смањују у узорцима који су били изложени медијуму за излуживање, што указује на веће излуживање Na из АА-ЕФПЗВП везива, у односу на Cs и Ca. Резултати су такође у сагласности са резултатима добијеним ICP анализом, где су уочене више концентрације излуженог Na у односу на Cs и Ca. Супротно томе Ca/Al и Ca/Si се благо повећавају након излуживања (табела 4.9), што је вероватно последица повећаног излуживања Na у односу на Ca. Као што је већ дискутовано, Ca²⁺ јони су због већег наелектрисања у конкурентнији као јони који учествују у компензацији негативног наелектрисања у структури алумосиликатног гела у односу на Na⁺ јоне.

Важно је приметити да су односи Cs/Al и Cs/Si (табела 4.9) остали релативно константни након излуживања. Мање излуживање Cs у односу на Na указује да је Cs јаче везан за структуру гела од Na као мање хидратисан јон у односу на Na⁺ јон, као што је већ коментарисано. Да Cs остаје у структури као јон који неутралише негативно наелектрисање види се и са дијаграма зависности Cs/Al од Si/Al односа, где је корелација остала позитивна (слика 4.53б).



Слика 4.53. Зависност Cs/Al односа од Si/Al: а) пре излуживања и б) после излуживања

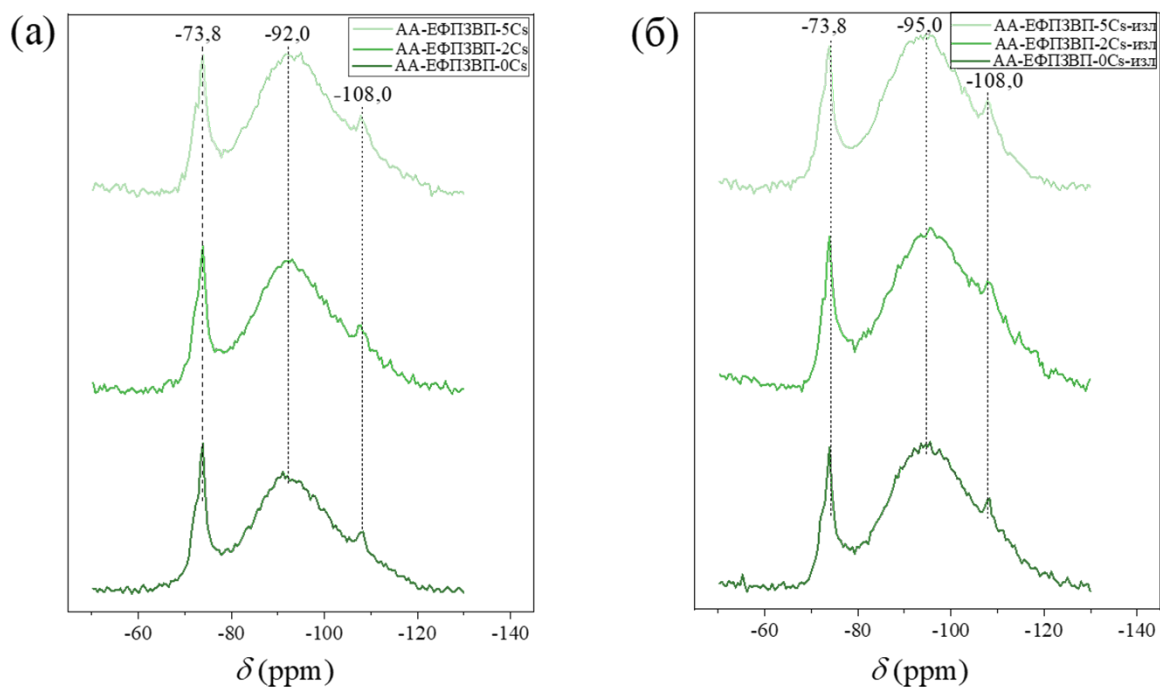
На основу зависности чврстоћа при притиску и Si/Al односа (слика 4.54а), може се уочити да чврстоће при притиску AA-EФПЗВП узорка зависе од хемијског састава гела. Иако се Si/Al однос кретао у релативно уском интервалу (табела 4.9.), уочено је да повећање Si/Al односа прати повећање чврстоћа при притиску. Додатак Cs у AA-EФПЗВП везива доводи до повећања Si/Al односа, што је довело и до повећања чврстоћа при притиску док се излуживањем смањује Si/Al однос, а тиме и чврстоћа при притиску. Вредности Si/Al односа у AA-EФПЗВП везивима су мање у поређењу са AA-EФП (~3) и AA-ЗВП везивима (~6,3-6,7), што је у складу и са мањим чврстоћама при притиску у односу на AA-EФП и AA-ЗВП везивима, као што је већ поменуто. Ово указује да додатак ЗВП доводи до повећања реактивности ЕФП, на шта указује већи удео алуминијума (мањи однос Si/Al) у AA-EФПЗВП у односу на AA-EФП узорке.



Слика 4.54. Зависности чврстоћа при притиску AA-EФПЗВП узорка од Si/Al односа

4.4.4.5. ^{29}Si MAS NMR анализа АА-ЕФПЗВП

^{29}Si MAS NMR спектри АА-ЕФПЗВП дати су на слици 4.55. Спектри АА-ЕФПЗВП су широки и налазе се у области између -75 и -125 ppm. На спектрима се могу уочити три пика. Оштар пик са максимумом на $-73,8$ ppm указује на присуство непрореагованих кристалних фаза, мелилита и мервинита из ЗВП [143]. Други пик је веома широк, а максимум тог пика је на око -92 ppm за АА-ЕФПЗВП узорке пре излуживања и на око -95 ppm након излуживања (слика 4.55) уз мали оштар пик на око -108 ppm пореклом је из ЕФП.



4.55. ^{29}Si MAS NMR спектри АА-ЕФПЗВП: а) пре излуживања и б) после петодневног излуживања

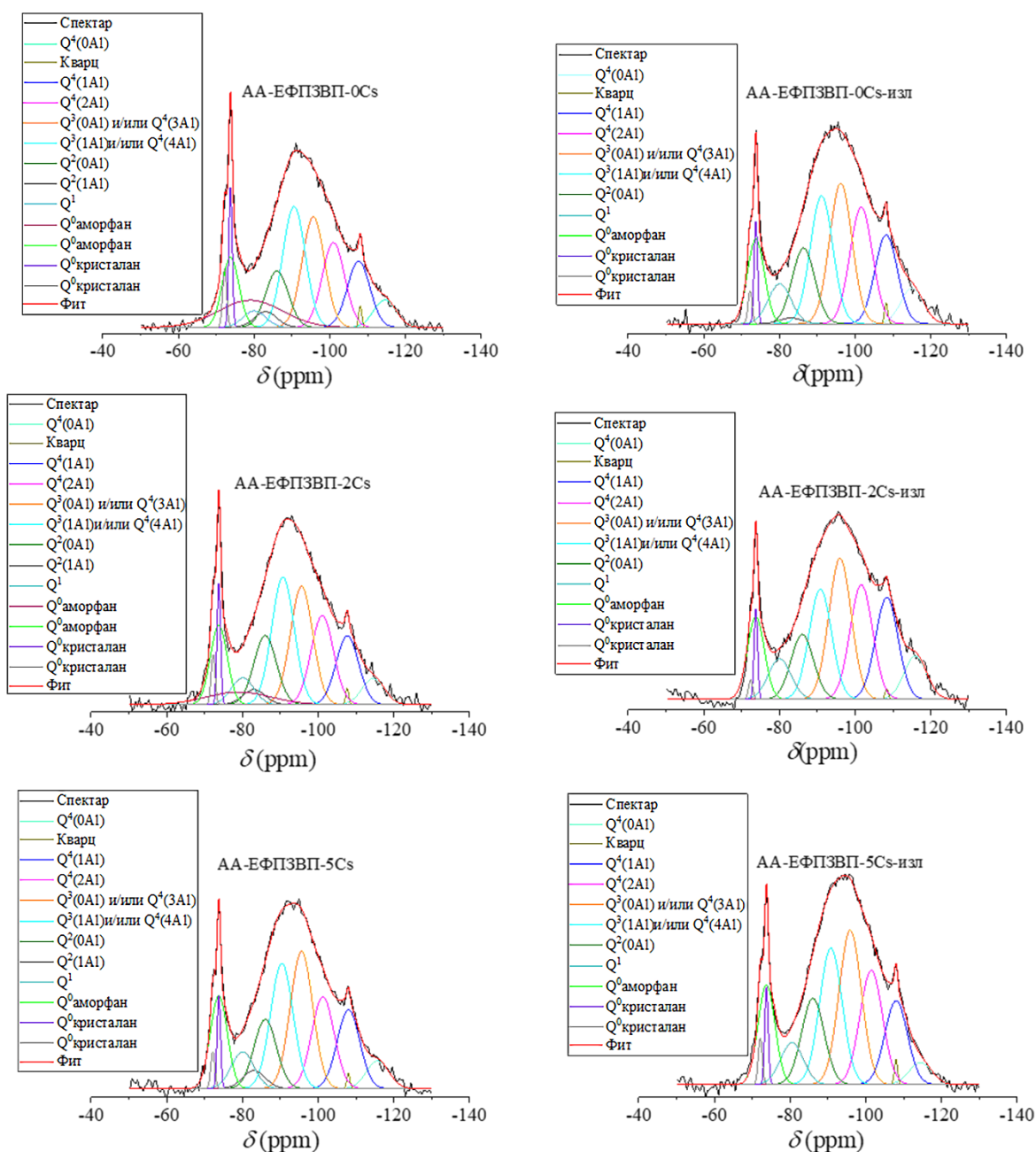
Резултати деконволуције дати су на слици 4.55 и у табели 4.10. Као што се може видети са слике 4.56., након деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра АА-ЕФПЗВП материјала детектовани су пикови у опсегу од -70 ppm до -80 ppm који одговарају Q^0 структурним јединицама пореклом из ЗВП [4.56]. Пикови у опсегу од -80 ppm до -90 ppm одговарајау Q^1 и Q^2 структурним јединицама из С-С-Н или С-А-С-Н гела [143, 192], док су у опсегу од -90 ppm до -120 ppm детектоване $Q^4(mAl)$ структурне јединице силицијума из N-A-S-H гела, где је $m=0, 1, 2, 3, 4$ [143, 144, 192]. Није било могуће јасно раздвојити структурне јединице $Q^3(1Al)$ из С-А-С-Н и $Q^4(4Al)$ из N-A-S-H, као и $Q^3(0Al)$ из С-А-С-Н и $Q^4(3Al)$ из N-A-S-H, јер се пикови налазе на блиским позицијама [62]. Оштар пик на -108 ppm припада кварцу из ЕФП, који је идентификован и XRD анализом (слика 4.49).

Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра су показали да су додаток Cs и касније излуживање довели до одређених промена у структури гела (табела 4.10.). Смањење удела Q^0 аморфних јединица пореклом из ЗВП са повећањем удела Cs (табела 4.10.) указује да Cs поспешује растварање ЗВП, што је уочено и код АА-ЗВП и у складу

је са закључком донетим на основу резултата EDS анализе. Такође, уочен је пораст удела Q^1 и $Q^2(0Al)$ структурних јединица (табела 4.10.), док је удео структурних јединица $Q^2(1Al)$ био релативно низак и није се много мењао са повећањем удела Cs. Очигледно је да додаток Cs има већи утицај на структурне јединице C-A-S-H гела, него на структурне јединице N-A-S-H гела, с обзиром на то да утицај Cs на $Q^4(mAl)$ структурне јединице, где је ($m = 0 - 2$), није био значајан. Због тога вероватно није дошло до померања максимума пика уоченог на око - 92 ppm (слика 4.55) са додатком Cs, као што је то био случај код AA-ЕФП [слика 4.22]. Позиција максимума овог пика је одређена уделима $Q^4(mAl)$ структурних јединица које потичу из N-A-S-H гела, а који се очигледно нису мењали са додатком Cs, као што је био случај код AA ЕФП. Очигледно је да је додаток Cs у случају мешавине ЕФП и ЗВП довео до веће растворљивости ЗВП него ЕФП, као што је већ дискутовано и раније код времена везивања и EDS анализе.

У узорцима AA-ЕФПЗВП након излуживања, $Q^2(1Al)$ структурне јединице практично нису идентификоване (табела 4.10.), осим у веома малом уделу у узорку са 0% Cs, што указује на раскидање Si-O-Al веза у C-A-S-H гелу, што последично доводи до реорганизације C-A-S-H гела у C-S-H гел. С обзиром на то да је ICP анализа показала ниске количине излуженог алуминијума, вероватно је да алуминијум остаје у структури у неком другом облику или/и доводи до структурне реорганизације N-A-S-H гела, као и код AA-ЕФП и AA-ЗВП узорака, што се види на основу пораста удела $Q^4(2Al)$ и $Q^4(1Al)$ структурних јединица (табела 4.10.). Ово може бити показатељ и додатног формирања N-A-S-H гела током излуживања, са већим уделом структурних јединица са мањим уделом алуминијума, као што је примећено и код AA-ЕФП узорака, што је проузроковало померање максимума пика ка више негативним вредностима, са око - 92 ppm пре излуживања на око - 95 ppm после излуживања (слика 4.55).

Резултати ^{29}Si MAS NMR анализе су потврдили да у хибридном материјалима додаток Cs доводи до повећане растворљивости ЗВП, без обзира на знатно мањи удео у односу на ЕФП, вероватно због веће реактивности ЗВП у односу на ЕФП, што резултира повећањем удела C-A-S-H гела, слично као код AA-ЗВП узорака. Формирањем већег удела C-A-S-H гела у AA-ЕФПЗВП материјалима са порастом удела Cs вероватно долази до успоравања реакција кондензације и тиме до продужавања времена везивања (слика 4.39.). Такође, додаток Cs није имао утицаја на N-A-S-H гел у хибридном материјалима, за разлику од AA-ЕФП, где је додаток Cs довео до пораста удела $Q^4(mAl)$ структурних јединица богатих алуминијумом. Излуживањем је дошло до структурних промена код обе врсте гела: излуживањем Al из C-A-S-H дошло је до структурне реорганизације у C-S-H гел слично као код AA-ЗВП узорака, док је у N-A-S-H гелу дошло до пораста $Q^4(mAl)$ структурним јединица са мањим уделом Al, слично као код AA-ЕФП узорака. На основу резултата добијених ^{29}Si MAS NMR анализом, резултата ICP анализе који су показали малу концентрацију излуженог Al, као и резултата EDS анализе, где је уочено смањење Si/Al односа након излуживања, може се претпоставити да излуживање доводи до издвајања Al у облику неке друге фазе, која остаје у материјалу, или до прерасподеле Al између C-A-S-H и N-A-S-H гелова и вероватно наставка реакције алкалне активације ЕФП и пораста удела N-A-S-H гела.

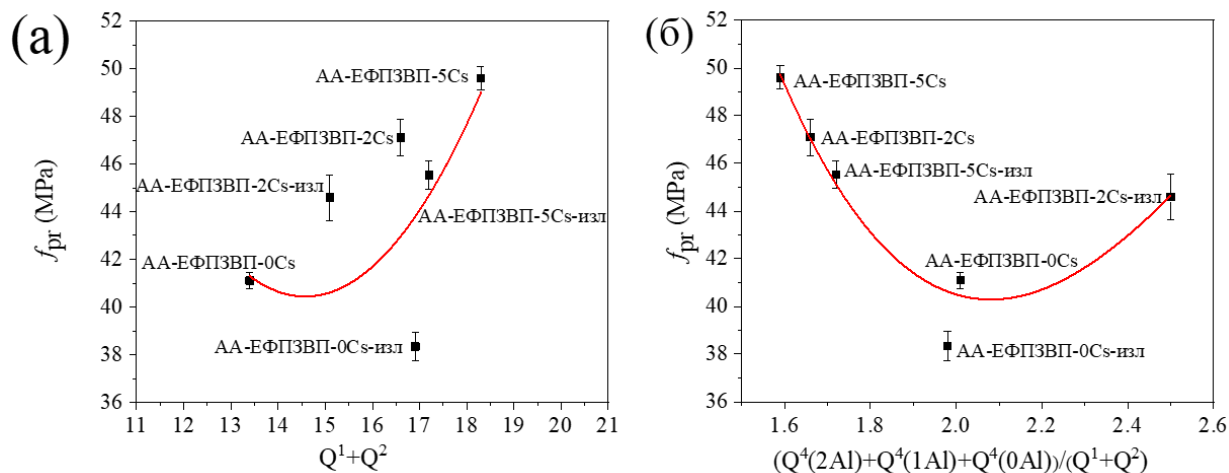


4.56. Деконволуција ^{29}Si MAS NMR спектра AA-EФПЗВП

Корелацијом резултата добијених деконволуцијом ^{29}Si MAS NMR спектра AA-EФПЗВП и чврстоћа при притиску, уочава се да, како је удео Cs у AA-EФПЗВП материјалима већи, већи је и удео Q^1 и Q^2 структурних јединица (слика 4.57а) и веће су чврстоће при притиску (слика 4.57 а). Такође, чврстоће при притиску расту са смањењем односа $(\text{Q}^4(2\text{Al}) + \text{Q}^4(1\text{Al}) + \text{Q}^4(0\text{Al})) / (\text{Q}^1 + \text{Q}^2)$ (слика 4.57б), што указује на мањи утицај удела Q^4 структурних јединица N-A-S-H гела на механичку чврстоћу у односу на Q^1 и Q^2 структурне јединице C-S-H/C-A-S-H гела. Очигледно је да већи удео структурних јединица C-S-H/C-A-S-H гела обезбеђује већу чврстоћу при притиску.

Табела 4.10. Резултати деконволуције ^{29}Si MAS NMR спектра АА-ЕФПЗВП

Позиција	Q^0 кристалан	Q^0 аморфан	Q^1	$Q^2(1Al)$	$Q^2(0Al)$	$Q^3(1Al)$ и/или $Q^4(4Al)$	$Q^3(0Al)$ и/или $Q^4(3Al)$	$Q^4(2Al)$	$Q^4(1Al)$	$Q^4(0Al)$
δ (ppm)	- 72,3 - 73,1	- 73,7	-80,0	- 83,0	- 86,0	- 89,0	- 93,0	- 99,0	- 103,0	114,1
АА-ЕФПЗВП-0Cs	4,9	19,5	2,5	2,4	8,5	18,2	16,6	12,8	10	4,1
АА-ЕФПЗВП-2Cs	4,2	14,3	4	2,2	10,4	19,2	17,8	13,3	10,3	3,9
АА-ЕФПЗВП-5Cs	3,1	10,3	5,4	2,7	10,2	18,5	20,2	13,5	11,6	4,1
АА-ЕФПЗВП-0Cs-изл	3,0	8,8	5,6	< 0,5	10,5	17,8	19,5	16,2	12,3	4,9
АА-ЕФПЗВП-2Cs-изл	2,5	8,9	5,8	0	9,3	15,8	20,2	16,4	14,6	6,2
АА-ЕФПЗВП-5Cs-изл	3,1	10,1	5,6	0	11,6	18,4	20,8	15,4	11,3	2,9



4.57. Зависности чврстоћа при притиску од: а) удела $Q^1 + Q^1$ структурних јединица добијених деконволуцијом ^{29}Si MAS NMR спектра AA-EFP3ВП и б) односа $(Q^4(2Al) + Q^4(1Al) + Q^4(0Al)) / (Q^1 + Q^2)$

У случају имобилизације Cs у AA-ЗВП материјалима, чврстоће при притиску су расле са додатком Cs, док су након излуживања опадале, што је приписано формирању већег удела C-A-S-H и N-(C)-A-S-H гела додатком Cs, а након излуживања конвертовањем C-A-S-H гела у C-S-H гел. Слично је и код хибридних материјала. Код AA-EFP узорака ни додаток Cs, а ни излуживање нису имали утицај на чврстоће при притиску, иако је дошло до структурних промена у гелу. Очигледно је да додаток Cs и накнадно излуживање утичу на чврстоће при притиску само у материјалима са Са богатим геловима, где долази до њихове структурне трансформације, док у AA-EFP, где доминира алумосиликатни гел са ниским уделом Са не долази до промена механичких својстава упркос променама у структури гела.

5. ЗАКЉУЧАК

Предмет ове докторске дисертације је испитивање ефикасности и механизма имобилизације Cs у ААМ на бази ЕФП и ЗВП, као и мешавине ЕФП и ЗВП у масеном односу 75:25, при различитим концентрацијама Cs. Циљ ове докторске дисертације је био да се, испитијући ефикасност имобилизације Cs, дефинишу механизми имобилизације овог елемента, као и утицај имобилизације и процеса излуживања у дејонизованој води на физичко-механичка и структурна својства ових ААМ. Синтеза ААМ је изведена на 95 °C у току 24 h коришћењем раствора натријум-силиката.

На основу резултата испитивања имобилизације и излуживања Cs из АА-ЕФП на бази ЕФП различитих гранулација дошло се до следећих закључака:

- Све испитиване пасте на бази ЕФП показују време везивања у границама предвиђеним стандардом EN 197-1. У поређењу са пастама на бази ЕФП, времена везивања пасти на бази ЕФП-3 је било приближно двоструко дуже, што је приписано мањем уделу честица мањих од 45 μm у ЕФП-3
- Додатак Cs је значајно продужио време везивања, што указује да Cs успорава реакције кондензације. Међутим, чврстоће при пртиску АА-ЕФП узорака се нису значајно промениле ни додатком Cs, као ни након пет дана излуживања.
- Кумулативне концентрације излуженог Cs након 7 h биле веће у случају ЕФП-3, без обзира на приближно једнаке почетне брзине излуживања. Вредности брзине излуживања у каснијим периодима су биле веће за узорке АА-ЕФП-3, што указује на њихову мање компактну матрицу и лакше излуживање Cs, што значи мању ефикасност имобилизације.
- Доминантан механизам излуживања Cs код АА-ЕФП узорака, независно од удела Cs, током првих пет дана била је дифузија, а у каснијем периоду исцрпљивање. Додатак Cs је смањило излуживање Si и Al из мреже алумосиликатног гела током 90 дана излуживања, али је поспешило излуживање Na, што указује да се Cs⁺ јони јаче везују за алумосиликатни гел у односу на Na⁺ јоне. Вредности средњег индекса излуживања ($L_{sr} \approx 10$) указују на велику ефикасност имобилизације Cs у АА-ЕФП ($L_{sr} > 6$ према NRC).
- Cs⁺ јон делује као ефикаснији компензатор негативног наелектрисања алумосиликатне структуре од Na⁺ јона приликом везивања за алумосиликатни гел.
- Иmobилизација Cs довела је до пораста удела Q⁴(mAl) структурних јединица богатијих алуминијумом ((Q⁴(4Al) и Q⁴(3Al))) и смањења удела Q⁴(mAl) структурних јединица богатијих силицијумом (Q⁴(1Al) и Q⁴(0Al)). Такође, присуство мање умрежених структурних јединица силицијума Q¹ и Q² у узорку са 5 % Cs потврдило је да додавање Cs доводи до успоравања реакције кондензације.
- Процесом излуживања смањује се удео Q⁴(mAl) структурних јединица богатијих алуминијумом, што указује на раскидање Si–O–Al веза и повећање садржаја Si–O–Si веза у гелу.

Резултати испитивања ефикасности имобилизације и процеса излуживања Cs из АА-ЗВП материјала показали су да:

- Брзине везивања су много мање него у случају АА-ЕФП, без обзира на мању концентрацију активатора, због веће реактивности ЗВП. Додатак Cs је и у овом случају довео до продужавања времена везивања, али су и узорци са Cs показали брзо везивање, са временима веома блиским минимално дозвољеном (60 min према EN 197-1:2011).

- Доминантан механизам излуживања Cs, независно од удела Cs, током пет дана излуживања било је растварање. L_{sr} је био до 7,8, што је веће од минимално дозвољене вредности ($L_{sr} > 6$), али значајно мање од вредности за АА-ЕФП. Додатак Cs поспешује излуживање Si и Al услед растварања ЗВП и/или разградње С-А-С-Н гела. Смањено излуживање Na из узорка са већим уделом Cs (5 %) указало је на јаче везивање Na^+ за гел у односу на Cs^+ јоне.
- Додатак Cs имао је позитиван утицај на развој чврстоћа АА-ЗВП услед повећаног растварања ЗВП и структурне реорганизације гелова присутних у АА-ЗВП, док је излуживање узроковало смањење чврстоћа. Успостављена је релативно добра корелација између Ca/Si или Ca/Al односа и чврстоћа при притиску, као и корелације између чврстоћа при притиску и својстава С-А-С-Н гела (Al^{IV}/Si однос, средња дужина ланца (MCL) и укупан удео $Q^n(mAl)$ структурних јединица ($n = 1-3, m = 0-1$)). Чврстоће при притиску су расле са повећањем Al^{IV}/Si односа и удела $Q^n(mAl)$ структурних јединица ($n = 1-3, m = 0-1$), и са смањењем MCL, док је након излуживања уочен супротан тренд.
- Уочен је пораст удела $Q^n(mAl)$ структурних јединица ($n = 1-3, m = 0-1$) у С-А-С-Н гелу, као и формирање $Q^n(mAl)$ структурних јединица ($n = 4, m = 1-4$). Присуство ових јединица је указало на формирања N-А-С-Н гела као последице додавања Cs. Након излуживања, услед раскидања Al-O-Si веза у структури долази до реконструкције гела: С-А-С-Н гел је конвертован у С-S-Н гел и додатно се формирао N(C)-А-С-Н гел.

На основу резултата који су добијени испитивањем имобилизације и излуживања Cs из материјала на бази 75 мас. % ЕФП и 25 мас. % ЗВП, АА-ЕФПЗВП, дошло се до следећих закључака:

- Као и код материјала на бази ЕФП, односно ЗВП, додатак Cs је довео до продужавања времена везивања, при чему су времена времена везивања била мало већа од одговарајућих временима за АА-ЗВП, услед бржег формирања Са-богатих реакционих производа (С-А-С-Н гел).
- Излуживање Cs је примарно контролисано дифузијом. Утицај додатка Cs на излуживање Al и Si из структуре АА-ЕФПЗВП је био занемарљив. Повећано излуживање Na^+ и Ca^{2+} са порастом удела Cs је указало да су Cs^+ јони конкурентнији од Na^+ и Ca^{2+} у компензацији негативног наелектрисања насталог услед присуства тетраедарски координисаног Al у структури гела. Вредности средњег индекса излуживања, $L_{sr} \approx 9$, су биле мало мање од вредности за АА-ЕФП, па се АА-ЕФПЗВП може сматрати ефикасним материјалом за имобилизацију Cs.
- Слично као и код АА-ЗВП, додатак Cs довео је до пораста чврстоћа при притиску, док је излуживањем дошло до смањења чврстоће АА-ЕФПЗВП. На основу установљених корелација утврђено је да чврстоће при притиску расту са повећањем Si/Al односа, који се повећавају са додатком Cs, док се Si/Al однос смањује услед излуживања.
- Додатак Cs је условио повећање удела Q^1 и Q^2 структурних јединица, односно формирање већег удела С-А-С-Н гела, што је довело до повећања чврстоћа при притиску, док је након излуживања уочен супротан тренд.

Литература

- [1] Abdel Rahman R.O., Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Ojovan M.I., *Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilization*, John Wiley & Sons Ltd. 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118511992>
- [2] Jain S., Onuaguluchi O., Banthia N., Troczynski T., *Advancements in immobilization of cesium and strontium radionuclides in cementitious wastefoms - A review*, *J. Am. Ceram. Soc.* 108 (2025) 20131. <https://doi.org/10.1111/jace.20131>
- [3] El-Kamash A. M., El-Naggar M. R., El-Dessouky M.I., *Immobilization of cesium and strontium radionuclides in zeolite-cement blends*. *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 310-316. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.020>
- [4] Abdel Rahman R.O., Zaki A.A., El-Kamash A.M., *Modeling the long-term leaching behavior of ^{137}Cs , ^{60}Co , and $^{152,154}\text{Eu}$ radionuclides from cementclay matrices*, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.030>
- [5] Goo J.Y., Kim B.J., Kang M., Jeong J., Jo H. Y., Kwon J.S., *Leaching behavior of cesium, strontium, cobalt, and europium from immobilized cement matrix*, *Appl. Sci.* 11 (2021) 8418. <https://doi.org/10.3390/app1118418>
- [6] Provis J. L., *Alkali-activated materials*, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>
- [7] Fernández-Jiménez A., Garcí'a-Lodeiro I., Palomo A., *Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials*, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 3055–3065. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0584-8>
- [8] Bernal S. A. and Provis J. L., *Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives*, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 997–1008. <https://doi.org/10.1111/jace.12831>
- [9] Bašćarević Z., Chapter 14 - The resistance of alkali-activated cement-based binders to chemical attack, In: F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo and P. Chindaprasit (edit.) *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*, Woodhead Publishing, ISBN 978-1-78242-276-1, 2015, pp. 373 – 396
- [10] Arbi K., Nedeljković M., Zuo Y., Ye G., *A Review on the Durability of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Systems: Advances, Issues, and Perspectives*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (2016) 5439–5453. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00559>
- [11] Džunuzović N., Komljenović M., Nikolić V., Ivanović T., *External sulfate attack on alkali-activated fly ash-blast furnace slag composite*, *Constr. Build. Mat.* 157 (2017) 737-747. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.159>
- [12] Aiken A.T., Kwasny J, Sha W, Tong T. K., *Mechanical and durability properties of alkali-activated fly ash concrete with increasing slag content*, *Constr. Build. Mat.* 301 (2021) 124330. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124330>
- [13] Zhao J., He T., Mao J., Wang H., *Mechanical properties and durability of low-carbon geopolymers for sustainable nuclear containment: A comprehensive review*, *Struct. Concr.* 26 (2025) 7372–7402. <https://doi.org/10.1002/suco.70197>
- [14] McLellan B.C., Williams R.P., Lay J., van Riessen A., Corder G.D., *Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement*, *J. Clean. Prod.* 19 (2011) 1080–1090. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>
- [15] Shi X., Zhang C., Liang Y., Luo J., Wang X., Feng Y., Li Y., Wang Q., Abomohra A. El-Fatah, *Life Cycle Assessment and impact correlation analysis of fly ash geopolymer concrete*, *Mater.* 14 (2021) 7375. <https://doi.org/10.3390/ma14237375>
- [16] Mast B., Schroyers W., Pontikes Y., Vandoren B., Schreurs S., *The use of alkali activated materials in nuclear industry*, in: *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, 6 (2020) 537–556. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11629-7>

- [17] Zhu Y., Zheng Z., Deng Y., Shi C., Zhang Z., Advances in immobilization of radionuclide wastes by alkali activated cement and related materials, *Cem. Concr. Compos.*, 126 (2022) 104377. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104377>
- [18] Rakhimova N., Recent advances in alternative cementitious materials for nuclear waste immobilization: a review, *Sustainability* 15 (2023) 689. <https://doi.org/10.3390/su15010689>
- [19] Liu J., Xu Y., Wang J., Zhang W., Ye J., Wang R., The immobilizing performance and mechanism of geopolymer and its derivative materials for high-level radionuclides Cs and Sr: a review, *J. Aust. Ceram. Soc.* 60 (2024) 1131-1151. <https://doi.org/10.1007/s41779-024-01018-6>
- [20] Jain S., Onuaguluchi O., Banthia N., Troczynski T., Advancements in immobilization of cesium and strontium radionuclides in cementitious wasteforms – a review, *J. Am. Ceram. Soc.* (2024) 1–26. <https://doi.org/10.1111/jace.20131>
- [21] Mukiza E., Phung Q.T., Seetharam S.C., Nguyen T.N., Bruggeman C., Schutter G. De, Recent advances in immobilization of radioactive cesium and strontium-bearing wastes in alkali activated materials - a review, *J. Environ. Manag.* 370 (2024) 122746. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122746>
- [22] Marjanović N., Komljenović M., Baščarević Z., Nikolić V., Petrović R., Physical–mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash- blast furnace slag blends, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1421–1435. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.075>
- [23] Komljenovic M., Bascarevic Z., Bradic V., Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers., *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.064>
- [24] Nikolić V., Komljenović M., Baščarević Z., Marjanović N., Miladinović Z., Petrović R., The influence of fly ash characteristics and reaction conditions on strength and structure of geopolymers. *Constr.Build. Mater.* 94 (2015) 361-370. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.014>
- [25] Ciraj-Bjelac O, Vujović M. Upravljanje radioaktivnim otpadom. Beograd: Akademska misao; 2017. ISBN: 978-86-7466-679-1
- [26] International atomic energy agency. IAEA safety glossary: terminology used in nuclear safety and radiation protection. Vienna: IAEA. 2018. ISBN: 978-92-0-104718-2
- [27] International atomic energy agency classification of radioactive waste (General safety guide No. GSG-1). Vienna: IAEA. 2009. ISBN: 978-92-0-109209-0
- [28] Ojovan M.I., Lee W.E., Kalmykov S.N., Nuclear waste processing schemes, in: *An introd. to nucl. waste immobil.*, Elsevier, 2019: pp. 167–190. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102702-8.00013-3>
- [29] Lee, W.E., Ojovan, M.I. and Jantzen, C.M., *Radioactive waste management and contaminated site clean-up: Processes, Technologies and International Experience*, Woodhead, Cambridge, 2013. <https://doi.org/10.1533/9780857097446>
- [30] Goni S., Guerrero A., Lorenzo M.P., Efficiency of fly ash belite cement and zeolite matrices for immobilizing cesium, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1608-1617. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.059>
- [31] Ojovan, M.I. and Lee, W.E. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilization*, Elsevier, Amsterdam, 2005. ISBN: 9780080455716
- [32] Ojovan, M.I. and Lee, W.E. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilization*, 2nd edn, Elsevier, Amsterdam, 2014. ISBN: 978-0-08-099392-8
- [33] Abdel Rahman RO. Planning and implementation of radioactive waste management system. In: *Radioactive Waste*; Abdel Rahman R, editor. InTech; 2012. Available online: IntechOpen chapter (accessed on 22 April 2014).

- [34] Batchelor B., Overview of waste stabilization with cement, *Waste. Manag.*, 26 (2006) 689–698. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.020>
- [35] Abdel Rahman, R.O. and Zaki, A.A., Assessment of the leaching characteristics of incineration ashes in cement matrix, *Chem. Eng. J.*, 155 (2009) 698–708. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.002>
- [36] International Atomic Energy Agency. Handling and Processing of Radioactive Waste from Nuclear Applications. Technical Reports Series No. 402. Vienna: IAEA; 2001. ISBN 92–0–100801–5
- [37] Ojovan M.I. and Lee W.E., Glassy wasteforms for nuclear waste immobilisation, *Metall. Mater. Trans. A*, 42 (2011) 837–851. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0525-7>
- [38] Unterweger M.P., Hoppes D.D., Schima F.J., New and revised half-life measurements results, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A.*, 312 (1992) 349–352. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(92\)90180-C](https://doi.org/10.1016/0168-9002(92)90180-C)
- [39] Ojovan M.I., Lee W.E., Kalmykov S.N., Short-lived waste radionuclides, in: *An introd. to nucl. waste immobil.*, Elsevier, 2019: pp. 145–154. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102702-8.00011-X>
- [40] Leblond S., DDEP re-evaluation of the radioactive decay scheme of ^{137}Cs , *Appl. Radiat. Isot.*, 206 (2024) 111191. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2024.111191>
- [41] FPapadokostaki K.G., Savidou A., Study of leaching mechanisms of cesium ions incorporated in Ordinary Portland cement, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1024–1031. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.118>
- [42] Andrew R.M., Global CO₂ emissions from cement production, 1928-2018, *Earth Syst. Sci. Data*. 11 (2019) 1675–1710. <https://doi.org/10.5194/essd-11-1675-2019>
- [43] Bouniol P., Contribution of the tricalcium silicate hydration products to the formation of radiolytic H₂: A systemic approach, *J. Adv. Concr. Technol.* 20 (2022) 72–84. <https://doi.org/10.3151/jact.20.72>
- [44] Provis J. L., van Deventer J.S.J. (eds.). *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead Publishing; 2009. ISBN 978-1-84569-449-4.
- [45] Juenger M.C.G., Winnefeld F., Provis J.L., Ideker J.H., Advances in alternative cementitious binders, *Cem. Concr. Res.*, 41 (2011) 1232-1243. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>
- [46] Shi C, Fernández-Jiménez A, Á Palomo., New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, 41 (2011) 750–763. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016>
- [47] Provis, J. L., and Bernal, S. A., Geopolymers and related alkali-activated materials, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 44 (2014) 299–327. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>
- [48] Provis J. L., van Deventer J. S. J. (Eds.). (2014). *Alkali-Activated Materials: State-of-the-Art Report*, RILEM TC 224-AAM. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2>
- [49] Pacheco-Torgal F., Labrincha J.A., Leonelli C., Palomo A., Chindapasirt P. (eds.). *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering No. 54. Woodhead Publishing; 2014. ISBN 978-1-78242-276-1.
- [50] Zhuang X.Y., Chen L., Komarneni S., Zhou C.H., Tong D.S., Yang H.M., Yu W.H., Wang H., Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications, *J. Clean. Prod.*, 125 (2016) 253–267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.019>
- [51] Mclellan B.C., Williams R.P., Lay J., van Riessen A., Corder G.D., Costs and Carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement, *J. Clean. Prod.*, 19 (2010) 1080-1090. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>

- [52] Davidovits J., Geopolymers - Inorganic polymeric new materials, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 1633–1656. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>
- [53] Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J., Geopolymer technology: the current state of the art, *Cem. Concr. Res.* 42 (2007) 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- [54] Ismail I., Bernal S. A., Provis J. L., San Nicolas R., Hamdan S., van Deventer J. S. J., Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash, *Cem. Concr. Compos.*, 45 (2014) 125-135. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006>
- [55] Fernández-Jiménez A., Palomo, A. (2003). Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*, 82 (18) 2259–2265. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00194-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00194-7)
- [56] Xu G., Shi X., Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review, *Resour. Conserv. Recycl.*, 136 (2018) 95-109 <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.010>
- [57] Giergiczny Z., Fly ash and slag, *Cem. Concr. Res.* 124 (2019) 105826. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105826>
- [58] ASTM C618 - 25a. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. ASTM International, West Conshohocken (2025)
- [59] Shi C., Roy D., Krivenko P., Alkali-Activated Cements and Concretes. CRC Press, London, 2003. <https://doi.org/10.1201/9781482266900>
- [60] Krivenko, P. Why alkaline activation - 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials, *J. Ceram. Sci. Technol.*, 8 (2017) 323–333. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00042>
- [61] Criado M., Fernández-Jiménez A., de la Torre A.G., Aranda M.A.G., Palomo A., An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 671–79. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.013>
- [62] Rees C.A., Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J, Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging, *Langmuir*, 23 (2007) 8170-8179. <https://doi.org/10.1021/la700713g>
- [63] Fernández-Jiménez A., Palomo A. “Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator, *Cem. Concr. Res.*35(2005) 1984-1992. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.003>
- [64] Criado M., Fernández-Jiménez A., Palomo A., Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 106 (2007) 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.055>
- [65] Lee S.K., Stebbins J.F., Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al=1: quantification of framework disorder, *J. Non-Cryst. Solids*, 270 (2000) 260-264. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00089-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00089-2)
- [66] Engelhardt G., Michel D. (Ed.), High resolution solid state NMR of silicates and zeolites, Wiley, New York, 1987, ISBN 0 471 91597 1
- [67] Walkley B., Provis J.L., Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements, 1 (2019) 100007. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100007>
- [68] Singh P. S., Bastow T. & Trigg M. 2005. Structural studies of geopolymers by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR. *J. Mater. Sci.*, 40 (15) 3951-3961. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1915-x>
- [69] Myers R.J., Bernal S.A., San Nicolas R., Provis J.L., Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model. *Langmuir* 29 (2013) 5294–5306. <https://doi.org/10.1021/la4000473>

- [70] Hamid S. A., The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 154 (1981) 189–198. <https://doi.org/10.1524/zkri.1981.154.14.189>
- [71] Merlino S., Bonaccorsi E., Armbruster T., Tobermorites: their real structure and order-disorder (OD) character., *Am. Mineral.* 84 (1999) 1613–1621. <https://doi.org/10.2138/am-1999-1015>
- [72] Richardson I. G., The calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.*, 38 (2008)137-158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>
- [73] Taylor H.F.W., *The Chemistry of Cements. Vol I.* London & New York: Academic Press; 1964 (2nd printing 1972). ISBN: 0 7277 2592 0
- [74] Geng G., Myers R.J., Li J., Maboudian R., Carraro C., Shapiro D.A., Monteiro P.J.M., Aluminum-induced dreierketten chain crosslinks increase the mechanical properties of nanocrystalline calcium aluminosilicate hydrate, *Scientific Reports.*, 7 (2017) 44032. <https://doi.org/10.1038/srep44032>
- [75] Ben Haha M., Le Saout G., Winnefeld F., Lothenbach B., Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 301–310 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.016>
- [76] Escalante-García J., Fuentes A.F., Gorokhovskiy A., Fraire-Luna P.E., Mendoza-Suarez G., Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various Alkalies, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 2148–2153. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03623.x>
- [77] Fernández-Jiménez A., Puertas F., Sobrados I., Sanz J., Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: influence of the type of alkaline activator, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003), 1389–1394. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x>
- [78] Schneider J., Cincotto M.A., Panepucci H., 29 Si and 27 Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes. *Cem. Concr. Res.* 31 (2001), 993–1001. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00530-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00530-0)
- [79] García-Lodeiro I., Palomo A., Fernández-Jiménez A., Macphée D.E., Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, *Cem. Concr. Res.*, 41 (2011) 923–931. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006>
- [80] García-Lodeiro I., Fernández-Jiménez A., Palomo A., Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends, *Cem. Concr. Res.*, 52 (2013) 112-122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.022>
- [81] Sun B., Ye G., de Schutter G., A review: Reaction mechanism and strength of slag and fly ash-based alkali-activated materials, *Constr. Build. Mater.*, 326 (2022) 126843. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126843>
- [82] Kovalchuk G., Fernández-Jiménez, Palomo A., Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II, *Fuel* 86 (2007) 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.010>
- [83] Özkılıç Y. O., Mohamud M. A., Yılmaz F., Alasiri M. R., Çelik A. I., The relationship of curing methods and curing temperatures with NaOH molarity and their effects on the behavior of geopolymer concrete, *Sci. Rep.* 16 (2026) 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-026-39478-4>
- [84] Sargon S, Gomaa E, Ghani A, El Gawady M., Optimization of curing parameters of Class C fly ash-based alkali-activated mortar. *ACI Mater. J.*, 119 (2022) 53–66. <https://doi.org/10.14359/51734608>
- [85] Yomthonga K., Wattanasiriwech D., Aungkavattanac P., Wattanasiriwech S., Effect of NaOH Concentration and Curing Regimes on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer, *Mater. Today: Proc.*, 43 (2021) 2647–2654. <https://doi.org/10.14359/51734608>

- [86] Abdullah M. M. Al. B., Kamarudin H., Bnhussain M., Ismail K. N., Rafiza A.R., Zarina Y., The Relationship of NaOH Molarity, Na₂SiO₃/NaOH Ratio, Fly Ash/Alkaline Activator Ratio, and Curing Temperature to the Strength of Fly Ash-Based Geopolymer, 328-330 (2011) 1475-1482. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.328-330.1475>
- [87] Provis J.L., Yong C.Z., Duxson P., van Deventer J.S.J., Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 336 (2009) 57-63. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.019>
- [88] Altan E., Erdoğan S. T., Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.08.003>
- [89] Fernández-Jiménez A., Palomo J. G., Puertas F., Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour, *Cem. Concr. Res.*, 29 (1999) 1313-1321. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00154-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00154-4)
- [90] Jansson H., Bernin D., Ramser K., Silicate species of water glass and insights for alkali-activated green cement, *AIP Adv.*, 5 (2015) 067167. <https://doi.org/10.1063/1.4923371>
- [91] Gugulothu V., Rao T. D. G., Effect of Binder Content and Solution/Binder Ratio on Alkali-Activated Slag Concrete Activated with Neutral Grade Water Glass, *Arab. J. Sci. Eng.*, 45 (2020) 8187–8197. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04666-5>
- [92] Gugulothu V., Rao T. D. G., Setting Time, Workability and Strength Properties of Alkali Activated Fly Ash and Slag Based Geopolymer Concrete Activated with High Silica Modulus Water Glass, *Iran. J. Sci. Technol. Trans. Civ. Eng.*, 45 (2021) 1483–1492. <https://doi.org/10.1007/s40996-021-00598-8>
- [93] Nath P., Sarker P. K., Effect of GBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition, *Constr. Build. Mater.*, 66 (2014) 163–171. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.080>
- [94] Vandevenne N., Iacobescu R.I., Pontikes Y., Carleer R., Thijssen E., Gijbels K., Schreurs S., Schroevers W., Incorporating Cs and Sr into blast furnace slag inorganic polymers and their effect on matrix properties, *J. Nucl. Mater.* 503 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.02.023>
- [95] Fernández-Jiménez A., Macphee D. E., Lachowski E. E., Palomo A., Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix, *J. Nucl. Mater.*, 346 (2005) 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.06.006>
- [96] Li Q., Sun Z., Tao D., Xu Y., Li P., Cui H., Zhai J., Immobilization of simulated radionuclide ¹³³Cs⁺ by fly ash-based geopolymer, *J. Hazard. Mater.*, 262 (2013) 325-331. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.049>
- [97] Deng N., An H., Cui H., Pan Y., Wang B., Mao L., Zhai J., Effects of gamma-ray irradiation on leaching of simulated ¹³³Cs⁺ radionuclides from geopolymer wastefoms, *J. Nucl. Mater.* 459 (2015) 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.052>
- [98] Jang J. G., Park S. M., Lee H.K., Physical barrier effect of geopolymeric waste form on diffusivity of cesium and strontium, *J. Hazard. Mater.*, 318 (2016) 339-346. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.003>
- [99] Jain S., Banthia N., Troczynski T., Leaching of immobilized cesium from NaOH-activated fly ash-based geopolymers, *Cem. Concr. Compos.*, 133 (2022) 104679. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104679>
- [100] Jain S., Banthia N., Troczynski T., Conditioning of simulated cesium radionuclides in NaOH-activated fly ash-based geopolymers, *J. Clean. Prod.*, 380 (2022) 134984. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134984>
- [101] Xiong G., Cundy A. B., Guo X., Retention mechanisms of stable- and radioactive- Cs and Sr in geopolymer materials: Insights into gel structural evolution and leaching behavior

- Cem. Concr. Compos. 168 (2026) 106490.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2026.106490>
- [102] Provis, J. L., Walls, P. A., van Deventer, J. S. J., Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts, *Chem. Eng. Sci.*, 63 (2008) 4480–4489.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.06.008>
- [103] Ofer-Rozovsky, B., Arbel, T., & Groysman, A., Effect of nitrate ions on the properties of alkali-activated fly ash based geopolymers, *Constr. Build. Mater.*, 270 (2021) 121442.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121442>
- [104] van der Sloot H.A., Meeussen J.C.L., Garrabrants A.C., Kosson D.S., Review of the physical and chemical aspects of leaching assessment, Energy Research Centre of the Netherlands (ECN); 2009.
- [105] Bernal S.A., Provis J.L., Walkley B., San Nikolas R., Gehman J.D., Brice D.G., Kilcullen A.R., Duxson P., van Deventer J.S.J., Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation, *Cem. Conc. Res.*, 53 (2013) 127-144.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007>
- [106] Wieland E., Miron G. D., Ma B., Geng G., Lothenbach, B., Speciation of iron(II/III) at the iron-cement interface: A review. *Materials and Structures*, 56 (2023) 31.
<https://doi.org/10.1617/s11527-023-02115-x>
- [107] Wan X., Cui Y., Jin Z., Gao L., Chloride Transport and Related Influencing Factors of Alkali-Activated Materials: A Review. *Materials*, 16 (2023) 3979.
<https://doi.org/10.3390/ma16113979>
- [108] Wagh A.S., Sayenko S.Y., Shkuropatenko V.A., Tarasov R.V., Dykiy M.P., Svitlychniy Y.O., Virych V.D., Ulybkina E.A., Experimental study on cesium immobilization in struvite structures, *J. Hazard. Mater.* 302 (2016) 241–249.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.049>
- [109] El-Naggar M.R., Applicability of alkali activated slag-seeded Egyptian Sinai kaolin for the immobilization of ⁶⁰Co radionuclide. *J. Nucl. Mater.*, 447 (2014) 15–21.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.020>
- [110] El-Naggar M.R., El-Masry E.H., El-Sadek A.A., Assessment of individual and mixed alkali activated binders for solidification of a nuclear grade organic resin loaded with ¹³⁴Cs, ⁶⁰Co and ¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu radionuclides, *J. Hazard. Mater.*, 375 (2019) 149–160.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.063>
- [111] Kryvenko P., Cao H., Petropavlovskiy O., Weng L., Kovalchuk O., Applicability of alkali-activated cement for immobilization of low-level radioactive waste in ion-exchange resins. *East. J. Enterp. Technol.*, 79 (2015) 40–45.
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.59489>
- [112] Cantarel V., Nouaille F., Rooses A., Lambertin D., Poulesquen A., Frizon F., Solidification/stabilisation of liquid oil waste in metakaolin-based geopolymer. *J. Nucl. Mater.*, 464 (2015) 16–19. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.04.036>
- [113] ANSI/ANS-16.1-2003 (R2017), Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term test procedure, American Nuclear Society.
- [114] N.R.C., Wasteform Technical Position, Revision 1, 1991.
- [115] Van der Sloot H.A., Dijkstra J.J., Development of Horizontally Standardized Leaching Tests for Construction Materials: a Material Based or Release Based Approach?, Energy Research Centre of the Netherlands (ECN) (2004).
- [116] de Groot G.J., van der Sloot H. A., Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification. In: Gilliam TC, Wiles CC, eds. *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes: 2nd Volume*. ASTM Selected Technical Papers STP 1123; 1992. <https://doi.org/10.1520/STP19548S>

- [117] Kosson DS, Kosson TT, van der Sloot HA. Evaluation of solidification/stabilization treatment processes for municipal waste combustion residues. NTIS Report PB93-229870/AS; 1993.
- [118] Fredrik P. Glasser M. A., Durability of cementitious materials in relation to radioactive waste disposal, *Waste Manag.*, 14 (1994) 547–559.
[https://doi.org/10.1016/0956-053X\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0956-053X(94)90029-9)
- [119] Schultz F.J., Tompkins J.A., Haff K.W., Case F.N., Characterization of Pollucite as a Material for the Long Term Storage of Cesium, 137 1977. <https://doi.org/10.2172/6350708>
- [120] He P., Wang R., Fu S., Wang M., Cai D., Ma G., Wang M., Yuan J., Yang Z., Duan X., Wang Y., Jia D., Zhou Y., Safe trapping of cesium into doping-enhanced pollucite structure by geopolymer precursor technique, *J. Hazard. Mater.* 367 (2019) 577–588.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.013>
- [121] Yokomori Y., Asazuki K., Kamiya N., Yano Y., Akamatsu K., Toda T., Aruga A., Kaneo Y., Matsuoka S., Nishi K., Matsumoto S., Final storage of radioactive cesium by pollucite hydrothermal synthesis, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4195. <https://doi.org/10.1038/srep04195>
- [122] Van Jaarsveld J.G.S., van Deventer J.S.J., Lorenzen L., The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Miner. Eng.*, 10 (1997) 659–669. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00046-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00046-0)
- [123] Vandevenne N, Iacobescu RI, Carleer R, Samyn P, D’Haen J, Pontikes Y, Schreurs S, Schroeyers W. Alkali-activated materials for radionuclide immobilisation and the effect of precursor composition on Cs/Sr retention. *J. Nucl. Mater.*, 510 (2018) 575–584.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.045>
- [124] Lin W., Chen H., Huang C., Performance study of ion exchange resins solidification using metakaolin-based geopolymer binder, *Prog. Nucl. Energy*, 129 (2020) 103508.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103508>
- [125] Tian Q., Sasaki K., Application of fly ash-based materials for stabilization/ solidification of cesium and strontium, *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.*, 26 (2019) 23542–23554.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.052>
- [126] Yu Q., Li S., Li H., Chai X., Bi X., Liu J., Ohnuki T., Synthesis and characterization of Mn-slag based geopolymer for immobilization of Co, *J. Clean. Prod.* 234 (2019) 97–104.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.149>
- [127] Sun Z., Vollpracht A., Leaching of monolithic geopolymer mortars, *Cement Concr. Res.*, 136 (2020) 106161. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106161>
- [128] Muhammad F., Huang X., Li S., Xia M., Zhang M., Liu Q., Hassan M.A.S., Jiao B., Yu L., Li D., Strength evaluation by using polycarboxylate superplasticizer and solidification efficiency of Cr⁶⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ in composite based geopolymer, *J. Clean. Prod.*, 188 (2018) 807–815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.033>
- [129] Alvarez-Ayuso E., Querol X., Plana F., Alastuey A., Moreno N., Izquierdo M., Font O., Moreno T., Diez S., Vázquez E., Barra M., Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-) combustion fly ashes, *J. Hazard Mater.* 154 (2008) 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.008>
- [130] Wang Y., Han F., Mu J., Solidification/stabilization mechanism of Pb (II), Cd (II), Mn (II) and Cr (III) in fly ash based geopolymers, *Construct. Build. Mater.* 160 (2018) 818–827.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.006>
- [131] Zhang J., Provis J.L., Feng D., van Deventer J.S., Geopolymers for immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺, *J. Hazard Mater.* 157 (2008) 587–598.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.053>

- [132] Krizan D., Zivanovic B., Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali–slag cements, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1181–1188.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00717-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00717-7)
- [133] Nikolić V.M., Imobilizacija olova i hroma geopolimerima na bazi elektrofilterskog pepela termoelektrana, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2016.
- [134] EN 1015-3:2008, Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table). European Committee for Standardization (2008).
- [135] EN 196-1:2008, Methods of testing cement - part 1: determination of strength. European Committee for Standardization (2008).
- [136] EN 196-3:2010, Methods of testing cement Part 3: Determination of setting times and soundness. Methods of testing cement Part 3: Determination of setting times and soundness. European Committee for Standardization (2010)
- [137] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999.
- [138] Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- [139] Puertas F., Fernández-Jiménez A., Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes, *Cem. Concr. Comp.* 25 (2003) 287–292.
[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00059-8](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00059-8)
- [140] Walkley B., Nicolas R. S., Sani MA., Rees J. G., Hanna J. V., van Deventer J. S.J., Provis J. L., Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors, *Cem. Concr. Res.* 89 (2016) 120135.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.010>
- [141] Lee N.K., Lee H.K., Reactivity and reaction products of alkali-activated, fly ash/slag paste, *Constr. Build. Mater.*, 81 (2015) 303-312.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.022>
- [142] Gao X., Yu Q.L., H.J.H. Brouwers, Apply ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMR and selective dissolution in identifying the reaction degree of alkali activated slag-fly ash composites, *Ceram. Int.* 43 (2017) 12408-12419. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.108>
- [143] Fang G., Zhang M., Multiscale micromechanical analysis of alkali-activated fly ash-slag paste *Cem. Concr. Res.* 135 (2020) 106141.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106141>
- [144] Park S., Yoon H.N., Seo J., Lee H.K., Jang J.K., Structural evolution of binder gel in alkali-activated cements exposed to electrically accelerated leaching conditions, *J. Hazard. Mater.*, 387 (2020) 121825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121825>
- [145] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- [146] Tian Q., Nakama S., Sasaki K., Immobilization of cesium in fly ash-silica fume based geopolymers with different Si/Al molar ratios, *Sci. Total Environ.* 687 (2019) 1127–1137,
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.095>

- [147] Serbource T., Courtial M., de Noirfontaine M.N., Tusseau-Nenez S., Sandt C., Izoret L., The glassy structure of reactive supplementary cementitious materials (SCMs) and recycled glass: Contribution of XRD and Raman spectroscopy to their characterization., *Cem. Concr. Res.*, 179 (2024) 107468. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2024.107468>
- [148] Stanojević G.G., Komljenović M. M., Petrović J. Lj., Petrović R. D., Influence of fly ash fineness on cesium immobilization in geopolymers, *J. Serb. Chem. Soc.* (2026) <https://doi.org/10.2298/JSC260516030S>
- [149] Rožek P., Król M., Mozgawa W., Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers, *Spectrochim. Acta A*, 198 (2018) 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.034>
- [150] Pan Z., Tao Z., Cao Y.F., Wuhrer R., Murphy T., Compressive strength and microstructure of alkali-activated fly ash/slag binders at high temperature. *Cem. Concr. Compos.* 86 (2018) 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.09.011>
- [151] Nedeljkovic M., Zuo Y., Arbi K., Ye G., Carbonation resistance of alkali-activated slag under natural and accelerated conditions, *Journal of Sustainable Metallurgy* 4 (2018) 33–49. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0166-4>
- [152] Bernal S.A., Mejía de Gutierrez R., Provis J.L., Rose V., Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 898–907. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.003>
- [153] Palacios M. and Puertas F., Effectiveness of mixing time on hardened properties of waterglass-activated slag pastes and mortars, *ACI Materials Journal*, 108 (2011) 73-78. <https://doi.org/10.14359/51664218>
- [154] Nikolić V., Komljenović M., Džunuzović N., Miladinović Z., The influence of Pb addition on the properties of fly ash-based geopolymers, *J. Hazard. Mater.*, 350 (2018) 98-46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.023>
- [155] Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J., The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 91 (2006) 111-119. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.015>
- [156] Criado M., Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J., Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR Survey, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 109 (2008) 525-534. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.062>
- [157] Brouwer D.H., Applications of silicon-29 NMR spectroscopy, in: J. Reedijk, K. Poppelmeier (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry III*, Elsevier, 2023, pp. 107–137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823144-9.00032-7>
- [158] EN 197–1:2011, Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. European Committee for Standardization (2011).
- [159] Kindare S.D., Pole D.L., Effect of alkali-metal cations on the chemistry of aqueous silicate solutions, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4558–4563. <https://doi.org/10.1021/ic00048a023>
- [160] Mukiza E., Phung Q.T., Frederickx L., Jacques D., Seetharam S., de Schutter G., Co-immobilization of cesium and strontium containing waste by metakaolin-based geopolymer: microstructure, mineralogy and mechanical properties, *J. Nucl. Mater.* 585 (2023) 154639, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154639>
- [161] Berger S., Frizon F., Jousot-Dubien C., Formulation of caesium based and caesium containing geopolymers, *Adv. Appl. Ceram.* 108 (2009) 412–417. <https://doi.org/10.1179/174367609X422072>
- [162] Chen Y., Miranda de Lima L., Li Z., Ma B., Lothenbach B., Yin S., Yu Q., Ye G., Synthesis, solubility and thermodynamic properties of N-A-S-H gels with various target Si/Al ratios, *Cem. Concr. Res.* 180 (2024) 107484. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2024.107484>
- [163] Arbel Haddad M., Ofer-Rozovsky E., Bar-Nes G., Borojovich E.J.C., Nikolski A., Mogiliansk D., Katz A., Formation of zeolites in metakaolin-based geopolymers and their

- potential application for Cs immobilization, *J. Nucl. Mater.* 493 (2017) 168–179. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.046>
- [164] Ofer-Rozovsky E., Arbel Haddad M., Bar-Nes G., Borojovich E.J.C., Binyamini A., Nikolski A., Katz A., Cesium immobilization in nitrate-bearing metakaolin-based geopolymers, *J. Nucl. Mater.* 514 (2019) 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.11.003>
- [165] Swaddle, T. W., Salerno, J., & Tregloan, P. A., Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. *Chem. Soc. Rev.*, 23 (1994) 319-325 <https://doi.org/10.1039/CS9942300319>
- [166] He P., Cui J., Wang M., Fu Sh, Yang H., Sun C., Duan X., Yang Z., Jia D., Zhou Y., Interplay between storage temperature, medium and leaching kinetics of hazardous wastes in Metakaolin-based geopolymer, *J. Hazard. Mater.* 384 (2020) 121377. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121377>
- [167] Hajimohammadi A., Provis J. L., van Deventer J. S. J., Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5199-5208. <https://doi.org/10.1021/cm101151n>
- [168] Lee W.K.W., van Deventer J. S. J., Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates, *Langmuir*, 19 (2003) 8726-8734. <https://doi.org/10.1021/la026127e>
- [169] El-Naggar M.R., Amin M., Impact of alkali cations on properties of metakaolin and metakaolin/slag geopolymers: Microstructures in relation to sorption of ¹³⁴Cs radionuclide, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 913–924. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.049>
- [170] Zhang Z., Provis J.L., Reid A., Wang H., Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence, *Cem. Concr. Res.* 64 (2014) 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.004>
- [171] Shearer C.R., Provis J.L., Susan A., Bernal S.A., Kimberly E., Kurtis K.E., Alkali-activation potential of biomass-coal co-fired fly ash, *Cem. Concr. Comp.* 73 (2016) 62–74. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.06.014>
- [172] Singh P.S., Bastow T., Trigg M., Structural studies of geopolymers by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3951–3961. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1915-x>
- [173] Tian Q., Nakama S., Wang H., Pan Y., Bai Y., Chen C., Yao S., Guo B., Zhang H., Immobilization mechanism of cesium in geopolymer: effects of alkaline activators and calcination temperature, *Environ. Res.* 215 (2022) 114333. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114333>
- [174] Wang Y., Cao Y., Zhang Z., Huang J., Zhang P., Ma Y., Wang H., Study of acidic degradation of alkali-activated materials using synthetic C-(N)-A-S-H and N-A-S-H gels, *Compos. Part B Eng.* 230 (2022) 109510. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109510>
- [175] Baščarević Z., Komljenović M., Miladinović Z., Nikolić V., Marjanović N., Žujović Z., Petrović R., Effects of the concentrated NH₄NO₃ solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers, *Mater. Struct.* 41 (2013) 570–579. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.067>
- [176] Komljenović M., Baščarević Z., Marjanović N., Nikolić V., Decalcification resistance of alkali-activated slag, *J. Hazard. Mater.* 233–234 (2012) 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.063>
- [177] Palomo A., Blanco-Varela M.T., Granizo M.L., Puertas F., Vazquez T., Grutzeck M.W., 1999. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cem. Concr. Res.* 29, 997–1004. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00074-5)
- [178] Palacios M, Puertas F, Effect of carbonation on alkali-activated slag paste. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006)3211–3221. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01214.x>

- [179] García Lodeiro I., Fernández-Jiménez A., Teresa Blanco M., Palomo A., FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–a–S–H. *J. Solgel Sci. Technol.* 45 (2008) 63–72. <https://doi.org/10.1007/s10971-007-1643-6>
- [180] Chen J.J., Thomas J.J., Taylor H.F.W., Jennings H.M., Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1499–1519. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.034>
- [181] Jiang J., Wang P., Hou D., The mechanism of cesium ions immobilization in the nanometer channel of calcium silicate hydrate: a molecular dynamics study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 19 (2017) 27974–27986. <https://doi.org/10.1039/c7cp05437h>
- [182] Duque-Redondo E., Kazuo Y., López-Arbeloa I., Manzano H., Cs-137 immobilization in C-S-H gel nanopores. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 20 (2018) 9289–9297. <https://doi.org/10.1039/c8cp00654g>
- [183] Arayro J., Dufresne A., Zhou T., Ioannidou K., Ulm J.-F., Pellenq R., Béland L.K., Thermodynamics, kinetics, and mechanics of cesium sorption in cement paste: a multiscale assessment. *Phys. Rev. Mater.* 2 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.053608>
- [184] Komljenovića M., Tanasijevića G., Džunuzovića N., Provis J.L., Immobilization of cesium with alkali-activated blast furnace slag, *J. Hazard. Mater.* 388 (2020) 121765. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121765>
- [185] Nedunuri A. S.S.S, Muhammad S., Fundamental understanding of the setting behaviour of the alkali activated binders based on ground granulated blast furnace slag and fly ash, *Constr. Build. Mater.* 291 (2021) 123243. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123243>
- [186] Stanojević G.G., Komljenović M.M., Džunuzović N.M., Lazarević S. S., Provis J.L., Petrović R.D., Structural alterations of fly ash-based geopolymers caused by cesium immobilization and leaching, *Constr. Build. Mater.* 500 (2025) 144217. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.144217>
- [187] Srinivasamurthy L., Chevali V.S., Zhang Z., Wang H., Effect of fly ash to slag ratio and Na₂O content on leaching behaviour of fly ash/slag-based alkali activated materials, *Constr. Build. Mater.* 383 (2023) 131234. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131234>
- [188] Marcus Y., Ionic radii in aqueous solutions, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1475–1498. <https://doi.org/10.1021/cr00090a003>
- [189] Hayamizu K., Chiba Y., Haishi T., Dynamic ionic radius of alkali metal ions in aqueous solution: a pulsed-field gradient NMR study, *RSC Adv.* 11 (2021) 20252. <https://doi.org/10.1039/D1RA02301B>
- [190] Zaharaki D., Komnitsas K., Perdikatsis V., Use of analytical techniques for identification of inorganic polymer gel composition, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 2715–2724. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4257-2>
- [191] Nedeljković M., Ghiassi B., Melzer S., Kooij C., van der Laan S., Yea G., CO₂ binding capacity of alkali-activated fly ash and slag pastes, *Ceram. Int.* 44 (2018) 19646–19660, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.216>
- [192] Luo Y., Brouwers H. J. H., Yu Q., Understanding the gel compatibility and thermal behavior of alkali activated Class F fly ash/ladle slag: The underlying role of Ca availability, *Cem. Concr. Res.*, 170 (2023) 107198. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107198>
- [193] Tu W., Fang G, Dong B., Zhang M., Multiscale study of microstructural evolution in alkali-activated fly ash-slag paste at elevated temperatures, *Cem. Concr. Comp.* 143 (2023) 105258. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105258>

Биографија

Гордана Г. Станојевић (девојачко Танасијевић) је рођена 15. 8. 1986. године у Београду где је завршила основну и средњу школу. Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду уписала је школске 2005/2006. године, студијски програм Биохемијско инжењерство и биотехнологија, на ком је и дипломирала 2014. године са просечном оценом 8,44 и стекла звање дипломирани инжењер технологије. Мастер академске студије уписала је школске 2014/2015. године на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Биохемијско инжењерство и биотехнологија, изборно подручје Биохемијско инжењерство, и 2015. године завршила са просечном оценом 9,63, стекавши звање мастер инжењер технологије. Током 2015. године, као члан IAESTE организације, боравила је на стручној пракси на Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technology у Руској Федерацији у трајању од 6 недеља. Докторске академске студије уписала је школске 2015/2016. године на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство. Положила је све испите предвиђене планом и програмом са просечном оценом 9,92. Од априла 2018. године запослена је као истраживач-приправник у Универзитету у Београду – Институт за мултидисциплинарна истраживања, Институт од националног значаја за Републику Србију. У звање истраживач-приправник изабрана је 23. фебруара 2018. године, а у звање истраживач-сарадник 13. априла 2021. године. Учествовала је у реализацији пројеката: TP34026 „Геополимери - Развој технологије за конверзију индустријског отпада у функционалне материјале”, финансираног од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије; Доказ концепта 5033 „Развој филтера на бази биомасе из микроалги за апсорпцију тешких метала из отпадних вода“ финансираног од стране Фонда за иновациону делатност; и SPS 985402 (G5402) „Побољшана сигурност кроз безбеднију цементацију опасних отпада/Improved security through safer cementation of hazardous waste“, из НАТО програма: Наука за мир и сигурност. Током 2018. године похађала је двонедељну обуку за младе истраживаче на Универзитету у Шефилду, реализовану у оквиру међународног НАТО пројекта. Гордана Г. Станојевић је аутор и коаутор укупно 6 радова који су публиковани у међународним научним часописима и то: један рад из категорије M21a+, четири рада из категорије M21a и један рад из категорије M23, као и четири саопштења штампана у целини категорије M33, два саопштења штампана у изводу категорије M34 и два техничка решења категорије M85. Члан је Друштва за керамичке материјале Србије. Из истраживања у области докторске дисертације објављена су три рада у водећим међународним часописима, а два рада су саопштена на међународним скуповима.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Гордана Станојевић

Број индекса 4005/2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Имобилизација цезијума алкално активираним материјалима на бази

електрофилтерског пепела термоелектрана и згуре високе пећи“

- 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/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 30.4.2026.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Гордана Станојевић

Број индекса 4005/2015

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада “Имобилизација цезијума алкално активираним материјалима на бази електрофилтерског пепела термоелектрана и згуре високе пећи“

Ментор др Рада Петровић, тедовни професорТМФ

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла 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, 30.4.2026.

Изјава о коришћењу

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

„Имобилизација цезијума алкално активираним материјалима на бази

електрофилтерског пепела термоелектрана и згуре високе пећи“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла 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/ла.

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).

Потпис аутора

У Београду, 30.4.2026.

1. **Ауторство.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204 од 22. јуна 2018. године), коришћењем програма iThenticate (7. мај 2026. године) извршена је провера оригиналности докторске дисертације кандидаткиње Гордане Г. Станојевић под називом „Имобилизација цезијума алкално активираним материјалима на бази електрофилтерског пепела термоелектрана и згуре високе пећи“.

На основу извештаја провере оригиналности утврђени проценат подударности је 11 %. Овај степен подударности последица је употребе термина типичних за област којој припада дисертација, назива примењених метода истраживања, физичких величина, установа у којима су запослени чланови Комисије и слично. На основу свега изложеног, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, Комисија сматра да је докторска дисертација кандидаткиње Гордане Г. Станојевић оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

7. 5. 2026. године

Ментор

др Рада Петровић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет