

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Būvniecības Inženierzinātņu fakultāte

Materiālu un Konstrukciju institūts

Ģirts BŪMANIS

Doktora studiju programmas „Būvniecība” doktorants

SĀRMU AKTIVIZĒTAS SAISTVIELAS UN TO PIELIETOJUMS

Promocijas darbs

Inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai Būvzinātnes nozarē

Apakšnozare „Būvmateriāli un būvtehnoloģijas” (RTU P-06)

Zinātniskais vadītājs

Dr. sc. ing., profesore

D. BAJĀRE

Rīga 2015

Priekšvārds

Promocijas darbs izstrādāts Materiālu un Konstrukciju institūtā, Būvniecības inženierzinātņu fakultātē, Rīgas Tehniskajā universitātē. Promocijas darbā veikti pētījumi par sārmu aktivizētu saistvielu iegūšanu un pamatots to racionāls pielietojums tādās tautsaimniecības nozarēs kā būvniecībā, enerģētika un ūdens saimniecība. Promocijas darbā pētīti sārmu aktivizētu materiālu veidošanās procesi, ķīmiskās, fizikālās un mehāniskās īpašības, kā arī to ilgmūžība dažādos vides apstākļos.

Promocijas darbs izstrādāts pateicoties autora līdzdalībai sekojošos projektos:

- ESF projekts Nr. 2013/0014/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/026 (RTU ID 1762) Cilvēkresursu piesaiste integrētas atjaunojamo energoresursu enerģijas ražošanas sistēmas izstrādei.
- LZP Nr. 491/2012 (RTU ID 1730) Viedā biofiltrācijas tehnoloģija.
- LZP Nr. 412/2012 (RTU ID 1726) Efektīvu un ilgtspējīgu zema blīvuma būvmateriālu izstrāde, izmantojot ražošanas atkritumus un vietējos dabas resursus.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



Anotācija

Promocijas darba ietvaros ir izstrādāta porainu, sārnu aktivizētu saistvielu (SAS) grupa un pamatota izejvielu kompozīcijas ietekme uz iegūto materiālu īpašībām. Mainot izejvielu kompozīciju, iegūti materiāli, kas piemēroti izmantošanai sekojošās tautsaimniecības jomās – būvniecībā, enerģētikā un ūdens saimniecībā. SAS iegūtas izmantojot kalcinētus, zema kalcija daudzuma saturošus mālus (kalcinētus kaolīna vai illīta mālus) un nātrija silikāta aktivizācijas šķīdumus ar dažādiem silikāta moduļiem. Pievienojot poru veidojošās izejvielas (alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumus vai komerciāli pieejamu $\text{Al}(\text{OH})_3$ pastu) SAS, ir iegūti jauni poraini materiāli, kuru īpašības nosaka izejvielu sastāvs kompozīcijā. Stikla piedeva veicina sārma izdalīšanās intensitāti no sārnu aktivizētu materiālu struktūras, kas ievērojami paaugstina materiāla izmantošanas efektivitāti biotehnoloģiskajos procesos. Turklāt, iepriekš minētais ir cieši saistīts ar izmantotā stikla ķīmisko sastāvu.

Izpētot saistvielu struktūras veidošanās pamatprincipus pēc izejmateriālu kompozīcijas aktivizēšanas sārmainā vidē, iespējams paredzēt materiāla īpašību izmaiņas atkarībā no izejmateriālu ķīmiskā sastāva un proporcijām.

Pirmo reizi tiek pierādīts, ka kalcinēti illīta māli (Liepas atradne, Latvija) ir piemērots izejmateriāls SAS izgatavošanai. Lai gan šo saistvielu mehāniskās īpašības ir zemākas salīdzinot ar saistvielām, kuras izgatavotas no kalcinētiem kaolīna māliem, tomēr, izmantojot sārnu aktivizācijas procesu, iespējams iegūt porainu materiālu ar teicamām siltumtehnikām īpašībām.

SAS izgatavošana raksturojas ar zemāku CO_2 emisiju, salīdzinot ar tradicionālā portlandcimenta saistvielu ražošanu, un tas atbilst ilgtspējīgas saistvielas ražošanas nostādnēm pasaulē. Promocijas darbā veiktajos pētījumos izmantoti gan vietējie dabas resursi, gan rūpnieciskas izcelsmes atkritumprodukti. Atkritumu izmantošana jaunu materiālu iegūšanai paver iespēju efektīvi utilizēt atkritumus, to skaitā tādus, kas uzskatāmi par videi bīstamiem. Atsevišķos pētījumos dabiskie kaolīna māli ir aizstāti ar metakaolīnu, kas ir ražošanas blakusprodukts, tādējādi tiek veicināta otrreizējā materiālu izmantošana un tiek taupīti dabas resursi.

Izmantojot poru veidojošās izejvielas dažādās koncentrācijās, iespējams iegūt būvmateriālu ar tilpummasu no 540 līdz 675 kg/m^3 . Būvmateriālu mehāniskās un ilgmūžības īpašības būtiski ietekmē izmantotā māla veids. Uz metakaolīna bāzes izgatavotiem būvmateriāliem ir augstāka spiedes un lieces pretestība, kā arī tie ir salturīgāki un tiem piemīt lielāka pretestība sulfātu destruktīvai iedarbībai, salīdzinot ar būvmateriāliem, kas izgatavoti uz illīta mālu bāzes. Augstā porainība (71–79 %) nosaka materiāla mehāniskās īpašības (1.–3.8 MPa spiedes pretestība) un siltumvadītspēju (0.14–0.16 W/mK).

Efektīva sārmu aktivizēta materiāla pielietošana enerģētikas nozarē — biogāzes ražošanā, tiek panākta materiāla sastāvā iekļaujot stikla izejvielu. Izmantojot stiklu ar augstu Na daudzumu tā sastāvā (21 %), materiālam tiek paaugstināta spēja izdalīt hidroksīda jonus ūdens vidē un nodrošināt augstu apkārtējās vides buferkapacitāti. Līdz ar to šis materiāls ir izmantojams kā efektīvs pH līmeņa stabilizētājs bioreaktoros, kur biogāzes iegūšanai tiek izmantoti skābi substrāti, piemēram, skābās piena sūkalas. Rezultāti par sārmu aktivizētu saistvielu izmantošanu bioreaktoros, kas paaugstina biometāna ieguves efektivitāti, ir aprakstīti Rīgas Tehniskās universitātes doktora zinātniskā grāda kandidātes Kristīnes Ruģeles disertācijā (aizstāvēšana paredzēta 2015.gada martā).

Ūdens attīrīšanas sistēmām, kur jāuztur pH noteiktā līmenī ilgstošā laika periodā, ir piemēroti termiski apstrādāti sārmu aktivizēti materiāli (termiskā apstrāde veikta 200 un 400 °C), kas veidoti no izejvielām, kam nav atkritumu izcelsme. Šādi tiek iegūts efektīvs pH regulējošs sārmu aktivizēts materiāls, kas piemērots ūdens attīrīšanas sistēmām un spēj ilglaicīgi (līdz 25 dienām) nodrošināt nemainīgu ūdens pH intervālā no 10.0–10.5.

Annotation

In the framework of thesis a group of porous alkali activated binders (AAB) was created and the effect that composition of raw materials has on the properties of the obtained materials was justified. By changing mixture composition, the materials, which are suitable for application in the following sectors: construction, energetics and water management, were obtained. AAB were obtained by using calcined low carbonate clay (calcined kaolinite or illite clay) and sodium silicate activation solution with different silicate modulus. New porous materials with significantly different properties were obtained by adding pore forming raw materials (aluminium scrap recycling waste or commercially available $\text{Al}(\text{OH})_3$ paste) to AAB. Glass additives contribute to the alkali leaching rate from the structure of alkali activated materials that significantly increases efficiency of the material use in biotechnological processes. In addition, the above mention is closely related to the chemical composition of glass that is used.

By conducting research on the basic principles of binder formation after composition has been activated in alkaline environment, it is possible to predict changes in the properties of materials depending on the chemical composition and proportions of the raw materials.

For the first time it was proved that calcined low carbonate illite clay from Latvia, Liepa clay deposit, can be used as a raw material for the production of AAB. Although the mechanical properties of these binders are lower compared to the binders produced from calcined kaolinite clay, by using alkali activation process it is possible to obtain a porous material with excellent thermal properties.

Production of alkali activated binder is characterised with lower CO_2 emission rates compared to the production of traditional Portland cement and it corresponds to the guidelines of sustainable binder production existing in the world. Conducting this research both local natural resources and industrial waste were used. Use of waste for production of new materials gives an opportunity for effective waste recycling including those regarded as dangerous for the environment. In some experiments natural kaolinite clay was replaced with metakaoline that is production by-product thus promoting use of the recycled materials and saving natural resources.

By using pore forming binders in various concentrations it is possible to obtain building materials with density 540 to 675 kg/m^3 . Type of the clay that is used has significant impact on the mechanical and durability properties of the construction materials. Construction materials based on metakaoline have higher compression and flexural strength, they have better freeze–thaw resistance as well as better resistance to sulphate attack compared to the construction materials based on Illite clay. High porosity (71–79 %) determines mechanical

properties of the material (compressive strength 1.4–3.8 MPa) and thermal conductivity (0.14–0.16 W/mK).

Efficient use of the alkali activated materials in the energetics sector — biogas production — is achieved by including glass raw material in the mixture composition of the material. With high Na_2O content (21 %) in the material its capability of leaching hydroxide ions and ensuring buffer capacity of the environment is ensured. Therefore this material can be used as an efficient stabilizer of pH levels in bioreactors, where acidic substrates, such as cheese whey, are used for biogas production. The results of alkali activated binder use in bioreactors increasing the efficiency of biometan production, are described in thesis prepared by the RTU doctoral candidate Kristine Rugele (defending of thesis scheduled for March, 2015).

Water treatment systems that should maintain the necessary pH levels in a long term, are suitable for thermally treated alkali activated materials (thermal treatment at 200 and 400 °C), which are produced from raw materials not coming from waste. It led to obtaining alkali activated materials which are efficient for pH regulation in water treatment systems and can ensure stable water pH level from 10.0–10.5 in a long term (up to 25 days).

SATURS

Darba vispārējs raksturojums	9
Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne	9
Darba mērķis	10
Darba uzdevumi	11
Pētījuma zinātniskā novitāte	11
Promocijas darba praktiskais nozīmīgums	12
Pētīšanas metodika	13
Pētījuma diapazons un iegūto rezultātu pielietojuma robežas	13
Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes	14
Promocijas darba sastāvs un apjoms	14
Darbā iegūto rezultātu aprobācija starptautiskās konferencēs	14
Publikāciju saraksts	15
1. Literatūras apskats par sārmu aktivizētām saistvielām	17
1.1. Saistvielu iedalījums atkarībā no to ķīmiskā sastāva	17
1.2. Sārmu aktivizētu saistvielu izejvielu izvēles pamatprincipi	19
1.3. Augsta kalcija satura sārmu aktivizētas saistvielu sistēmas	22
1.4. Zema kalcija satura sārmu aktivizētas saistvielu sistēmas	25
1.4.1. Izejvielas zema Ca satura SAS izgatavošanai	28
1.4.2. Sārmu aktivizācijas šķīdumi	31
1.4.3. Zema Ca satura SAS polimerizēšanās mehānisms	32
1.4.4. Cietēšanas apstākļu ietekme uz SAS īpašībām	35
1.4.5. SAS struktūras stabilitāte	40
1.5. Jaukta tipa sistēmas	43
1.6. Sārmu aktivizētu saistvielu īpašības	43
1.7. Sārmu aktivizētas saistvielas ekoloģiskā ietekme	46
1.8. Standartizācija	48
1.9. Sārmu aktivizētu saistvielu izmantošana tautsaimniecības nozarēs	55
1.9.1. Sārmu aktivizētu saistvielu izmantošana būvniecībā	55
1.9.2. Sārmu aktivizētu saistvielu izmantošana biogāzes ražošanā	57
1.9.3. Sārmu aktivizētu saistvielu izmantošana ūdens attīrīšanas sistēmās	60
2. Izpētes metodes	61
2.1. Izejmateriālu izpētes metodes	61

2.2. Sārnu aktivizētu saistvielu izpētes metodes	61
2.3. Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts	62
2.3.1. Māli	63
2.3.2. Alumīnija atkritumu pārstrādes atkritumi	70
2.3.3. Alumīnija hidroksīda pasta.....	71
2.3.4. Stikla izejmateriāli.....	72
2.3.5. Sārnu aktivizācijas šķīdums	73
2.3.6. Pildvielas	75
2.4. Paraugu izgatavošana	76
3. Sārnu aktivizētu saistvielu izpētes rezultāti	77
3.1. Kompozīcijas mineraloģiskā sastāva izmaiņas sārnu aktivizācijas rezultātā.....	77
3.2. Nātrija silikāta šķīduma silikāta moduļa Ms ietekme uz SAS veidošanās procesiem .	81
3.3. Stikla izejvielas ietekme uz sārnu aktivizētas saistvielas veidošanās procesiem.....	82
3.4. Eksotermiskās reakcijas sārnu aktivizētu saistvielu veidošanās procesā	84
3.5. Sārnu aktivizētu saistvielu cietēšanas dinamika	87
4. Poraini būvmateriāli no sārnu aktivizētas saistvielas.....	90
4.1. Izejmateriāla kompozīcijas ietekme uz materiāla fizikālām un mehāniskām īpašībām	90
4.2. Būvmateriālu ilgmūžības pārbaudes (salturība, sulfātu noturība).....	95
5. Sārnu aktivizētas saistvielas izmantošana ūdens attīrīšanas sistēmās.....	98
5.1. Sastāva kompozīcijas ietekme uz OH^- izdalīšanās intensitāti ūdens vidē	98
5.2. Aktivatora silikāta moduļa Ms ietekme uz OH^- izdalīšanās intensitāti ūdens vidē ...	102
5.3. Paraugu termiskās apstrādes ietekme uz OH^- izdalīšanās intensitāti ūdens vidē.....	104
6. Porainu sārnu aktivizētu saistvielu izmantošana biogāzes reaktoros.....	111
6.1. Materiāla sastāva ietekme uz šķīduma buferkapacitātes īpašībām	112
6.2. Daļiņu izmēru ietekme uz materiāla buferkapacitāti.....	119
6.3. SAS modifikācija vienmērīgai buferkapacitātes nodrošināšanai	124
Secinājumi.....	129
Literatūra	131

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne

Sārnu aktivizētas saistvielas (SAS) tiek izgatavotas no pulverveida kalcija silikātu vai alumosilikātu saturošām izejvielām, aktivizējot tās augsti sārmainā vidē [26], [27]. Sārnu aktivizēšanas procesā, istabas vai paaugstinātā temperatūrā (līdz 100 °C), veidojas jauni, ūdens vidē stabili alumosilikātu savienojumi [28]. Par saistvielas izejmateriāliem var tikt izmantoti gan neatjaunojamie dabas resursi, gan industriālie atkritumi, kuri satur amorfo SiO_2 un Al_2O_3 . Šo izejmateriālu/atkritumu sārnu aktivizācijas procesā rodas salīdzinoši neliels CO_2 izmešu daudzums, salīdzinot ar tradicionālā portlandcimenta (PC) ražošanu.

Lai noteiktu un pamatotu SAS pielietojumu dažādās tautsaimniecības nozarēs, ir nepieciešami padziļināti pētījumi par sārnu aktivizācijas procesu, izejvielu un to proporciju ietekmi uz saistvielas īpašībām. Tādas tautsaimniecības nozares kā būvniecība, enerģētika, ūdens saimniecība u. c., ir ieinteresētas SAS un to materiālu izmantošanā noteiktu problēmu atrisināšanai, kas ir specifiskas katrai tautsaimniecības nozarei.

Iespējamā PC aizvietošana ar alternatīvām saistvielām ir aktuāls jautājums pasaulē, tādēļ tiek radīti jauni cementējošie materiāli ar mērķi samazināt industriālā piesārņojuma līmeni, saistvielu ražošanā izdalītā CO_2 daudzumu un neatjaunojamo dabas resursu patēriņu [1]. Balstoties uz pēdējo 25 gadu pētījumiem, SAS tiek uzskatītas par progresīvām saistvielām, kuras var efektīvi aizstāt PC [1]. Atbilstoši literatūrā pieejamajiem CO_2 izmešu aprēķiniem, izdalītais CO_2 daudzums SAS (izejvielas: elektrofiltru pelni un metakaolīns) ražošanas procesā var būt līdz 80 % mazāks, nekā ražojot PC [6]. Industrijas pārstāvjus galvenokārt interesē SAS augstā stiprība un ilgmūžība [14], kā arī to minimālā ietekme uz apkārtējās vides kvalitāti [15]. Zinātnieki un inženieri uzskata, ka būvniecības un citās nozarēs pielietojamās saistvielas, kuru ražošanā netiek izmantots kaļķakmens kā izejmateriāls, nākotnē ir perspektīvi materiāli vairāku priekšrocību dēļ:

- netiek izmantoti vai mazākā apjomā tiek izmantoti neatjaunojamie dabas resursi;
- var tikt izmantoti ražošanas un municipālie atkritumi;
- nav nepieciešams apjomīgs energoresursu, t.sk. fosilā kurināmā, patēriņš;
- zema ražošanas temperatūra;
- nav nepieciešamas sarežģītas, energoietilpīgas ražošanas iekārtas;
- piemīt augstas inženiertehniskās īpašības;
- ir potenciāls veidot būvelementus ilgtspējīgai būvniecībai;
- var pilnīgi vai daļēji aizvietot tradicionālo PC saistvielu.

Pieaugot primāro energoresursu pieprasījumam, aizvien izplatītāki kļūst jaunu alternatīvu enerģijas resursu meklējumi. Viens no perspektīvākajiem alternatīvajiem enerģijas avotiem ir izmantot piena pārstrādes industrijas blakusproduktus (piemēram, piena sūkalas) biogāzes iegūšanai ar anaerobo pārstrādi, tomēr viena no galvenajām problēmām ir vides paskābināšanās ražošanas procesā, jo sūkalām piemīt zems pH līmenis (< 6) [136]. SAS ir potenciāli perspektīvs materiāls alternatīvai pasīvajai pH kontroles sistēmai, nodrošinot šķīduma buferkapacitātes īpašības, jo SAS veidošanās procesā tā struktūrā tiek ieslēgts noteikts daudzums sārma poru šķīduma veidā. Pēc materiāla sacietēšanas sārmainie savienojumi izgulsnējas un kristalizējas uz poru sienīņu virsmām kristālisku savienojumu veidā, kuriem nonākot ūdens vidē ar šķīšanas procesiem tiek nodrošināta vides buferkapacitāte un pH līmeņa paaugstināšanās. Šāda pasīva pH regulēšanas sistēma pieejamajā zinātniskajā literatūrā nav aprakstīta, un, lai veiksmīgi izmantotu šādu pasīvo pH regulēšanas sistēmu ar porainiem SAS materiāliem, nepieciešams veikt zinātniskus pētījumus par materiāla struktūras un kompozīcijas ietekmi uz vides pH regulēšanas iespējām.

SAS materiāliem ir potenciāls pielietojums ūdens attīrīšanas tehnoloģijās, kuras procesos jānodrošina augsts pH līmenis, pie kura notiek efektīvs flokulācijas process, kas nodrošina efektīvu daļiņu, koloīdu un noteiktu izšķīdušu elementu atdalīšanu no notekūdeņiem. Tā kā SAS tiek ražotas izmantojot aktivācijas šķīdumus ar augstu pH (pH 12.6–14.0, atkarībā no izmantotā aktivācijas šķīduma) un daļa sārmaino savienojumu kristalizējas uz poru virsmām, saglabājoties struktūrā ūdenī šķīstošu savienojumu veidā, šķīšanas procesu laikā tiek paaugstināts vides pH līmenis. Šāda SAS izmantošanas pieeja nav aprakstīta zinātniskajā literatūrā.

Darba mērķis

Izstrādāt porainus materiālus uz sārma aktivizētu saistvielu bāzes un pamatot to iespējamos pielietojumus:

1. Būvniecības nozarē — iegūt būvmateriālus, kas pēc īpašībām ir analogi vieglbetonam;
2. Ūdenssaimniecībā — iegūt porainus materiālus, kas nodrošina paaugstinātu vides pH (9.5–10.5) ūdens attīrīšanas sistēmās mangāna piemaisījumu atdalīšanai;
3. Enerģētikā — iegūt porainus materiālus, kas nodrošina augstu substrāta buferkapacitāti bioreaktoros un paaugstina biogāzes ražošanas efektivitāti.

Darba uzdevumi

Lai sasniegtu pētījuma mērķi, ir izvirzīti šādi uzdevumi:

1. Noteikt sārmu aktivizētu saistvielu izejmateriālu ķīmisko un mineraloģisko sastāvu, kā arī fizikālās un ķīmiskās īpašības;
2. Izpētīt izejvielu pārstrukturizēšanos augsti sārmainā vidē un jaunu minerālu veidošanās procesus, izmantojot instrumentālās metodes XRD, FTIR, DTA, SEM;
3. Izpētīt dažādu faktoru ietekmi (izejvielas kompozīcijas, aktivizācijas šķīduma koncentrācijas u. c.) uz iegūto materiālu ķīmiskajām, mehāniskajām un fizikālajām īpašībām;
4. Izstrādāt porainus būvmateriālus ar tilpummasu no 550–675 kg/m³, spiedes stiprību no 1.4–3.8 MPa, salturības klasi F25, siltumvadāmību 0.1–0.2 W/(m·K);
5. Izstrādāt porainus materiālus ūdens attīrīšanas sistēmām ar vienmērīgu sārmu izdalīšanos ūdens vidē 25 dienu periodā, nodrošinot paaugstinātu vides pH no 9.5 līdz 10.5;
6. Izstrādāt porainus materiālus ar spēju ilgstoši (70 dienas) nodrošināt paaugstinātu šķīduma buferkapacitāti un vides pH no 6.0 līdz 7.0 biogāzes reaktoros.

Pētījuma zinātniskā novitāte

Pirmo reizi iegūtas un izpētītas porainas sārmu aktivizētas saistvielas (SAS), to veidošanās process no kalcinētiem mazkarbonāta illīta vai kaolīna māliem, metakaolīnu saturošiem atkritumproduktiem un alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumiem. Pirmo reizi pierādīts, ka metakaolīnu var aizstāt ar kalcinētiem Latvijas mazkarbonāta illīta māliem sārmu aktivizētu saistvielu izgatavošanai. Pierādīts, ka izejmateriālu proporcijas un kompozīcijas ķīmiskais sastāvs ietekmē SAS īpašības un nosaka materiāla pielietojumu būvniecībā, enerģētikā un ūdens saimniecībā.

Saistvielu fizikālās un mehāniskās īpašības var tik mainītas ar poru veidojošās piedevas daudzumu saistvielas kompozīcijā. Pirmo reizi pierādīts, ka par poru veidojošām piedevām sārmu aktivizētām saistvielām var tikt izmantoti gan alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW), gan komerciāli pieejama Al(OH)₃ pasta.

Atkarībā no izejvielu ķīmiskā sastāva un proporcijām (SiO₂/Al₂O₃ masas attiecība no 0.7 līdz 7.5 un Na₂O/Al₂O₃ — no 0.2 līdz 1.6), var tikt iegūti materiāli, kas piemēroti izmantošanai enerģētikā un ūdens saimniecībā. Pierādīts, ka, pievienojot izejmateriālu kompozīcijai stiklu ar augstu Na daudzumu (21 %) sastāvā, tiek veicināta sārmu savienojumu izskalošanās no SAS struktūras un tiek nodrošināta augsta apkārtējās vides buferkapacitāte

līdz pat 30 dienu ilgam laika periodam. Līdz ar to šis materiāls ir efektīvi izmantojams pH līmeņa paaugstināšanai (pH 6.0–6.5) bioreaktoros, kur biogāzes iegūšanai tiek izmantoti skābi substrāti, piemēram, skābās piena sūkalas.

Pirmo reizi ir pierādīts, ka, termiski apstrādājot SAS, iespējams nodrošināt vienmērīgu sārmaino savienojumu izdalīšanās intensitāti no SAS struktūras līdz pat 25 dienu ilgam periodam un ūdens vides pH paaugstināšanu līdz 9.5–10.5. Līdz ar to termiski apstrādāti SAS paaugstina mangāna savienojumu izdalīšanas efektivitāti ūdens attīrīšanas sistēmās.

Promocijas darba praktiskais nozīmīgums

Promocijas darbā pierādīts, ka porainas sārmu aktivizētas saistvielas (SAS) var tikt izmantotas būvniecībā kā alternatīva saistviela vieglbetona izgatavošanai, kā arī bioreaktoros un ūdens attīrīšanas sistēmās vides pH koriģēšanai. Līdz šim zinātniskajā literatūrā pieejamie pētījumi, kas saistīti ar SAS, tika orientēti uz materiālu izgatavošanu būvniecības sektora vajadzībām. Promocijas darbā radītie, izpētītie un aprakstītie materiāli paplašina zinātnisko pētījumu lauku par SAS izmantošanu netradicionālā veidā dažādās tautsaimniecības nozarēs.

Tradicionāli SAS uzskata par alternatīvu saistvielu portlandcementsa aizstāšanai, t. i., augstas stiprības betona un javu izgatavošanai. Pirmo reizi tiek iegūti praktiski pielietojami poraini būvmateriāli, kuri izgatavoti uz SAS bāzes, un to īpašības ir salīdzināmas ar būvniecības nozarē zināmo gāzbetona izstrādājumu.

Pirmo reizi veikti pētījumi par SAS izmantošanas iespējām enerģētikas un ūdens saimniecības nozarēs. Pieaugot primāro energoresursu pieprasījumam, aizvien izplatītāki kļūst jaunu alternatīvu enerģijas resursu meklējumi. Viens no perspektīvākajiem alternatīvajiem enerģijas avotiem ir biogāze, kas iegūta skābo sūkulu ($\text{pH} < 6$) anaerobajā pārstrādē [136]. SAS ir inovatīvs un perspektīvs materiāls pasīvajai pH kontrolei bioreaktoros un biogāzes ražošanas efektivitātes paaugstināšanai. Pieejamajā zinātniskajā literatūrā nav aprakstītas šāda veida pasīvās pH regulēšanas sistēmas, kas nodrošina nepieciešamo vides pH bioreaktoru.

Termiski apstrādāts SAS nodrošina vienmērīgu sārmaino savienojumu izdalīšanās intensitāti no SAS struktūras līdz pat 70 dienu ilgam periodam un ūdens vides pH paaugstināšanu līdz 9.5–10.5. Flokulācijas process augstas vides pH apstākļos nodrošina efektīvu daļiņu, koloīdu un noteiktu izšķīdušu elementu atdalīšanu no notekūdeņiem, paaugstinot ūdens attīrīšanas efektivitāti. Līdz ar to termiski apstrādāti SAS ievērojami paaugstina mangāna savienojumu izdalīšanas efektivitāti ūdens attīrīšanas sistēmās. Šāda SAS izmantošanas ūdens attīrīšanas sistēmās līdz šim nav aprakstīta zinātniskajā literatūrā.

Izpratne par SAS ieguvu un pielietojamību dažādās tautsaimniecības nozarēs papildina topošo būvspeciālistu un materiālzinātnieku zināšanas par jaunām alternatīvām saistvielām.

Padziļināta izpratne par jauno saistvielu izmantošanas iespējām un iegūšanas priekšrocībām var veicināt jauno materiālu izmantošanas popularitātes pieaugumu speciālistu vidū. Promocijas darbā veiktajos pētījumos aprakstīti rezultāti par jaunu saistvielu un produktu ieguvu no vietējiem izejmateriāliem, izmantojot sārmu aktivizēšanas tehnoloģiju, kas ļauj efektīvi utilizēt atkritumproduktus. Promocijas darbā iegūtie rezultāti izmantojami tādos pedagogiskos nolūkos, kas saistās ar būvniecības, ķīmijas un biokīmijas sfērām.

Pētīšanas metodika

Promocijas darbā pētīto sārmu aktivizētu materiālu mineraloģiskais sastāvs noteikts ar XRD (PAN analytical X'Pert PRO) un elementu sadalījums materiālā noteikts ar EDX (EDS, Oxford instruments 7378). Funkcionālo grupu strukturālā analīze SAS veikta ar FTIR (VARIAN 800 FT-IR). SAS termogravimetriskā analīze veikta ar augsttemperatūras DTA/DSC Baehr DTA 703. SEM (Tescan Mira/LMU) izmantots SAS mikrostrukturā pētījumiem.

Iegūto sārmu aktivizēto būvmateriālu fizikālās, mehāniskās un ilgmūžības īpašības pētītas saskaņā ar LVS EN 1015-11, LVS EN 1097-6, LVS EN 1097-7, LVS 405, ASTM C188, SIA 262/1 pielikumu D. Siltumvadāmība noteikta, izmantojot siltuma plūsmas mērītāju LaserComp FOX 660.

Hidroksīdu jonu izskalošanās tests veikts ar titrēšanas metodi, izmantojot 0.01M HCl, un rezultātā tika aprēķināts OH^- jonu daudzums kā $\text{mol/l/g}_{\text{SAS}}$. pH līmenis noteikts ar pH/mV mērītāju HI 991003. Materiāla spēja uzturēt šķīdumam buferkapacitāti tika noteikta, titrējot ūdens šķīduma izvilkumus, kuros SAS tika turēts 24 h. Šķīduma buferkapacitāte izteikta kā CaCO_3 ekvivalents uz 1 g SAS (CaCO_3 ekv. $\text{mg/l/g}_{\text{SAS}}$).

Pētījuma diapazons un iegūto rezultātu pielietojuma robežas

Promocijas darbā pētījumi veikti par porainām zema kalcija satura sārmu aktivizētām saistvielām, kas izgatavotas uz kalcinētu illīta un kaolīna mālu bāzes, kuriem kopējais aktīvā SiO_2 un R_2O_3 saturs ir no 8 līdz 34 %. Mālu ķīmisko saišu pārstrukturizēšanos un jaunu saišu veidošanos nodrošina sārmu aktivācijas šķīdums ar silikāta moduli Ms no 1.47 līdz 1.93. Poraini sārmu aktivizēti materiāli ar tilpummasu $< \text{kg/m}^3$ iegūti, sastāvā iekļaujot poru veidojošos reaģentus — alumīnija pārstrādes atkritumus no 5 līdz 50 % vai komerciālu alumīnija hidroksīda pastu no 0.2 līdz 0.4 % no sauso izejvielu masas.

Iegūtā porainā materiāla pielietojums izmantojams būvmateriālu ražošanas, ūdens attīrīšanas un enerģētikas nozarēs.

Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes

1. Izejmateriālu proporcijas un kompozīcijas ķīmiskais sastāvs (aktīvā Al_2O_3 un SiO_2 saturs termiski apstrādātos mālos, alumīnija pārstrādes atkritumu un stikla piedevu daudzums kompozīcijā, aktivācijas šķīduma silikāta modulis) nosaka sārmu aktivizācijas procesa efektivitāti un sārmu aktivizētu saistvielu īpašības.
2. Sārmu aktivizētas saistvielas var izmantot būvmateriālu ražošanā, ūdens attīrīšanas sistēmās un biogāzes reaktoros:
 - a) Porainas sārmu aktivizētas saistvielas (tilpummasa no 320 līdz 550 kg/m^3) var iegūt, izmantojot gan alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumus (ASRW), gan komerciāli pieejamu $\text{Al}(\text{OH})_3$ pastu;
 - b) Izmantojot stikla piedevu saistvielas kompozīcijā, tiek paaugstināta sārmu aktivizētu saistvielu spēja ūdens vidē izdalīt sārmainsus savienojumus un nodrošināt paaugstinātu ūdens vides pH un augstu apkārtējās vides buferkapacitāti;
 - c) Termiski apstrādājot sārmu aktivizētas saistvielas, iespējams iegūt materiālus, kas ilgstošā laika periodā nodrošina paaugstinātu un konstantu ūdens pH līmeni.

Promocijas darba sastāvs un apjoms

Promocijas darbs sastāv no anotācijas, ievada, sešām galvenajām nodaļām, kas sadalītas apakšnodaļās, secinājumiem un literatūras saraksta. Pirmajā nodaļā ir veikts literatūras apskats, uz kā pamata formulēts disertācijas mērķis un izvirzīti uzdevumi tā sasniegšanai, 2. nodaļā ir izklāstītas pētījuma metodes un izmantotie materiāli, 3.–6. nodaļā izklāstīts uzdevumu izpildes un mērķa sasniegšanas process.

Darbs satur 139 lappuses, 76 attēlus, 24 tabulas un literatūras sarakstu ar 166 nosaukumiem. Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā.

Darbā iegūto rezultātu aprobācija starptautiskās konferencēs

1. Ruģele, K., Būmanis, Ģ., Bajāre, D., Mežule, L., Pitk, P., Effect of glass additive in alkaline granules in anaerobic treatment of whey, Fifth International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venēcija, Itālija, 17–20.11.2014.
2. Būmanis, Ģ., Bajāre, D. Porainie ģeopolimēri būvniecībai, Latvijas Betona savienības XXIII zinātniski tehniskā konference, Rīga, Latvija, 06.11.2014.

3. Būmanis, Ģ., Bajāre, D. The Effect of Porous Alkali Activated Material Composition on Buffer Capacity in Bioreactors, ICWRRED 2014 :XII International Conference on Water Resources and Renewable Energy Development, Parīze, Francija. 30–31. oktobris 2014.
4. Būmanis, Ģ., Bajāre, D. The Effect of Alkaline Material Particle Size on Adjustment Ability of Buffer Capacity, 23rd International Baltic Conference Materials Engineering 2014, Kauņa, Lietuva. 23–24.oktobris, 2014.
5. Būmanis, Ģ., Bajāre, D. “Obtaining Porous Construction Material Using Alkali Activation Technology” Riga Technical University 55th International Scientific Conference, Section “Construction Science”, Rīga, Latvija, 17.oktobris, 2014.
6. Bajāre, D., Būmanis, Ģ. Alkali Diffusion in Porous Alkali Activated Materials. In: Non-Traditional Cement & Concrete V: Proceedings of the International Conference organized by Brno University of Technology & ŽPSV, a.s., Lithuania, Brno, 16–19 June, 2014. Brno: 2014.
7. Būmanis, Ģ., Bajāre, D., Ločs J. The Effect of Activator on the Properties of Low-Calcium Alkali-Activated Mortars, The 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology, BALTMATTRIB 2013, Rīga, 14.–15.11.2013.
8. Bajāre, D., Šahmenko, G., Justs, J., Būmanis Ģ. Obtaining Composition of Geopolymers from Local Industrial Wastes. In: Civil Engineering '11: International Scientific Conference: Proceedings, Latvia, Jelgava, 12–13 May, 2011. Jelgava: Latvia University of Agriculture, Faculty of Rural Engineering, 2011, pp.50–56. ISSN 2255–7776.

Publikāciju saraksts

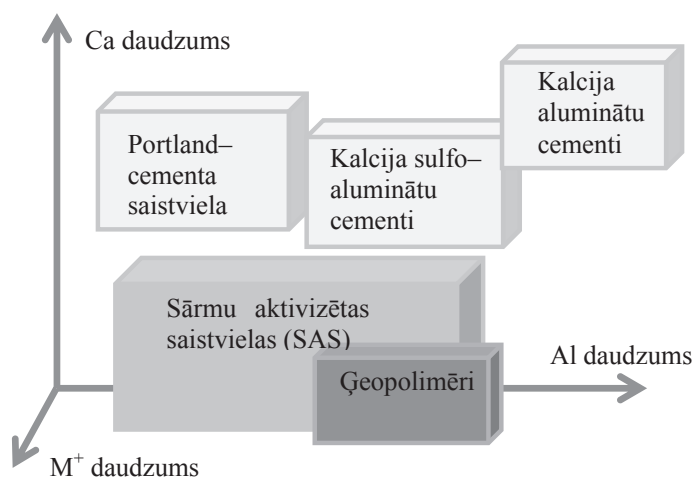
1. Bajāre, D., Būmanis, Ģ. Porous Alkali Activated Materials with Slow Alkali Release Kinetics — Part 1: Role of Composition. Environmental Engineering and Management Journal, 2015 (Akceptēts publicēšanai).
2. Būmanis, Ģ., Ruģele, K., Bajāre, D. The Effect of Alkaline Material Particle Size on Adjustment Ability of Buffer Capacity. Materials Science (Medžiagotyra), 2015 (Akceptēts publicēšanai).
3. Bajāre, D., Būmanis, Ģ., Korjakins, A., New porous material made from industrial and municipal waste for building application, 2014, *Medžiagotyra* 20 (3), pp. 333–338.
4. Ruģele, K., Būmanis, G., Bajāre, D., Lakevičs, V., Rubulis, J., Alkaline activated material for pH Control in Biotechnologies, Key Engineering Materials Vol. 604, 2014, pp. 223–226.

5. Būmanis, Ģ., Bajāre, D., Ločs, J. The Effect of Activator on the Properties of Low–Calcium Alkali–Activated Mortars, *Key Engineering Materials* Vol. 604, 2014, pp. 169–172.
6. Ruģele, K., Būmanis, Ģ., Eriņa, L., Erdmane, D. Composite Material for Effective Cheese Whey Anaerobic Digestion. *Key Engineering Materials*, Vol. 604, 2014, pp. 236–239.
7. Būmanis, Ģ., Bajāre, D., The Effect of Porous Alkali Activated Material Composition on Buffer Capacity in Bioreactors, *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering* Vol:8 No:10, 2014. pp. 1040–1046.
8. Bajāre, D., Būmanis, Ģ. Alkali Diffusion in Porous Alkali Activated Materials, Non–Traditional Cement & Concrete V: Proceedings of the International Conference organized by Brno University of Technology & ŽPSV, a.s., Lietuva, Brno, 16.–19. jūnijs, 2014. Brno: 2014, pp. 9–12.
9. Bajāre, D., Būmanis, Ģ., Korjaks, A., Šēle, L. Reuse of Non–metallic Residues from Aluminium Recycling Industry in Production of Porous Building Materials, Proceedings of the First International Conference on Construction Materials and Structures, Dienvidāfrikas Republika, Johannesburg, 24.–26. novembris, 2014, pp. 136.–144.
10. Bajāre, D., Būmanis, Ģ., Šahmenko, G., Justs, J., Obtaining composition of geopolymers (alkali activated binders) from local industrial wastes, *Civil Engineering '11 – 3rd International Scientific Conference*, 2011, Proceedings 3, 2011, pp. 50–56.

1. LITERATŪRAS APSKATS PAR SĀRMU AKTIVIZĒTĀM SAISTVIELĀM

1.1. Saistvielu iedalījums atkarībā no to ķīmiskā sastāva

Tradicionāli saistvielas tiek iedalītas vairākās principiāli atšķirīgās grupās atkarībā no to ķīmiskā sastāva (1.1. att.). Noteicošie parametri ir Ca, Al un Na daudzums saistvielu struktūrā. Piemēram, portlandcementam (PC) raksturīgs augsts Ca saturs un zems Na daudzums, bet karstumizturīgam cementam ir augsts Al saturs un to sauc par kalcija alumināta cementu. Sārnu aktivizētām saistvielām (SAS) ķīmiskais sastāvs būtiski atšķiras no tradicionālajām cementa saistvielām.



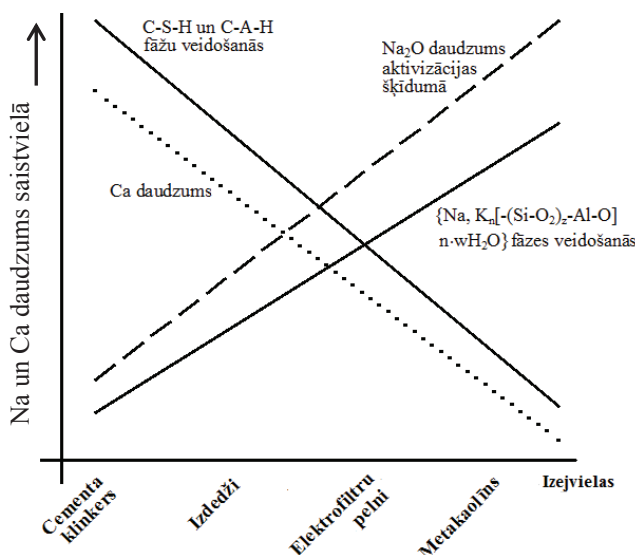
1.1. att. Saistvielu iedalījuma shematisks attēlojums atkarībā no Ca, Al un sārņemju metāla (M^+) daudzuma. Tumšāks krāsojums atbilst augstākam sārnmzēmu metāla daudzumam saistvielā (Na^+ un/vai K^+).

SAS sistēmas ar augstu Ca saturu tiek radītas no izejvielām, kas proporcionāli lielā daudzumā satur Ca, piemēram, granulēti domnu sārņi, elektrofiltru pelni ar augstu Ca saturu u. c. Sistēmas ar augstu Ca daudzumu tiek aktivizētas ar vāji bāzisku šķīdumu, kā rezultātā veidojas kalcija-silikāta hidrātu (C-S-H) saturoša saistviela. Otra grupa ir zema Ca saturs sistēmas (Si+Al sistēmas), kuru Davidovits nosaucis par ģeopolimēriem [16]. Zema Ca saturs sistēmu izejvielas tiek aktivizētas ar stipri bāzisku šķīdumu (Na vai K hidroksīda šķīdumu (6–10 M) vai silikātu šķīdumiem). Šādām saistvielām cietēšanas reakcijās pieejamais Ca daudzums ir salīdzinoši zemāks un līdz ar to Ca silikāta hidrātu veidošanās ir ierobežota [14],

[17]. Zema Ca satura elektrofiltru pelni un kalcinēti māli ir galvenie izejmateriāli zema Ca satura saistvielu sintēzei. Ir novērots, ka terminu „ģeopolimērs” lieto arī plašākā kontekstā, bet tas nav zinātniski pamatots un galvenokārt tiek lietots mārketinga veicināšanai.

Jaunākajos pētījumos ir publicēti dati, kas liecina, ka ir iespējams izgatavot SAS no izejvielām, kuru komponentu attiecība ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si/Al)) ir plašā diapazonā: no $0.5 < \text{Si}/\text{Al} < 300$ [18]. Lai iegūtu saistvielu ar augstiem mehāniskajiem un ilgmūžības rādītājiem, kompozīcijas ķīmiskais sastāvs jāveido tā, lai elementu attiecība būtu šajās robežās: $1 < \text{Si}/\text{Al} < 5$ un $\text{Na}/\text{Al} \sim 1$ [14]. SAS, kuras izgatavotas no izejvielu kompozīcijas ar zemu Si saturu ($\text{Si}/\text{Al} < 1$) vai ar ļoti augstu Si saturu ($\text{Si}/\text{Al} > 5$), parasti ir ar salīdzinoši zemākām mehāniskajām īpašībām, zemu termisko un ķīmisko noturību, kā arī ar tendenci būt ūdenī nestabilām un tās nav iespējams izmantot kā PC analogu. Ja Na/Al attiecība kompozīcijā ir augsta, atsevišķos gadījumos sārmu aktivizēta materiāla struktūrā var veidoties karbonātu kristāli, kas norāda uz brīvo sārmu savienojumiem materiālā. Tādējādi, kļūdaini veidojot kompozīciju no sārmu aktivizācijai piemērotiem materiāliem, var rasties nepatiess priekšstats par SAS kā ilgtspējīgu materiālu.

SAS struktūru galvenokārt ietekmē izejmateriālu ķīmiskais sastāvs, kā arī aktivatora īpašības un proporcijas, kas ievērotas materiāla izgatavošanā. Saistvielu veidošanās atkarībā no izejvielu sastāva shematiski attēlota 1.2. attēlā. PC klinkers tiek raksturots ar augstu Ca un zemu Na saturu, savukārt SAS sistēmās pieaug Na saturs, bet Ca saturs nosaka, vai tā ir augsta vai zema Ca sārmu aktivizēta saistviela.



1.2. att. Saistvielu ķīmiskais sastāvs atkarībā no to ražošanas izejvielām [19]

Ir atklātas līdzības starp SAS un PC, jo abi materiāli pēc sacietēšanas ir ūdensizturīgi (hidrauliskas saistvielas). Sacietējis PC ir porains materiāls, kura poru izmēri ir diapazonā no nanometriem līdz mikrometriem. Pretēji SAS, PC satur ne tikai amorfus, bet arī kristāliskus savienojumus ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, etringīts, u. c.). Sacietējuša PC porās ir konstatēts $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kas pārklāts ar plānu CaCO_3 slāni (karbonizācijas procesa rezultāts). PC cietēšanas procesā veidojas hidrāti un hidratācijas procesa laikā tiek ķīmiski saistīts ūdens, savukārt SAS struktūrā tas saglabājas neizmantots, jo tā galvenais uzdevums ir sārmu aktivizējošā reaģenta pārnese un masas iestrādājamības nodrošināšana. Apkopojot līdz šim publicētos zinātniskos rakstus, var konstatēt būtiskas atšķirības starp SAS, kas veidots uz ogļu elektrofiltru putekļu un metakaolīna bāzes, un PC [19]:

- SAS neveido monolītisku poli–sialātu–siloksu (kristālisku) tipa struktūru;
- sārmezemju metālu katjoni (Na^+ , K^+) SAS struktūrā ir izšķīdušā formā; tādējādi tie ir daudz vājāk saistīti ar struktūru, nekā tas ir kristālisko ceolītu struktūrā (var rasties efluorescences risks);
- SAS struktūra tiek raksturota ar nenoteiktu trīsdimensionālu sakārtojumu;
- SAS poru struktūra sastāv no nano un mikroporām;
- ūdens SAS struktūrā uzkrājas porās, jo ūdenim ir tikai sārmu pārnese funkcija, kā arī tas nodrošina materiāla reoloģiju;
- kristāliski un amorfī hidrāti SAS veidojas tikai gadījumos, ja izejvielas ir ar augstu Ca saturu, piemēram, domnu sārņi.

1.2. Sārmu aktivizētu saistvielu izejvielu izvēles pamatprincipi

Mūsdienās tiek pielietoti dažādi termini, lai aprakstītu sārmu aktivizētus materiālus, kā, piemēram, „minerālie polimēri” [20], „neorganiskie polimēri” [21], „neorganiskie polimēru stikli” [22], „sārmu-saistīta keramika” [23], „sārmu pelnu materiāli” [24], „zemes (grunts) silikāti” [17], „F-betons” [25] un daudzi citi. Lielākā daļa terminu pēc būtības raksturo vienu un to pašu materiālu grupu, tādējādi tikai nozares eksperti var neapjukt un orientēties šajos terminos, kā arī atrast nepieciešamo literatūru, izmantojot datu bāzes. Aplūkojot literatūru, visplašāk tiek lietots termins „sārmu aktivizēta saistviela” (SAS), kas ir visplašākais jēdziens un raksturo visas sārmainā vidē iegūtas saistvielas, aktivizējot pulverveida kalcija silikātus vai alumosilikātu saturošus materiālus [26], [27]. Izplatītākās izejvielas, kuras satur šīs komponentes, ir domnu sārņi, dabiskie pucolāni, ogļu pelnu elektrofiltru putekļi, krāsns izdedži u. c. Sārmu aktivizācijas šķīdumi parasti satur sārmezemju metālu hidroksīdus, silikātus, karbonātus, sulfātus, alumīnātus vai citus savienojumus, kuri ir viegli šķīstoši ūdens vidē un hidrolīzes rezultātā nodrošina augstu pH līmeni šķīdumam.

Vienu no veiksmīgākajām definīcijām, kas raksturo SAS, ir formulējis Rīzs, kas norādījis, ka sārmu aktivizēšanas procesā veidojas jauni alumosilikātu produkti, kuri pēc sacietēšanas saglabā savu formu un stabilitāti ūdens vidē [28].

Galvenās pētīto izejmateriālu kompozīcijas ir atspoguļotas 1.1.tabulā, kurā apkopoti zinātniskajā literatūrā aprakstītie materiāli, izmantotie aktivizācijas šķīdumi un iegūto rezultātu novērtējums. $M_2O \cdot rSiO_2$ raksturo sārmzemju metālu silikātu aktivizācijas šķīdumus ar silikāta moduli r . M – raksturo sārmzemju metāla katjonu, piem., Na^+ , K^+ u. c.

1.1. tabula

Izejvielām piemērotāko aktivizācijas šķīdumu apkopojums

	Aktivizācijas sārmu šķīdums				
Izejvielas	MOH	$M_2O \cdot rSiO_2$	M_2CO_3	M_2SO_4	Citi
Domnu sāņņi	Pieņemami	Ieteicams	Labi	Pieņemami	–
Elektrofiltru pelni	Ieteicams	Ieteicams	Vāji (piejaucot PC, kļūst pieņemami)	Tikai ar PC piemaisījumiem	$NaAlO_2$ – pieņemami
Kalcinēti māli	Pieņemami	Ieteicams	Vāji	Tikai ar PC piemaisījumiem	–
Dabiskie pucolāni un vulkāniskie pelni	Pieņemami/ Ieteicams	Ieteicams	–	–	–
Alumosilikātu izejvielas	Ieteicams	Pieņemami	Tikai ar PC piemaisījumiem	Tikai ar PC piemaisījumiem	–
Sintētiskas amorfas izejvielas	Pieņemami/ Ieteicams	Ieteicams	–	–	–
Metalurģiskie izdedži	–	Ieteicams	–	–	–
Al_2O_3 boksītu atkritumi (Red mud)	–	Pieņemami (ar sāņņu piedevām)	–	–	–
Krāsns izdedži un municipālo atkritumu pelni	–	Pieņemami	–	–	–

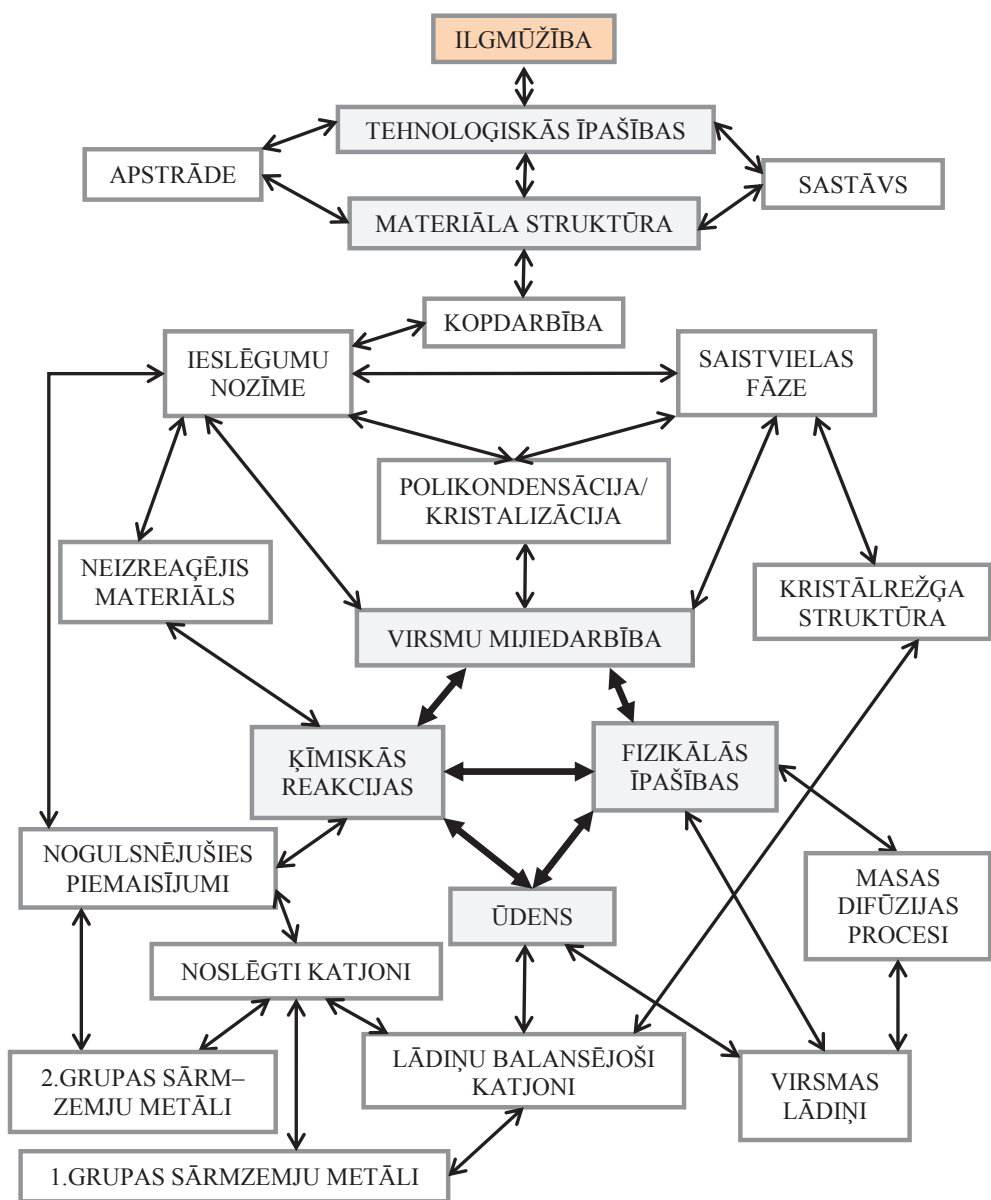
Ieteicams — lietojot šādu kompozīciju, var iegūt saistvielas un betonus ar augstu stiprību un ilgmūžību.

Labi — izgatavotā saistviela galvenokārt ir ar zemākām kvalitātes īpašībām, ja salīdzina ar sistēmām, kas izgatavotas ar piemērotiem aktivizātoriem, bet arvien ir iegūstami labi rezultāti.

Pieņemami — augstvērtīgas sārmu aktivizētas saistvielas iegūšana ir iespējama, bet ir daudz negatīvu aspektu no stiprības pieauguma, ilgmūžības vai iestrādājamības viedokļa.

Vāji — stiprības pieaugums galvenokārt ir nepietiekams. Ir iespējams izgatavot saistvielu tikai tajā gadījumā, ja pievieno ievērojamu daudzumu PC klinkera.

1.3. attēlā Duksons ir apkopojis pētījumu virzienus, kas pamatojas uz fizikāli ķīmiskajiem procesiem un ir nozīmīgi SAS izgatavošanā [6].



1.3. att. Shematiska diagramma, kas raksturo pētniecības virzienus un savstarpējo mijiedarbību starp tehnoloģiskiem un ķīmiskajiem procesiem sārnu aktivizācijas tehnoloģijā [6]

Ilgspējība attēla augšgalā ir izcelta apzināti, jo no visiem tehnoloģiskajiem aspektiem tieši ilgtspējība ir faktors, kas nosaka materiāla pielietojuma jomu, kā arī apraksta materiāla perspektīvu tā izmantošanai būvindustrijā. Relatīvi īsajā SAS attīstības un zinātniskās izpētes periodā var secināt, ka sākotnējie pētījumi uzrāda ļoti daudzsoļus rezultātus, tomēr pētījumi

materiālu ilgtspējības virzienā aizvien turpinās. Literatūrā samērā plaši aprakstītas tehnoloģiskās un materiāla strukturālās īpašības, kas ir atkarīgas no izejvielu sastāva un izgatavošanas tehnoloģijas. SAS struktūras veidošanās ir sarežģīts process, kas nav pilnībā izpētīts, jo SAS struktūras īpašības mainās ne tikai atkarībā no izejvielu kompozīcijas, bet arī no to termiskās apstrādes parametriem. Padziļināti pētījumi parasti saistās ar materiāla struktūras un tās veidošanās procesu izpēti, kas balstīti uz modernām instrumentālām analīzes metodēm: diferenciālā skenēšanas kalorimetrija (DSC), kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija (MAS NMR), infrasarkanā Furjē spektroskopija (FTIR), rentgenstaru difrakcija (XRD) [22], [29], [30]. Tomēr zinātnieku sabiedrībai, kas nodarbojas ar SAS pētīšanu, šobrīd ir aktuāla nepieciešamība vienoties par SAS testēšanai izmantojamajām metodēm un iegūto rezultātu interpretāciju, jo dominē divi atšķirīgi viedokļi — vieni uzskata, ka SAS ir cementam alternatīva saistviela, bet otri, ka SAS līdzinās zemās temperatūrās apdedzinātai keramikai. Līdz ar to katra viedokļa aizstāvji izmanto atbilstošo testēšanas metodiku un iegūtie rezultāti nav savstarpēji salīdzināmi. Lai atrisinātu šo jautājumu, ir izveidota RILEM darba grupa, kura plāno tuvākajā laikā publicēt rekomendējošu testēšanas metodiku, kas piemērota SAS materiāliem.

1.3. Augsta kalcija satura sārmu aktivizētas saistvielu sistēmas

Sārnu aktivizētas saistvielas (SAS), kas izgatavotas no augsta Ca satura izejvielām, piemēram, domnu sārņiem un citiem ar Ca bagātiem industriāliem ražošanas atkritumiem jeb blakusproduktiem, ir pētītas vairāk nekā gadsimtu [31]. Saistvielu mehāniskās īpašības un ilgmūžība lielā mērā ir atkarīga no to struktūras, kas savukārt ir atkarīga no izejvielu ķīmiskā sastāva un to savstarpējām reakcijām augsti sārmainā vidē. Domnu sārņiem piemīt īpašība sacietēt, atrodoties ūdens vidē ilgstošu laika periodu. Sārnu aktivizācijas šķīdums paātrina šīs reakcijas līdz pieņemamam laika periodam, kas apmierinātu mūsdienu būvniecības prasības. Silikātu šķīdumi un hidroksīdi nodrošina visaugstāko pH līmeni, salīdzinot ar citiem pieejamajiem aktivatoriem. Savukārt karbonāti un sulfāti veido zemākas sārmainības aktivizācijas apstākļus, kuros veidojas brīvie hidroksīdi, jo notiek reakcijas starp Ca un domnu sārņiem. Atsevišķos gadījumos ar silikātu šķīdumiem aktivizētās saistvielas uzrāda augstāku spiedes stiprību, salīdzinot ar saistvielām, kas aktivizētas ar NaOH šķīdumu. Tas ir izskaidrojams ar proporcionāli lielāku Si daudzumu sistēmā, kas var reaģēt ar Ca^{2+} katjoniem, kuri rodas metalurģisko sārņu minerālu šķīšanas procesā. SAS struktūras veidošanās mehānisms ir sarežģīts reakciju kopums, kas tiek raksturots ar četriem galvenajiem posmiem:

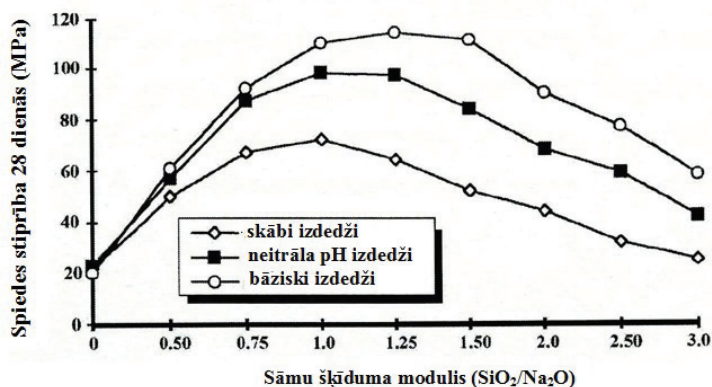
- (a) amorfās fāzes šķīšana izejvielā;
- (b) daļiņu pārkārtošanās un to augšana sākotnēji cietajā fāzē;

- (c) daļiņu savstarpējā mijiedarbība un mehāniska saistīšanās;
- (d) reakcijas turpinās, līdz tiek sasniegts ķīmiskais un dinamiskais līdzsvars aktīvo daļiņu (jonu) kustībā, un izveidojas reakcijas produkti.

Sārnu aktivizēto saistvielu sastāvā esošās C–S–H (kalcija silikātu hidrāti) un sekundārās C–A–S–H (kalcija alumīnātu silikātu hidrāti) fāzes veidošanos būtiski ietekmē izmantotais aktivatora veids. Piemēram, C–A–S–H, kas veidojas metalurģiskos sārņus aktivizējot ar NaOH šķīdumu, ir ar lielāku Ca/Si attiecību un izteikti kristāliskāku struktūru, nekā tas būtu, ja par aktivatoru izmantotu silikāta šķīdumu. Kristāliskā struktūra veidojas gadījumos, kad SAS poru šķīdumā ir zems silikātu daudzums. Puertas konstatēja, ka tobermorītam līdzīga SAS struktūra veidojas tajos gadījumos, kad sārņus aktivizē ar silikātu šķīdumu [32].

Zinātnieku vidū ir vienprātība, ka reakcijas produkti, kas veidojas, aktivizējot domnu sārņus ar hidroksīda aktivatora šķīdumu, galvenokārt ir C–S–H un alumīniju saturoša C–A–S–H fāze, kurai piemīt haotiska, tobermorītam līdzīga C–S–H(I) struktūra [19]. Paralēli šīm reakcijām notiek sekundāro reakcijas produktu formēšanās, piemēram, AFm (alumīnija, dzelzs oksīda monosulfāts $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), kas raksturīgs hidrauliskām saistvielām un SAS, kas aktivizētas ar NaOH. SAS, izgatavotām no domnu sārņiem ar augstu Al_2O_3 un zemu MgO (< 5 %) saturu, ir konstatēts hidrotalcīts ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), ceolīta gismondīts ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) un garronīts ($\text{NaCa}_{2.5}(\text{Si}_{10}\text{Al}_6)\text{O}_{32} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$). Domnu sārņu ķīmiskais sastāvs tiek raksturots ar kvartāru sistēmu: $\text{CaO}-\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, kam var būt Mn, S un Ti piemaisījumi, atkarībā no pārstrādātās dzelzs rūdas veida. Sārņu ķīmisko aktivitāti raksturo bāziskuma koeficients ($\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) un kvalitātes koeficients ($\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$). Metalurģiskie sārņi ar CaO/SiO₂ attiecību no 0.5 līdz 2.0, kā arī Al₂O₃/SiO₂ attiecība robežās no 0.1 līdz 0.6, var tikt uzskatīti par piemērotām izejvielām sārnu aktivizācijai un SAS iegūšanai [33].

Mehāniskās īpašības ar silikātu šķīdumu aktivizētajiem domnu sārņiem ir atkarīgas no aktivizācijas šķīduma silikāta moduļa (M_s — molārā attiecība SiO₂/Na₂O), kā arī no sārņu ķīmiskajām īpašībām (1.4. att.). Vanga veiktajā pētījumā SAS java izgatavota no dažāda bāziskuma izdedžiem (BFS) un nātrija silikātu šķīduma ar dažādiem M_s . Rezultātā konstatēts, ka augsti bāziski izdedži var sasniegt spiedes stiprību līdz pat 115 MPa, savukārt vidēji bāziski — līdz 70 MPa. Optimālais aktivizācijas šķīduma silīcija modulis M_s šajā pētījumā tika noteikts robežās no 0.75 līdz 2.0 [34].



1.4. att. SAS spiedes stiprība pēc 28 dienu cietēšanas 20 °C temperatūrā [34]

Ar hidroksīdu šķīdumu aktivizētiem metalurģiskajiem sārnēm dominējošā fāze ir C–A–S–H. Aktivators nosaka saistvielas ķīmisko sastāvu, jo ar hidroksīdu netiek papildus pievadīts Si, kā rezultātā Ca/(Si+Al) attiecība sistēmā ir augstāka, nekā tas būtu ar silikāta šķīdumu aktivizētai saistvielai [35]. Silikātu šķīdums ir visplašāk izmantotais aktivizācijas šķīdums SAS izgatavošanai no domnu sārnēm. Ir secināts, ka palielināts aktivatora daudzums veido vienmērīgāku poru struktūru [36].

Kalouseks ir secinājis, ka maksimālais Na saturs, kas var būt iekļauts C–S–H saistvielas fāzē, ir ar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ attiecību 0.24, tādējādi veidojot $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (N–C–S–H) [37]. Pat neliels Na daudzums ($> 0.6\%$ Na_2O no kopējās saistvielas masas) ietekmē silikātu un hidrosilikātu stabilitāti, kā arī hidratācijas līmeni. Temperatūrai ir būtiska ietekme uz saistvielas struktūras veidošanos un reakcijas ātrumu sārmu klātbūtnē. Saistviela, kas veidojusies augstā temperatūrā, ir ar kristālisku struktūru un ar mazāku īpatnējās virsmas laukumu, salīdzinot ar saistvielām, kas iegūtas zemās temperatūrās.

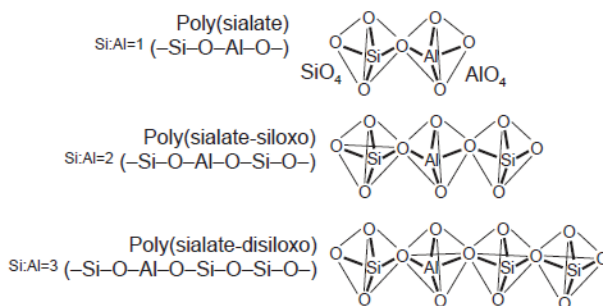
Veicot strukturālos pētījumus, ir konstatēta sārmu loma C–S–H saistvielu veidošanās procesā; to apraksta ar 6 galvenajiem posmiem [38]:

1. Si–OH skābju grupu neutralizācija (raksturīga C–S–H saistvielām ar zemu Ca/Si attiecību);
2. M^+ un Ca^{2+} katjonu apmaiņa (raksturīga saistvielām ar augstu Ca/Si attiecību);
3. Si–O–Si saišu sabrukšana sārmu klātbūtnē (atkarīgs no saistvielas virsmas laukuma).
4. Sārmi var tikt iekļauti C–S–H;
5. Sārmi fiziski adsorbējas uz hidratācijas produktu virsmas;
6. Sārmi paliek poru šķīdumā.

1.4. Zema kalcija satura sārmu aktivizētas saistvielu sistēmas

Promocijas darba pētnieciskā daļa saistīta ar SAS izgatavošanu no izejvielām ar zemu Ca daudzumu to sastāvā. Zema Ca satura SAS cietēšanas procesā neveidojas tradicionālie C–S–H vai C–A–S–H, kas raksturīgi PC un augsta Ca satura SAS, bet gan principiāli atšķirīgi savienojumi. Līdz ar to promocijas darbā tika veikta padziļināta literatūras izpēte par zema Ca satura SAS, kas izgatavoti no kalcinētiem māliem vai elektrofiltru pelniem.

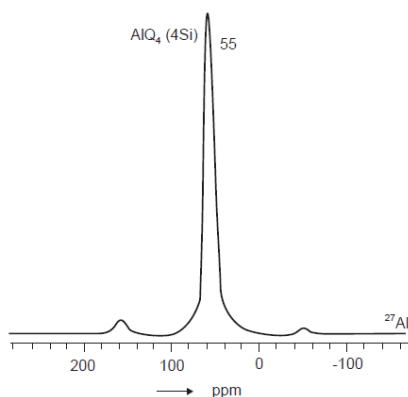
Pirmie mēģinājumi iegūt SAS ar zemu Ca saturu tika veikti Davidovita vadībā Francijā. No 1976. līdz 1979. gadam Davidovits izstrādāja jaunu materiālu veidu [39], kuru nosauca par ģeopolimēriem. Davidovits ģeopolimērus aprakstīja kā „materiālus, kuri radušies neorganiskās polikondensācijas rezultātā, jeb alumosilikātu sārmu aktivizācijas procesā”. Sākotnēji šie materiāli bija paredzēti kā ugunsizturīgi materiāli, kuri potenciāli var aizvietot organiskos polimēru materiālus, bet drīz pēc tam sekoja ideja sārmu aktivizētos materiālus izmantot kā PC alternatīvu saistvielu [20]. SAS ar zemu Ca saturu Davidovits ir piešķīris terminu polisialāti un raksturojis tos ar Si–Al attiecību (1.5. att.). Saskaņā ar Davidovita pētījumiem, ģeopolimēru saistviela ir amorfs, ceolītiem analogs materiāls un to iegūšanai nepieciešami hidrotermālās sintēzes apstākļi [16], [40], [41]. Hidrotermālās sintēzes rezultātā elementi sakārtojas amorfā vai daļēji kristāliskā stāvoklī, un tā ir būtiskākā atšķirība no ceolīta struktūras, kas ir izteikti kristāliska un regulāra [42].



1.5. att. Davidovita pieņemtais ģeopolimēru struktūras raksturojums [8]

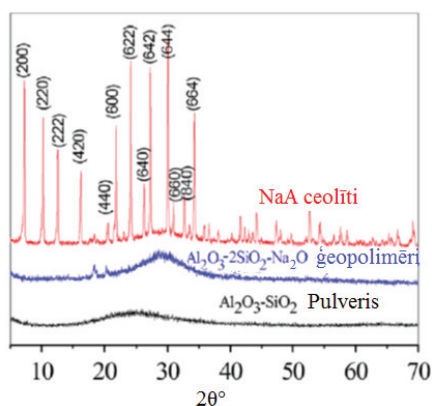
Galvenā ģeopolimēru atšķirība no citiem materiāliem, kas pieskaitāmi pie plašās SAS grupas, saskaņā ar Davidovita pētījumiem ir šāda: “ ^{27}Al NMR MAS spektrā ģeopolimēriem uzrādās tikai pīķim pie frekvences 55 ppm (1.6. att.) [20]. Al ģeopolimēru struktūrā parasti ir ar koordinācijas skaitli 4. Ja tas neatbilst iepriekš minētajam, tad materiālu nevar uzskatīt par ģeopolimēru, bet gan par sārmu aktivizētu materiālu. Līdz ar to Davidovits secinājis, ka: „šis stingri formulētais nosacījums izpildās tikai materiāliem, kas iegūti, aktivizējot tīru metakaolīnu.” Daudzos gadījumos zinātnieki neievēro Davidovita pieņemto ģeopolimēru

definīciju un par ģeopolimēriem uzskata samērā plašu neorganisko saistvielu grupu, kurā materiāli, nosaukumi un īpašības tiek definētas atkarībā no izmantotajiem izejmateriāliem ar zemu Ca daudzumu.



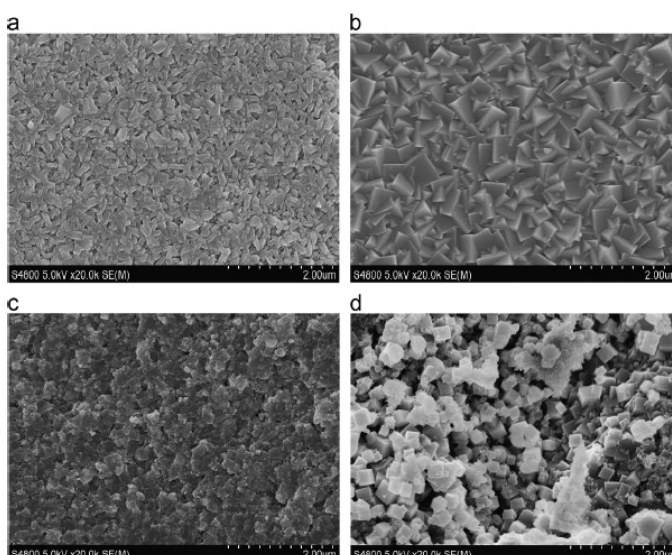
1.6. att. Ģeopolimēru NMR MAS ^{27}Al spektrs saskaņā ar Davidovita teoriju [20]

Lai pierādītu zema Ca satura SAS līdzību ar ceolītiem, ir veikti ietilpīgi pētījumi ģeopolimēru raksturošanai un salīdzināšanai ar dabisko NaA ceolītu. Pārbaudes veiktas ar amorfu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ pulveri, kas tika sagatavots ar sol–gela metodi un Al/Si attiecība veidota tā, lai to raksturotu ar formulu $\text{M}_2\text{O--mAl}_2\text{O}_3\text{--nSiO}_2$, kur $m \approx 1 \leq n \leq 6$, savukārt M atspoguļo vienu vai vairākus sārmezemju metālus. Pētījumu rezultātā noskaidrots, ka SAS ķīmiskais sastāvs ir līdzīgs NaAl ceolītiem, ja $n = 2$ un $M = \text{Na}$ [43], [44]. Nātrija silikāta šķīdums tika izmantots kā aktivators, kurā $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ molārā attiecība ir 1.0, bet izejvielās esošā SiO_2 molārā attiecība pret nātrija silikātu ir 1:1. Tādējādi iegūtā SAS ķīmiskā formula ir $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$. Salīdzinājumam, ceolīts ar ķīmisko formulu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ tika iegūts hidrotermālās apstrādes apstākļos 90°C temperatūrā 6 h laikā. Iegūtie rezultāti liecina par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ izejvielu aktivizāciju un jaunu amorfu produktu veidošanos, jo pacēlums rentģena difraktometrijas līknē ir pārvirzījies 2θ skalā no $18\text{--}28^\circ$ uz $25\text{--}35^\circ$, kā arī ir novērotas jaunas kristāliskas fāzes intervālā no $17\text{--}20^\circ$. Ģeopolimēru līdzību ar NaA ceolītiem perfekti raksturo amorfās fāzes difrakcijas līknes pacēlums, tomēr NaA ceolīti ir izteikti kristāliski, bet ģeopolimēri ir pārsvarā amorfī materiāli (1.7. att.).



1.7. att. Rentgenodifraktometrijas līknes izejvielai, sārmu aktivizētam materiālam un NaAl tipa ceolītam [44]

Aplūkojot iegūtos paraugus ar skenējošā elektronu mikroskopā (SEM), tika konstatēta abu materiālu morfoloģiskā līdzība (1.8. att.). Struktūra abiem materiāliem ir blīva. NaA ceolītiem saskatāmi izteikti kristāli uz virsmas, bet ģeopolimēru virsmā nav konstatēti kristāli. Salīdzinot materiālu šķērsriezumu, ģeopolimēriem ir blīva, amorfa struktūra, bet NaA ceolītiem novēroti brīvi izkārtoti kristāli, kas veido ceolīta struktūru.



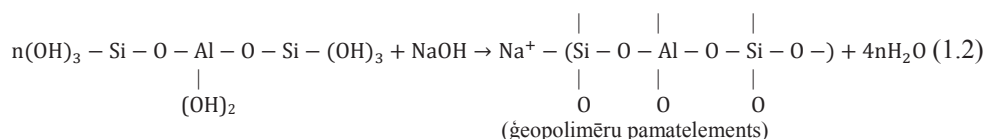
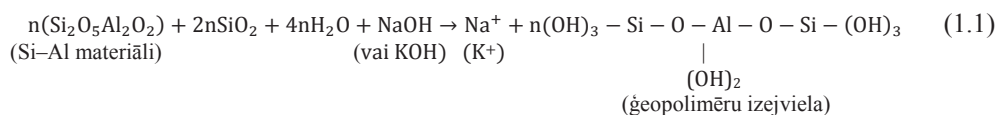
1.8. att. Ģeopolimēru virsmas struktūra (a), NaAl virsmas struktūra (b), ģeopolimēru šķērsriezums (c), NaAl membrānas šķērsriezums (d) SEM [44]

Ķīmisko reakciju intensitāti starp izejvielām un aktivatoru ietekmē vairāki parametri, tādi kā cietināšanas temperatūra, sārms koncentrācija, sākotnējais cieta daļiņu daudzums u. c. Palielinot sārms koncentrāciju, tiek novērota aizkavēta materiāla struktūras formēšanās, bet

paaugstināta temperatūra veicina struktūras formēšanās ātruma pieaugumu. Tradicionāli sārmmetālu hidroksīdu šķīdumi tiek kombinēti ar cietām alumosilikātu izejvielām tā, lai maisīšanas procesā veidotos viskoza java, kuru ir ērti iestrādāt [45]. Sārnu aktivizācijas pētījumos plaši tiek izmantoti nātrija un/vai kālija hidroksīdu šķīdumi, kuru koncentrācija pārsniedz 5 mol/kg H₂O, vai hidroksīdu un silikāta šķīdumu maisījumi. Rezultātā tiek iegūti materiāli ar labiem vai teicamiem mehānisko īpašību rādītājiem. Savukārt, ja par aktivatoriem izmanto karbonātu un sulfātu šķīdumus, tiek iegūts zemas stiprības materiāls. Pretestība apkārtējās vides faktoru iedarbībai ir saistīta ar SAS struktūras polimerizācijas pakāpi. Lai palielinātu SAS ilgmūžību, tiek izvēlētas izejvielas ar samazinātu Ca un palielinātu Al daudzumu, kas nodrošina augstāku polimerizācijas pakāpi un līdz ar to arī ilgmūžību.

1.4.1. Izejvielas zema Ca saturs SAS izgatavošanai

Vairāk nekā 65 % no zemes garozā esošajiem minerāliem satur Al-Si minerālus, tādēļ ir svarīgi saprast, kā Al-Si minerāli var tikt aktivizēti sārmainā vidē. Pētījumos ir pierādīts, ka vairāk nekā 15 dabīgi Al-Si saturoši minerāli, piemēram, sadalīts no laukšpatu grupas vai illīts no vizlas grupas, var tikt izmantoti sārnu aktivizēšanā, lai iegūtu materiālu ar augstām mehāniskajām īpašībām. Visiem Al-Si minerāliem piemīt noteikta šķīdība koncentrētā sārnu šķīdumā, sevišķi NaOH šķīdumā. Minerālu šķīdība un pārveidošanās var tikt aprakstīta ar divām pamatreakcijām, kas parāda, ka jebkurš Si-Al minerāls var būt par izejmateriālu ģeopolimerizācijas reakcijām [46]:



Viens no izplatītākajiem materiāliem zema Ca saturs SAS sintēzē ir metakaolīns un elektrofiltru pelni. Metakaolīna daļiņas ir ar viendabīgu izmēru un formu, kā rezultātā tās ir aktīvi reaģētspējīgas un viegli atdod Si un Al jonus ģeopolimēru veidošanās procesā [47], [48]. Elektrofiltru pelni ir ļoti izplatīts materiāls SAS iegūšanai, jo tie kā rūpniecības atkritumi ir lēti un viegli pieejami, kā arī to lietderīga izmantošana efektīvi risina pelnu utilizācijas problēmu. Pelnu daļiņas aktivizācijas procesā var pilnībā neizreaģēt, jo pelni ir ar dažādu daļiņu izmēru, un to hidratācijas ātrums ir atšķirīgs [49].

Pētījumos ir pierādīts, ka ne tikai kaolīna mālus un elektrofiltru pelnus ir iespējams izmantot SAS veidošanā. Illīta-smektīta māliem arī piemīt potenciāls veidot SAS. Augstais Si saturs mālos paver iespēju izmantot silikāta šķīdumu ar zemu Si daudzumu sastāvā, piemēram, aizstāt nātrija-silikāta aktivizācijas šķīdumu ar NaOH šķīdumu, jo reakcijām nepieciešamais Si jau ir mālu sastāvā [50].

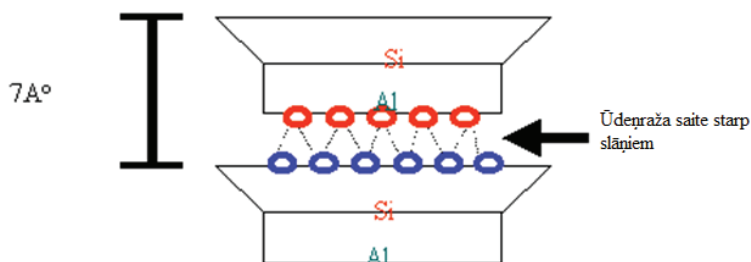
Izejvielas, ko var izmantot SAS izgatavošanā, bez Al, Si un Na var saturēt arī citu elementu piemaisījumus, kas ietekmē saistvielas īpašības. Piemēram, kalciju saturoši piemaisījumi un sistēmā esošais Si daudzums dažādos pH apstākļos noteiks to, vai sintēzes laikā veidosies arī C–S–H fāze [51]. Visbiežāk Ca^+ veidos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ un tas izgulsnēsies uz SAS poru sienīņām, pazeminot kopējo pH līmeni sistēmā, kas savukārt izsauks alumosilikātu izejvielu sašķelšanās intensitātes pazemināšanos [52]. Dzelzs piemaisījumu ietekme uz ģeopolimēru sintēzi ir līdzīga kalcija ietekmei un ir izpētīts, ka tā izgulsnēšanās no šķīduma notiek ātrāk nekā Al un Si savienojumiem, tādēļ tiek pieņemts, ka gan Fe, gan Ca šķīdumā reaģē ļoti ātri. Dzelzs oksīdi pazemina kopējo sistēmas pH, tas ietekmē izejvielu sašķelšanas ātrumu un pakāpi [40]. Dažādi organiskie piemaisījumi var palēnināt Si savienojumu sašķelšanos, absorbējoties uz to virsmas, vai arī paātrināt sašķelšanos, nodalot šķīstošo Si monomērus no virsmas un izveidojot šķīstošus blakusproduktus.

Zema Ca satura SAS sistēmās kā izejvielas var tikt izmantoti bīstamie un kaitīgie atkritumi, jo SAS piemīt spēja imobilizēt kaitīgos smagos metālus [53], [54]. Pairs secinājis, ka smago metālu iekapsulēšana nenotiek fiziski – tie tiek iesaistīti fāžu veidošanās procesā [55].

Tā kā promocijas darbā tiek pētītas zema Ca satura SAS sistēmas, kas izgatavotas uz mālu bāzes, lielāka uzmanība literatūras pētījumos tiek veltīta tieši šīm sistēmām. Promocijas darbā lietotais termins „metakaolīns” ir dehidratēti kaolīna māli, kas izkarsēti 500–800 °C temperatūrā. Šī termiskās apstrādes temperatūra ir pietiekami augsta, lai atdalītu ķīmiski saistīto ūdeni no māla struktūras, bet pietiekami zema, lai neveidotos mullīts. Kaolīns ir māla minerāls, kura ķīmiskā formula ir $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Kaolīnu var iegūt no dabiskiem depoziātu krājumiem vai no papīra industrijas atkritumiem. Šī atšķirīgā izejmateriālu izcelsme noteiks daļiņu izmēru, tīrības pakāpi un kristālisko struktūru, kas var ietekmēt reaktivitāti augsti sārmainos vides apstākļos.

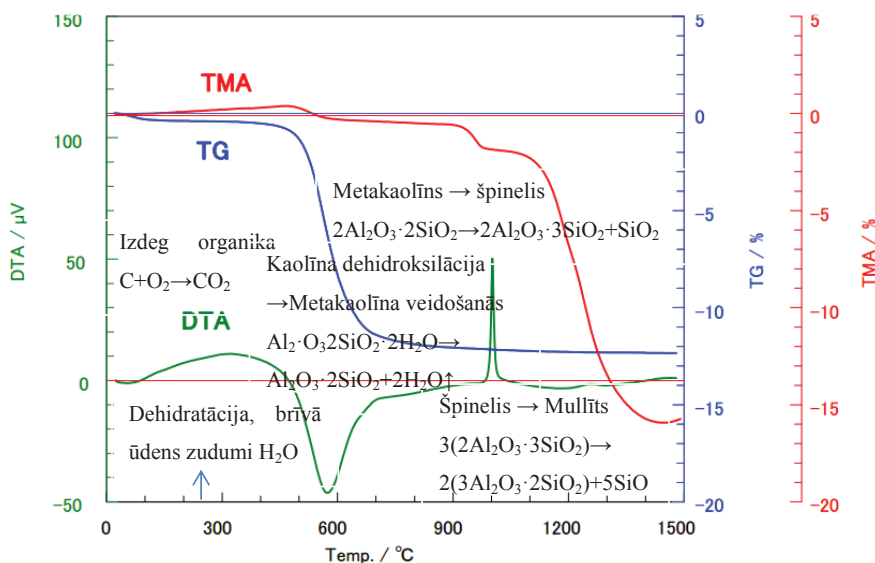
Kaolīns ir plākšņains silikāta materiāls, kuram viena tetraedrālā plātne ir savienota ar vienu alumīnija oktaedrālo plātņi, izmantojot skābekļa atomu. Plātņu attālums kaolīnu mālos ir 0.7 nm (no apakšējā skābekļa atoma līdz augšējam), bet garums un platums ir 10 nm; tādējādi kaolīna daļiņu var aplūkot kā trīsdimensionālu struktūru. Kaolīna struktūra veidojas no šādām plātnītēm, kas savienotas viena virs otras. Tā kā vienas plātnes virsma satur

ūdeņraža jonus, bet otra virsma satur tikai skābekļa jonus, tad starp plātnēm ir tieksme veidoties ūdeņraža saitei. Lai gan ūdeņraža saitei piemīt ļoti zema enerģija, tomēr, summējot kopā katras plātnes saišu enerģiju, tiek iegūts stingri saistīts aglomerāts, kuru ir ārkārtīgi grūti sadalīt. Tā kā katra plātne ir veidota no viena silīcija tetraedra un viena oktaedra vienības, tad kaolīnu sauc par 1:1 māla minerālu (1.9. att.).



1.9. att. Mālu minerālu kristāliskā režģa uzbūve [56]

Lai novērtētu materiāla struktūras termisko analīzi, endotermiskos un eksotermiskos efektus, masas izmaiņas, termisko izplešanos un rukumu, izmanto termogravimetrijas/diferenciālās termālās analīzes (TG/DTA) un termiskās mehāniskās analīzes (TMA) metodes. Kaolīna mālu ķīmiskās izmaiņas termiskās apstrādes laikā ir attēlotas 1.10. attēlā. Endotermiskā dehidratācija sākas un turpinās intervālā no 450 līdz 700 °C, kā rezultātā rodas amorfs metakaolīns $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, un dehidratācija ($-\text{OH}$) ir novērojama līdz pat 900 °C [57]. Turpinot karsēšanu no 925 līdz 950 °C notiek metakaolīna pāreja špinelī ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$), kuru raksturo ar gamma alumīnija oksīda tipa struktūru: $2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12} + \text{SiO}_2$. Pie temperatūras ~1050 °C spineļa ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$) fāze sadalās un transformējas mullītā $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ un kristāliskā kristobalītā SiO_2 : $\rightarrow 2\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13} + 5 \text{SiO}_2$. Ne tikai kaolīna māli (ar Si:Al plātņu struktūru 1:1) var tikt izmantoti sārmu aktivizācijai, bet arī māli ar plātņu struktūru Si:Al 2:1 var tikt izmantoti līdzīgā veidā. Illīta smekītīta māli uzrāda potenciālu to pielietošanai sārmu aktivizētas saistvielas izgatavošanai, kā arī augstais SiO_2 saturs mālos paver iespēju izmantot aktivizācijas šķīdumu ar zemu silikātu saturu [186].



1.10. att. Kaolīna mālu TG/DTA un TMA līknes [58]

1.4.2. Sārnu aktivizācijas šķīdumi

Sārnu aktivatora šķīdumu mērķis ir izšķīdināt izejvielas. Na un K saturošie sārmu ir visbiežāk izmantotie aktivizācijas šķīdumi zema Ca satura SAS iegūšanai, tomēr priekšroka zemāko izmaksu dēļ tiek dota NaOH. NaOH izvēle bieži vien ir saistīta ar tā augstāku efektivitāti, salīdzinot to ar KOH [59]. Na^+ joni veicina viendabīgākas saistvielas struktūras veidošanos, kas izskaidrojams ar Na^+ jona mazāko diametru, salīdzinot ar K^+ jonu, kas tam ļauj vieglāk pārvietoties izšķīdušajā N–A–S–H gelā [60]. Lai arī Na^+ un K^+ jonu lādiņi ir vienādi, tomēr to diametri ir atšķirīgi un Na^+ jonam ir tendence izveidot jonu pārus ar mazākiem silikātu oligomēriem, bet K^+ jons izveido jonu pāri ar lielākiem silikātu oligomēriem. Tā rezultātā ir secināts, ka Na^+ joni paaugstina izejvielas sašķelšanās pakāpi, bet K^+ joni paātrina saistvielas fāzes izveidošanos un kristalizāciju [61]. Ļoti bieži par aktivizācijas šķīdumu izmanto Na_2SiO_3 (nātrija silikātu šķīdumu), kas nodrošina papildu Si ievadīšanu SAS sistēmā.

Aktivatora šķīduma sastāvs saistvielas sintēzē var tikt mainīts plašā diapazonā, atkarībā no aktivizācijas šķīduma sārmu un Na silikāta koncentrācijas, viskozitātes, pH, kā rezultātā var mainīties arī reakcijas kinētika un SAS ķīmiskās īpašības un mikrostruktūra.

Sārnu aktivizācijas šķīdums nodrošina:

- vidi, kurā reakcija var notikt;
- augstu pH, kas nodrošina ātru izejvielu sašķelšanos;

- Si^{4+} , kas atrodas šķīdumā (piemēram, nātrija silikāta šķīdumā), paātrina saistvielas veidošanos, nodrošinot ātrāku cietēšanu un homogēnākas mikrostruktūras veidošanos;
- saistvielas reoloģiju un iestrādāšanu.

Ir izpētīts, ka, palielinot šķīduma pH līmeni līdz pat 14 (palielinot OH^- jonu koncentrāciju), tiek veicināta jonu disociācija sistēmā, kas ir nepieciešams saistvielas izveidei, tādējādi papildus nodrošinot augstāku SAS mehānisko stiprību [62]. Ja sārmu koncentrācija ir nepietiekosa (piemēram, NaOH koncentrācija mazāka par 1 M), tad notiks nepilnīga jonu disociācija, nebūs pietiekošs starpprodukta apjoms, no kura tālāk var veidoties jauni savienojumi. Ja aktivatora koncentrācija ir pārāk liela (lielāka par 15 M), tad ir iespējams, ka ap neizreaģējušajām daļiņām izveidosies slānis ar izšķīdušajiem produktiem, kas apstādinās jonu disociāciju vai arī to ievērojami palēninās. Pat ja neizveidojas šāds nevēlams slānis apkārt daļiņām, ir konstatēts, ka polimerizācija nenoritēs pilnībā, un rezultātā materiālam būs zemāka mehāniskā stiprība [62], [63].

1.4.3. Zema Ca satura SAS polimerizēšanās mehānisms

Zema Ca satura SAS veidošanās tiek saistīta ar šādiem posmiem [64], [65], [66]:

- 1) alumosilikātu saturošu materiālu šķīšana augsti sārmainā šķīdumā;
- 2) oligomēru (ģeopolimēru veidošanās pirmā forma) veidošanās, kopīgojot skābekļa atomus Si-O-Si un Si-O-Al saitēs;
- 3) oligomēru un poli-silikātu pārstrukturēšanās, veidojot trīsdimensionālu alumosilikātu kristālrežģi;
- 4) neizšķīdušās cietās izejvielu daļiņas saistās viena ar otru, veicinot cietēšanu un saistvielas struktūras veidošanos.

Tiek pieņemts, ka saišu saraušana veicina nestabila kompleksa veidošanos, jo mainās jonu saišu spēki, pievienojot elektrodonoru atomus (sārmzemju metālus). Tā rezultātā joni pārkārtojas ap silīcija atomu, tādējādi vājinot Si-O-Si saiti [67]–[69].

Saišu sairšanas ķīmiskās reakcijas tiek raksturotas šādi [70]:



Stipri sārmainā vidē veidosies komplekss $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, kas būs pārākumā pār kompleksu $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ [70]. Al atomu piesaistīšanās Si-O-Si struktūrai atspoguļo būtisku posmu reakcijas procesā. Veidojoties Si-O-Na^+ kompleksam, kas ir stabils sārmainā vidē, šķīdumā izveidojas mobilas grupas, kuras var pārvietoties un piedalīties materiāla struktūras

izveidē. Tā kā hidroksilgrupām ir identiska ietekme uz Al–O–Si saiti, tad alumināti sārmainā šķīdumā veido $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ vai $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ kompleksus, atkarībā no vides pH līmeņa [67]. Sairstot saitēm, rodas starpproduktu koncentrācijas palielināšanās šķīdumā, kas palielina kontaktvirsmas laukumu, un līdz ar to tiek ierosināta polikondensācija. Polikondensācijas ātrums ir atkarīgs no sairušo jonu struktūras [68]. Saites var veidoties starp aluminātiem un silikātiem vai arī savstarpēji starp silikātiem. Šajās reakcijās veidojas alumosilikāti (ceolītam līdzīga struktūra), kuru struktūra tiek raksturota ar trīsdimensionālu alumosilikātu ķēžu tīklu, ko empīriski izsaka ar formulu:



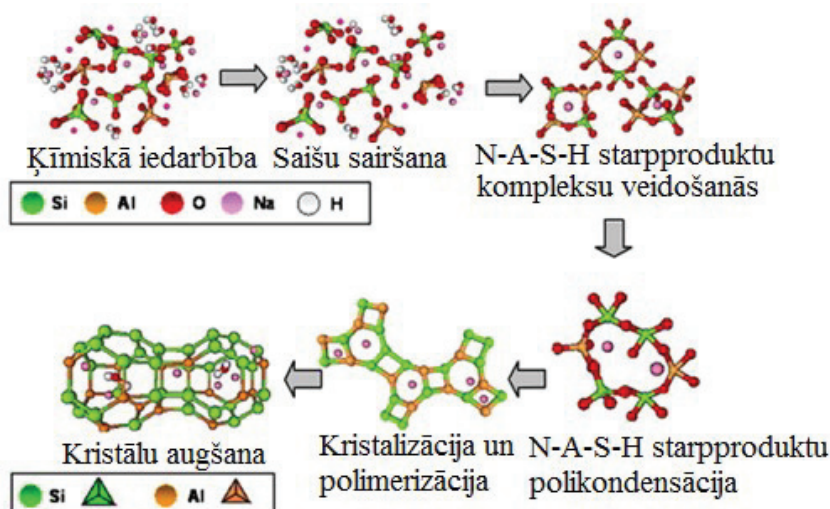
kur

M ir Na^+ , K^+ vai Ca^{++} atoms, n — polikondensācijas pakāpe,
z — 1, 2, 3 vai lielāka vērtība.

Alumosilikātu ķēžu tīkls ir veidots no SiO_4 un AlO_4 tetraedriem, kas savienoti ar skābekļa saitēm. Pozitīviem joniem (Na^+ , K^+ , Ca^{++}) ir jākompensē Al lādiņš, kur Al ir 4 koordinātu sistēmā. Šāda saistviela tiek aprakstīta kā $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (N–A–S–H vai K–A–S–H), kā tas ir pieņemts zinātnieku vidū, kas strādā ar PC (C–S–H sistēmas) vai ceolītiem līdzīgām tobermorīta analogijām.

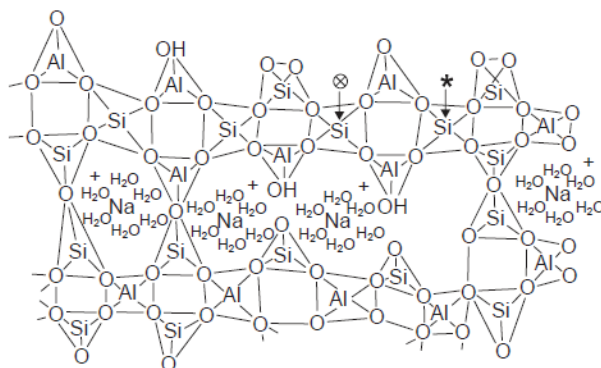
Polikondensācijas saišu veidošanās ir atkarīga no silīcija koncentrācijas SAS sistēmā. Sistēmās, kurās Si/Al attiecība ir 1, saites galvenokārt veidojas starp aluminātiem un silikātiem, rezultātā izveidojas silikātu aluminātu polimēru struktūras. Ja Si/Al attiecība palielinās un $\text{Si}/\text{Al} > 1$, tad SiO_2 hidrolīzes procesā izveidotās struktūras veido pastāvīgas ķēdes un izveido oligomērus, kas veido saites ar $\text{Al}(\text{OH})_4^{4-}$. Tā rezultātā izveidojas stabila trīsdimensionāla struktūra. Tiek uzskatīts, ka silikātu saites veidošanās ātrums ir lēnāks nekā saišu veidošanās starp aluminātiem un silikātiem [71], [72].

Pēc polimerizācijas notiek izveidojošos trīsdimensionālo ķēžu kristalizācija, kas tiek panākta ar sākotnējo cieta daļiņu klātbūtni sastāvā un ar mikrodaļiņām, kas ir izveidojušās polikondensācijas rezultātā. Minerālu sastāvs, sārmainās komponentes īpašības un cietēšanas apstākļi nosaka kvalitatīvo un kvantitatīvo sastāvu kristāliskajām fāzēm [68], [69]. Grafiskais modelis zema Ca satura SAS mikrostruktūras veidošanās procesam ir dots 1.11. attēlā un ir balstīts uz MAS–NMR un FTIR pētījumiem [68].



1.11. att. Zema Ca saturs sārnu aktivizētu saistvielu veidošanās process [68]

Balstoties uz Davidovita ģeopolimēru struktūras modeļa aprakstu, Barbosa izstrādāja modificētu saistvielas struktūras modeli (1.12. att.). Modelis satur trīsdimensionālu izkārtojumu, tomēr amorfās struktūras porās nav konstatējams ūdens [73].



1.12. att. Barbosas piedāvātais ģeopolimēru struktūras modelis [73]

Ir secināts, ka Al un Si jonu koncentrācija ir noteicošā saistvielas struktūras veidošanās procesā, jo šie joni nosaka to, kāda veida hidrolīze notiks un kāds būs kondensācijas procesa mehānisms [70]. SAS kompozīcijās, kas satur augstu Si koncentrāciju, kondensēšanās process sākas ar oligomērisko silikātu izveidi, kuras vēlāk izveido stabilu trīsdimensionālu polimērisko struktūru, savukārt, ja Si koncentrācija ir zema, tad izveidojas polisilātu struktūra, kas ir mehāniski vājāka [70].

Fernandezs-Himenezs un Palomo ir izmantojuši FTIR, lai raksturotu NaOH aktivizētu saistvielu sistēmu, identificējot saistvielas veidošanās posmus [74]. 1. posms ir raksturots ar

relatīvi augstu Si–O–Al saistīšanos, 2. posms raksturots kā Si ķēžu pakāpeniska veidošanās saistvielā. Šādās saistvielās pat neliels Ca daudzums var kavēt ceolīta struktūras kristalizēšanos. Tas ir raksturīgs SAS, kas izgatavots no elektrofiltru pelniem, bet nav raksturīgs SAS, kas izgatavots uz metakaolīna bāzes.

Izmantojot silikātu aktivizācijas šķīdumu zema Ca satura aluminosilikātu izejmateriālu aktivizēšanai, SAS veidojas ar līdzīgu struktūru, kā tas ir hidroksīdu šķīduma aktivizācijas gadījumā. Galvenā atšķirība atomārā līmenī ir Si/Al attiecība saistvielas struktūrā, jo silikāta šķīdumā ir augstāka Si/Al attiecība, tādējādi neveidojas ceolīta/laukšpatu kristāli. No mikrostruktūras viedokļa, silikāta aktivizētām saistvielām ir viendabīgāka struktūra ar zemāku porainību un saistviela ir ar augstāku stiprību, ja vien $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ modulis ir robežās starp 1 un 2. Samērā augsti SAS stiprības rādītāji ir iegūstami, ja izmantotas izejvielas, kurās Na/Al attiecība ~ 1 (neieskaitot neizreaģējušo Al izejvielā), tomēr arī Si/Al attiecība ir jāņem vērā. Augstas koncentrācijas sārmu aktivizācijas šķīduma izmantošanas gadījumā var samazināt ūdens un saistvielas attiecību, nodrošinot nepieciešamo sārmu daudzumu saistvielā, un tā ir uzskatāma par priekšrocību, jo, izmantojot aktivizatoru šķīdumus ar zemu sārmu koncentrāciju, tiek samazināta šķīduma sārmainība un efektivitāte [14].

1.4.4. Cietēšanas apstākļu ietekme uz SAS īpašībām

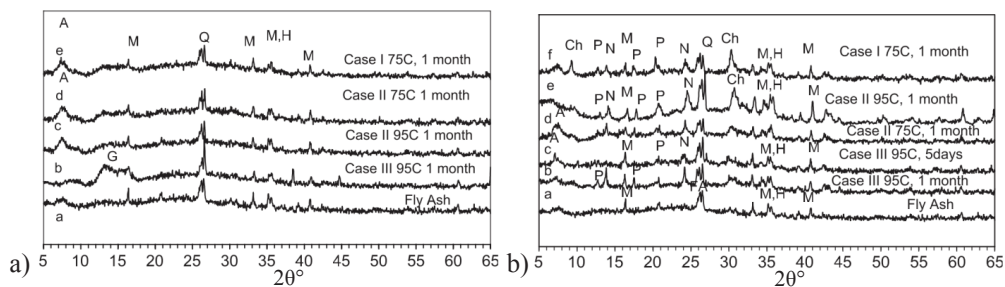
Cietēšanai paaugstinātā temperatūrā ir būtiska ietekme uz fāzu veidošanos, mikrostruktūru un stiprības attīstību SAS materiālos [75]. Literatūrā ir pētīta SAS cietēšana gan istabas temperatūrā, gan arī paaugstinātās temperatūrās līdz pat 95 °C. Dažādās temperatūrās cietinātām SAS struktūras veidošanās procesu pētījumiem tiek izmantotas tādas metodes kā XRD, FTIR un SEM.

Svanepoels un Stridoms ir pētījuši elektrofiltru pelnu un kaolīna mālu izmantošanu SAS materiālu izgatavošanā un termiskās apstrādes temperatūras ietekmi uz iegūtā materiāla īpašībām. Izvēlētās izejvielas tika aktivizētas ar NaOH un Na silikāta šķīdumiem, bet cietēšanai izmantotas temperatūras no 40 līdz 70 °C. SAS cietināšana paaugstinātās temperatūras apstākļos ilgusi no 6 līdz 72 h. Tika konstatēts, ka optimāls cietēšanas režīms ir 48 h 60 °C temperatūrā; rezultātā iegūts materiāls ar spiedes stiprību 8 MPa pēc 28 dienu cietēšanas [76].

Savukārt Palomo [77] ir publicējis ziņojumu par SAS, kas izgatavots no elektrofiltru pelniem, izmantojot divas aktivatora — cietas vielas attiecības: 0.25 un 0.3. Saistviela cietināta 65 un 85 °C temperatūrā no 2 līdz 24 h. Pētījumā tika konstatēta amorfas struktūras veidošanās, līdzīgi kā tas novērots gadījumos, kad izmantotas metakaolīna izejvielas. Šādi ir iespējams sasniegt spiedes stiprību līdz pat 68 MPa. Kristāliski ceolīta tipa produkti materiāla

struktūrā netika novēroti, bet FTIR spektrālā analīze uzrādīja ceolīta minerālu iespējamību. Pētījumā pierādīta temperatūras nozīmība SAS struktūras veidošanās procesā. Izturot paraugus 2 un 5 stundas 65 °C temperatūrā neveidojas saistviela, bet 85 °C temperatūrā spiedes stiprība pēc 2 h cietēšanas sasniedz 32 MPa. Pēc 24 h cietināšanas 65 °C temperatūrā spiedes stiprība sasniedz 3.9–62 MPa, bet 85 °C temperatūrā — no 23 līdz 68 MPa.

Baharevs ir veicis ķīmiskā sastāva, mikrostruktūras un SAS mehānisko īpašību pētījumus atkarībā no cietēšanas apstākļiem (laika un temperatūras) [75]. Pētījumā tika aktivizēti elektrofiltru pelni, izmantojot divus dažādus NaOH un Na–silikātu aktivizācijas šķīdumus. Tika izpētīti 3 cietēšanas režīmi: 2 h istabas temperatūrā un 75 °C temperatūrā 1 mēnesi (Case I 75C), 24 h istabas temperatūrā un 75 °C vai 95 °C temperatūrā 24 h (Case II 75C vai Case II 95C) un trešais: 24 h istabas temperatūrā un 6 h 75 °C vai 95 °C temperatūrā (Case III 75C vai Case III 95C). 1.13. attēlā redzami XRD līknes dažādos apstākļos cietinātiem zema Ca satura SAS. Tika konstatēts, ka visos gadījumos SAS aktivizācijas procesā veidojas amorfā fāze, izņemot gadījumu, kad par aktivatoru izmantots NaOH šķīdums un paraugs paaugstinātā temperatūrā cietināts 30 dienas (Case I 75C). Elektrofiltru pelnos plašā reģionā no 20–32° tika konstatēti kvarcs, mullīts un hematīts (saskaņā ar XRD). Pēc cietēšanas tika konstatēta amorfā fāze un plašs pacēlums reģionā 6–10° un 12–16°, kas raksturo alumosilikāta saistvielas fāzi.

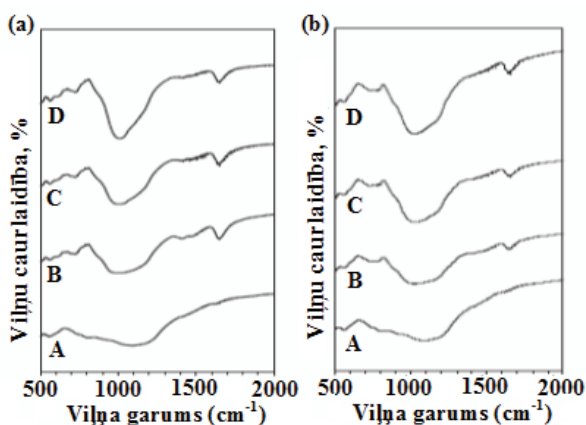


1.13. att. XRD rezultāti sārma aktivizētiem elektrofiltru pelniem ar Na silikātu šķīdumu (a) un NaOH šķīdumu (b)). a — elektrofiltru pelni, b–e — dažādos cietēšanas apstākļos cietināti SAS:

A = vāji kristāliska A tipa ‘Linde’ ceolīta izejviela, (Linde Type A), G = vāji kristālisks alumosilikāta gēls, Q = kvarcs, M = mullīts, H = hematīts, Ch = EN: chabazite, P = Na–P1 (gismondins), N = EN: hidroksisodalīts [75].

1.14. attēlā redzami FTIR spektri paraugiem, kas aktivizēti ar NaOH un Na silikāta šķīdumiem. Salīdzinot FTIR spektrus izejvielai (1.14. att. A) un ar sārma šķīdumu aktivizētiem elektrofiltru pelniem (1.14. att. B–D), tiek konstatētas būtiskas spektru atšķirības, kas liecina par jaunu savienojumu veidošanos aktivizācijas procesa laikā. AlO_4 grupas

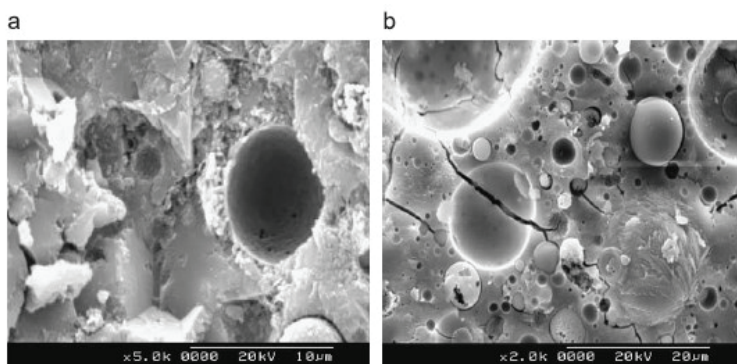
svārstības, kas raksturīgas neaktivizētiem pelniem, izzūd pie absorbcijas joslas ar maksimumu pie 800 cm^{-1} , bet pie 700 cm^{-1} parādās jaunas absorbcijas joslas. Elektrofiltru pelnos esošo Si–O–Si un Al–O–Si saišu asimetrisko svārstību absorbcijas joslas maksimums pie 1200 cm^{-1} tiek novirzīts uz zemāku frekvenci pēc sārmu aktivizācijas ($960\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$). Absorbcijas maksimuma nobīde ir izteiktāka saistvielai, kas aktivizēta ar NaOH šķīdumu. SAS novēroti absorbcijas maksimumi pie frekvencēm 1600 cm^{-1} un 3450 cm^{-1} , kas attiecināmas uz ūdens saišu svārstībām (H–O–H) un –OH grupas svārstībām. Šīs pārmaiņas ir saistītas ar alumo–silikātu savienojumu veidošanos materiālā. Salīdzinot 1.14. attēlā (a) un (b), redzams, ka elektrofiltru pelniem, kas aktivizēti ar NaOH un cietināti 24 h pie $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, absorbcijas joslu intensitāte intervālā no $960\text{--}1000$, 750 , 600 un 500 cm^{-1} ir ievērojami izteiktāka. Tas liecina par alumosilikāta saistvielas veidošanos un apstiprina pieņēmumu, ka augstāks pH nodrošina intensīvāku struktūras veidošanos zema Ca satura SAS. FTIR spektra izmaiņas SAS materiāliem ir aplūkotas vairākās citās publikācijās, un rezultātu būtība sakrīt [76–78].



1.14. att. FTIR spektri SAS, kas izgatavoti no elektrofiltru pelniem un aktivizēti ar NaOH (a) un nātrija silikāta šķīdumu (b) 28 dienu vecumā [75]. A — elektrofiltru pelnu FTIR spektrs, B — Case III 95°C , C — Case II 75°C , D — Case II 95°C

1.15. attēlā redzami skenējošā elektronu mikroskopa attēli SAS, kas izgatavoti no elektrofiltru pelniem un aktivizēti ar NaOH vai nātrija silikāta šķīdumu, cietināti 24 h istabas temperatūrā un 24 h $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Attēli liecina, ka materiāls ir heterogēns un tas satur lielu daudzumu nereaģējušu elektrofiltru pelnu daļiņu. Materiālam, kas aktivizēts ar Na silikāta šķīdumu, ir novērojama amorfa matrica ar ieslēgtām sfēriskām elektrofiltru pelnu daļiņām, savukārt ar NaOH aktivizētām SAS ir novērojama kristāliska struktūra ar amorfiem ieslēgumiem. Analizējot mikrofotogrāfijas tika secināts, ka ilglaicīga iepriekšēja cietināšana istabas temperatūrā nodrošina efektīvu elektrofiltru pelnu šķīšanu un pilnīgāku matricas

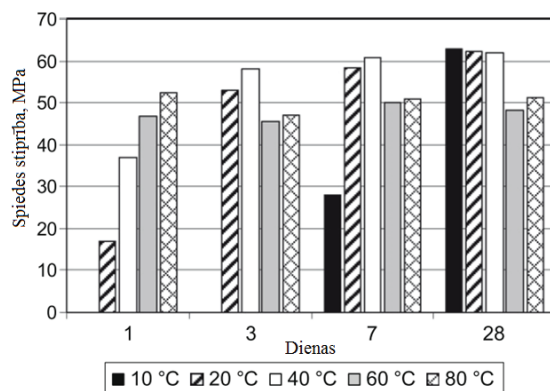
formēšanos. To var uzskatīt par priekšrocību, jo tiek palielināta materiāla homogenitāte, un zemas temperatūras cietināšana var ievērojami samazināt nepieciešamību materiālu ilglaicīgi cietināt paaugstinātā temperatūrā [77].



1.15. att. SEM attēli SAS, kas izgatavotas no elektrofiltru pelniem un aktivizētas ar NaOH (a) un nātrija silikāta šķīdumu (b), cietinātas 24 h 95 °C [75]

Rovnaniks ir veicis pētījumu par cietēšanas apstākļu ietekmi uz SAS, kas izgatavotas no metakaolīna un Na–silikāta šķīduma [79]. Cietēšanas apstākļi ir pētīti temperatūras intervālā no 10 līdz 80 °C ar dažādu izturēšanas ilgumu šajās temperatūrās. Noteikti spiedes un lieces stiprības rādītāji, veiktas BET, dzīvsudraba porozimetrijas un FTIR spektroskopijas pārbaudes, lai pēc iespējas precīzāk raksturotu SAS struktūras veidošanos cietēšanas laikā. SAS sacietē pēc 4 h. Cietējot pie viszemākās temperatūras (10 °C), cietēšana ir aizkavēta pat līdz 4 dienām, tomēr tas neatstāj negatīvu efektu uz materiāla kvalitāti un īpašībām sacietējušam materiālam 28 dienu vecumā. Mehāniskās pārbaudes liecina, ka temperatūrai ir ārkārtīgi liela ietekme uz SAS stiprību (1.16. att.). Paaugstināta cietēšanas temperatūra paaugstina agrāro spiedes un lieces stiprību. Tomēr 28 dienu stiprība ir zemāka, salīdzinot ar paraugiem, kas cietējuši zemākā temperatūrā, jo strauja cietēšana neveicina optimālu struktūras veidošanos. Arī cietēšanas laiks atstāj būtisku ietekmi uz materiāla īpašībām. Īss cietēšanas laiks (1 h) paaugstinātā temperatūrā neatstāj būtisku ietekmi uz stiprības attīstību laikā, bet ilgāka termiskā apstrāde veicināja būtisku cietēšanas paātrinājumu un augstu agrāro stiprību.

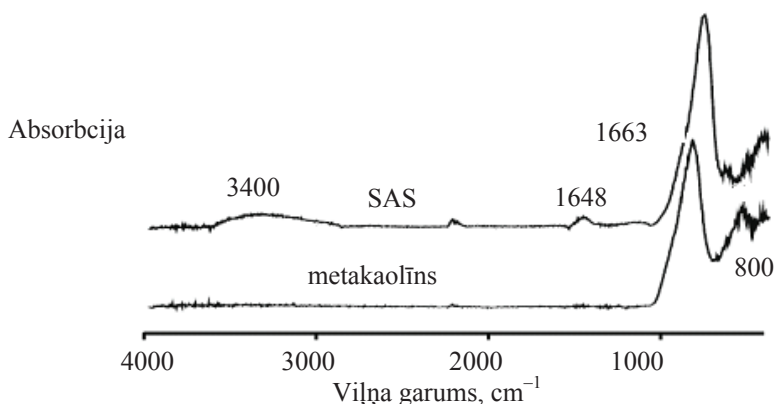
Porozimetrijas rezultāti apliecina, ka mazāks poru diametrs ir materiālam, kas cietējis zemākā temperatūrā ($\varnothing$ 7–20 nm), bet, pieaugot cietēšanas temperatūrai, poru diametrs palielinās līdz $\varnothing$ 20–50 nm. Vidējais poru izmērs samazinās laikā visiem paraugiem neatkarīgi no cietēšanas apstākļiem. Tas tiek izskaidrots ar poru aizpildīšanos ar polimerizācijas produktiem. Paaugstinātā temperatūrā SAS struktūrā veidojas lielāka izmēra poras ar lielāku kopējo poru tilpumu, kas atstāj negatīvu ietekmi uz materiāla stiprību [79].



1.16. att. Spiedes stiprības attīstība SAS, kas cietināts 10–80 °C temperatūrā [79]

FTIR spektri uzrādīja absorbcijas joslas intervālā no 900–1300 cm^{-1} , kas saistīta ar Si–O–T valento saišu svārstībām. Absorbcijas maksimumi pie viļņu garumiem 1648 cm^{-1} un 3400 cm^{-1} tiek raksturoti ar adsorbētā ūdens saišu deformācijām un asimetriskām svārstībām (1.17. att.). Absorbcijas joslas maksimumi pie 1063 un 1169 cm^{-1} ir raksturīgi metakaolīna saišu svārstībām un tās joprojām ir novērojamas arī 28 dienas cietējušai SAS. Absorbcijas joslu maksimumi pie 1042 un 1116 cm^{-1} ir raksturīgi neizreaģējuša kaolīna saišu svārstībām [80]. Saistvielā konstatēts viļņu absorbcijas maksimums pie 995 cm^{-1} , kas liecina par asimetrisku skābekļa saišu deformāciju starp tetraedrālām grupām saistvielā, bet viļņu absorbcijas maksimums pie 1106 cm^{-1} tiek raksturots ar tetraedrālo grupu iekšējām svārstībām. Absorbcijas maksimums pie 1204 cm^{-1} saistās ar Si–OH grupas valento saišu svārstībām, kas tiek attiecinātas uz daļēji hidratētām izejvielām [81]. Absorbcijas maksimums pie 917 cm^{-1} ir raksturīgs metakaolīnā esošo Al–O–Si saišu svārstībām, un tas izzūd pēc sārma aktivizācijas procesa. Na silikāta šķīdumā esošo TO_4 grupas valento saišu asimetriskās svārstības novērotas pie absorbcijas joslas ar maksimumiem 1042 un 1234 cm^{-1} , un šīs grupas svārstības izzūd cietēšanas procesā. O–Al–O deformāciju svārstības AlO_4 grupas tetraedrā novērotas metakaolīnā pie absorbcijas joslas ar maksimumu 800 cm^{-1} [82]. Struktūras veidošanās konstatēta absorbcijas joslā no 995 cm^{-1} līdz 1063 cm^{-1} , kas saistas ar jaunu elementu grupu veidošanos un tādējādi absorbcijas joslas intervāls pārvirzās uz zemākām frekvencēm.

SAS struktūra ūdens vidē ir pakļauta izskalošanās procesiem, kas saistīts ar brīvo sārma klātbūtni materiāla struktūrā pēc materiāla izveidošanās. Pakļaujot materiālu izskalošanai, aptuvenais izskalošanās ātrums ir ap desmit gramiem sārma no kvadrātmetra īpatnējās virsmas laukuma vienas dienas laikā [83].



1.17. att. FTIR spektri metakaolīnam un uz metakaolīna veidotai SAS 28 dienu vecumā [79]

1.4.5. SAS struktūras stabilitāte

Precīzi izskalošanās kinētikas mehānisms vēl nav zinātniski aprakstīts, bet ir novērots, ka procesa laikā izskalošanās ātrums palielinās, sasniedzot maksimumu, un pēc tam lēnām samazinās. Sārnu izskalošanas procesa laikā SAS ir tendence zaudēt savu mehānisko stiprību vai pat sadrupt, tas norāda uz materiāla struktūras nepilnību un arī uz to, ka, noārdoties starpsienām starp porām, palielinās atvērta porainība un tiek izskalots papildus poru šķidrums [83].

SAS maisījuma sastāvam ir nozīmīga loma sārnu šķīdības īpašību noteikšanai no saistvielas poru šķīduma. Samazinot Al saturu saistvielā, tiek sagaidīts, ka poru šķīdumā palielināsies nesaistītā sārmā apjoms [84]. Tomēr neviens no pētījumiem nav uzrādījis izteiktu sakarību starp izšķīdušā Al un Na koncentrācijām saistvielas veidošanas procesā. Sārma daudzums poru šķīdumā palielinās, ja sārma koncentrācija aktivizācijas šķīdumā tiek palielināta. Pieaugums ir aptuveni proporcionāls materiālos ar ļoti zemu sārnu saturu (pēc masas 3 % Na_2O) [84]. Tādējādi, lai radītu materiālu ar mērķi stabilizēt pH līmeni ūdens vidē un nodrošināt augstu vides buferkapacitāti, ieteicams izvēlēties zema Ca satura SAS sistēmu, kurai raksturīga izteikta sārnu mobilitāte. Ir pierādīts, ka Al un Si daudzums SAS sistēmā var ietekmēt sārnu šķīšanu un izšķīdušā sārma daudzums ir noteicošais vides buferkapacitātes paaugstināšanai. Na^+ , K^+ joni veido stipri bāzisku vidi, kas veicina amorfās fāzes šķīšanu sārnu aktivizācijas procesā, tomēr šie joni ir vāji saistīti (N,K)–A–S–H fāzē un tie viegli var pāriet ūdens vidē. (Na,K)OH difūzijas ceļā viegli spēj nokļūt uz SAS virsmas un reaģēt ar atmosfēras CO_2 , veidojot tādus kristāliskus sāļus kā $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 [85]. Tā ir negatīva īpašība būvmateriāliem, tomēr biotehnoloģiskos procesos ilglaicīga sārnu šķīšana no materiāla struktūras ir priekšrocība, jo ilgstoši tiek nodrošināts

augsts pH līmenis ūdens vidē. Ūdens vides buferkapacitāti var aprakstīt ar brīvo sārma difūziju no materiāla struktūras. Ja aktivizācijai izmantots Na saturošs aktivators (piemēram NaOH), tad Na sāļi būs pakļauti šķīšanai. Aprakstot materiāla īpašības, jāņem vērā laika faktors, jo brīvie sāļi var reaģēt ar atmosfērā esošo CO₂ un saistīt H₂O, tādējādi mainot sārma šķīšanas ātrumu un pH regulēšanas spējas [86].

Alis ir konstatējis, ka poru šķīduma pāreja uz apkārtējo vidi istabas temperatūrā nebūs liela un tā notiks tikai kontaktzonā starp materiāla robežvirsmu un apkārtējo vidi. Tādējādi var secināt, ka no augsti poraina materiāla sārma izdalīšanās būs intensīvāka, jo īpatnējās virsmas laukums ir lielāks [87]. Izmērīt poru šķīduma migrāciju uz apkārtējo vidi var izrādīties sarežģīti, jo notiek pH izmaiņas ūdens vidē. Poru šķīduma difūzija apkārtējā vidē būs atkarīga no apkārtējā šķīduma pH līmeņa. Poru šķīduma šķīdība ūdens vidē būs minimāla, ja vides pH būs līdzvērtīgs poru šķīduma pH līmenim. Poru šķīduma difūziju laikā ir pētījis Loids, viņš pārbaudījis SAS poru šķīduma šķīdību dejonizētā ūdenī 23 °C. Loids ieguva lineāru atkarību no laika kvadrātsaknes, tādējādi viņš izvirzīja teoriju par šķīšanas mehānismu [84]. Šķīšanas mehānisms tika attiecināts uz poru šķīduma pārvietošanos, un ir atkarīgs no pH līmeņa un no Na⁺ ↔ H⁺ jonu apmaiņas. Izmantojot KCl, KHCO₃ un kālija sulfāta buferšķīdumu ar pH ~6 un 10, Al un Si jonu šķīšana no struktūras tika samazināta ~5 reizes. Tas izskaidrojams ar to, ka Na⁺ ↔ K⁺ apmaiņa notiek salīdzinoši strauji [88], kā rezultātā SAS poru šķīdums netiek pakļauts šķīšanai, jo pamatā ir pieņēmums, ka ar K saturošiem aktivatoriem aktivizētas SAS ir ilgmūžīgākas salīdzinot ar SAS, kas izgatavotas ar Na saturošiem aktivatoriem.

Ūdens šķīdumos tādu elementu kā Na, Al un Si izdalīšanās no SAS, kas izgatavots uz metakaolīna bāzes, netiek būtiski palielināta, ja vides pH ir diapazonā no 4–10, bet ārpus šīm robežām šķīdība pieaug, īpaši, ja apkārtējā vide ir ar zemu pH. Dejonizētā ūdenī 7 dienu periodā galvenokārt šķīst Na jonu saturoši ķīmiskie savienojumi, bet to šķīdība palielinās ~4 reizes, ja temperatūra tiek palielināta no 18 līdz 90 °C, un ievērojami palielinās arī Al un Si jonu izdalīšanās šķīdumā. 18 °C temperatūrā elementu šķīšana no struktūras dejonizētā ūdenī ir aptuveni lineāra 1–7 dienu periodā. Turpinot izturēt materiālu ūdenī, elementu šķīdība samazinās. Ir secināts, ka poru šķīduma izskalošanās ir atkarīga no vides pH [87].

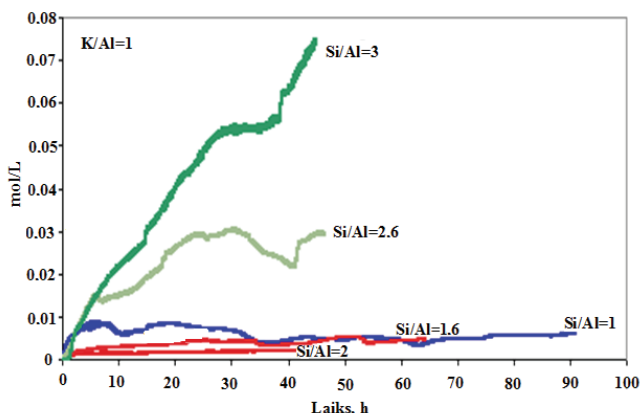
Loids ir konstatējis, ka SAS poru šķīduma izdalīšanās intensitāti nosaka galvenokārt sārma koncentrācija poru šķīdumā. Savukārt sārma daudzumu poru šķīdumā būtiski ietekmē Ca²⁺ joni, kurus satur izejvielas. Ca²⁺ joni palielina poru šķīduma sārmainību, tomēr tie arī ierobežo poru šķīduma tieksmi šķīst un pārvietošanos struktūrā. Ca²⁺ ir divvērtīgs jons, kā rezultātā tas ir grūtāk šķīstošs, salīdzinot ar vienvērtīgajiem Na⁺ un K⁺. Sārma izdalīšanās pētījumi apliecina, ka palielināta Ca klātbūtne izejvielās efektīvi ierobežo sārma difūziju no materiāla struktūras [84]. Saistvielā esošais Ca daudzums var ietekmēt sārma migrāciju un

šķīšanu līdz pat 10 reizēm, salīdzinot ar materiālu, kura izgatavošanā nav izmantotas Ca saturošas izejvielas. Tas ir svarīgs aspekts, izvēloties izejvielas SAS materiālam, kas ir paredzēts vides pH regulēšanai un buferkapacitātes paaugstināšanai.

Alumīnija daudzumam SAS sistēmā arī ir vērā ņemama nozīme, lai paaugstinātu materiāla spēju ūdens vidē pastiprināti izdalīt sārmains vielas. Duksons ir pētījis Al un Ca daudzuma ietekmi uz SAS īpašībām. Tetraedālais alumīnijs samazina sārmzemju metālu katjonu daudzumu poru šķīdumā. Tas ir novērots metakaolīna aktivizētām alumosilikāta saistvielām [60]. Analizējot Al ietekmi uz poru šķīduma īpašībām, var vilkt paralēles ar kalcija alumināta silikāta hidrātiem (C–A–S–H) PC sistēmās, kur samazināts alumīnija daudzums saistvielā palielina sārna daudzumu poru šķīdumā [89].

Silīcija jonu daudzums saistvielas kompozīcijā būtiski ietekmē sārmu daudzumu poru šķīdumā. Ir konstatēta sakarība, kas liecina, ka paaugstināts izšķīdušais Si daudzums sārna šķīdumā veicina augstāku polimerizācijas pakāpi. Līdz ar to mazāks sārna apjoms paliek nesaistīts augstas sārmainības sistēmās [84]. Tas atbilst Loida teorijai, ka aktivizācijas šķīdumā esošie silīcija joni veicina saistvielas formēšanos un novērš šķīstošo elementu nosēšanos uz poru virsmām [21].

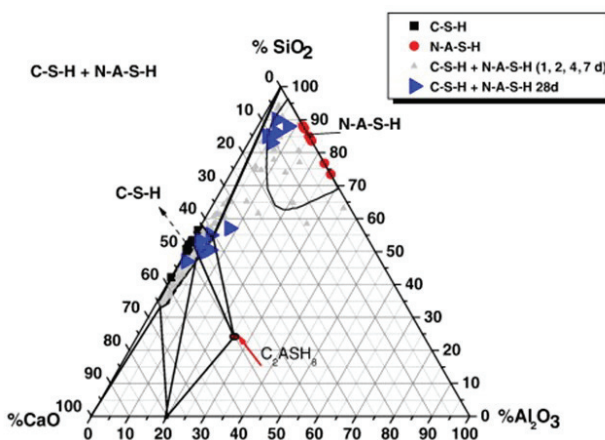
1.18. attēlā uzrādīti sārmu izskalošanās rezultāti dažādiem SAS sastāviem, kuriem ir mainītas Si/Al attiecības. No rezultātiem var secināt, ka, paaugstinot Si apjomu materiāla struktūrā, tas izveido neizreaģējušu slāni uz poru virsmām, kas ir pakļauts ūdens izskalošanai laikā [83].



1.18. att. Nātrija hidroksīda difūzija ūdens vidē no SAS struktūras [83]

1.5. Jaukta tipa sistēmas

Iepriekš tika aplūkoti saistvielu veidošanās procesi sārmu aktivizētiem materiāliem ar augstu Ca saturu (veidojot C–S–H un C–A–S–H fāzes) un zemu Ca saturu (veidojot ceolītam līdzīgo N–A–S–H fāzi). Katrai no sistēmām ir savas pozitīvās un negatīvās īpašības, bet, kombinējot abas sistēmas, ir iespējams iegūt materiālu, kuram piemīt abu sistēmu pozitīvās īpašības. C–S–H un N–A–S–H fāžu līdzāspastāvēšana struktūrā ir iespējama, ja amorfi aluminosilikāti un Ca saturoši izejmateriāli ir hidratēti sārmainā vidē, kur pH līmenis nav tik augsts, lai notiktu Ca izgulsnēšanās $\text{Ca}(\text{OH})_2$ veidā [52]. C–S–H fāzi saturošā saistviela, kas bagātināta ar Si, vidē ar augstu pH līmeni > 11 veido SAS ar augstāku polimerizācijas pakāpi, salīdzinot ar tradicionālo PC. Ja vides pH ir lielāks par 12,5, veidojas N–A–S–H saistvielas fāze, kas raksturīga SAS. Apvienojot abas C–S–H un N–A–S–H fāzes vienā sistēmā Na_2O – CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – H_2O augstā pH vidē, notiek jonu apmaiņas starp Ca un Na cietajā fāzē, veicinot C–A–S–H formēšanos pie palielinātas Ca un Na jonu koncentrācijas. Savukārt N–A–S–H fāze struktūrā tiek destabilizēta. Šo sistēmu mijiedarbība laikā ir grafiski redzama 1.19. attēlā. Kombinējot dažādus izejmateriālus, veidojas hibrīda SAS sistēma, kas nākotnē var būt konkurētspējīga ne tikai no izmaksu viedokļa, bet arī ekoloģijas, materiāla ilgtspējas un citiem aspektiem.



1.19. att. CaO – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O sistēmas diagramma saskaņā ar EDX analīzēm [90]

1.6. Sārmu aktivizētu saistvielu īpašības

Balstoties uz pasaulē veiktajiem pētījumiem un SAS materiālu praktisko izmantošanu, var secināt, ka SAS var lietderīgi izmantot vairākās tautsaimniecības nozarēs, un kopumā to izmantošana var dot būtisku ieguldījumu tautsaimniecībā. Izstrādājot SAS ražošanas

tehnoloģijas, ir jāņem vērā ne tikai tehniskie, bet arī vides faktori un komerciālais ieguvums. Ieviešot SAS ražošanas tehnoloģijas industrijā, jāaplūko materiāls plašākā kontekstā ne tikai novērtējot materiāla perspektīvo pielietojumu, bet arī tirgus situāciju un jau esošo materiālu efektivitāti [6]. Šobrīd pieejamais zinātniskās literatūras skaits par industriāli iegūtu SAS īpašību pētījumiem ir salīdzinoši pieticīgs. Tomēr no industrijas pārstāvju puses ir palielināta interese par SAS un ir novērojama vēlēšanās attīstīt tehnoloģiskas materiāla ražošanas līnijas un pielāgot materiāla īpašības kādam specifiskam pielietojumam. Industriālie pētījumi pārsvarā nav pieejami plašākai sabiedrībai, jo tos aizsargā komercnoslēpums. Tomēr ir skaidrs, ka SAS raksturo šādas īpašības, kas pierādītas gan laboratorijās, gan industriālos pētījumos:

1. straujš agrās spiedes stiprības pieaugums [91];
2. augsta nodilumizturība, sevišķi, ja tiek izgatavots kopā ar PTFE (politetrafluoretilēna) piedevām [92];
3. strauja, bet kontrolējama saistīšanās un cietēšana [91];
4. augsta ugunsnoturība (līdz 1000 °C) bez toksisku gāzu izdalīšanās [16], [93] [94];
5. augsta noturība pret skābēm un sāļu šķīdumiem [95]; [96];
6. nav pakļauts degradējošām sārmu–(silīcija) pildvielu reakcijām [97];
7. zems rukums un zema siltumvadītspēja [98];
8. teicama adhēzija ar svaigu un sacietējušu betonu, tēraudu, stiklu un keramiku [99], [100];
9. teicama spēja ieņemt noteiktu formu, ko nosaka veidņošanas tehnika [16];
10. augsts sākotnējais pH un zems hlorīdu difūzijas līmenis, kas veicina tērauda aizsardzības koroziju [101].

Ne visiem SAS produktiem piemītīs minētās īpašības. Kā jebkurā tehnoloģijā, koncepcija un sastāvu receptes tiek izstrādātas, lai materiālam izceltu noteiktu īpašību vai īpašību kopumu atbilstoši izvirzītajām prasībām, ar minimālām izmaksām. Ar atbilstošām zināšanām un izpratni par izejmateriālu reaktivitāti un ķīmiskajām īpašībām ir iespējams materiālam piešķirt iepriekš minēto īpašību kopumu, lai iegūtu augstu materiāla veiktspēju un zemas ražošanas izmaksas. Vairākas no iepriekš minētajām īpašībām, kas nav raksturīgas tradicionālajam betonam, var iegūt aktivizējot metakaolīnu [102] vai sintētiskas alumosilikātu izejvielas vai mākslīgi radītas alumosilikātu izejvielas [103] sārmu šķīdumā. No metakaolīna veidota saistviela būs viendabīga, ar prognozējamām īpašībām, ko nosaka izejmateriālu kvalitāte, bet ievērojami zemāka materiāla cena būtu SAS, kas izgatavotas no elektrofiltu pelniem, kas ir definējami kā atkritumprodukti.

Līdzšinējās akadēmiskās zināšanas tiek uzkrātas ne tikai par dažādiem materiālu raksturošanas paņēmieniem un instrumentālām metodēm [98], [104], bet arī par ķīmisko

piedevu un/vai piemaisījumu ietekmi uz SAS īpašībām [91], [105] un par cietēšanas apstākļu (mitrums, laiks un temperatūra) nozīmīgumu [98], kas būs svarīga zināšanu bāze turpmākai SAS izplatībai un standartu piemērošanai.

Svarīgs pētījumu virziens SAS attīstībā ir to ilgmūžības izpēte dažādās agresīvās vidēs, no kurām lielākā uzmanība tiek veltīta pātrinātas izsāļošanās (EN: leaching) testiem. Laboratorijās veiktajos un industriālajos pētījumos SAS ir uzrādījušas teicamu ķīmisko noturību, piemēram, augsta noturība pret hlorīdiem (to skaitā jūras ūdens), skābju, sārmu un sulfātu iedarbi [95], [95], [106], [107]. Šīs īpašības tiek uzskatītas par priekšrocībām, izmantojot SAS agresīvas vides apstākļos, salīdzinājumā ar tradicionālajiem PC izstrādājumiem.

Vairākos pētījumos ir novērotas nebūtiskas struktūras izmaiņas SAS materiāliem pēc paaugstinātas temperatūras (700–800 °C) iedarbības [16], [108], [109]. Šādā temperatūrā pilnībā tiktu sagrauta PC izstrādājumu struktūra.

SAS pseido un protoceolītiskā struktūra saistvielai ļauj iekapsulēt jeb imobilizēt radioaktīvos atkritumus, piemēram, cēziju, svinu u.tml. [105], [110], [111].

Salizturība, kad materiāls ir pakļauts cikliskiem sasalšanas un atkausēšanas cikliem, ir aktuāls jautājums daudzos pasaules reģionos, un pētījumi liecina, ka SAS tiek pakļauts nenozīmīgiem strukturāliem bojājumiem salturības pārbaužu laikā [112]. Tā kā SAS ir gan salturīgs, gan spēj pretoties hlorīdu destruktīvai iedarbībai, tām ir liels potenciāls tikt izmantotām ceļu būvniecībā, dambju u.c. hidrotehnisko būvju būvniecībai reģionos, kur notiek regulāri sasalšanas un atkuššanas cikli un sāļu iedarbība, t. i., vietās, kur PC saistvielu izstrādājumi ir pakļauti būtiskiem destruktijas procesiem.

Ķīmisko reakciju rezultātā, kas notiek sārmu aktivizēšanas procesā, SAS struktūra var strauji attīstīt spiedes stiprību. SAS sistēmas saistās strauji, tajā pašā laikā neuzrāda īpašību pasliktināšanos vairāku gadu periodā, kā arī ir novēroti gadījumi, kad struktūras īpašības ir uzlabojušās, pat ja materiāls ticis pakļauts agresīvai un mitrai videi [27].

Salīdzinot žūšanas rukumu SAS, kas izgatavota no elektrofiltru pelnu bāzes, un PC betonam, SAS tas ir ievērojami mazāks, jo saistvielas fāzes veidošanai nav nepieciešams piesaistīt papildu ūdeni. Hidratācijas siltums, kas izdalās SAS cietēšanas procesā, ir ievērojami zemāks, salīdzinot ar PC, kā arī nav novērojama noslāņošanās un cementa piena izdalīšanās uz izstrādājuma virsmas. Līdz ar to lielas konstrukcijas ar lieliem laidumiem var tikt izgatavotas bez papildu ķīmiskajām un minerālajām piedevām [113]. Pateicoties tam, ka ūdens SAS galvenokārt pilda tikai reoloģiskas funkcijas un tas netiek ķīmiski saistīts SAS matricā (pretēji C–S–H struktūrām tradicionālajā betonā), nepietekams vai pārāk liels ūdens daudzums neietekmē iekšējās struktūras attīstību. Eksperimentāli pētījumi par liela izmēra

konstrukcijām ir pierādījuši, ka ir iespējams ar SAS betonu veidot līdz pat 12 m garu konstrukciju laidumus bez termisko šuvju iestrādes, izmantojot tādas pašas maisīšanas, transportēšanas un iestrādes tehnoloģijas kā PC betonam.

Izmantojot SAS tehnoloģiju, ir iespējams izmantot reaktīvas pildvielas būvniecības industrijā. PC sistēmās, izmantojot reaktīvas pildvielas, veidojas sārmu un pildvielu reakcijas, kas izraisa struktūras bojājumus (plaisas, iekšējos spriegumus). Reakcijas rezultātā notiek tilpuma palielināšanās, tādējādi radot ilgmūžības problēmas gan betona, gan dzelzsbetona izstrādājumos. SAS un to betonos sārmu un pildvielu reakciju rezultātā notiek ceolīta kristālu formēšanās materiāla mikrostruktūras porās, tādējādi neizraisot iekšējos spriegumus un izplešanās deformācijas. Pētījumos ir pierādīts, ka, lai gan SAS izgatavošanā ir iespējamas reakcijas starp saistvielu un pildvielām, tomēr ilgtermiņā zema Ca satura SAS sistēmām nav tendence palielināties tilpumā reakciju rezultātā [97].

1.7. Sārmu aktivizētas saistvielas ekoloģiskā ietekme

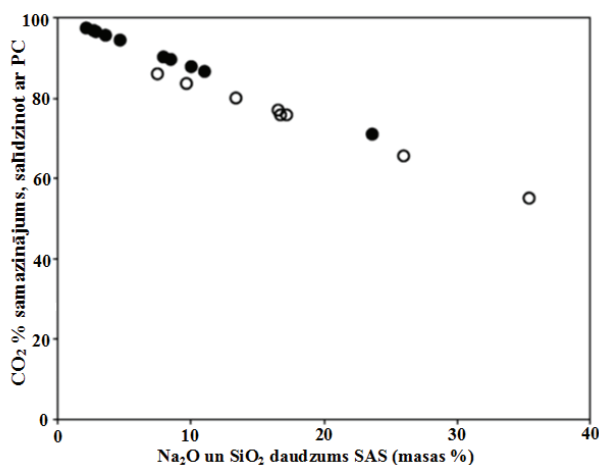
Viena no galvenajām SAS priekšrocībām salīdzinājumā ar tradicionālajiem PC izstrādājumiem ir ekoloģiskais aspekts, kas saistās ar ievērojami zemāku CO₂ emisiju SAS ražošanas laikā. Tas izskaidrojams ar to, ka SAS izejvielas netiek apstrādātas augstas temperatūras apstākļos un līdz ar to būtiski tiek samazināts nepieciešamais enerģijas patēriņš. Sārmzemju metāla hidroksīda vai silikāta izmantošana par aktivizācijas šķīdumu paaugstina SAS ražošanas procesā radīto CO₂ izmešu daudzumu, kas salīdzinājumā ar PC nepieciešamā ūdens sagatavošanu ir ar negatīvāku ietekmi uz vides ekoloģiju. Lai arī metakaolīna izmantošana SAS un ģeopolimēru izgatavošanā ir efektīva, tā paaugstina CO₂ emisijas apjomu uz 1 tonnu materiāla, jo nepieciešama kaolīna mālu kalcinēšana. Tādējādi augstā metakaolīna pašizmaksa, kā arī tehnoloģiskie apgrūtinājumi — liels ūdens daudzums, ko spēj piesaistīt metakaolīns, var negatīvi ietekmēt ražošanas procesa bilanci. Minētā iemesla dēļ šis izejmateriāls netiek apskatīts kā ilgtspējīgs izejmateriāls SAS izgatavošanai būvniecības materiālu ražošanā. Tomēr pastāv iespēja izmantot reciklētu metakaolīnu SAS izgatavošanai.

Pētījumi par PC klinkera ražošanas procesā izdalīto CO₂ daudzumu liecina, ka, piemaisot PC klinkeram dažādus pelnus un sārņus, kopējais CO₂ daudzums sastāda 0,815 tonnas uz 1 tonnu cementa [15]. CO₂ emisijas, kas rodas no SAS izgatavošanas, var tikt atspoguļotas atkarībā no izejvielu attiecības, kas nosaka pielietojumu. CO₂ emisijas aprēķinu dažādiem sārmu aktivizētiem elektrofiltru pelniem un metakaolīna saistvielām ir veicis Duksons. Savā aprēķinā Duksons ir ņēmis vērā izdalīto CO₂ daudzumu atkarībā no

izšķīdušajām cietajām vielām ($\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$), aktivizācijas šķīdumā, kuras ir galvenās CO_2 emitēšanas komponentes (1.20. att.) [6].

Aprēķinātais CO_2 daudzums tika noteikts, ņemot vērā nātrija silikāta šķīduma ražošanu, tajā skaitā Na_2O ražošanu ar elektrolīzes procesu un SiO_2 sagatavošanu kā galveno nātrija silikāta šķīduma komponenti. Katrs no šiem procesiem izdala 1 tonnu CO_2 uz 1 tonnu gatavā izejmateriāla. Lai iegūtu Na_2O , aprēķinā tiek pieņemts, ka viss CO_2 no elektrolīzes procesa tiek attiecināts vienīgi uz sārma iegūšanu. Tādējādi ir iespējams aprēķināt CO_2 samazinājumu SAS kā vienkāršu funkciju no izejvielu proporcijām. Pēc veiktajiem aprēķiniem SAS ražošanā izdalītās CO_2 emisijas var tikt samazinātas no 30 līdz pat 80 %, salīdzinot ar PC ražošanu [15], [40], [114].

Sārma šķīdumu iegūst ar NaCl hidrolīzi, kā rezultātā tiek iegūta arī hlora gāze (Cl_2), kuru izmanto dažādu plastmasu ražošanā. Hidrolīzes procesu rūpnieciski realizē, lai iegūtu Cl_2 gāzi, bet NaOH tiek uzskatīts par ražošanas pārpalikumu. Tādējādi pat 50 % no patērētās enerģijas un CO_2 emisijām var tikt attiecinātas uz Cl_2 ražošanu. Līdz ar to tiešais CO_2 izmešus daudzums SAS materiālu ražošanā samazinās, jo CO_2 emisijas, kas rodas elektrolīzes procesā, tiek sadalītas starp NaOH un Cl_2 produktiem.



1.20. att. Kopējais CO_2 izmešu apjoma samazinājums SAS pret PC, kas aprēķināts no literatūrā aprakstītajiem SAS sastāviem [6]. Aprēķins veikts SAS sastāviem, kas izgatavoti uz elektrofiltru pelnu (pilni punkti) un metakaolīna (tukši punkti) bāzes. Aprēķinā iekļauti 72 kg CO_2 uz 1 tonnu iegūtā metakaolīna

Pašreizējā situācijā tikai vides aizsardzības aspekts, kas saistīts ar atkritumu un ražošanas blakusproduktu utilizāciju, ir uzskatāms par neapgāžamu SAS ražošanas priekšrocību, salīdzinot ar tradicionālajiem saistvielu materiāliem. Tas pagaidām vēl nav

pietiekami, lai masveidā veicinātu SAS materiāla tehnoloģiju adaptāciju industrijā, bet, ja palielinātu maksu par izdalīto CO₂ daudzumu ražošanas procesā, ierobežotu CO₂ kvotu apjomu un tirdzniecību, kā arī palielinātu zemes dzīļu nodokļus, palielinātos ražošanas izmaksas tradicionāliem materiāliem. Tā rezultātā komerciālais aspekts sāktu virzīt SAS tehnoloģijas arvien plašākai ieviešanai pasaules būvindustrijā. SAS ienākšanu būvindustrijā vēl sarežģītāku padara arī fakts, ka aizvien pieaug cementa ražošanas efektivitāte (kas, protams, ir pozitīvi), kā rezultātā arvien vairāk tiek samazināts CO₂ izmešu daudzums šajā jomā [15].

SAS izgatavošana teorētiski atbilst ilgtspējīgas attīstības prasībām, jo, izmantojot sārmu aktivizācijas tehnoloģiju, industriālie atkritumi var tikt izmantoti kā sekundārās izejvielas jaunu produktu ražošanā. Elektrofiltru pelnu un citu izdedžu utilizācijas iespējas ir ievērojami lielākas, izmantojot tos kā SAS izejvielas nevis kā smalki maltas minerālās piedevas PC ražošanā. SAS tehnoloģija ļauj izmantot tādus materiālus, kurus nav iespējams izmantot PC industrijā, piemēram, magnija un dzelzs sārņus [115], ferroniķeļa sārņus [116], tungstēna raktuvju atkritumus [117]. SAS tehnoloģija pieļauj toksisko un/vai radioaktīvo atkritumu izmantošanu, jo kaitīgie savienojumi tiek imobilizēti. Tā rezultātā vides problēmas var tik atrisinātas ilgtermiņā. Lai arī SAS tehnoloģijas izmantošana kaitīgo savienojumu imobilizācijai var izrādīties sekundāra, tomēr tas ir kā papildus iemesls tehnoloģijas attīstībai noteiktos reģionos, kur minētās vides problēmas ir aktuālas.

1.8. Standartizācija

Veiksmīgai SAS tehnoloģijas ieviešanai industrijā ir jāsakārto arī likumdošanas jautājumi. Katrai jaunai tehnoloģijai, kuru vēlas ieviest būvniecības industrijā, nākas saskarties ar divām fundamentālām problēmām. Noteicošie tehnoloģiskie un projektēšanas aspekti ir saistīti ar produktu sertifikāciju tirgū. Tā kā SAS bieži tiek izgatavotas no elektrofiltru pelniem, metalurģiskajiem sārņiem un citiem atkritumproduktiem, to izejvielu ķīmiskais sastāvs var mainīties atkarībā gan no to izcelsmes vietas, gan no pamatprodukta ražošanai izmantotajām tehnoloģijām u. c. Tādēļ liels ieguldījums ir jāveic atkritumproduktu īpašību regulārā testēšanā, raksturošanā un sertifikēšanā. Tomēr izejvielu pārbaudes pēc būtības neatšķiras no cementa vai citu būvmateriālu izejvielu pārbaudēm. Tomēr, neskaitot šīs problēmas, pastāv vēl vairāki šķēršļi, kas jāpārvar, lai nodrošinātu turpmāku SAS industriālu attīstību un komercializāciju:

1. jāizveido vienota nomenklatūra SAS un neorganisko polimēru sistēmām;

2. jālauž tradīcijas, kas raksturīgas cementa industrijai (piemēram, ka sārmī ir kaitīgi visu veidu saistvielu sistēmām, kā arī elektrofiltru pelnu piemaisījumi cementam pazemina betona salturību);
3. jārada jauni reglamenti un būvniecības standarti (piemēram, SAS struktūrā nav PC, tādēļ netiks izpildīta prasība par maksimālo pieļaujamo papildus cementējošo materiālu (smalki maltu minerālu piedevu, pucolānu u. c.) apjomu);
4. jārada kvantitatīvs datu apjoms SAS ilgmūžības izpētes jomā;
5. jāmaina konservatīvā materiālu ražotāju un projektētāju domāšana un neuzticība jauniem produktiem, kas ienākuši tirgū (piemēram, materiālu un konstrukciju drošība, kvalitāte, ilgmūžība).

Attīstītajās valstīs ir ļoti specifiski standarti, kas nosaka vispārpieņemtu kvalitāti cementējošiem materiāliem. Tie ir izstrādāti vairāku gadu garumā un izgājuši garu attīstības un uzlabošanas ciklu. Standartu izveidē ir līdzdarbojušās visas ieinteresētās grupas: ražotāji, zinātnieki, lietotāji. Atsevišķi PC standarti nosaka būtiskus ierobežojumus, kā, piemēram, „minimālais cementa (saistvielas) daudzums”, kas, šķiet jau pārmērīgs ierobežojums pat PC sistēmām [6]. Izmantojot SAS, ir iespējams iegūt saistvielu ar prasībām un pielietojumam atbilstošām īpašībām, bet tie neatbilst pašreiz spēkā esošajiem saistvielu (PC) standartiem un normām, īpaši reoloģiskās un ķīmiskās īpašības. Tas ir vērā ņemams šķērslis SAS tehnoloģiju konkurētspējai tirgū, kur valda ierobežojošs normatīvais regulējums. Jāpiemin, ka līdzīga situācija ir citiem saistvielu materiāliem. Pat augstu īpašību PC izstrādājumiem (HPC, UHPC, u. c.), kas ir loģisks PC betonu attīstības turpinājums, ir sarežģīti iekļauties pieņemtajās normās un likumdošanas prasībās [118], [119]. Jāatzīmē, ka SAS betoni tiek raksturoti ar augstu spiedes stiprību, kā rezultātā šie materiāli ir pakļauti tādām pašām standartu atbilstības problēmām, kādas ir raksturīgas augstu īpašību betoniem.

Jaunattīstības valstīs nav tik stingri standarti attiecībā uz saistvielu sistēmām, kā rezultātā tās ir daudz atvērtākas un elastīgākas jaunu materiālu ieviešanā un esošo materiālu aizvietošanā. Gadījumos, kad augošais cementa patēriņš pārsniedz cementa piedāvājumu valstī vai reģionā, jaunu saistvielu meklēšanai un izmantošanai rodas papildus stimuls. Ķīnā, pateicoties plašajam ogļu elektrostaciju tīklam, elektrofiltru pelni ir plaši pieejami, kā arī CO₂ emisiju samazinājums rūpniecībā ir politiski aktuāls jautājums. Šajā reģionā SAS ražošanas tehnoloģijas tiek uzskatītas par revolucionāru sasniegumu, kas ne tikai veiksmīgi attīstās un tiek ieviests praksē, bet arī strauji virza likumdošanas sakārtošanu SAS izstrādājumu sertificēšanai. Piemēram, var prognozēt, ka SAS betons, iespējams, pavisam tuvā nākotnē atbilstīs visām jaunattīstības valstu būvniecības standartos noteiktajām prasībām, īpaši attiecībā uz ķīmisko izturību un uguns drošību [120].

Aplūkojot esošos ierobežojumus, kas attiecas uz betona un SAS materiālu standartiem, objektīvi var secināt, ka tie var tikt atrisināti ar komerciāliem paņēmieniem. Komerciālais ieguvums radīs vēlmi industrializēt ražošanu un nodrošināt materiāla standartizāciju atbilstoši tam raksturīgajām īpašībām. Kad SAS izstrādājumi iegūs popularitāti un būs nepieciešamība tos standartizēt, ir svarīgi sagatavot pietiekamu datu apjomu, kas raksturo materiāla ilgmūžību un tā raksturīgās īpašības.

RILEM TC AAM (RILEM sārnu aktivizētu materiālu tehniskā komiteja) 2007. gadā ierosināja veidot akadēmiskā personāla akreditēto laboratoriju un industrijas pārstāvju starptautisku forumu, lai izstrādātu rekomendācijas nākotnes standartu projekta izstrādei atbilstoši sārnu aktivizētu materiālu specifikācijām. Pašreiz ir apzināts, ka inovatīvām un netradicionālām tehnoloģijām ir sarežģīti tikt ieviestām praksē, jo pašreizējie standarti neatbilst jauno tehnoloģiju īpatnībām, bet jauni standarti atbilstoši tehnoloģiskajām prasībām nav izstrādāti [121]. SAS un to materiāli neatbilst vairākus nacionālo un starptautisko cementu standartu, jo šī saistviela nav atbilstoša PC ķīmiskajām īpašībām un tai uzstādāmajām prasībām. Tomēr arī PC gadījumā šie standarti tikuši pieņemti tikai tad, kad PC jau bija iemantojis popularitāti būvniecības industrijā.

Standarti galvenokārt regulē un nosaka tādu produktu īpašības, kas jau ir pieņemti komerciālā apgrozījumā un kurus patērētājs ir atzinīgi novērtējis. Šādiem produktiem jau ir zināmas raksturīgās īpašības, tādējādi standartos bieži norādītas tikai minimālās prasības, paverot iespēju ražotājiem eksperimentēt un attīstīt materiāla īpašības. Lai būtu iespēja komercializēt SAS un to materiālus, ir jāizstrādā jauni standarti, kas nosaka tirgum drošus materiāla kvalitatīvos rādītājus. SAS gadījumā izstrādāt standartu noteiktai izejvielai un aktivizācijas šķīdumam būtu paveicams uzdevums, tomēr tas neaptvers visu plašo SAS klāstu, kā arī ierobežotu saistvielas pielāgošanu specifisku materiālu un jaunu inovatīvu tehnoloģiju pielietojumam. Aplūkojot EN un ASTM standartus, ir tikai viens cementam paredzēts standarts, kas nenosaka ierobežojumus PC saistvielas ķīmiskajam sastāvam — ASTM C1157. Tādējādi šajā gadījumā SAS betons var tikt klasificēts kā ASTM C 1157 cementa bāzēts materiāls ar noteiktām īpašībām, piemēram, pielietojumu, augstu agro stiprību utt.

RILEM TC 224 AAM komiteja izstrādā standartu ierosinājumus, balstoties uz materiālu īpašību aprakstošu pieeju (performance based approach). Lai novērstu laikietilpīgus procesus, kas nepieciešami pilnīgi jaunu standartu izstrādei, nākotnes SAS standartiem jābūt balstītiem uz jau esošiem standartiem (galvenokārt testēšanas metodēm). SAS produktus var izgatavot divos veidos — vai nu izgatavojot SAS un tai pievienojot pildvielas un ūdeni (i), vai arī sajaucot visas komponentes kopā vienlaicīgi (ii). Līdz ar to tiek attīstītas divas galvenās rekomendāciju līnijas — sārnu aktivizētiem cementiem (saistvielām) un sārnu aktivizētiem

betoniem (materiāliem). Rekomendācijās par sārnu aktivizētiem cementiem un betoniem tiks aplūkoti šādi galvenie jautājumi:

- sārnu aktivizētu cementu definīcija;
- piemērotu minerālu un aktivatoru piemēri;
- klasifikācija par saistvielas īpašībām pirms un pēc cietēšanas;
- prasības par īpašībām, kas jānorāda lietotājiem;
- testēšanas metodes.

Pašreizējā stadijā ir izstrādāta SAS definīcija: sārnu aktivizēta saistviela ir cementējošs materiāls, kas veidots no vienas vai vairākām Al un Si oksīdus saturošām izejvielām un no viena vai vairākiem aktivizācijas šķīdumiem, kuri satur sārmezemju metāla jonus un nodrošina paaugstinātu pH līmeni (silikātu šķīdumi, hidroksīdi, sulfāti un karbonāti).

RILEM ir apkopojis piemērotākos minerālos materiālus SAS iegūšanai:

- malti granulēto domnu sārņi (saskaņā ar EN 15167–1);
- SiO₂ saturoši elektrofiltru pelni (EN 450);
- kalcinēti māli;
- domnu sārņi, granulēti sārņi no citiem procesiem (nemetāliskā metalurģija, sintētiski un dabiski amorfi aluminosilikāti);
- citi aluminosilikātu saturoši materiāli, ieskaitot dabiskos pucolānus, krāsns izdedžus, pelnus u. c.

Piemēroti aktivizācijas šķīdumi:

- sārmezemju metālu silikāti;
- sārmezemju metālu hidroksīdi;
- sārmezemju metālu sulfāti;
- sārmezemju metālu karbonāti.

Izejvielām jānorāda šādi parametri: materiālu izcelsme, ķīmiskais sastāvs, karsēšanas zudumi, mineraloģiskais sastāvs, blīvums, virsmas laukums, granulometrija, kas izteikta kā atlikumi uz sietiem (piemēram, 45 μm). Savukārt, SAS materiālam pirms sacietēšanas — iestrādājāmība, reoloģiskās īpašības, saistīšanās laiks norādītājās temperatūrās, hidratācijas siltums. Sacietējušam SAS materiālam — mehāniskās īpašības (agrā vecumā, vēlā vecumā), maisījuma sastāvam nepieciešamie cietēšanas apstākļi, rukums un deformatīvās īpašības (šļūde utt.).

Aktuāls jautājums zinātniskajā un industriālajā sabiedrībā ir par SAS ilgmūžības pārbaudēm. Pašreiz nav noteikti specifiski standarti, pēc kuriem ir jāveic ilgmūžības pārbaudes SAS un to materiāliem. Zinātniskajos pētījumos šādas pārbaudes galvenokārt veic

uz jau esošo standartu bāzes, kas piemērojami PC izstrādājumiem. Šāda pieeja tiek pamatota ar ekspluatācijas apstākļu simulēšanu noteiktos apstākļos, kuriem ir jāspēj pretoties gan PC, gan SAS izstrādājumiem. Piemēram, literatūrā ir ierobežots pieejamo publikāciju daudzums, kas saistās ar SAS pretestību sulfātu iedarbībai. SAS sulfāta tests tiek veikts galvenokārt ar PC betonam piemērotām testēšanas metodēm. Pētījumi ir pierādījuši, ka ar nātrija silikātu aktivizēts domnu sārņu betons, kas ir testēts 4–6 mēnešus sulfāta šķīdumā (MgSO_4 un Na_2SO_4), periodiski pārbaudot tādas īpašības kā spiede, stiepes stiprība, deformatīvie rādītāji, ultraskaņas ātrums un elastības modelis, uzrāda niecīgas īpašību izmaiņas testa laikā [122]. Kuko un Manonens ziņojuši, ka pēc 12 mēnešu SAS izturēšanas 10 % MgSO_4 šķīdumā notika visu paraugu sabrukums (sārnu aktivizēti domnu sārņi), bet 1 % MgSO_4 šķīdumos un 1 vai 10 % Na_2SO_4 šķīdumos paraugi nezaudē savas īpašības; to mehāniskās īpašības pat pieauga pēc 25 mēnešiem [25]. Baharevs secināja, ka SAS ilgmūžība ir ārkārtīgi atkarīga no izmantotā aktivizācijas šķīduma veida un sulfāta šķīduma koncentrācijas [123]. Uz SAS spēju pretoties sulfātu iedarbībai būtisku ietekmi rada testā izmantotais sulfātā veids, piemēram, Na_2SO_4 šķīdumā SAS uzrāda niecīgus struktūras bojājumus, savukārt MgSO_4 šķīdums rada ievērojamu materiāla destruktiju, kas saistīts ar ģipša formēšanos un virsējo slāņu atslāņošanos. Tādējādi aizvien nav vienotas nostājas, kādu testēšanas metodi jāpiemēro SAS pārbaudēm.

Valda uzskats, ka, izmantojot industriālos atkritumus kā sekundārās izejvielas būvmateriālu izgatavošanā, pastāv potenciāls piesārņojuma noplūdes risks no materiāla ekspluatācijas laikā, tādējādi ietekmējot materiāla drošumu un ilgmūžību. Šis piesārņojums var parādīties kā nevēlamu savienojumu izsāļošanās gan materiāla iestrādes procesa, gan lietošanas laikā, gan dzīves cikla noslēgumā — reciklēšanas procesā vai deponējot. Šis piesārņojums var rasties, materiālam kontaktējoties ar ūdeni, kas palielina gruntsūdeņu, virszemes ūdeņu un augsnes piesārņojuma varbūtību.

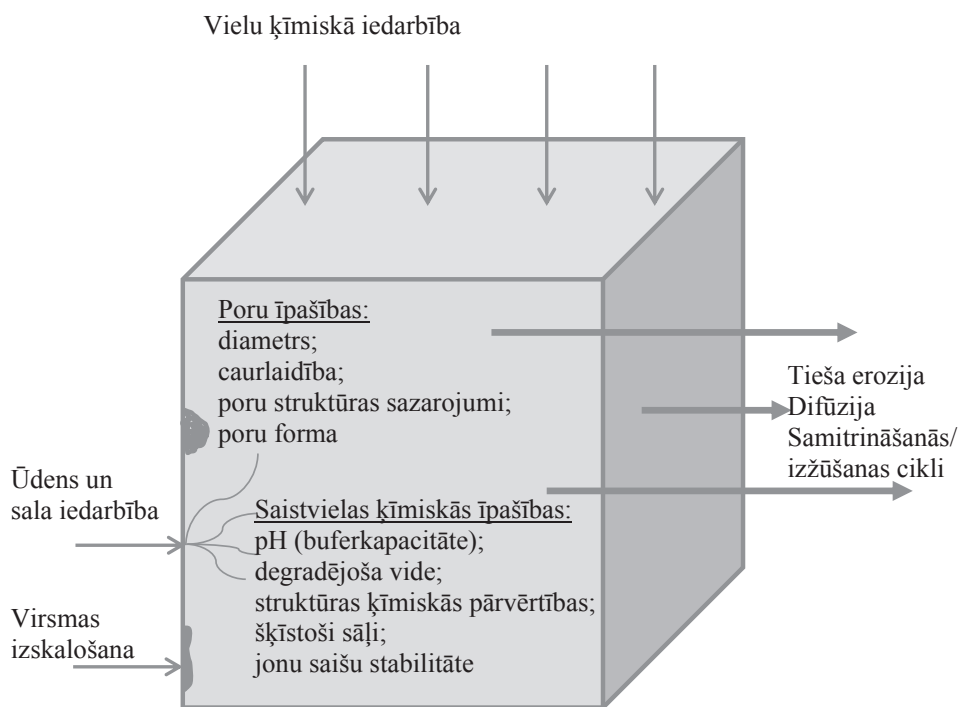
Ja SAS izejmateriāli sastāv no industriālajiem atkritumiem, kuri var saturēt arī toksiskus elementus (smagos metālus, organiskus elementus kā aromātiskos policikliskos ogļūdeņražus, radioaktīvas daļiņas u. c.), tad šādiem materiāliem nonākot kontaktā ar apkārtējo vidi, lietus ūdeni un/vai pazemes ūdeni var paaugstināties risks šos elementus izskalot. Ja piesārņojuma koncentrācija būs ļoti augsta, pastāv liels risks apkārtējai videi un cilvēku veselībai. Tādējādi izskalošanās tests (leaching test) ir ļoti svarīgs, lai pārlicinātos par materiāla drošību.

Pēc definīcijas izsāļošanās tests pārbauda šķīšanas procesus, kuros neorganiski vai organiski savienojumi tiek izvadīti no cietās materiāla fāzes šķīdumā vai apkārtējā vidē.

Šķīšanas intensitāte ir atkarīga no tādiem faktoriem kā minerālu šķīdība, sorbcija, desorbcija, pH līmenis, degradējošās vides veids, kā arī no materiāla struktūras blīvuma, porainības u.tml.

Faktori, kas var ietekmēt izsāļošanu (1.21. att.):

- cietu — šķīdru fāžu mijiedarbība vielās kā funkcija no pH, šķīdības, absorbcijas, degradācijas, skābju buferkapacitātes u. c.;
- cietu — šķīdru fāžu mijiedarbība vielās kā funkcija no to attiecības, poru šķīduma ķīmiskā sastāva, jonu saišu stiprības, šķīstošo sāļu koncentrācijas;
- šķīdumu pārvietošanas un žūšanas mehānisma: difūzijas, šķīšanas, virsmas īpašībām, izskalošanās (atkarībā no ūdens plūsmas ātruma, ārējās vides apstākļiem), samirkšanas — izžūšanas cikliem u. c.;
- fizikālajām īpašībām — formas (pulverveida, granulēti, monolīti), mitruma, porainības, blīvuma, caurlaidības.



1.21. att. Faktori, kas var ietekmēt bīstamo elementu šķīšanu no materiāla struktūras [62]

Tā kā ir sarežģīti paredzēt izsāļošanās raksturu un rezultātus, jo ir dažādi vides apstākļi, kuriem materiāls pakļauts lietošanas laikā, ir pieejams liels klāsts dažādu pārbaužu, kuras var iedalīt 3 galvenajās kategorijās:

- pamatīpašību raksturošana — tests balstīts uz specifisku īpašību noteikšanu materiālam. Var būt daudz mainīgo faktoru, piemēram, izejvielu attiecība, izskalošanās šķīduma attiecība pret materiālu, pH, vecums, fizikālie parametri u. c.;
- atbilstības tests — nosaka izskalošanās parametrus materiālam un salīdzina ar noteiktu iepriekš pieņemtu izskalošanās robežu, kura nosaka materiāla atbilstību normām;
- kvalitātes kontroles testi — ātri veicami testi, lai noteiktu, vai materiāls atbilst kādam atbilstības testa nosacījumam.

Uz masas difūziju balstīts izskalošanās tests tiek veikts vai nu monolītam materiālam, vai sablīvētam granulētam materiālam. Testa mērķis ir noteikt kaitīgo savienojumu izdalīšanās līmeni, ņemot vērā ķīmiskās un fizikālās (caurlaidības) materiāla īpašības. Skāba vide paātrina Ca^{2+} jonu izskalošanos, jo tiek šķīdināti Ca saturošie elementi, savukārt sārmaina vide palēnina Ca^{2+} jonu izskalošanos, bet šādā vidē tiek veicināta Si un Al elementu šķīšana. Dejonizēts ūdens paātrina izskalošanos, jo zemāka jonu koncentrācija šķīdumā veicina straujāku elementu migrāciju no pārbaudāmā materiāla struktūras uz šķīdumu. Arī paaugstināta ūdens plūsmas iedarbība ievērojami paātrina elementu šķīšanas ātrumu.

Ir veikti vairāki pētījumi par SAS spēju imobilizēt bīstamos atkritumus. Ir sastopams plašs rezultātu klāsts no labiem (zema šķīdība) līdz pat neapmierinošiem (augsta šķīdība) rādītājiem, atkarībā no saistvielas veida, cietēšanas apstākļiem, pētītajiem elementiem un pielietotajiem testiem [42], [124]. Svarīgs aspekts bīstamo vielu izskalošanai no struktūras ir to ciešā saistība ar sārmu izskalošanos no struktūras, kas ir atkarīga no saistvielas mikrostruktūras.

SAS ar Na/Al un Si/Al molāro attiecību no 1 līdz 2 spēj efektīvi imobilizēt toksiskos un radioaktīvos atkritumus [110], [125], [126]. Šie materiāli atbilst šādām regulējošām normām: TCLP tests bīstamo atkritumu izmantošanai materiālu izgatavošanā un ANS 16.1 un PCT-B tests (ASTM C1285–04) radioaktīvajiem atkritumiem. Sārmu joni ir komponente, kurai piemīt augstākā šķīšanas spēja [125]. PCT-B tests ir aprobēts ar tādiem materiāliem kā stikls un stikla keramika, un testā nav tiešas norādes uz radioaktīvu vielu izdalīšanos. Zinātniski rezultāti par SAS šķīšanu ūdenī ir ierobežotā daudzumā, taču šādi eksperimenti ļautu izprast materiāla ilgmūžību ūdens vidē, kā arī radioaktīvo savienojumu vai smago metālu izdalīšanos ūdenī. Būtu veicami pētījumi par tādu parametru ietekmi uz šķīdību kā vides pH līmenis, temperatūra, laiks un ūdens sastāvs. Līdzīgi kā tas ir novērots borsilikātu stikliem, arī SAS un ūdens šķīdumu saskarsmes rezultātā rodas straujš pH pieaugums [125]. Izskalošanās testi var tikt izmantoti ne tikai bīstamo savienojumu noplūdes konstatēšanai un novērtēšanai, bet arī citu šķīstošo elementu noteikšanai, kā, piemēram, sārmmetālu metālu

savienojumu šķīšanas kvantitātes noteikšanai, kas var būt svarīgs rādītājs dažādās tautsaimniecības nozarēs.

1.9. Sārnu aktivizētu saistvielu izmantošana tautsaimniecības nozarēs

1.9.1. Sārnu aktivizētu saistvielu izmantošana būvniecībā

SAS pasaulē tiek izmantotas betona un dzelzsbetona konstrukciju izgatavošanā un šāds betons ir nosaukts par ģeopolimēru betonu. Īpaši plašs ģeopolimēru betona pielietojums ir Austrālijā un Dienvidāfrikā, šos reģionus raksturo karsts klimats un ierobežoti ūdens resursi. Ģeopolimēru betonu visbiežāk ražo no elektrofiltru pelniem, domnu izdedžiem, tos sajaucot ar šķembām, smiltīm un ūdeni, iegūstot PC bāzes betonam līdzīgu materiālu [127]. Ģeopolimēru betonu stiegro ar stikla šķiedras stiegrām vai polimēru disperso stiegrojumu, tomēr arī tradicionālais tērauda stiegrojums ir pielietojams ģeopolimēru betonā. Jebkurai saistvielai, kas tiks izmantota dzelzsbetona konstrukciju izgatavošanai, ir ārkārtīgi liela nozīme augsta pH līmeņa saglabāšanā poru šķīdumā, lai nodrošinātu tērauda aizsardzību pret koroziju. SAS betonam piemīt laba adhēzija ar tēraudu [128] un teicami tiek nodrošināta tērauda aizsardzība pret apkārtējo vidi, jo materiālam ir augsts pH līmenis un zems hlorīdu difūzijas līmenis [84]. Ir veikti pētījumi par stiegrojuma aizsardzību SAS struktūrā. Stiegrots sārnu aktivizētu sārņu betons pēc 28 dienu cietēšanas tika pakļauts paātrinātam karbonizācijas testam (3 % CO₂, RH 65 %, 25 °C) un standarta laboratorijas apstākļiem (0.03 % CO₂, 65 % RH un 25 °C). Salīdzinot rezultātus ar tradicionālo dzelzsbetona konstrukciju, var secināt, ka sārņu betona aizsardzības spējas ir zemākas pie paātrinātas karbonizācijas. Iegūtie rezultāti liecina, ka karbonizācijas koeficients sārņu un PC betonam ir attiecīgi 139 un 25 mm (gadā)^{-1/2} pēc 45 dienu karbonizācijas. Galvenie korozijas produkti SAS betonam ir magnetīts (Fe₃O₄), vustīts (FeO), ģeotīts (aFeOOH) [129].

Kā vienu no ģeopolimēru dzelzsbetona konstrukciju ražotājiem var minēt „Zeobond”, uzņēmumu, kas darbojas Melnburnā (Austrālijā). Uzņēmums piedāvā 25, 32, 40 un 55 MPa betonu, kā arī dažādas dzelzsbetona konstrukcijas. 25 un 40 MPa stipru ģeopolimēru betonu plaši izmanto ietvju seguma izgatavošanai, iekļājot to kā monolītu lējumu vai izgatavojot bruģakmeņus. Bruģēšana un betona ieklāšana neatšķiras no praksē ierastajām tehnoloģijām, vienīgā atšķirība ir tā, ka ģeopolimēru betonu būvlaukumā nogādā sausā veidā un ieliec to uz vietas īsi pirms betonēšanas, t. i., pievieno aktivatora šķīdumu.

Literatūrā ir aprakstīts eksperiments, kur eksperimentāls ģeopolimēru betons ir izmantots ūdens tvertņu izgatavošanai (10 m diametrs, h = 2.4 m) un tehnoloģiskie dati ir salīdzināti ar tradicionālā PC betona izstrādājumiem [130]. Viena eksperimentālā tvertne

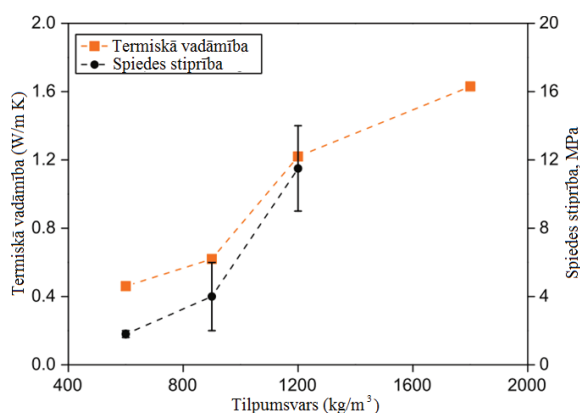
veidota no 80 % PC un 20 % SAS betona maisījuma, bet otra no 100 % ģeopolimēru betona. Abos gadījumos maksimālais betona pildvielu izmērs — 10 mm. Šīs ūdens tvertnes veidotas ar mērķi izpētīt ģeopolimēru betona struktūras un īpašību izmaiņas ūdens iedarbības rezultātā. Eksperimenta rezultātā tika izteikta hipotēze, ka ģeopolimēru betons nodrošina mikroplaisu aizpildīšanos ar saistvielas reakcijas produktiem, tādējādi palielinot pretestību ūdens iedarbei.

Viena no pirmajām dzelzsbetona konstrukcijām, kurā tika izmantots ģeopolimēru betons, ir Murrari Plant tilts (Austrālijā), kas tika būvēts 2009. gadā, un tā konstrukcija sastāv no ģeopolimēru betona sijām un plātnēm, kas stieģotas ar stiklašķiedras stiegrām. Ikdienā pār šo tiltu pārvietoja arī smagās automašīnas un ekspluatācijas defekti tiltam nav konstatēti.

Bandabergā (Austrālijā) tika realizēts projekts, kura laikā tika izbūvētas laivu piestātnes rampas no ģeopolimēra betona (~40 MPa), kas stieģots ar stiklašķiedras polimēru stiegrām. Šajā gadījumā visas sausās izejvielas tika transportētas uz Banderbergu, bet aktivizācijas šķīdums pievienots objektā uz vietas pirms betona iepildīšanas veidņos.

Izmantojot sārmu aktivizācijas tehnoloģiju, ir izgatavoti arī materiāli ar zemu tilpummasu, izmantojot vieglās pildvielas [8], [131] vai putu veidojošos reaģentus, piemēram, tīru Si [132], $\text{Al}(\text{OH})_3$ [133] vai organiskos polimērus kā glutēnu un benzola sulfonātus [134].

Izmantojot rīsu čaumalu pelnus un diatomītu, izgatavots zema tilpummasas sārmu aktivizēts materiāls. Iegūtie rezultāti liecina, ka NaOH ir optimālāks aktivizācijas šķīdums par KOH, kā arī palielinoties $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecībai izejvielās, pieaug materiāla spiedes stiprība. Rezultātā tika iegūts materiāls ar tilpummasu no 850–1500 kg/m³ un spiedes stiprību no 0.1–6.0 MPa [8]. Līdzīgi rezultāti iegūti arī citos pētījumos, kurā iegūts materiāls ar tilpummasu no 860–1400 kg/m³, spiedes stiprība 1.0–14.0 MPa [131]. Termiskās vadīšanas, mehānisko īpašību un tilpummasas attiecība ir dota 1.22. attēlā. Tilpummasai samazinoties zem 800 kg/m³, spiedes stiprība ievērojami samazinās un termiskā siltumvadītspēja var būt no 0.2–0.5 W/mK.



1.22. att. Termiskās siltumvadītspējas un spiedes stiprības attiecība no metakaolīna veidotiem putu ģeopolimēriem [135]

1.9.2. Sārnu aktivizētu saistvielu izmantošana biogāzes ražošanā

Pēdējās desmitgadēs aizvien pieaug interese par alternatīvo enerģiju. Tas ir loģisks iznākums nepārtraukti pieaugošajam pieprasījumam pēc enerģijas, ņemot vērā pieejamās enerģijas augošo cenu [136]. Biogāzes tehnoloģija piedāvā alternatīvu enerģijas avotu fosilajam kurināmajam. Izmantojot vietējos resursus, tādus kā lauksaimniecības ražas atlikumus, municipālos cietos vai pārtikas atkritumus, dzīvnieku atlieku pārpalikumus u.tml., ir iespējams ražot biogāzi un mēslojumu ar anaerobās biogāzes ieguves tehnoloģiju. Anaerobā biogāzes ieguve ir biodegradācijas process, kas ietver bioloģisku materiālu pārvēršanu metāna gāzē ar mikroorganismu palīdzību bezskābekļa vidē. Anaerobā ieguve ir saistīta ar acidoģenēzes, acetoģenēzes un metanogēnu kompleksu mijiedarbību un biomateriālu pārvēršanu tādos gala produktos kā CH_4 , CO_2 un organiskās skābēs. Metanogēnās baktērijas ir lēni augošas, to augšanu būtiski palēnina pH līmeņa izmaiņas. Tādēļ, lai sasniegtu augstu biogāzes ieguves efektivitāti, ir nepieciešams vielu balanss un kontrole bioreaktoros [137]. Anaerobiskais process, kura laikā bioloģiskie polimēri tiek pārvērsti par metānu, tiek iedalīts 4 soļos: (1) polimēru hidrolīze; (2) monomēru fermentācija uz gaistošām taukskābēm un alkoholu; (3) starpproduktu pārvēršana ūdeņradī un etiķskābē (acetoģenēze) un (4) metāna veidošanās (metanogēze) no CO_2 vai acetāta [138]. Katrā no šiem posmiem var notikt digestāta bojāšanās, ja kāda no mikroorganismu grupām ir nomākta vai pārlietu savairojusies [139], [140].

Viena no galvenajām problēmām visā procesā ir strauja bioloģiski noārdāmās masas paskābināšanās organisko skābju iedarbībā, kas rodas acetoģenēzes rezultātā, baktērijām noārdot organiskās substances digestātā. Ir izpētīts, ka vides pH anaerobajos reaktoros

pazeminoties zem pH 6, tiek pazemināta procesa efektivitāte un samazinās izdalītais metāna daudzums [141]. Lai regulētu vidi bioreaktoros, tiek izmantotas pH mēriekārtas, kuras uzrāda pH līmeni reaktorā un, zinot tā izmērus, tipu un citus parametrus, tiek ievadīts noteikts daudzums sārmaina šķīduma, tādējādi regulējot pH līmeni [142], [143]. Tomēr aktīvā pH kontrole ir problemātiska, jo notiek elektroda membrānas aizsērēšana, kas ir saistīta ar to, ka membrāna ir saskarsmē ar reaktorā esošo šķīdumu, kurā ir ievērojams daudzums suspendētu vielu, kas iesprūst elektroda porās, kā arī ir jāveic bieža elektrodu kalibrēšana un bojājumu novēršana [144].

Spīss rekomendē, ka pH līmenis bioreaktoros ir jāuztur no 6.8 – 7.0 ar papildu sārmu pievienošanu, izmantojot Na karbonātu, Na hidroksīdu un nātrija bikarbonātu šķīdumus [145]. Šādu nosacījumu rezultātā metanoģenēzes biogāzes ieguve kļūst problemātiska un dārga, jo nepieciešams papildus pievadīt sārmains vielas [146]. Pastāv dažādi materiāli un metodes, kā uzlabot pH stabilitāti un paaugstināt lietderības koeficientu bioreaktoriem. Svarīgi ir radīt tādu materiālu, kurš spēj neitralizēt skābes vairāku nedēļu ilgā laika posmā, radot augstu buferkapacitāti reaktorā esošajam šķīdumam, un to var efektīvi izmantot dažāda tipa bioreaktoros.

SAS, kam izgatavošanas izejvielas ir kombinētas tā, lai veicinātu sāрма ilgstošu izdalīšanos no materiāla struktūras, ir izmantojamas biotehnoloģisko procesu veicināšanai, nodrošinot stabilu pH līmeni reaktorā. Pateicoties no SAS izskalošā šķīduma ķīmiskajam sastāvam un izskalošanās intensitātei laikā, ir iespējams nodrošināt ilgstošu substrāta buferkapacitāti un efektīvi neitralizēt biotehnoloģiskajos procesos radušās skābes reaktorā.

Substrāta buferkapacitāti nodrošina bāziskie savienojumi, galvenokārt OH^- , HCO_3^{2-} , CO_3^{2-} , kas izskalojas no SAS. Pieaugot šo bāzisko savienojumu daudzumam, palielinās substrāta buferkapacitātes spējas. Buferkapacitātes spēju substrātam var noteikt ar titrēšanu. Hidroksīda (OH^-) un karbonātu (CO_3^{2-}) sārmainību (KS) nosaka, paskābinot substrātu līdz pH līmenim 7 un 8.3, bet bikarbonātu sārmainību (BKS) — līdz pH 4.5. Kopējā, jeb summārā sārmainība (SS) ir KS un BKS summa. Pēc iegūtajiem datiem tiek aprēķināts no SAS struktūras izskalošā sāрма daudzums 24 h laikā. Iegūtie dati tiek summēti, iegūstot kumulatīvās sārmainības līknes.

Veicot titrēšanu, sāрма šķīdumā notiek šādas reakcijas (apgabals, kur pH līmenis ir virs 8.3) [147]:



pH līmenis no 8.3 līdz 4.5:



SS aprēķins veikts balstoties uz vienādojumu (1), KS, balstoties uz vienādojumu (2) un BKS uz vienādojumu (3) [147]:

$$\text{TA} = V_{t1} \cdot M \cdot C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1} \text{ (mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) \quad (1.10)$$

$$\text{CA} = V_{t2} \cdot M \cdot C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1} \text{ (mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) \quad (1.11)$$

$$\text{BCA} = V_{t3} \cdot M \cdot C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1} \text{ (mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}) \quad (1.12)$$

kur

V_{t1} — standarta skābes šķīduma tilpums (ml) līdz pH 4.5;

V_{t2} — standarta skābes šķīduma tilpums (ml) līdz pH 8,3;

V_{t3} — standarta skābes šķīduma tilpums (ml) no pH 8.3 līdz pH 4.5;

M — Skābes molārā koncentrācija ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$);

C — 50 000 ($\text{mg CaCO}_3/\text{eq}$).

V — parauga tilpums, ml;

m — SAS parauga masa, g.

Biogāzes tehnoloģijā SAS var būt perspektīvs izmatošanai kā enzīmu imobilizācijas substance to zemās izmaksas dēļ. Līdz šim tiek izmantoti dabiskie ceolīti, kuriem ir izteiktas hidrauliskās īpašības un augsts katjonu apmaiņas līmenis [148], [149]. Ceolīti tiek lietoti kā mikroorganismu imobilizētāji anaerobās biogāzes reaktoros, lai stabilizētu un optimizētu procesu efektivitāti. Ja SAS ir izgatavots kā augsti porains materiāls ar lielu īpatnējās virsmas laukumu, kā arī tā poru struktūra nodrošinās pakāpenisku sārnu izdalīšanos, tādējādi neitralizējot reaktorā radušos skābju daudzumu un nodrošinot optimālu vidi mikroorganismiem, tas var efektivitātes ziņā pārspēt visus līdz šim bioreaktoros lietotos materiālus.

SAS veidošanās procesā bez A–S–H fāzes, kas nodrošina samērā augstās materiāla mehāniskās īpašības, rodas arī mazāk stabilā N–A–S–H fāze, kas, sadaloties ūdens vidē, paaugstina vides pH. Pie tam N–A–S–H sadalīšanas neveicina SAS mehānisko īpašību pasliktināšanos [85]. Tas padara SAS izmantošanu pievilcīgu biotehnoloģijas nozarē. Izveidojot SAS ar porainu struktūru, brīvie sārmi var izgulsnēties poru šķīdumā pa visu materiāla struktūru vienmērīgi, tādējādi sārnu šķīdība materiāla porainās struktūras dēļ būs pakāpeniska. Porainā struktūra nodrošina lielu īpatnējās virsmas laukumu, kur Na^+ jonus saturoši ūdenī šķīstošie kristāli var nogulsnēties. SAS var tikt izmantotas kā vides pH stabilizējošs materiāls, kuru var ievietot konteinerā un ērti nomainīt, līdzko viss brīvais sārms ir izskalots. Granulētas SAS, kas veidotas ar augstu SiO_2 un Na_2O attiecību, var būt perspektīvs materiāls, kas ievērojami var paaugstināt biogāzes ražošanas efektivitāti bioreaktoros.

1.9.3. Sārnu aktivizētu saistvielu izmantošana ūdens attīrīšanas sistēmās

Pēdējos gados ir veikts liels skaits laboratorijas līmeņa un pilotiekārtu eksperimentu ar augsta magnija koagulācijas — flokulācijas procesu izmantošanu, lai paaugstinātu notekūdeņu attīrīšanas efektivitāti no Ca, Mg un Mn piemaisījumiem. Flokulācijas process augsta pH līmeņa apstākļos nodrošina efektīvu daļiņu, koloīdu un noteiktu izšķīdušu elementu atdalīšanu no notekūdeņiem. Tradicionāli pH līmeņa paaugstināšanai notekūdeņu attīrīšanas tehnoloģiskajos procesos tiek izmantotas tādas ķīmiskas vielas kā kaļķis vai NaOH. Mangāna atdalīšana no notekūdeņiem sākas pie pH līmeņa 9.5 un kļūst efektīva pie pH 10.5, bet tiek pabeigta pie pH 11.0–11.5. Visefektīvākā mangāna atdalīšanas pakāpe tiek sasniegta tikai tad, kad vides pH līmenis paaugstinās līdz 11.0–11.5 [150]. Attīrīšanas procesā tiek iegūts Mn(OH)_2 , kas veido želejveida nogulsnes un ir izmantojams kā efektīvs koagulants un flokulants.

SAS materiāli ir potenciāli piemēroti ūdens attīrīšanas tehnoloģijai, jo materiāls tiek ražots izmantojot aktivizācijas šķīdumus ar augstu pH (pH 12.6–14.0, atkarībā no izmantotā aktivizācijas šķīduma) un daļa sārmaino savienojumu var kristalizēties uz poru virsmām, saglabājoties struktūrā ūdenī šķīstošu savienojumu veidā. Ūdens vidē notiek sārmaino savienojumu šķīšana un tiek nodrošināts augsts pH līmenis. Ja SAS tiek izgatavots granulu veidā un ūdens attīrīšanas sistēmās tiek ievietots kā filtrējošs slānis, tiek izveidota pasīvā pH regulēšanas sistēma, kas nodrošina magnija koagulācijas — flokulācijas procesam nepieciešamo vides pH un līdz ar to efektīvu notekūdeņu attīrīšanu. SAS poru šķīdumā esošā sārma koncentrācija (izteikta kā OH^- koncentrācija) ir robežās no 0.5–1.0 M, kas ir salīdzinoši augsta koncentrācija [84]. Sārmaino savienojumu šķīšana no SAS struktūras var turpināties vairāku nedēļu garumā, līdz tā koncentrācija pakāpeniski samazinās [125]. Šobrīd nav skaidrs vai uz SAS virsmas labvēlīgu apstākļu rezultātā var veidoties bioplēve, kas būtiski varētu paaugstināt izmantotā materiāla efektivitāti, izveidojot biofiltru. Šie pētījumi ir nākotnes plānos un nav šī promocijas darba daļa. Visi iepriekš minētie faktori nosaka SAS potenciālu izmantošanai ūdens attīrīšanas sistēmās.

2. IZPĒTES METODES

2.1. Izejmateriālu izpētes metodes

Mineralogiskais sastāvs SAS izejvielām noteikts ar rentgenstaru difrakcijas metodi (XRD) (PAN analytical X'Pert PRO) un ķīmiskais sastāvs izejvielām noteikts saskaņā ar LVS EN 196–2 ar precizitāti $\pm 0.5 \%$. Rentgena fluorescences analīze (EDX — energy dispersive X-ray spectrometry — EDS, Oxford instruments 7378) veikta elementu sadalījuma noteikšanai. Elementu analīze Al un Si daudzuma noteikšanai alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumiem (ASRW) veikta Vācijas institūtā “Forschungsinstitut für Nichteisenmetalle Freiberg GmbH” ar induktīvi sapāroto plazmas emisijas optisko spektrometru (ICP–OES), bet atomu absorbcijas spektrometrs izmantots Na, Mg, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Pb elementu daudzuma noteikšanai. Savukārt potenciometriskā titrēšanas analīze (PTA) izmantota, lai noteiktu Cl saturu, bet termogravimetriskā analīze, lai noteiktu S daudzumu. Aktīvā SiO_2 un R_2O_3 izstrādāta pamatojoties uz LVS EN 196–2, SiO_2 un Al_2O_3 noteikšanas pamatā ir gravimetriskās noteikšanas metode (Florentīna metode).

Izejvielu funkcionālo grupu strukturālā analīze veikta ar infrasarkanā Furjē spektroskopijas metodi (FTIR) (VARIAN 800 FT–IR) spektra intervālā no $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Daļiņu izmērs izejmateriāliem noteikts ar lāzergranulometrijas iekārtu Analysette 22 Nano Tec. BET metode (QuadraSorb) tika izmantota, lai noteiktu īpatnējās virsmas laukumu, kopējo poru tilpumu un poru vidējo rādiusu pulverveida SAS izejmateriāliem.

Skenējošais elektronu mikroskops (SEM) (Tescan Mira/LMU) izmantots izejvielu daļiņu formas un izmēra noteikšanai.

2.2. Sārnu aktivizētu saistvielu izpētes metodes

Mineralogiskais sastāvs SAS noteikts ar XRD (PAN analytical X'Pert PRO) un elementu sadalījums materiālā noteikts ar EDX (EDS, Oxford instruments 7378). Funkcionālo grupu strukturālā analīze SAS veikta ar FTIR (VARIAN 800 FT–IR) spektra intervālā no $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. SAS termogravimetriskā analīze veikta ar augsttemperatūras DTA/DSC Baehr DTA 703. SEM (Tescan Mira/LMU) izmantots SAS mikrostrukturās pētījumiem. XRD, FTIR, SEM, DTA pētījumi veikti 28 dienas veciem paraugiem.

Lieces un spiedes stiprība noteikta saskaņā ar LVS EN 1015–11, izmantojot prizmas formas paraugus ar izmēriem $40\times 40\times 160\text{ mm}$. Blīvums noteikts saskaņā ar EN 1097–7, ūdensuzsūce saskaņā ar EN 1097–6. Atvērtā porainība noteikta saskaņā ar LVS EN 1097–6, paraugus iemērcot ūdenī uz 72 h. Kopējā porainība aprēķināta pēc īpatnējā blīvuma noteikšanas, izmantojot Le Šateljē trauku (ASTM C188). Siltumvadāmība noteikta,

izmantojot siltuma plūsmas mērītāju LaserComp FOX 660, pārbaudot gaissausus paraugus ar dimensijām 300x300x50 mm. Temperatūras starpība starp plātnēm — 20 °C (0 °C augšējā un 20 °C apakšējā).

Salturība SAS tika noteikta atbilstoši LVS 405:2002 Betona sienu bloki: Ūdens uzsūces un salturības noteikšana. Pārbaudēm izmantoti prizmas paraugi ar izmēru 40x40x160 mm. Paraugi pārbaudīti dejonizētā ūdenī. Sulfātu noturība veikta atbilstoši standarta SIA 262/1 pielikumam D: Sulfātu noturība. Prizmas paraugi (40x40x160 mm) tika pārbaudīti Na₂SO₄ šķīdumā. Paraugiem noteiktas masas un spiedes stiprības izmaiņas.

Hidroksīdu jonu izskalošanās tests jeb sārmainības tests tika veikts 28 dienu veciem SAS, iemērcot kubiskas formas paraugus (masa 3.5 ± 0.2 g) dejonizētā ūdenī un mērot izšķīdušo OH⁻ jonu koncentrāciju laikā. Paraugi tika pārvietoti jaunā traukā ar dejonizētu ūdeni (100 ml) ar intervālu 24 h 20 līdz 50 dienu ilgā periodā. Titrēšana ar 0.01 M HCl tika veikta paraugu šķīdumam līdz pH 7.0. pH līmenis noteikts ar pH/mV mērītāju HI 991003, un rezultātā tika aprēķināts OH⁻ jonu daudzums kā mol/l/g_{SAS}. Pārbaudēm tika izzāģēti paraugi no 40x40x160 mm prizmu tilpuma, lai novērstu malu efektu, kas var ietekmēt sārmu difūzijas rezultātus no materiāla struktūrās.

Materiāla spēja uzturēt šķīdumam buferkapacitāti tika noteikta 3 dienas veciem paraugiem, kuri izturēti dejonizētā ūdenī (100 ml), paraugu ik pēc 24 h ievietojot jaunā ūdens tilpumā. Pārbaudīti kubiski paraugi ar masu 3.5 ± 0.2 g. Pēc paraugu izņemšanas no ūdens šķīdumam noteikts pH līmenis un izrēķināta šķīduma buferkapacitāte, kas izteikta kā CaCO₃ ekvivalents uz 1 g sārmainā materiāla (CaCO₃ eq. mg/l/g_{AAM}). Lai noteiktu šķīduma buferkapacitāti, izmantoti 50 ml šķīduma, kurā 24 h izturēti paraugi un iegūtie ūdens šķīdumi titrēti ar 0.01 M sālsskābi HCl. Titrēšana veikta līdz noteiktam pH līmenim — pH 8.3, pH 7.0 un pH 4.5 — kopējās sārmainības, karbonātu sārmainības un bikarbonātu sārmainības noteikšanai. SEM tika izmantots mikrostruktūras pētījumiem un BET metode materiāla virsmas laukuma noteikšanai pirms un pēc izskalošanās testa veikšanas.

2.3. Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts

Promocijas darba izstrādes laikā iegūtos materiālus var uzskatīt par tipiskiem zema kalcija satura SAS, kas veidoti uz mālu bāzes. Pētījumos izmantoti trīs veidu māli: divu veidu kaolīna māli (SIA „Keramserviss” piedāvātais komerciālais kaolīns un atkritumveida metakaolīns no „JSC Stikoporas” (Lietuva) (MKw), kuri izmanto kaolīna mālus no „Surin-Kaolin” (Polija) ražošanas procesā); un mazkarbonātu illīta māli no SIA „Lode” (Latvija) Liepas atradnes. Lai iegūtu porainu SAS, izmantoti alumīnija pārstrādes atkritumi (ASRW) no alumīnija metāllūžņu pārstrādes uzņēmuma SIA “Dīlers” (Latvija) un alumīnija pasta DEG

4507 (T), kas ir komerciāli pieejams produkts. Pētījumos izmantoti divu veidu stikla izejmateriāli, ar kuriem var modificēt SAS struktūru: stikla atkritumi (G) iegūti no fluorescento lampu demerkurizācijas pārstrādes rūpnīcas SIA “Lampu Demerkurizācijas Centrs” (Latvija) un nātrija silikāta stikls (SG) no A/S „Valmieras stikla šķiedra” rūpnīcas (Latvija). Stikla piedevas izmantotas, lai koriģētu sārna izdalīšanās intensitāti ūdens vidē. Lai nodrošinātu izejvielu homogenitāti un nepieciešamo daļiņu smalkumu, sausas izejvielas tika maltas 20 vai 30 minūtes (atkarībā no veikto pētījumu mērķa) planetārajās bumbu dzirnavās Retch PM440 ar 300 apgr./min.

2.3.1. Māli

Māli ir galvenā izejviela SAS iegūšanā, jo satur ievērojamu daudzumu Al_2O_3 un SiO_2 kristāliskā formā, kuri pēc termiskās apstrādes temperatūrā, kas nepārsniedz $850\text{ }^\circ\text{C}$, pilnībā vai daļēji pārveidojas amorfos savienojumos. Atbilstoši iepriekš veiktajiem pētījumiem, apstrādes temperatūra, kas pārsniedza $800\text{ }^\circ\text{C}$, samazina amorfo Al_2O_3 un SiO_2 oksīdu aktivitāti un tas var aizkavēt sārna aktivizācijas procesus.

2.3.1.1 . Mālu kalcinēšanas temperatūras un malšanas ilguma noteikšana

Tā kā neapdedzinātām mālu daļiņām (illīta un kaolīna māliem) nepieciešama gan termiskā apstrāde, gan smalcināšana (mehāniska apstrāde), tad, izvērtējot termiskās apstrādes temperatūras un laika ietekmi uz mālu aktivitāti, tika izvēlēts konstants malšanas laiks (malšana 20 min, 300 apgr./min), savukārt, lai izvērtētu iegūto daļiņu izmēru atkarību no malšanas ilguma, tika salīdzināti illīta un kaolīna māli, kuri kalcinēti konstantos apstākļos, bet malti atšķirīgu laika periodu (15, 20, 30 min). Ne tikai mālu aktivitāte, bet arī to daļiņu izmēri ir būtiski parametri, kas nosaka mālu aktivizācijas intensitāti sārmainā vidē.

Tika pētīti divi dažādi mālu apdedzināšanas režīmi: lēns un ātrs. Lēnā apdedzināšana tika veikta mufelkrāsnī, kur uzkaršanās ātrums bija $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, bet izturēšanas ilgums maksimālajā temperatūrā 2 h. Savukārt ātrais apdedzināšanas režīms ilga 15 min $700\text{ }^\circ\text{C}$ rotācijas krāsnī.

2.1. tabulā ir salīdzināts metakaolīns (MK), kas termiski apstrādāts dažādās temperatūrās, bet samalts vienādā režīmā (20 min, 300 apgr./min). Vislielākais aktīvā R_2O_3 daudzums (32–33 %) ir pēc mālu apdedzināšanas $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Savukārt vislielākais aktīvā SiO_2 (1.85 %) daudzums veidojas tajā gadījumā, kad apdedzināšanas process ir bijis ļoti straujš (R). Tātad, palielinot apdedzināšanas temperatūru līdz $800\text{ }^\circ\text{C}$, palielinās MK aktivitāte, kas ir saistīta ar aktīvā Al_2O_3 veidošanos šajā apdedzināšanas temperatūrā. Aktīvais Fe_2O_3 un TiO_2 faktiski neveidojas un mālu aktivitāti neietekmē.

Spriežot pēc aktīvo komponentu īpatsvara, optimālā apdedzināšanas temperatūra kaolīna māliem ir 700–800 °C. Apdedzināšanas režīma ātrums to īpaši neietekmē, bet no ekonomiskā viedokļa izdevīgāks ir ātrais apdedzināšanas režīms.

2.1. tabula

Aktīvais SiO₂ un R₂O₃ (masas %), dažādās temperatūrās apdedzinātam kaolīna māliem, kas malti 20 min

	500 °C	600 °C	700 °C	700 °CR	800 °C	Noteikšanas precizitāte ± absol.%
SiO ₂ kopējais	53.50	53.54	54.98	54.70	55.86	0.5
R ₂ O ₃ kopējais (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +TiO ₂): Fe ₂ O ₃ – 0,57, TiO ₂ – 0,29	42.24	42.86	43.34	43.77	43.70	0.5
SiO ₂ aktīvais	1.00	1.27	1.10	1.85	1.28	0.1
R ₂ O ₃ aktīvais(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +TiO ₂):, Fe ₂ O ₃ – 0,2 ÷ 0,3, TiO ₂ – 0	6.04	21.06	32.76	32.19	32.67	0.3

Lai noskaidrotu 800 °C temperatūrā kalcinētu kaolīna mālu daļiņu izmēru sadalījuma un īpatnējās virsmas ietekmi uz aktivitāti, ir izvēlēti malšanas režīmi 15, 20 un 30 min. Par malšanas efektivitātes kritēriju ir izvēlēts īpatnējais virsmas laukums, kas daļiņām pēc 20 min. malšanas ir lielāks (19.54 m²/g), nekā pēc 15 minūšu malšanas (16.52 m²/g). Maļot daļiņas vēl ilgāk (30 min.), vērojama īpatnējās virsmas laukuma neliela samazināšanās (15.86 m²/g), kas, iespējams, norāda uz to, ka maksimālais malšanas laiks ir sasniegts, bet turpinot daļiņas smalcināt vēl ilgāk, daļiņas, iespējams, elektrostatiski uzlādējas, salīp, un līdz ar to kopējais īpatnējās virsmas laukums samazinās.

Visaugstākā mālu aktivitāte iegūta, kaolīna mālus strauji apdedzinot pie optimālās apdedzināšanas temperatūras 700–800 °C un maļot optimālo malšanas laiku, kas nepārsniedz 20–30 min. planetārās dzirnavās, jo tad materiālos ir visaugstākais aktīvā SiO₂ un R₂O₃ saturs, bet īpatnējais virsmas laukums ir maksimāli lielākais. Līdzīgi kā kaolīna māli, arī illīta māli tika aktivizēti gan apdedzinot, gan maļot dažādos režīmos (2.2. tabula). 700 °C temperatūrā apdedzināti illīta māli satur vislielāko aktīvā SiO₂ daudzumu (1.11 %), salīdzinot ar zemākās temperatūrās apdedzinātiem illīta māliem. Tomēr mālu aktivitāte nav atkarīga tikai no aktīvā SiO₂ daudzuma, bet arī no aktīvā R₂O₃ daudzuma. Visaugstākais kopējais aktīvā R₂O₃ daudzums (7.92 %) ir noteikts illīta mālos, kas apdedzināti pie 700°C. Malšanas ilgums būtiski nepalielina IC īpatnējās virsmas laukumu. 15 min. maltiem māliem īpatnējās virsmas laukums ir 21.95 m²/g, 20 min. maltiem — 22.17 m²/g, bet 30 min. maltiem — 21.42 m²/g. Visaktīvākie māli tiek iegūti tajā gadījumā, kad tos lēni apdedzina 700°C temperatūrā un maļ 20–30 min. Tomēr var uzskatīt, ka aktivitāte būtiski nemainās, ja mālu apdedzināšanas temperatūras intervāls ir no 600 °C līdz 800 °C.

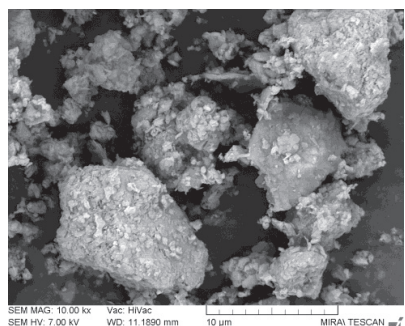
Aktīvais SiO_2 un R_2O_3 (masas %), dažādās temperatūrās apdedzinātiem illīta māliem (IC), kas malti 20 min.

	500 °C	600 °C	700 °C	700 °CR	800 °C	Noteikšanas precizitāte $\pm$ absol.%
SiO_2 kopējais	72.70	72.65	73.15	72.94	73.20	0.5
R_2O_3 kopējais ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$): $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 6,15$; $\text{TiO}_2 - 1,21$	19.00	19.40	19.08	19.35	19.48	0.5
SiO_2 aktīvais	1.10	1.05	0.89	1.05	1.11	0.1
R_2O_3 aktīvais ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$): $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,16 \div 1,23$; $\text{TiO}_2 - 0$	5.42	7.14	7.92	7.79	6.75	0.3

Apkopojot iegūtos datus, var secināt, ka apdedzināšanas režīms nav noteicošais mālu aktivitātes nodrošināšanai. Līdz ar to var izvēlēties ekonomiski izdevīgāko apdedzināšanas režīmu, t. i. ātru apdedzināšanas režīmu atmosfēras tipa rotācijas krāsnī. Savukārt daļiņu izmērs būtiski neatšķiras atkarībā no malšanas ilguma, un nav būtiski, vai daļiņas tiek maltas 20 vai 30 min. Pagarinot malšanas laiku ilgāk par 30 min., daļiņu īpatnējās virsmas laukums var samazināties un tas nav ekonomiski izdevīgi, savukārt īsāks malšanas laiks nenodrošina daļiņu iegūšanu ar maksimāli lielu īpatnējo virsmu.

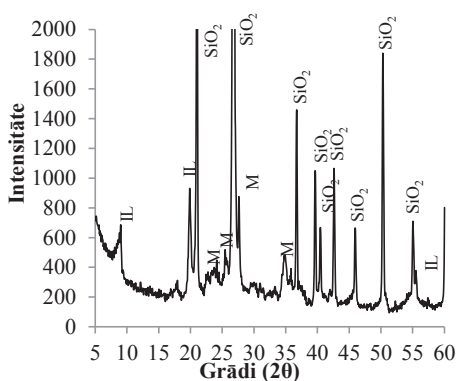
2.3.1.2 Kalcinētu illīta mālu (IC) izpētes rezultāti

Pētījumos izmantoti kalcinēti illīta māli (IC) ātrās apdedzināšanas režīmā atmosfēras tipa rotācijas krāsnī 800 °C temperatūrā un samalti 30 min. planetārajās dzirnavās (300 apgr./min). Ar lāzergranulometriju konstatētais vidējais daļiņu izmērs pēc 30 min. malšanas IC ir 709.5 nm. Līdzīga informācija par IC daļiņu izmēru ir iegūta, izmantojot skenējošās mikroskopijas metodi (SEM). Analizējot SEM mikrofotogrāfiju, var konstatēt slāņainas materiāla daļiņas ar izmēriem $> 1 \mu\text{m}$, kā arī novērojami lielāka izmēra aglomerāti ar izmēriem līdz $10 \mu\text{m}$. (2.1. att.).



2.1. att. Illīta mālu daļiņu mikrofotogrāfija, palielinājums 10 000 reizes

Atbilstoši XRD analīzei IC mālos pārsvarā dominē kristāliskās fāzes, kaut gan ir konstatējams arī neliels daudzums amorfās fāzes, kas var reaģēt sārmu aktivizācijas procesa laikā. XRD analīzēs konstatēts kristāliskais kvarcs (SiO_2), illīta minerāli ($\text{K}(\text{AlFe})_2\text{AlSiO}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) un laukšpati (KAlSiO_8) (2.2. att.).



2.2. att. XRD līknes kalcinētiem illīta māliem (IC) 800 °C temperatūrā:

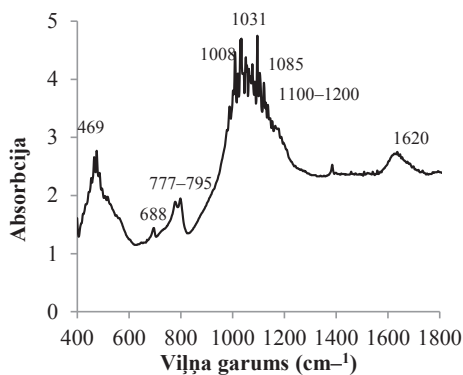
SiO_2 — kvarcs, IL — illīts, M — laukšpats

Mālu ķīmiskais sastāvs dots 2.3. tabulā. Pēc ķīmiskās analīzes datiem, IC sastāvā ir zems Al_2O_3 saturs — 14.6 %, kas no SAS materiālu struktūras veidošanas viedokļa ir uzskatāms par trūkumu, jo zems Al_2O_3 saturs mālos veicina nepilnīgu polimerizācijas procesu, kura rezultātā veidojas SAS ar nestabilu struktūru. Pēc literatūras datiem, augsts SiO_2 saturs (73.8 %) nodrošina nepieciešamo SiO_2 daudzumu reakcijām un teorētiski nav nepieciešams izmantot aktivizācijas šķīdumu ar augstu SiO_2 saturu. Augsts K_2O saturs mālos (2.8 %) paaugstina sistēmas sārmainību, tomēr savstarpējā Na^+ un K^+ jonu mijiedarbība uz struktūras veidošanās procesiem ir jānosaka papildu pētījumos.

SAS izejvielu ķīmiskais sastāvs (masas %)

Ķīmiskais sastāvs	ASRW	IC	MK	G	SG	Q	D
Al ₂ O ₃	63.2	14.6	34.2	1.0	2.8	1.4	0.6
SiO ₂	7.9	73.8	51.8	68.1	76.0	96.8	4.5
CaO	2.6	0.9	0.1	1.4	–	–	28.6
SO ₃	0.4	–	–	–	–	–	–
TiO ₂	0.5	0.6	0.6	–	–	–	–
MgO	4.4	1.1	0.1	–	–	–	20.2
Fe ₂ O ₃	4.5	4.1	0.5	0.2	0.1	0.3	0.6
PbO	–	–	–	20.0	–	–	–
Na ₂ O	3.8	0.1	0.6	8.0	21.0	–	0.4
K ₂ O	3.8	2.8	–	1.2	–	–	0.2
CaCO ₃ *MgCO ₃	–	–	–	–	–	–	97.0
Citi	2.6	1.1	0.5	0.1	–	0.5	–
Karsēšanas zudumi, 1000 °C	6.21	0.98	0.2	–	–	–	45.5

Ar FTIR spektroskopiju konstatētās savienojumu grupas un ķīmisko saišu absorbētie viļņu spektri kalcinētiem māliem doti 2.3. att. un 2.4. tabulā dota FTIR absorbcijas spektru interpretācija izejvielām un SAS. Absorbcijas joslas ar maksimumiem pie 1031, 1008 un 469 cm⁻¹ atbilst Si–O saišu deformācijām, kā arī ir konstatētas kvarca grupai raksturīgās deformācijas pie absorbcijas maksimuma 1085 cm⁻¹. Absorbcijas josla intervālā no 1100 līdz 1200 cm⁻¹ ir attiecināma uz amorfu SiO₂ grupas deformācijām [151]. Kalcinētiem IC māliem ir absorbcijas josla ar maksimumu pie 1620 cm⁻¹, kas tiek attiecināta uz H–O–H saišu deformācijām (ūdens molekulas). Raksturīgais absorbcijas duplets deformāciju joslā ar maksimumiem 777 un 795 cm⁻¹ ir attiecināms uz kvarca grupu [86], [152].



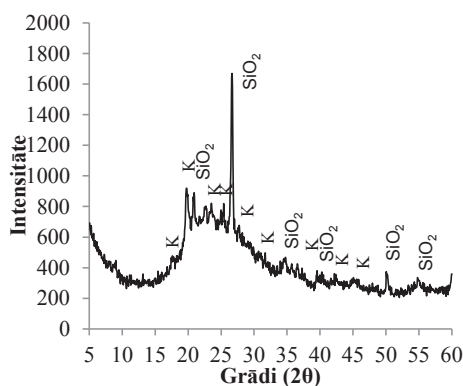
2.3. att. FTIR spektrs kalcinētiem illīta māliem (IC)

FTIR absorbcijas spektru interpretācija

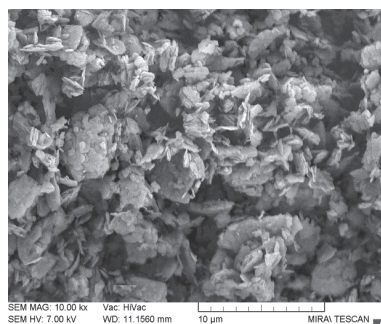
Viļņu absorbētās enerģijas joslas maksimums, cm^{-1}	Absorbcijas spektra interpretācija
446	Si–O–Si vai Al–O–Si saišu deformācijas
469	Si–O saišu deformācijas
540	Si–O–Al saites, kur Al atrodas oktaedrālā sistēmā
457 un 688	Si–O–Si vai Al–O–Si valento saišu deformācijas
512 un 620	O–Si–O ceolītu elementu saites deformācijas
777 un 795	Kvarca grupas deformācijas
881	Nātrija bikarbonātu grupas deformācijas
1000–1030	Dažādu saišu, kas raksturīgas Si–O, Si–O–Si, Si–O–Al un, iespējams, Si–O–Al–(Na) deformācijas
Plecs pie 1100–1200	Si–O valento saišu deformācijas (kaolīns–metakaolīns)
1436	Nātrija karbonāta grupas deformācijas
1620	OH grupas un H–O–H valento saišu deformācijas (ūdens)

2.3.1.3 Kalcinētu kaolīna mālu (MK) izpētes rezultāti

Metakaolīnam (MK) piemīt amorfa struktūra, ko raksturo amorfa pacēlums 2θ reģionā no $18\text{--}33^\circ$ (2.4. att.). Izteiktākās kristāliskās fāzes ir SiO_2 un kaolīns. MK īpatnējā virsma ir $15.86 \text{ m}^2/\text{g}$. Vidējais daļiņu izmērs ir 743.1 nm . MK ir raksturīga plātņveida morfoloģija ar dažādiem daļiņu izmēriem, kas tika konstatēts ar SEM (2.5. att.).

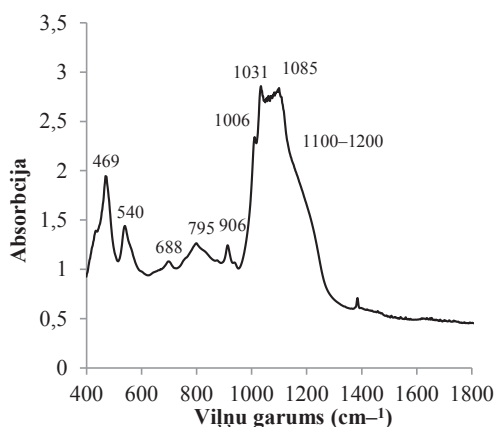
2.4. att. XRD līknes kalcinētiem kaolīna māliem (MK) 800°C temperatūrā.

SiO_2 – kvarcs, K – kaolīns



2.5. att. Metakaolīna (MK) morfoloģija aplūkota SEM, palielinājums 10 000 reizes

Atbilstoši FTIR spektru analīzei MK konstatētās absorbcijas joslas maksimums pie 913 cm^{-1} , kas atbilst Al–OH grupas svārstībām, un absorbcijas maksimums pie 540 cm^{-1} , kas atbilst Si–O–Al^{IV} saišu svārstībām (2.6. att.). Kaolīnam raksturīgā absorbcijas josla ar maksimumu 800 cm^{-1} var tikt attiecināta uz oktaedrālās Al³⁺ koordinātes grupas svārstībām, un tā pārveidojas par oktaedrālo koordinātu grupu kaolīna kalcinēšanas procesā [151], [153].



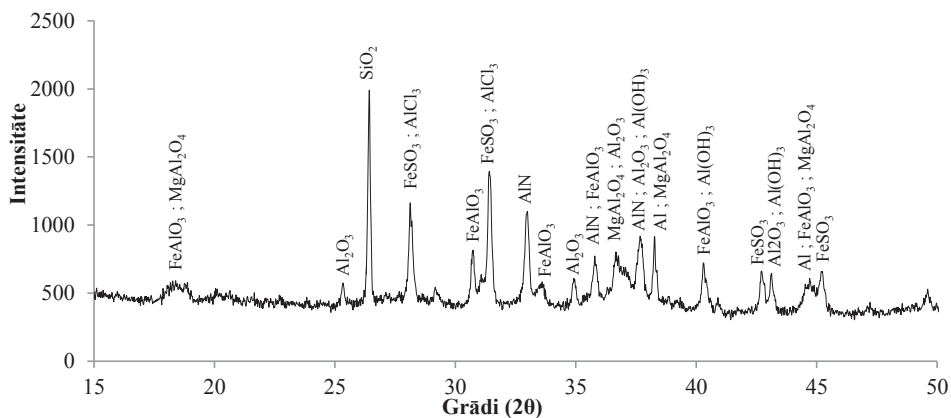
2.6. att. FTIR spektrs kalcinētiem kaolīna māliem (MK)

Metakaolīnu saturoši atkritumprodukti (MKw), kas izmantoti vairākos pētījumos promocijas darba ietvaros, ir ražošanas blakusprodukts no stikla granulu ražošanas procesa („Stikloporas”, Lietuva). Izgatavojot putu stikla granulas, kaolīna māli tiek izmantoti kā pretsalipšanas viela stikla granulām to veidošanās procesa laikā. Rezultātā, kausējot stiklu un veidojot granulas, kaolīna māli tiek apdedzināti aptuveni $800\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā 40–50 min., kas atbilst stikla granulu ražošanas tehnoloģijai. Iegūto MKw granulu ražošanā nevar izmantot atkārtoti, tādējādi tas tiek klasificēts kā ražošanas blakusprodukts jeb atkritums. Saskaņā ar iepriekš veiktajiem pētījumiem par kalcinēšanas temperatūras ietekmi uz mālu

aktivitāti, iespējams apgalvot, ka šie ražošanas atkritumi satur augstu amorfo oksīdu daudzumu un tiem piemīt augsta aktivitāte, kas svarīga sārmu aktivizēšanas procesā. MKw priekšapstrāde netika veikta. Sietu analīžu rezultāti uzrāda, ka daļiņas ir diapazonā no 0.180–0.355 mm.

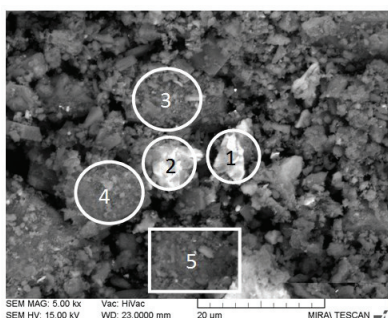
2.3.2. Alumīnija atkritumu pārstrādes atkritumi

Alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW) ir gala atkritumprodukts, kas rodas, pārstrādājot alumīnija metāllūžņus. ASRW ķīmiskais sastāvs dots 2.3. tabulā. ICP–OES elementu analīze ASRW uzrāda šādus elementus: alumīniju — 34.4%, silīciju — 4.4 %, magniju — 2.4 %, kalciju — 1.3 %, Na — 1.7 %, K — 2.3 %, S — 0.1 %, Cl — 4.2 %, Fe — 3.6 %, Cu — 1.0 %, Pb — 0.1 %, Zn — 0.6 %. Saskaņā ar XRD analīzēm, ASRW satur metālisko alumīniju (Al), dzelzs sulfītu (FeSO_3), alumīnija nitrīdu (AlN), korundu (Al_2O_3), alumīnija dzelzs oksīdu (FeAlO_3), magnija dialumīniju (MgAl_2O_4), kvarcu (SiO_2), alumīnija hlorīdu (AlCl_3), alumīnija hidroksīdu ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (2.7. att.). AlN savienojums izskaidro īpatnējo smaku, kas jūtama SAS saistīšanās laikā, kad, veidojoties poru sistēmai, izdalās gāze.



2.7. att. Alumīnija pārstrādes atkritumu XRD analīzes

ASRW virsmas laukums netika noteikts ar lāzerdifraktometrijas analīzi, jo tas reaģē ūdens vidē. Izmantojot SEM, var noteikt ASRW morfoloģiju (2.8. att.). Analizējot SEM attēlus, var secināt, ka ASRW daļiņas neveido aglomerātus un tiem ir šķautņaina forma. Daļiņu izmērs ir robežās no 1–50 μm . Sietu analīzes uzrāda, ka ASRW daļiņu izmēri ir plašā diapazonā no 0.09–0.25 mm, kas atbilst iepriekš veiktajiem pētījumiem. Dažām daļiņām piemīt metālisks spīdums. EDX analīzes uzrāda aptuvenu ASRW elementu analīzi (2.5. tabula).



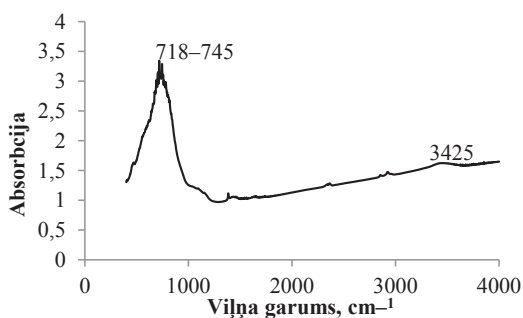
2.8. att. ASRW mikrofotoģrāfija, palielinājums 5 000 reizes

2.5. tabula

ASRW, alumīnija pastas EDX analīzes. Spektra analīzes punkti doti 2.8. att.

Spektra Nr.	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Zn	Kopā
1	10.6	38.9	—	—	1.5	29.7	1.5	—	—	7.7	10.0	100.0
2	13.4	18.7	—	—	0.8	27.9	1.0	—	17.8	20.6	—	100.0
3	16.5	46.7	2.0	—	3.8	30.3	0.8	—	—	—	—	100.0
4	—	55.4	—	—	11.0	31.1	2.6	—	—	—	—	100.0
5	2.9	44.0	—	0.9	2.0	41.5	2.3	6.4	—	—	—	100.0

ASRW satur tādus metālus kā Ti, Cr, Zn u. c., kas liecina par dažādu metālu piemaisījumu, kas paliek kušņos pēc alumīnija pārstrādes. Alumīnija apjoms ASRW ir līdz pat 40 %, slāpekļa daudzums var būt līdz 16.5 %. Kopumā EDX rezultāti atbilst iepriekš aprakstītajiem XRD rezultātiem. FTIR rezultāti uzrāda OH grupas valento saišu svārstības pie 3425 cm^{-1} , kas raksturīgas Si–OH grupas vai ūdens molekulām [154] (2.9. att.). Absorbcijas spektrs intervālā $718\text{--}745\text{ cm}^{-1}$ ir raksturīgs Al–O–Al saišu deformācijām [155].

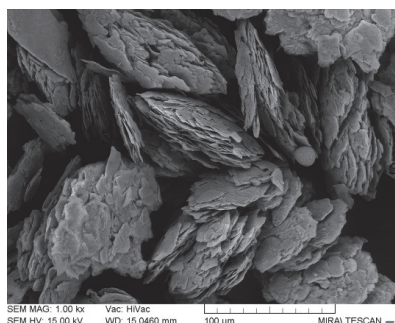


2.9. att. FTIR spektrs alumīnija pārstrādes atkritumiem (ASRW)

2.3.3. Alumīnija hidroksīda pasta

Alumīnija pasta DEG 4507 (T) ir komerciāli pieejams materiāls. Saskaņā ar ražotāja norādīto informāciju, negaistošais vielu saturs — 69.0–69.4 masas %, vidējais daļiņu izmērs

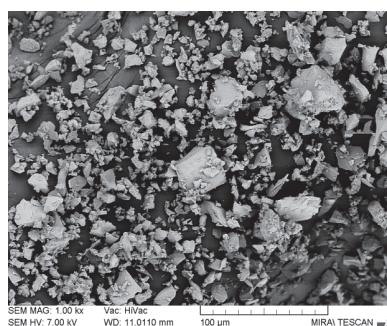
(d_{50}) — 57.4–64.2 μm , kas atbilst SEM rezultātiem (2.10. att.). H_2 reaktivitāte gāzes masas plūsmas mērītājā ir 157–301 ml/min; maksimālās reakcijas laiks — 1:28–1:40 min; H_2 tilpums līdz 16. minūtei: no 643–682 ml.



2.10. att. Alumīnija pastas (T) DEG 4507 mikrofotogrāfija, palielinājums 1 000 reizes

2.3.4. Stikla izejmateriāli

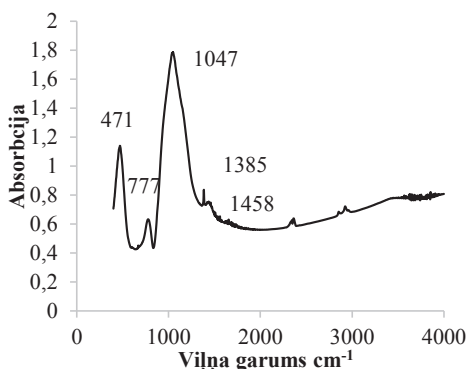
Stikla atkritumi (G) iegūti no fluorescento lampu demerkurizācijas pārstrādes rūpnīcas SIA “Lampu Demerkurizācijas Centrs” (Latvija). Smalki samalts stikls izmantots kā izejmateriāls SAS īpašību modificēšanai atbilstoši iecerētajam SAS izmantošanas virzienam. Stikla virsmas īpatnējais laukums ir 1.126 m^2/g . Stikla daļiņu vidējais diametrs atbilstoši SEM nepārsniedz 26 μm , daļiņu izmēra diapazons ir no 8 μm līdz 30 μm (2.11. att.). Stikla sietu analīžu rezultāti uzrāda daļiņas ar izmēriem diapazonā no 0.063–0,180 mm. Stikla ķīmiskais sastāvs ir: SiO_2 — 69.1 %, PbO — 20.0 %, Al_2O_3 — 1.0 %, Fe_2O_3 — 0.2 %, CaO — 1.4 %, Na_2O — 8.0 % un K_2O — 1.2 % (2.4. tabula).



2.11. att. Malta stikla (G) morfoloģija SEM, palielinājums 1 000 reizes

FTIR spektru rezultāti uzrāda kvarca saišu (Si–O–Si) svārstības pie absorbcijas maksimuma 471 cm^{-1} un simetriskas valento saišu svārstības pie absorbcijas maksimuma

1047 cm^{-1} (2.12. att.). Si–O–Si saišu deformācijas identificētas arī pie absorbcijas joslas ar maksimumu 1385 cm^{-1} .



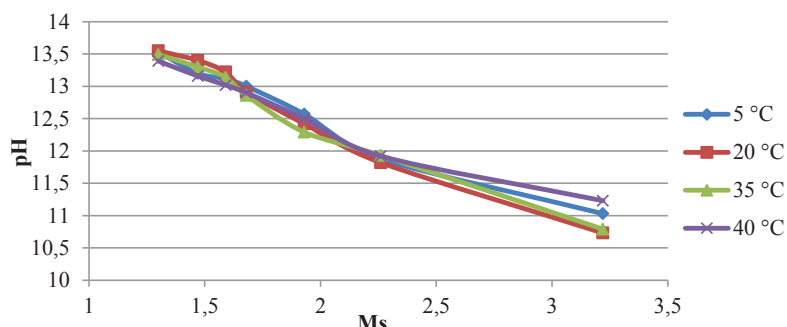
2.12. att. Stikla (G) FTIR rezultāti

Pētījumos izmantots arī nātrija silikāta stikls (SG) no A/S „Valmieras stikla šķiedra” rūpnīcas (Latvija). SG ķīmiskajā sastāvā ir 76.0 % SiO_2 , 21.0 % Na_2O , 2.8 % Al_2O_3 , 0.1% Fe_2O_3 (2.3. tabula). Pēc SG malšanas stiklam ir daļiņas ar vismazāko izmēru, ko liecina sietu analīžu rezultāti. 18 % no daļiņām ir < 0.045 mm, un 96 % no daļiņām ir < 0.125 mm. SG ir komerciāli pieejams produkts, tomēr arī stikla šķiedras ražošanas procesā rodas stikla atkritumprodukti, kurus nepieciešams utilizēt. Saskaņā ar ražotāja datiem, gadā rodas ~300 t stikla atkritumu (SG).

2.3.5. Sārmu aktivizācijas šķīdums

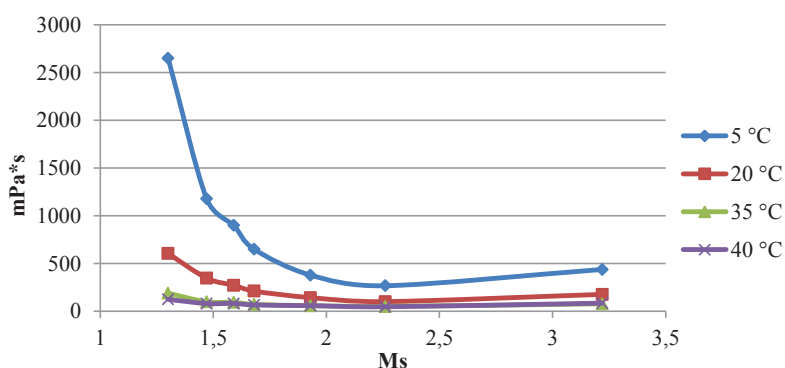
Sārmu aktivizācijas šķīdums iegūts, modificējot komerciāli pieejamu nātrija silikāta šķīdumu no SIA „Vincent Polyline” ar silikāta moduli $M_s = 3.22$, pievienojot tam komerciālas nātrija hidroksīda pārslas „Tianye Chemicals” (Ķīna) ar 99 % tīrību. Mainot izejvielu attiecību, iespējams iegūt nātrija silikāta aktivizācijas šķīdumu ar M_s no 1.3 (ar 15 % NaOH saturu) līdz 3.22 (ar 0 % NaOH). Lai izvēlētos optimālāko aktivizācijas šķīdumu SAS izgatavošanai, ir jānovērtē vairāki šķīduma parametri. Aktivizācijas šķīdumam noteikts pH līmenis atkarībā no M_s un apkārtējās vides temperatūras. Aktivatora šķīduma pH līmenis atkarībā no M_s un temperatūras dots 2.13. att. Nātrija silikāta šķīdumam ar M_s 3.22 pH ir 10.7–11.2; pieaugot NaOH daudzumam, samazinās šķīduma M_s , un pH līmenis pieaug līdz pH 13.5 (M_s 1.3). Aktivizācijas šķīduma pH līmeņa izmaiņas atkarībā no temperatūras (no 5 līdz 40 °C) ir nebūtiska. Aktivizācijas šķīdumam ar M_s 1.93, pH līmenis ir 12.5, mainot to uz M_s 1.68, pH paaugstinās līdz 13.0, bet pie M_s 1.47 pH ir 13.2. Izejvielu aktivizēšanai, lai

iegūtu zema Ca satura SAS, no pH viedokļa piemērotākie ir aktivizācijas šķīdumi ar $\text{pH} > 13$, tādējādi aktivizācijas šķīdumi ar $M_s > 1.68$ nodrošina nepieciešamo pH.



2.13. att. Nātrija silikāta šķīduma pH līmenis atkarībā no M_s un šķīduma temperatūras

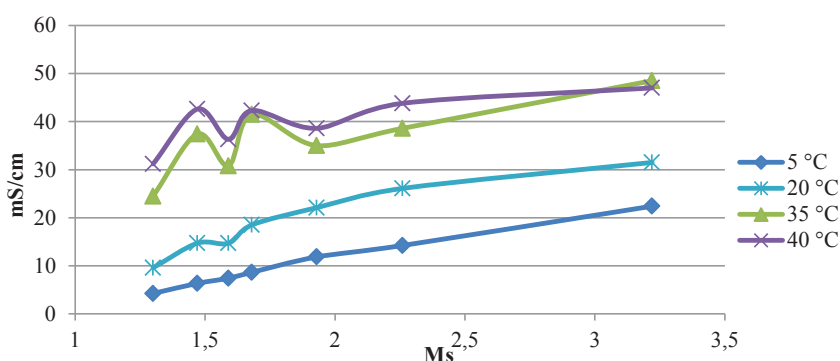
Lai nodrošinātu materiāla iestrādājamību, svarīgs parametrs ir maisījuma viskozitāte, ko ietekmē pievienotā aktivizācijas šķīduma viskozitāte un daudzums. Aktivizācijas šķīduma viskozitāte ir atkarīga no M_s un no apkārtējās vides temperatūras (2.14. att.). Nātrija silikāta šķīdumam ar M_s 2.26 ir zemākā viskozitāte visās pētītajās temperatūrās. Viskozitāte ievērojami pieaug, ja M_s pārsniedz 1.47. Pie temperatūras 5 °C viskozitāte aktivizācijas šķīdumam ievērojami palielinās, savukārt temperatūrai pārsniedzot 35 °C, viskozitāte vairs nesamazinās. Aktivatora viskozitāte un temperatūra ir svarīgi faktori SAS viskozitātes nodrošināšanai un poru struktūras veidošanai, tādējādi sārmu aktivizācijas šķīdums ar M_s zem 1.47 negatīvi ietekmēs maisījuma viskozitāti.



2.14. att. Sārmu aktivizācijas šķīduma viskozitāte atkarībā no M_s un temperatūras

Sārmu aktivizēta šķīduma elektrovadītspēja atkarībā no šķīduma M_s un apkārtējās vides temperatūras dota 2.15. att. Jonu disociācija nātrija silikāta šķīdumā pieaug, palielinoties

šķīduma temperatūrai. Pievienojot NaOH nātrija silikāta šķīdumam, jonu disociācija samazinās, bet pie M_s 1.68 un $M_s = 1.47$ tā pieaug, salīdzinot ar šķīdumiem, kuru M_s 1.93; 1.59 un 1.30. Šī īpatnība ir novērojama visās pārbaudītajās temperatūrās, kas augstākas par 5 °C. Pieaugot temperatūrai, jonu šķīdība ievērojami palielinās un elektrovadītspēja pieaug. Elektrovadītspējas pieauguma fenomens sārmu aktivizācijas šķīdumiem ir uzskatāms par priekšrocību SAS izgatavošanā. Temperatūras paaugstināšanās būtiski palielina jonu šķīdību un elektrovadītspēju, kas ir nozīmīgs faktors izejvielu šķīšanas procesos un jaunu savienojumu veidošanā. Aplūkojot sārmu aktivizācijas šķīdumu analīzes rezultātus, var secināt, ka no pH līmeņa un elektrovadītspējas viedokļa optimālākais sārmu silikātu šķīdums ir ar M_s 1.68.



2.15. att. Elektrovadītspēja nātrija silikāta šķīdumam atkarībā no silikāta moduļa (M_s) un temperatūras

2.3.6. Pildvielas

Disertācijas darba ietvaros izmantotas smalki samaltas kvarca (Q) un dolomīta (D) minerālas pildvielas (SIA „Saulkalne-S”, Latvija) porainu būvmateriālu iegūšanai. Minerālās piedevas izmantotas, lai uzlabotu materiāla iestrādājamību, samazinātu deformatīvo procesu iespējamību cietēšanas procesa laikā. Kvarca pildviela iegūta, maļot kvarca smiltis ar frakciju 0/1 mm 30 minūtes planetārajās bumbu dzirnavās (Q). Par dolomīta pildvielām izmantots gatavs komerciāls produkts – dolomīta milti. Kvarca (Q) un dolomīta (D) ķīmiskais sastāvs dots 2.4. tabulā. Dolomīta miltu un samaltā kvarca granulometrija ir robežās no 0.063–0.355 mm.

2.4. Paraugu izgatavošana

Sārnu aktivizēta saistviela (SAS) izgatavota, izmantojot iepriekš aprakstītos izejmateriālus dažādās attiecībās un sajaucot tos ar sārnu aktivizācijas šķīdumu. Sausās izejvielas tika homogenizētas, un pēc sārnu aktivizācijas šķīduma pievienošanas maisījums tika maisīts 1 minūti. Atsevišķos gadījumos tika pievienots papildu ūdens, lai nodrošinātu materiāla iestrādājamību (zemas aktivizācijas šķīduma un sauso vielu maisījumu attiecības gadījumā). Mainot ASRW vai alumīnija pastas daudzumu, tiek iegūts materiāls ar dažādu tilpummasu. Maisījums formēts 40x40x160 mm veidņos un iepildītais apjoms aprēķināts tā, lai pēc uzpūšanās paraugs aizņemtu visu formas tilpumu, vienlaikus saglabājot maksimāli zemu tilpummasu. Paraugi cietināti veidņos 24 h 80 °C. Pēc cietināšanas paraugi atveidnoti un uzglabāti istabas temperatūrā līdz pārbaudes dienai.

3. SĀRMU AKTIVIZĒTU SAISTVIELU IZPĒTES REZULTĀTI

3.1. Kompozīcijas mineraloģiskā sastāva izmaiņas sārnu aktivizācijas rezultātā

Pētījumu mērķis ir izprast SAS veidošanās mehānismus un izejmateriālu ietekmi uz sacietējušu SAS īpašībām, kā arī, balstoties uz iegūto zināšanu bāzi, atrast un pamatot optimālo materiālu pielietojuma jomu. Lai konstatētu jaunu minerālu veidošanos sārnu aktivizācijas procesa laikā, tika izmantotas XRD un FTIR instrumentālās metodes. Paraugi izgatavoti no MK vai IC un ASRW, ar vai bez stikla (G) piedevas. Izmantotā aktivizācijas šķīduma silikāta modulis Ms 1.63. Aktivizācijas šķīduma un cieto izejvielu attiecība visiem saistvielu sastāviem bija konstanta – 0.75. Izejmateriālu kompozīcijas dota 3.1. tabulā.

3.1.Tabula

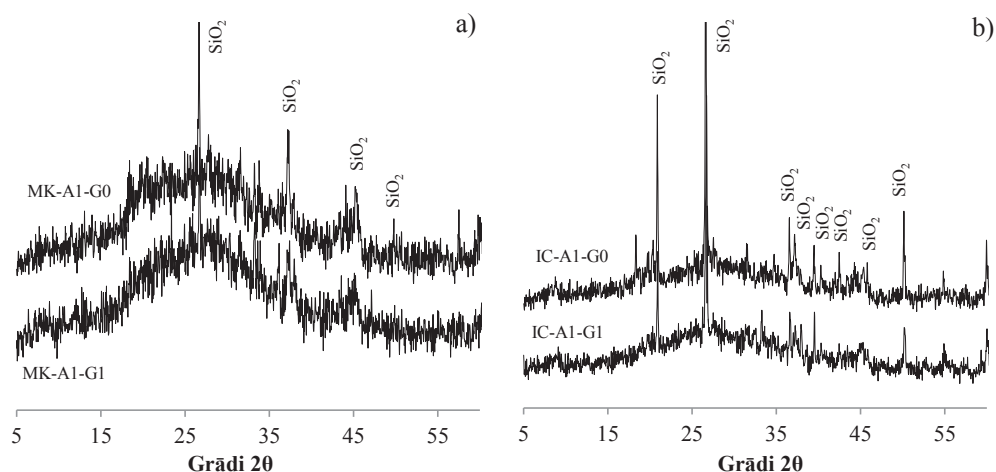
Sārnu aktivizētu materiālu izejmateriālu attiecības XRD un FTIR pētījumiem

Sastāvs	MK	IC	ASRW	G	Aktivizācijas šķīduma un cieto izejvielu attiecība
MK–A1–G0	1	–	1	–	0.75
MK–A1–G1	1	–	1	1	
IC–A1–G0	–	1	1	–	
IC–A1–G1	–	1	1	1	

Saskaņā ar XRD difraktogrammām SAS ir daļēji amorfi materiāli, un tas atbilst zinātniskajā literatūrā publicētajiem pētījumiem [66]. XRD difraktogrammā var konstatēt pacēlumu 2θ skalā $15\text{--}40^\circ$ reģionā, kas raksturīgs amorfiem savienojumiem (3.1. att.). Plašais XRD difraktogrammas pacēlums reģionā 2θ skalā pie $20\text{--}30^\circ$, kas ir raksturīgs MK (2.4. att. a), pēc sārnu aktivizācijas tiek pārvirzīts uz $20\text{--}40^\circ$ (MK–A1–G0 un MK–A1–G1) (3.1. att. a.). Pacēluma pārvirzīšanās norāda uz jaunu amorfu fāzu veidošanos, kuras bieži apzīmē ar terminu „ģeopolimēra gēls” [156]–[158]. Pacēlums rodas sārnu alumosilikātu saistvielas formēšanas procesā kā primārais reakcijas produkts, aktivizējot MK. Salīdzinot XRD difraktogrammas, nevar konstatēt, ka stikla piedevas klātbūtne kompozīcijā palielinātu amorfās fāzes īpatsvaru paraugiem MK–A1–G1, salīdzinot ar MK–A1–G0 bez G. Vienīgā kristāliskā fāze, ko var viennozīmīgi konstatēt saistvielā, ir kristāliskais kvarcs SiO_2 . Būtiska atšķirība starp jaunu minerālu veidošanos SAS sastāvos MK–A1–G0 un MK–A1–G1 nav konstatēta.

XRD difraktogrammas SAS, veidoti no IC, uzrāda mazāk izteiktu amorfās fāzes pacēlumu reģionā 2θ $15\text{--}40^\circ$, salīdzinot ar SAS, kas izgatavoti uz MK bāzes (3.1. att.). Tas ir izskaidrojams ar kalcinētu IC mineraloģisko un ķīmisko sastāvu, kurā ir konstatēts zems Al_2O_3 saturs un mazāks amorfo savienojumu daudzums (2.2. att., 2.3. tabula), kas varētu

piegalināties polimerizācijas reakcijā, salīdzinot ar MK. Ņemot vērā nelielo amorfās fāzes daudzumu IC pēc mālu kalcinēšanas, mālu reakcija sārma šķīduma iedarbībā ir ar mazu aktivitāti, salīdzinot ar MK. Tomēr arī SAS, veidotai no IC, vienīgā kristāliskā fāze, ko var viennozīmīgi konstatēt pēc sārma aktivizācijas, ir kristāliskais kvarcs. Stikla piedeva IC sastāvā veido vāji izteiktu, amorfajiem savienojumiem raksturīgu pacēlumu, ko iespējams konstatēt ar XRD.

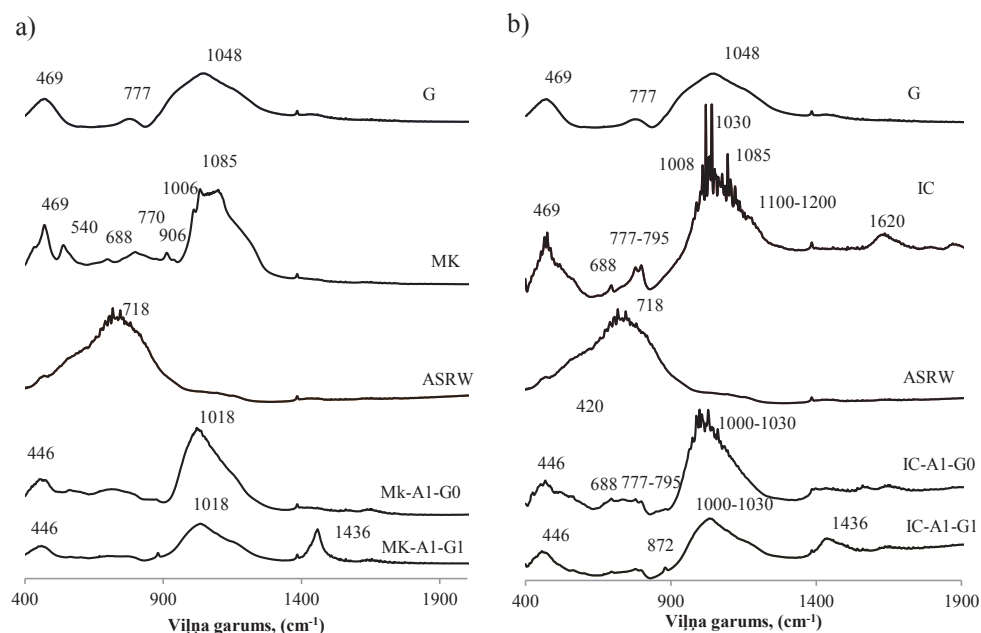


3.1. att. SAS difraktogrammas 28 dienas veciem paraugiem. a) SAS, veidota no MK, b) SAS, kas veidota no IC. IC–A1–G0 pēc 28 dienu cietēšanas 22 ± 2 °C

Salīdzinot iegūtos rezultātus, var secināt, ka SAS, kas izgatavoti uz MK bāzes, ir ģeopolimēriem raksturīgāka XRD difraktogramma ar izteiktāku amorfām fāzēm raksturīgu pacēlumu definētā reģionā, savukārt IC aktivizācijas rezultātā veido vāji amorfū struktūru. Tomēr arī IC ir piemērots SAS izgatavošanai, lai gan daļējā polimerizācija sārma ietekmē ir viens no galvenajiem faktoriem, kas var noteikt materiāla mehāniskās īpašības. Stikla piedeva abiem materiāliem, neatkarīgi no SAS izgatavošanai izmantotā kalcinētā māla veida, nepalielina amorfās fāzes apjomu sastāvā, tādējādi, analizējot XRD rezultātus, stikla ietekme uz struktūras minerālu veidošanos nav novērota. Sārma aktivizēšanas procesā notiek izejmateriālos esošo minerālu pārstrukturizēšanās jaunos savienojumos, ko var konstatēt, izmantojot FTIR instrumentālo metodi. Lai gūtu pārliecinošu priekšstatu par izejmateriālu ķīmisko saišu izmaiņām sārmainā vidē, paraugiem uzņemtas FTIR spektrālās līknes gan izejmateriāliem, gan SAS. Salīdzinot savā starpā ķīmisko saišu deformācijas dažādu elementu grupām, var spriest par materiāla strukturālajām izmaiņām (3.2. att.). Visiem SAS sastāviem, kas izgatavoti gan uz MK bāzes, gan uz IC bāzes, ir konstatēta absorbcijas josla ar

maksimumu pie 446 cm^{-1} , kas raksturīga Si–O–Si vai Al–O–Si saišu svārstībām [158], [159]. Šīs saites nav raksturīgas izejmateriāliem un norāda uz jaunu savienojumu veidošanos. Viļņu absorbcijas maksimums pie 540 cm^{-1} ir raksturīgs MK un vāji izteikts IC. Tas ir saistīts ar Si–O–Al saišu deformācijām, kur Al ir iekļauts oktaedrālā koordinātu sistēmā, un norāda uz to, ka atsevišķas minerālu grupas MK un IC sastāvā sārnu aktivizācijas rezultātā izzūd.

Atbilstoši XRD, IC satur kristālisko kvarcu, kas tiek konstatēts arī SAS un ir konstatēts FTIR spektros. Kvarca grupai Si–O–Si saišu deformāciju raksturīgais absorbcijas „duplets” konstatējams joslā ar maksimumiem 777 un 795 cm^{-1} un tas ir konstatēts SAS izgatavotam no IC arī pēc sārnu aktivizācijas (3.2. att.b) [152], [160]. Absorbcijas josla ar maksimumu pie 688 cm^{-1} ir attiecināma uz simetrisku Si–O–Si vai Al–O–Si saišu deformācijām (3.2. att.a) [159], tā ir raksturīga kalcinētiem māliem, bet mazāk izteiktas deformācijas kļūst pēc mālu aktivizācijas sārmainā vidē.



3.2. att. FTIR spektrālās analīzes līknes izejvielām un SAS, izgatavotām no: a) metakaolīna (MK) un b) kalcinētiem illīta māliem (IC)

Absorbcijas josla ar maksimumu 1085 cm^{-1} , kas raksturīga MK un IC izejvielām, SAS paraugiem pārvietojās uz augstākām frekvencēm, savukārt absorbcijas spektrs pie 770 cm^{-1} ir izzudis pēc sārnu aktivizācijas. Absorbcijas spektru pazušana no izejvielām uzņemtajiem spektriem un jaunu saišu absorbcijas spektru parādīšanās liecina par materiāla struktūras izmaiņām aktivizācijas šķīduma iedarbības rezultātā. Sastāvam MK–Al–G1 maksimālā viļņu absorbēšana notiek pie joslas ar maksimumu 1028 cm^{-1} (3.2. att. a), bet IC–Al–G1 pie

1030 cm^{-1} (3.2. att. b). Si–O, Si–O–Si, Si–O–Al un, iespējams, Si–O–Al–(Na) saitēm ir plašs viļņu absorbcijas intervāls, kas liecina, ka ir identificējamās vairākas saites šajā intervālā [161].

Absorbcijas intervāls no 1100–1200 cm^{-1} ir attiecināms uz amorfo SiO_2 , kas liecina, ka struktūras veidošanās process jeb polimerizācija nav pilnībā notikusi, un noteikts daudzums amorfā SiO_2 ir saglabājies neizreaģējis SAS struktūrā. Šis amorfās grupas viļņu absorbcijas līknes plecs ir īpaši izteikts MK–A1–G1 un IC–A1–G1 jeb sastāviem ar stiklu (G), kas nodrošina sākotnēji lielāku amorfā SiO_2 daudzumu materiālā. Tādējādi var secināt, ka G palielina amorfo fāzi SAS un tā arī paliek neizreaģējusi pēc materiālu aktivizācijas. Var secināt, ka stikla piedeva var veidot materiālu ar nestabilāku struktūru, ko raksturo mazāks apjoms jaunizveidoto Al–O un Si–O saišu, padarot to nestabilāku apkārtējās vides iedarbībā. Stikla piedeva palielina reakcijām pieejamo SiO_2 daudzumu, tādējādi, palielinoties SiO_2 kopējai koncentrācijai, tiek kavēta reakciju starp aktivatora šķīdumu un kalcinētiem māliem. Rezultātā brīvo sārņu daudzums palielinās, jo nav notikusi pilnīga polimerizācijas reakcija, un sārmainie savienojumi var izgulsnēties uz poru virsmas, kur tie var kristalizēties un karbonizēties atmosfēras CO_2 ietekmē. Tas tiek konstatēts arī FTIR spektros, jo absorbētā viļņu josla pie maksimuma 1436 cm^{-1} ir raksturīga O–C–O valento saišu deformācijām, kas ir raksturīgas karbonātu grupai (CO_3^{2-}) [86], [152], [160]. Nātrija bikarbonāta grupas viļņu radīto deformēšanos attiecina arī uz enerģijas absorbēšanu pie viļņa garuma 881 cm^{-1} [86], tādējādi ir konstatētas pazīmes, kas liecina, ka stikla iekļaušana kompozīcijas sastāvā veicina karbonātus saturošu savienojumu veidošanos SAS struktūrā. Šīs absorbcijas galvenokārt ir raksturīgas sastāviem ar stikla piedevu – MK–A1–G1 un IC–A1–G1 (3.2. att. a).

Nātrija karbonāts un nātrija bikarbonāts netika konstatēts XRD analīzēs; tas ir izskaidrojams ar to, ka tie veido amorfus vai vāji kristāliskus savienojumus, kas ir daļēji izšķīduši poru šķīdumā, kā arī savienojumi, kuru apjoms ir mazāks par 5 % materiālā, XRD analīzes neuzrāda. FTIR analīzes tika veiktas arī paraugiem, kuri 20 dienas tika pakļauti ūdens izskalošanas testam. Pēc izturēšanas 20 dienas dejonizētā ūdenī, paraugiem galvenās izmaiņas tika konstatētas apgabalos, kur viļņi tiek absorbēti joslās ar maksimumu pie 881 un 1436 cm^{-1} , kas ir asociētas ar O–C–O saišu un CO_3^{2-} grupas deformācijām. Pēc izskalošanas šo saišu deformācijas FTIR analīzēs vairs netika konstatētas. Tādēļ var secināt, ka šie savienojumi, kas galvenokārt ir karbonāti un bikarbonāti, izskalojas ūdens iedarbības rezultātā. Līdz ar to SAS, kuru izgatavošanai ir izmantots stikls, var nodrošināt ūdens šķīdumu buferkapacitātes paaugstināšanos, un var uzskatīt, ka materiālam piemīt šķīdumu pH regulēšanas spējas.

3.2. Nātrija silikāta šķīduma silikāta moduļa Ms ietekme uz SAS veidošanās procesiem

Lai noskaidrotu nātrija silikāta šķīduma silikāta moduļa Ms ietekmi uz jaunu minerālu veidošanos sārmu aktivizācijas procesā, izgatavoti SAS paraugi, izmantojot kalcinētus illīta mālus (IC) un ASRW. Paraugi izgatavoti ar un bez stikla (G) piedevas. Paraugu izejvielu attiecības ir dotas 3.2.tabulā. SAS izgatavošanai izmantots aktivizācijas šķīdums ar silikāta moduļiem Ms 1.47 un 1.68.

3.2. Tabula

Sārmu aktivizētas saistvielas izejmateriālu attiecības

Sastāvs	Ms	IC	ASRW	G
IC-A1-G0-1.47	1.47	–	1	–
IC-A1-G1-1.47	1.47	–	1	1
IC-A1-G0-1.68	1.68	1	1	–
IC-A1-G1-1.68	1.68	1	1	1

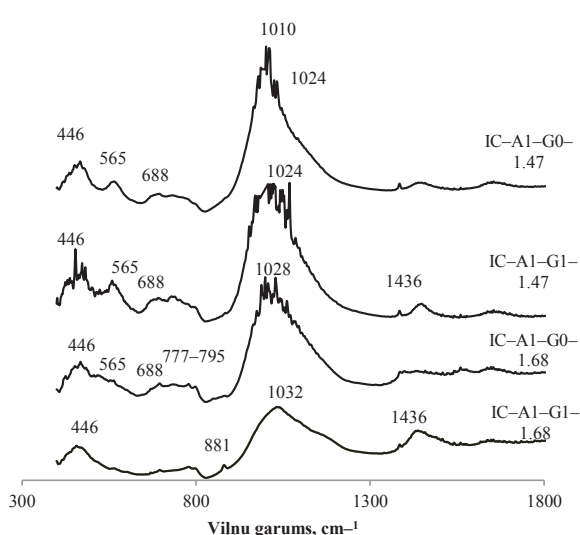
Atbilstoši FTIR līknēm nav konstatētas būtiskas atšķirības starp absorbētajām saišu deformācijām paraugiem, kuru izgatavošanā izmantoti aktivatori ar atšķirīgu silīcija moduli Ms, ja vien sastāvs ir analogisks (3.3. att.). Visiem izgatavotajiem materiāliem ir raksturīga viļņu joslas absorbcija intervālā $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, kas raksturīgs plašām alumo–silikātu grupu deformācijām.

Absorbcijas josla ar maksimumu 1085 cm^{-1} , kas raksturīga IC, pārvietojās uz zemāku viļņa absorbcijas apgabalu. Pazeminot aktivatora Ms, raksturīgo saišu deformāciju novirzes ir izteiktākas, un tās konstatētas pie absorbcijas viļņu garuma 1010 cm^{-1} (IC-A1-G0-1.47). Stikla piedeva aizkavē raksturīgo saišu deformāciju novirzes, kas, iespējams, liecina par to, ka stikla piedeva (G) ierobežo izejmateriālu pārstrukturizēšanos sārmains vides ietekmē. Absorbcijas joslas plecs pie $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ atbilst Si–O–T saišu asimetriskām valento saišu deformācijām, un tas ir izteiktāks paraugiem, kuru izgatavošanai ir izmantota stikla piedeva.

Saišu deformēšanās pie absorbcijas viļņu garumiem 565 cm^{-1} un 688 cm^{-1} ir raksturīga alumīnija oktaedru plātnēs esošo saišu deformācijām, t. i., Si–O vai Si–O–Al saišu deformācijai, kas atbilst SiO_4 grupas deformācijām. Šīs deformācijas ir konstatētas visiem sastāviem, izņemot IC-A1-G1-1.68. Iespējams, tas saistīts ar to, ka aktivators ar augstāku Ms var veicināt jaunu minerālu veidošanos, bet stikla piedeva to aizkavē.

Absorbcijas josla pie 1436 cm^{-1} novērojama O–C–O valento saišu deformācijām, kas raksturo karbonātu grupu CO_3^{2-} un ir tipiska SAS sastāviem ar stikla piedevu [86], [152] neatkarīgi no izmantotā aktivatora Ms. Viļņu absorbcija pie 881 cm^{-1} ir saistīta ar nātrija bikarbonāta grupas deformācijām [86]. Karbonātu fāzes konstatēšana vairākos apskatītajos

paraugos, īpaši tajos, kuri satur stiklu, galvenokārt ir saistīta ar pētīto paraugu vecumu, jo karbonizēšanās gaisa CO₂ ietekmē izteiktāka ir vecākiem paraugiem. Šīs karbonātu grupas saites ar absorbcijas joslas viļņu garumu pie 881 un 1436 cm⁻¹ ir tipiskas sastāviem ar stikla piedevu IC-A1-G1-1.47 un IC-A1-G1-1.68.



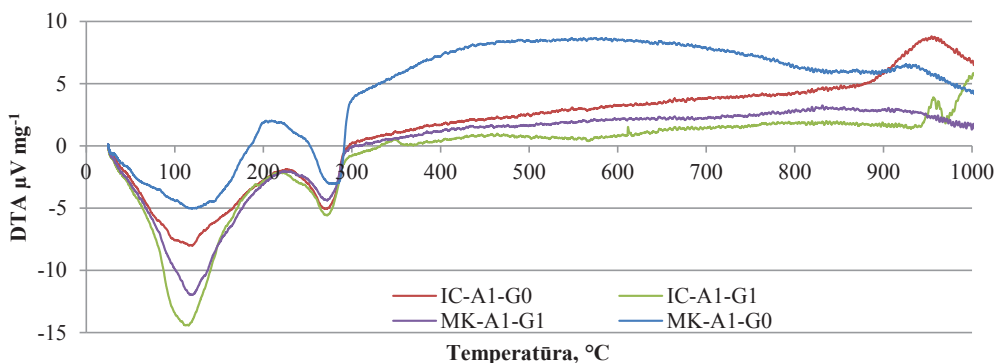
3.3. att. FTIR spektrālās līknes SAS atkarībā no sārmu aktivizācijas šķīduma silikātu moduļa

3.3. Stikla izejvielas ietekme uz sārmu aktivizētas saistvielas veidošanās procesiem

Paraugu DTA pārbaudes rada priekšstatu par mineraloģiskā sastāva izmaiņām temperatūras ietekmē un sniedz papildu informāciju par materiāla sastāvu. Šī pētījuma mērķis ir noskaidrot, vai stikla piedevas (G) un temperatūras ietekmē veidojas jauni minerāli. DTA analīzes noteiktas SAS, kas izgatavotas uz IC vai MK bāzes un ASRW ar un bez stikla piedevas (3.1. tabula). Aktivizācijas šķīduma Ms — 1.68.

DTA līknes uzrāda endotermisku efektu intervālā 110–150 °C (3.4. att.), kas tiek saistīts ar brīvā ūdens iztvaikošanu un raksturojas ar paraugu masas samazinājumu [162], [163]. 250–300 °C diapazonā novērojams endoefekts, kas tiek saistīts ar nātrija hidroksīda un nātrija hidroģēnkarbonāta maisījuma (poru šķīduma) sadalīšanos [164]. Izejmateriālu polimerizācijas sārmainā vidē rezultātā daļa sāрма no aktivizācijas šķīduma tiek ieslēgta jaunos savienojumos, tomēr daļa no SAS izgatavošanai izmantotā aktivatora nepiedalās reakcijās un kopā ar mehāniski saistīto ūdeni paliek poru sistēmā kā poru šķīdums. Līdz ar mehāniski saistītā ūdens izžūšanu no SAS poru sistēmas, sārmu aktivizēšanas procesā neizmantotais NaOH koncentrējas uz poru virsmas un kristalizējas. Gan NaOH kristāli, gan koncentrētais poru šķīdums ir pakļauti gaisā esošā CO₂ ķīmiskajai iedarbībai un tie daļēji

karbonizējas. SAS karsēšanas laikā var notikt sārmains kristālu pārveidošanās un monolitizēšanās, kas savukārt var palēnināt sārmains savienojumu izdalīšanās intensitāti ūdens vidē. Šī tendence saistīta ar to, ka karsēšanas laikā kristāli zaudē ķīmiski saistīto ūdeni, bet SAS īpatnējās virsmas laukums samazinās.



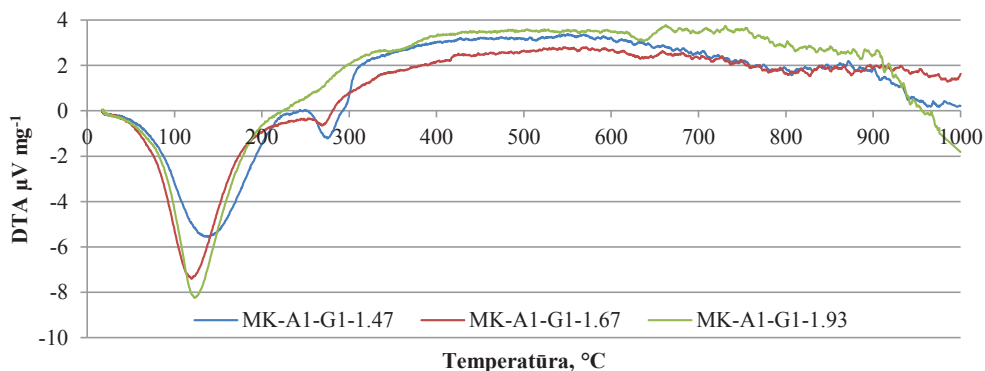
3.4. att. DTA analīzes rezultāti SAS, izgatavotiem no IC un MK ar un bez stikla piedevas, ar aktivizācijas šķīduma silikāta moduli Ms 1.68

Pēc veiktajiem pētījumiem viennozīmīgi nevar pierādīt, ka stikla piedeva būtiski ietekmētu SAS veidošanās procesus (3.4. att.). Tomēr var saskatīt sakarības starp brīvā ūdens daudzumu poru sistēmā un karbonizācijai pakļautā poru šķīduma daudzumu. Ideālā gadījumā, ja visos pētītajos paraugos tiktu konstatēts vienāds brīvā ūdens daudzums, tad endoepekta intensitāte 250–300 °C diapazonā norādītu uz poru šķīduma daudzumu poru struktūrā. Paraugos ar visvairāk konstatēto brīvā ūdens daudzumu (IC–A1–G1 un MK–A1–G1) ir konstatēts tikpat daudz NaOH + NaHCO₃ maisījuma jeb poru šķīduma, cik paraugā ar ievērojami mazāku brīvā ūdens apjomu (IC–A1–G0). Savukārt paraugam MK–A1–G0 ir konstatēts vismazākais brīvā ūdens daudzums un vislielākais apjoms NaOH + NaHCO₃ maisījuma jeb poru šķīduma. Ja pieņemam, ka līdz ar ūdens izzūšanu kristālisko savienojumu NaOH + NaHCO₃ daudzums proporcionāli palielināsies, tad var uzskatīt, ka stikla piedeva ierobežo izejvielu polimerizāciju sārmainā vidē (pierādīts ar FTIR) un veicina neizreaģējušā aktivatora uzkrāšanos lielākā apjomā materiāla poru struktūrā.

Lai noskaidrotu, vai izmantotā aktivatora Ms ietekmē poru šķīdumu veidošanos, izgatavoti paraugi uz MK bāzes (MK–A1–S1) un ASRW ar stikla piedevu (G). Izvēlēti trīs veidu aktivizācijas šķīdumi ar Ms 1.47, 1.68 un 1.93 un pārbaudīti 28 dienu vecumā.

Samazinot aktivatora Ms 1.93 (MK–A1–G1–1.93) līdz 1.47 (MK–A1–G1–1.47), endoepekta intensitāte 250–300 °C diapazonā palielinās (3.5. att.). Līdz ar to var secināt, ka poru šķīdums SAS struktūrā veidojas lielākā apjomā paraugiem, kas izgatavoti no

aktivizācijas šķīduma, kam piemīt zemāks Ms. Pazeminot SAS izgatavošanai nepieciešamā aktivatora sārmu koncentrāciju (Ms 1.93), poru struktūrā poru šķīdums neveidojas vai veidojas ierobežotā apjomā. To apstiprina DTA līknes, kur paraugiem MK–A1–G1–1.93 nav izteikts endoeffekts pie 250–300 °C temperatūras, tādējādi var secināt, ka aktivizācijas procesā neveidojas savienojumi, kuri sadalās šajā temperatūras intervālā.



3.5. att. DTA analīzes rezultāti SAS, izgatavotiem ar atšķirīgu aktivizācijas šķīduma silikāta moduli Ms

SAS sastāvam jeb izejmateriālu kompozīcijai ir būtiska ietekme uz materiāla īpašībām un izmantošanas iespējām tautsaimniecības nozarēs. Piemēram, tādos biotehnoloģiskajos procesos, kur sārmu šķīšana no materiāla struktūras ir priekšrocība, tiks izmantoti sastāvi ar stikla piedevu, savukārt būvmateriāliem, kur ūdenī šķīstošo savienojumu izskalošanās no materiāla struktūras ir nevēlama, tiks izmantoti SAS bez stikla piedevas izejmateriālu kompozīcijā.

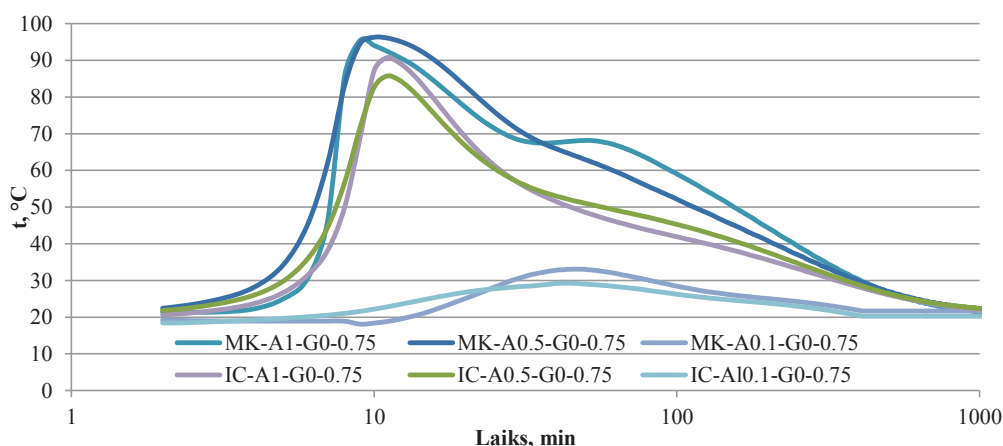
3.4. Eksotermiskās reakcijas sārmu aktivizētu saistvielu veidošanās procesā

Iejaucot aktivizācijas šķīdumu sauso izejmateriālu maisījumā, strauji sākas reakcija starp ASRW un sārmu aktivizācijas šķīdumu, kā rezultātā rodas gāzveida savienojumi, kuri savukārt veido porainu materiāla struktūru. Reakcijas rezultātā izejmateriālu maisījumam paaugstinās temperatūra, kas ir būtisks aspekts SAS struktūras cietēšanas procesam. Lai noteiktu reakcijas maksimālo temperatūru atkarībā no izejvielu kompozīcijas, izgatavoti paraugi no MK un IC bez stikla piedevas. ASRW pievienots dažādās masas vienības attiecībās. Paraugu izgatavošanai izmantots aktivizācijas šķīdums ar Ms 1.68. Aktivatora un sauso izejmateriālu maisījuma attiecība ir 0.75. SAS izejmateriālu kompozīcija dota 3.3. tabulā.

Sārnu aktivizētu saistvielu izejmateriālu attiecības

Sastāvs	MK	IC	ASRW	G	Aktivatora un sauso izejvielu attiecība R
IC-A1-G0	–	1	1	–	0.75
IC-A0.5-G0	–	1	0.5	–	
IC-A0.1-G0	–	1	0.1	–	
MK-A1-G0	1	–	1	–	
MK-A0.5-G0	1	–	0.5	–	
MK-A0.1-G0	1	–	0.1	–	

SAS eksotermiskās reakcijas temperatūras izmaiņas laikā, atkarībā no ASRW daudzuma sastāvā un izmantotā māla veida, dotas 3.6. att. Augstākā temperatūra reakcijas laikā tiek sasniegta sastāviem, kas izgatavoti uz MK bāzes. Pirmo desmit minūšu laikā pēc visu sastāvdaļu sajaukšanas tiek sasniegta maksimālā temperatūra 95.5 °C sastāviem MK-A1-G0 un 96.3 °C sastāviem MK-A0.5-G0. SAS izgatavošanai izmantotā ASRW no 0.5 līdz 1.0 masas vienības daļai būtiski neietekmē eksotermiskās reakcijas maksimālo temperatūru un laika periodu, kad tā tiek sasniegta. SAS, veidotam uz IC bāzes, eksotermiskās reakcijas temperatūra ir nedaudz zemāka, salīdzinot ar SAS, kas izgatavoti no MK. Sastāviem IC-A1-G0 maksimālā eksotermiskās reakcijas temperatūra ir 90.7 °C, savukārt IC-A0.5-G0 — 85.7 °C. Maksimālā temperatūra šiem sastāviem tiek sasniegta pēc 12 minūtēm, kas liecina, ka reakcija notiek nedaudz lēnāk, salīdzinot ar SAS, kas izgatavoti no MK. SAS sastāviem ar zemāko ASRW koncentrāciju sastāvā (ASRW ir 0.1 masas vienības daļa), eksotermiskās reakcijas temperatūra ir viszemākā – tā sasniedz tikai 33.1 °C sastāvam MK-A0.1-G0 un 29.3 °C sastāvam ar IC-A0.1-G0. Turklāt maksimālā temperatūra tiek sasniegta tikai pēc 45 minūtēm. Eksotermiskās reakcijas temperatūra pēc maksimuma sasniegšanas samazinās, paraugam atdziestot. Pēc 16 h paraugs ir atdzisis līdz apkārtējās vides temperatūrai. Reakcijas rezultātā izdalītais siltums var tikt izmantots, lai samazinātu siltuma daudzumu, kas nepieciešams materiāla cietēšanas procesam. Tomēr sastāviem ar mazāku ASRW daudzumu sastāvā endotermiskās reakcijas rezultātā izdalītais siltuma daudzums ir pārāk mazs, un tas nespēs kompensēt materiāla cietēšanai nepieciešamo siltuma daudzumu.



3.6. att. Eksotermiskās reakcijas temperatūra SAS atkarībā no ASRW daudzuma sastāvā

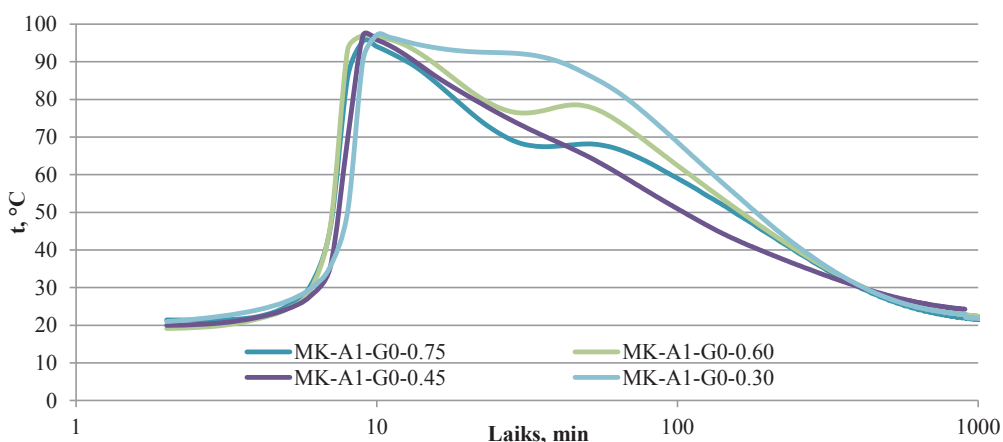
Lai noteiktu pievienotā aktivatora daudzuma ietekmi uz reakcijās izdalītā siltuma apjomu, izgatavoti paraugi ar dažādu aktivatora un sauso izejvielu maisījumu attiecību (3.4 tabula). Paraugu izgatavošanai izmantoti MK un ASRW vienādās proporcijās. Stikla piedeva nav izmantota, bet aktivizācijas šķīduma Ms ir 1.68.

3.4 tabula

Sārmu aktivizētu saistvielu izejmateriālu attiecības

Sastāvs	MK	G	ASRW	Aktivatora un sauso izejvielu attiecība
MK-A1-G0-0.75	1	–	1	0.75
MK-A1-G0-0.60	1	–	1	0.60
MK-A1-G0-0.45	1	–	1	0.45
MK-A1-G0-0.30	1	–	1	0.30

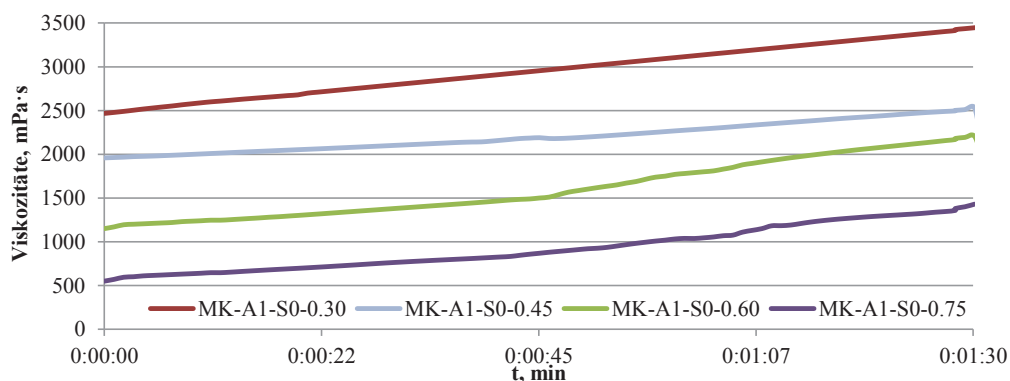
Eksotermiskās reakcijas temperatūra atkarībā no aktivatora un sausās masas attiecības dota 3.7. att. Maisījuma sastāvam MK-A1-G0 pievienotais aktivatora daudzums būtiski neietekmē reakcijas ātrumu un maksimālo temperatūru. Maksimālā temperatūra 97 ± 0.5 °C tika sasniegta 10 min. laikā pēc visu SAS izejmateriālu sajaukšanas (3.7. att.). Trīsdesmitajā minūtē pēc izejvielu sajaukšanas brīža atsevišķiem sastāviem (MK-A1-G0-0.75 un MK-A1-G0-0.60) novērojama sekundāra eksotermiska reakcija, kurā izdalās papildus siltuma daudzums, un temperatūra pieaug par 2–5 °C. Šis eksoefekts liecina par reakcijām, kas turpina notikt materiāla struktūrā, kā rezultātā var veidoties jaunas minerālu fāzes. Lai noteiktu otra eksotermiskā efekta fenomenu, nepieciešama padziļināta SAS struktūras veidošanās izpēte.



3.7. att. Eksotermiskās reakcijas temperatūra SAS atkarībā no aktivatora un sausās masas attiecības

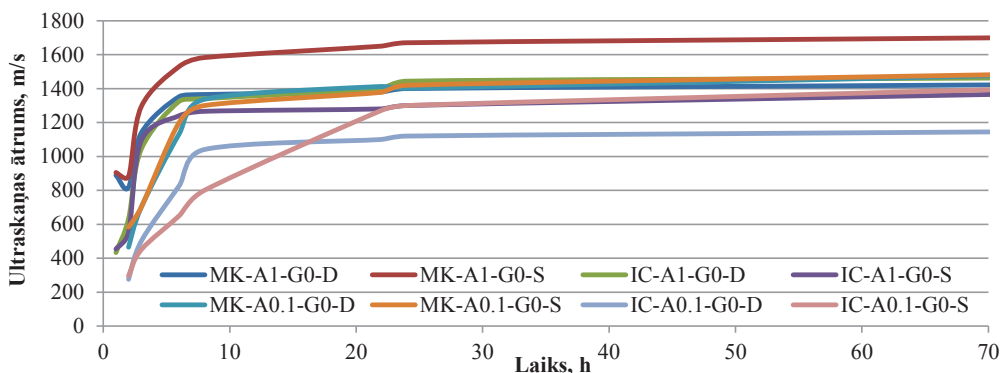
3.5. Sārnu aktivizētu saistvielu cietēšanas dinamika

SAS iestrādājamību un poru struktūras veidošanos nosaka materiāla viskozitāte. Viskozitāte ir atkarīga no izmantotā aktivatora daudzuma sastāvā. Lai izpētītu izmantotā aktivatora daudzuma ietekmi uz SAS cietēšanas procesiem, izgatavoti paraugi ar izejmateriālu attiecībām, kas dotas 3.4. tabulā. Samazinot sārnu aktivizācijas šķīduma attiecību pret sauso izejmateriālu maisījumu, palielinās maisījuma viskozitāte (3.8. att.). Iejaucot aktivizācijas šķīdumu sauso izejvielu maisījumā, tiek ierosināta reakcija starp ASRW un aktivizācijas šķīdumu, kā rezultātā ceļas maisījuma temperatūra un izdalās gāzveida savienojumi. Veicot viskozitātes mērījumus, ir novērota viskozitātes palielināšanas laikā, kas atbilst poru veidojošo gāzu izdalīšanās periodam un materiāla tilpuma palielināšanās periodam. Viskozitātes mērījumi veikti 2 minūtes pēc aktivizācijas šķīduma sajaukšanas ar sauso izejmateriālu maisījumu. Palielinot sārnu aktivizācijas šķīduma attiecību pret sausajām izejvielām, viskozitāte maisījumam samazinās. Samazinot aktivizācijas šķīduma attiecību pret sauso izejmateriālu maisījumu, ir nepieciešams koriģēt maisījuma viskozitāti, pievienojot ūdeni, kas nepieciešams javas iestrādājamības nodrošināšanai.



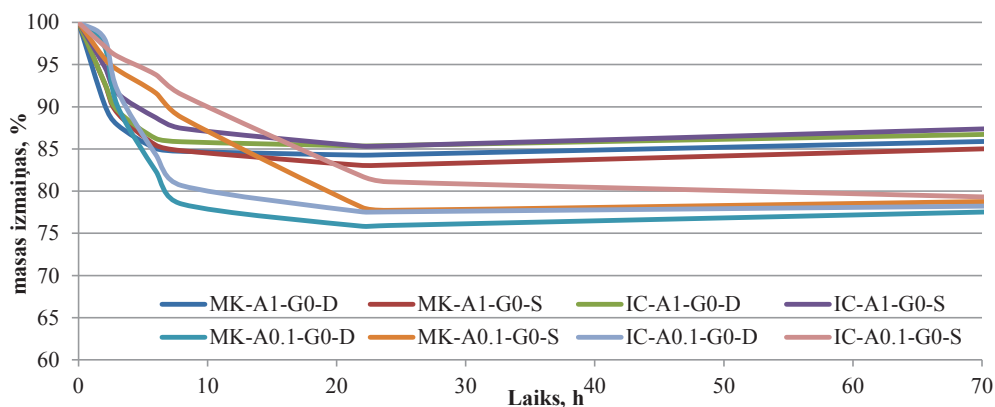
3.8. att. Sārmu aktivizētu saistvielu viskozitāte atkarībā no aktivizācijas šķīduma un sausā izejvielu maisījuma attiecības R

SAS pēc uzpūšanās saglabā savu poraino struktūru, jo notikusi materiāla saistīšanās, izmantojot eksotermiskajā reakcijā radušos siltuma daudzumu. Pēc maksimālās temperatūras sasniegšanas un SAS struktūras saistīšanās paraugi tika atveidoti un noteikts sākotnējais ultraskaņas ātrums, lai noteiktu cietēšanas apstākļu ietekmi uz SAS struktūras veidošanos. Ultraskaņas ātruma izmaiņas tika pētītas, materiālam turpinot cietēšanu 80 °C, brīvas žūšanas apstākļos (MK–A–G0–D un IC–A–G0–D) un hidrotermālos apstākļos (MK–A–G0–S un IC–A–G0–S), novēršot materiāla struktūrā esošā ūdens iztvaikošanu. Ultraskaņas ātruma izmaiņas rezultāti doti 3.9. att. Pirmajā stundā novērojama ultraskaņas ātruma samazināšanās, jo notiek brīvā ūdens iztvaikošana no materiāla struktūras. Straujš ultraskaņas ātruma pieaugums novērojams pēc paraugu 2 h cietēšanas un tā tas turpinās vēl 4 h. Tas ir izskaidrojams ar struktūras veidošanās un cietēšanas procesiem. Samazināts ultraskaņas ātruma pieaugums novērots paraugiem, kuri cietējuši hidrotermālos apstākļos, bet vēlāk ultraskaņas ātrums pieaug. Tas izskaidrojams ar palēninātu materiāla žūšanu, ko nodrošina vide ar paaugstinātu mitrumu, rezultātā tiek ierobežoti žūšanas rukuma izraisītie spriegumi un neveidojas plaiss materiāla poru sienīšanās. Pēc 20 h cietēšanas būtisks ultraskaņas ātruma pieaugums vairs netika konstatēts. Lielākais ultraskaņas ātrums ir paraugam MK–A1–G0–S (1700 m/s), bet brīvas žūšanas apstākļos tikai 1422 m/s. Materiālam, veidotam no IC, cietēšanas apstākļi neietekmē ultraskaņas ātruma izmaiņas sastāvam IC–A1–G0, kas izskaidrojams ar lielo ASRW reaktivitāti un porainākas struktūras izveidošanos jau agrajā stadijā.



3.9. att. Ultraskaņas ātruma izmaiņas materiāla struktūrā cietēšanas laikā brīvās žūšanas (80°C) apstākļos (indekss D) un izolētiem paraugiem (indekss S)

Paralēli ultraskaņas mērījumiem, tika kontrolēta arī parauga masas izmaiņas cietēšanas procesa laikā (3.10. att.). Hidrotermālos apstākļos cietējošiem paraugiem masa samazinājās lēnāk, bet pēc 24 stundām paraugi bija sasnējuši konstantu masu. Turpinoties cietēšanai, materiāla masa pieauga, kas var būt saistīts ar poru šķīduma karbonizāciju atmosfēras CO_2 iedarbības rezultātā. Lielāka masas samazināšanās novērojama materiālam ar samazinātu ASRW daudzumu (ar apzīmējumu A0.1) — no 78–80 %, savukārt ar lielāku ASRW masas vienības daļu (ar apzīmējumu A1), masa samazinās līdz 85–88 % no sākotnējās paraugu masas.



3.10. att. Masas izmaiņas SAS cietēšanas laikā

4. PORAINI BŪVMATERIĀLI NO SĀRMU AKTIVIZĒTAS SAISTVIELAS

Izmantojot sārnu aktivizāciju, ir izstrādāti sastāvi porainiem sārnu aktivizētiem būvniecības materiāliem (BM) no illīta māliem (IC) vai metakaolīna atkritumprodukta (MKw), izmantojot videi kaitīgos alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumus (ASRW) kā poru veidojošo reaģentu. Par porainām sārnu aktivizētām saistvielām un materiāliem ir pieejama ierobežota literatūra. Dažās publikācijās ir aprakstītas metodes, kā iegūt zemas tilpummasas sārnu aktivizētu materiālu, izmantojot vieglās pildvielas [165] vai uzputojot svaigu maisījuma sastāvu [166].

4.1. Izejmateriāla kompozīcijas ietekme uz materiāla fizikālām un mehāniskām īpašībām

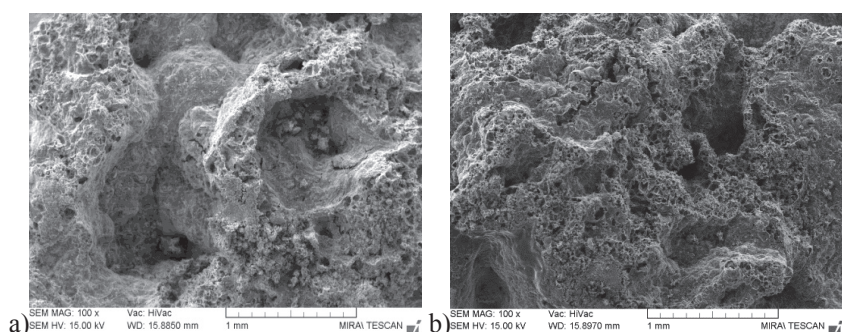
Promocijas darba gaitā izstrādātā BM sārnu aktivizētā saistviela (SAS) izgatavota, izmantojot IC, MKw un ASRW dažādās attiecībās, kas izteiktas masas vienības daļās, un aktivizējot sauso maisījumu ar sārnu aktivizācijas šķīdumu ar Ms 1.68. BM iegūts, izmantojot divu veidu pildvielas — kvarcu (Q) un dolomītu (D). Aktivizācijas šķīduma un sausās saistvielas attiecība visiem maisījumiem ir konstanta — 0.75. Maisījuma sastāvs dots 4.1. tabulā. Papildu ūdens tika pievienots, lai nodrošinātu konstantu izejmateriālu pastas iestrādājamību.

4.1. tabula

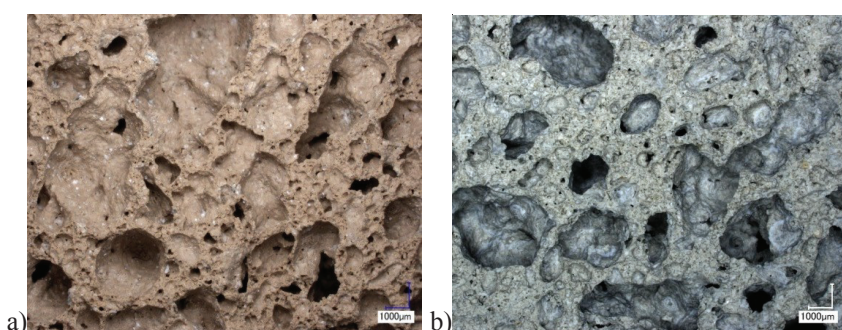
Sārnu aktivizēta būvmateriāla maisījuma sastāvs masas daļās

Maisījuma sastāvs	Izejviela (masas vienības daļa)			Pildvielas un pastas attiecība		Sārnu aktivizācijas šķīduma un pastas attiecība
	IC	MKw	ASRW	Pildviela Q	Pildviela D	
IC-0.1A-Q	1.0	—	0.1	—	1.0	0.75
IC-0.5A-Q	1.0	—	0.5	—	1.0	
IC-1.0A-Q	1.0	—	1.0	—	1.0	
IC-0.1A-D	1.0	—	0.1	1.0	—	
IC-0.5A-D	1.0	—	0.5	1.0	—	
IC-1.0A-D	1.0	—	1.0	1.0	—	
MKw-0.1A-Q	—	1.0	0.1	—	1.0	
MKw-0.5A-Q	—	1.0	0.5	—	1.0	
MKw-1.0A-Q	—	1.0	1.0	—	1.0	
MKw-0.1A-D	—	1.0	0.1	1.0	—	
MKw-0.5A-D	—	1.0	0.5	1.0	—	
MKw-1.0A-D	—	1.0	1.0	1.0	—	

Paraugi cietināti veidņos 24 h 80 °C temperatūrā. Pēc cietināšanas paraugi atveidņoti un uzglabāti istabas temperatūrā līdz pārbaudes dienai. Izgatavoto poraino materiālu raksturīgās mikrostruktūras fotogrāfijas dotas 4.1. att. un (bez pildvielām) un 4.2. att.ēlā (ar pildvielām).



4.1. att. Sārnu aktivizētas saistvielas virsmas mikrofotogrāfija: a) IC-1A (bez pildvielām), b) MKw-1A. Palielinājums 1 000 reizes



4.2. att. Iegūtā būvmateriāla (BM) virsmas makrofotogrāfija: a) IC-0.1A-Q, b) MKw-0.1A-Q

Aplūkojot iegūto materiālu mikrostruktūras, var secināt, ka nav novērojamas būtiskas atšķirības starp paraugiem, kuru izgatavošanai izmantoti IC vai MKw. Tāpat vizuāli nav iespējams konstatēt būtiskas atšķirtības starp paraugu mikrostruktūrām atkarībā no sastāvu kompozīcijas, t. i., ASRW daudzuma un izmantotās piedevas veida.

Pētījuma viens no mērķiem ir noskaidrot, vai BM fizikālās īpašības ir atkarīgas no izmantotā ASRW daudzuma sastāvā, kā arī izmantoto mālu un pildvielas veida (4.1. tabula). Zemākā tilpummasa iegūta paraugiem, kas izgatavoti uz IC mālu bāzes ar augstāko ASRW masas vienības daļu, neatkarīgi no pievienotās pildvielas veida — 540–550 kg/m³ (IC-1.0A-Q, IC-1.0A-D) (4.2. tabula). Tilpummasa palielinās, samazinot ASRW daudzumu. Ja sastāva izveidē izmantots ASRW ar masas vienības daļu 0.5, BM tilpummasa ir no 555–585 kg/m³ (IC-0.5A-Q un IC-0.5A-D). Ja paraugu izgatavošanā izmantots ASRW daudzums, kas atbilst masas vienības daļām no 0.5 līdz 1.0, javas uzpūšanās spēja (palielināšanās tilpumā) ir līdzīga (4.2. tabula). Var secināt, ka, palielinot ASRW daudzumu sastāvā (masas vienības daļa no 0.5 līdz 1.0), tilpummasas izmaiņas nav ievērojamas un sasniedz savu maksimāli

iespējamo tilpuma palielinājumu. Samazinot ASRW daudzumu līdz 0.1 masas vienības daļai (IC-0.1A-Q un IC-0.1A-D), tilpummasa palielinās, sasniedzot 655–675 kg/m³.

4.2. tabula

Sārnu aktivizētu porainu materiālu fizikālās un mehāniskās īpašības

Maisījuma sastāvs	Tilpummasa kg/m ³	Ūdenssūšs, W _m , %	Atvērtā porainība, %	Kopējā porainība, %	Spiedes pretestība f _c , MPa	Lieces pretestība f _m , MPa
IC-0.1A-Q	655 ± 16	41.5 ± 2.5	33.4 ± 0.8	73.6 ± 1.2	1.9 ± 0.1	1.0 ± 0.08
IC-0.5A-Q	585 ± 12	49.0 ± 3.7	31.0 ± 2.8	76.8 ± 1.5	1.5 ± 0.1	0.7 ± 0.03
IC-1.0A-Q	540 ± 27	52.8 ± 2.7	29.7 ± 1.6	78.6 ± 1.8	1.7 ± 0.1	0.6 ± 0.05
IC-0.1A-D	675 ± 17	41.5 ± 1.7	30.3 ± 1.3	73.0 ± 1.3	2.0 ± 0.1	0.9 ± 0.02
IC-0.5A-D	555 ± 16	55.2 ± 3.2	33.0 ± 0.7	78.0 ± 2.0	1.4 ± 0.1	0.6 ± 0.03
IC-1.0A-D	550 ± 16	54.4 ± 4.7	29.4 ± 0.8	78.4 ± 1.5	1.7 ± 0.1	0.6 ± 0.02
MKw-0.1A-Q	675 ± 13	31.9 ± 2.3	21.7 ± 1.2	71.4 ± 0.5	3.8 ± 0.2	2.1 ± 0.16
MKw-0.5A-Q	610 ± 13	41.1 ± 2.1	25.0 ± 1.1	74.9 ± 0.5	3.1 ± 0.2	1.7 ± 0.06
MKw-1.0A-Q	600 ± 14	52.5 ± 2.8	30.7 ± 2.1	75.9 ± 0.6	2.0 ± 0.1	1.4 ± 0.14
MKw-0.1A-D	670 ± 12	31.7 ± 1.2	21.2 ± 0.6	72.0 ± 0.5	3.8 ± 0.3	2.1 ± 0.11
MKw-0.5A-D	620 ± 14	47.3 ± 1.9	29.5 ± 1.0	74.5 ± 0.6	3.1 ± 0.2	1.5 ± 0.13
MKw-1.0A-D	580 ± 10	56.3 ± 2.9	33.4 ± 2.4	76.0 ± 1.0	2.4 ± 0.2	1.4 ± 0.07

Jaunieģūtajiem BM (izgatavotiem uz IC bāzes) raksturīga augsta ūdenssūšs, kas saistīta ar poru veidošanos sārnu aktivizācijas un saistīšanās procesu rezultātā. Salīdzinoši zemākā ūdenssūšs (41.5 %) novērojama BM ar samazinātu ASRW daudzumu sastāvā (IC-0.1A-D un IC-0.1A-Q). Palielinoties ASRW daudzumam sastāvā, ūdenssūšs pieaug līdz 55.2 % (IC-0.5A-D). Līdzīga ūdenssūšs ir arī paraugiem ar maksimālo ASRW daudzumu sastāvā. Atvērtā porainība iegūtajiem BM ir robežās no 29.4–33.4 %, tādējādi var secināt, ka atvērto porainību ASRW daudzums un izmantotās pildvielas veids neietekmē. Tas norāda uz sārnu aktivizēšanas tehnoloģiskā procesa ietekmi uz materiāla poru struktūras īpašībām. Kopējā porainība paraugiem IC-0.1A-D un IC-0.1A-Q ar mazāko ASRW saturu ir 73 %. Palielinot ASRW daudzumu (IC-1.0A-Q, IC-1.0A-D), kopējā porainība pieauga līdz 78 %.

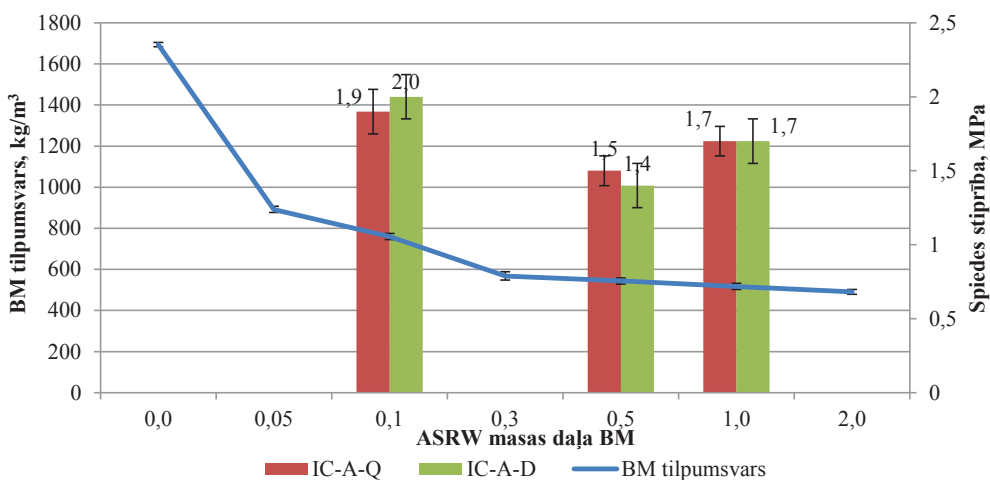
BM, izgatavotiem no MKw izejvielas, raksturīga augstāka tilpummasa, salīdzinot ar BM, kas izgatavoti no IC. Paraugiem ar maksimālo poru veidojošā materiāla ASRW masas daļu (MKw-1.0A-D un MKw-1.0A-Q) tilpummasa ir robežās no 580 līdz 600 kg/m³. Samazinot ASRW masas daļu līdz 0.1 (MKw-0.1A-D un MKw-0.1A-Q), tilpummasa pieaug un sasniedz 670–675 kg/m³ (MKw-0.1A-D un MKw-0.1A-Q). Pētītajiem BM raksturīga augsta kopējā porainība – 71.4–76.0 %, kas ir zemāka, salīdzinot ar BM izgatavotiem uz IC bāzes. Atvērtā porainība BM uz MKw bāzes ir no 21.2–33.4 % un tā pieaug, palielinot ASRW masas daļu kompozīcijā (MKw-1.0A-D un MKw-1.0A-Q). Atvērtā porainība ietekmē BM ūdenssūšs; sastāvam MKw-0.1A-D un MKw-0.1A-Q

ūdensuzsūce attiecīgi bija 31.7–31.9 %, pieaugot ASRW masas daļai līdz 1.0 (MKw–1.0A–D un MKw–1.0A–Q), ūdensuzsūce pieauga attiecīgi līdz 56.3 un 52.5 %.

Uz MKw bāzes izgatavotiem BM kompozīcijā esošā ASRW daudzums būtiski ietekmē tikai materiāla ūdensuzsūci, savukārt uz IC bāzes veidotam BM – tilpummasu, ūdensuzsūci un porainību. Salīdzinot izmantotās pildvielas ietekmi uz BM īpašībām, var secināt, ka fizikālās īpašības (tilpummasa, ūdensuzsūce, porainība) nav atkarīgas no pildvielas veida, kas izmantota BM izgatavošanai. Daudz nozīmīgāka ir BM sauso izejmateriālu attiecības, t. i., ASRW daudzums kompozīcijā un izvēlētais māla veids, t. i., IC vai MKw.

Materiālu mehāniskās īpašības būtiski ietekmē materiāla augstā porainība. Spiedes pretestība BM, kas izgatavoti uz IC bāzes, ir robežās no 1.4 līdz 2.0 MPa (4.3. att.). Augstākā spiedes pretestība ir BM ar lielāko tilpummasu: IC–0.1A–Q (655 kg/m^3) 1.9 MPa, bet IC–0.1A–D (675 kg/m^3) 2.0 MPa. Stiprība samazinās līdz 1.4 MPa, palielinot ASRW masas daļu sastāvā līdz 0.5 un 1.0 masas vienības daļai.

Lieces pretestības rezultāti uzrāda līdzīgu tendenci kā spiedes pretestības rezultāti. Paraugiem IC–0.1A–Q lieces stiprība ir 0.9, bet IC–0.1A–D 1.0 MPa, pieaugot ASRW attiecībai, lieces stiprība samazinājās līdz 0.6–0.7 MPa (4.2. tabula).



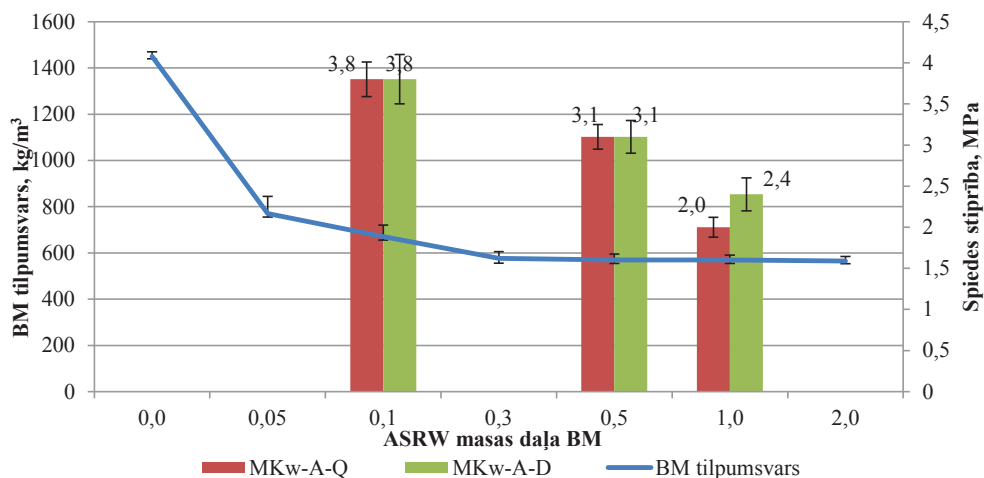
4.3. att. Uz kalcinētu illīta mālu bāzes (IC) veidotā porainā BM tilpummasa un spiedes pretestība atkarībā no ASRW masas daļas BM

Spiedes pretestība BM, kas izgatavoti uz MKw bāzes, ir aptuveni divas reizes augstāka, salīdzinot ar BM, kas izgatavoti uz IC bāzes (4.2. tabula). Augstākā spiedes pretestība ir BM ar lielāko tilpummasu: MKw–0.1A–Q (675 kg/m^3) tā ir 3.8 MPa un nav atkarīga no izmantotās pildvielas veida (D vai Q). Stiprība samazinās līdz 3.1 MPa, palielinot

ASRW masas vienības daļu sastāvā līdz 0.5 (MKw-0.5A-Q, MKw-0.5A-D). Savukārt paraugiem ar visaugstāko ASRW daudzumu kompozīcijā spiedes pretestība samazinās līdz 2.0–2.4 MPa (tūlpmasa 580 un 600 kg/m³).

Lieces pretestība paraugiem MKw-0.1A-Q un MKw-0.1A-D ir 2.1 MPa, un samazinās līdz 1.4 MPa sastāvam MKw-1.0A-Q un MKw-1.0A-D, bet IC-0.1A-D un IC-0.1A-Q attiecīgi ir 0.9–1.0 MPa (IC-0.1A-Q un IC-0.1A-D) un samazinās līdz 0.6 MPa (IC-1.0A-D un IC-1.0A-Q).

Izvēlētais pildvielas veids būtiski neietekmē BM stiprību. Šis secinājums attiecas gan uz BM, kas izgatavots uz IC, gan — uz MKw bāzes. Galvenais faktors, kas ietekmē BM mehāniskās īpašības, ir izmantotais mālu veids un ASRW daudzums kompozīcijā, kas ietekmē arī porainību — jo lielāka ASRW masas vienības daļa ir izmantota sastāva izveidē, jo zemākas ir BM mehāniskās īpašības.



4.4. att. Uz MKw mālu bāzes veidotā porainā BM tūlpmasa un spiedes stiprība atkarībā no ASRW masas vienības daļas izejvielu kompozīcija

Iegūtā BM siltumvadītspējas koeficients ir robežās no 0.14 līdz 0.15 W/m·K un tas nav atkarīgs ne no izmantotā māla veida (MKw vai IC) vai pildvielas veida (Q vai D), ne no ASRW daudzuma sastāvā, ja tas ir robežās no 0.5 līdz 1.0 masas vienības daļai. Galvenais parametrs, kas nosaka siltumvadītspējas koeficientu, ir materiāla augstā porainība, kura ir līdzvērtīga visiem sastāviem (4.2. tabula).

4.2. Būvmateriālu ilgmūžības pārbaudes (salturība, sulfātu noturība)

Iegūtajiem būvmateriāliem (BM) noteikta salturība saskaņā ar LVS 405:2002, kur sasalšanas–atkušanas cikli veikti paraugiem piesūcinātā stāvoklī. Paraugi tika pakļauti 25 un 50 sasalšanas un atkušanas cikliem, pēc kuriem konstatēti materiāla masas zudumi un spiedes pretestības izmaiņas. Rezultāti doti 4.3. tabulā. BM salturību būtiski ietekmē izmantotā māla (IC vai MKw) un pildvielas (Q vai D) veids. Paraugi, kuri izgatavoti no IC, uzrāda ievērojamus masas zudumus pēc 25 sasalšanas–atkušanas cikliem. Atkarībā no izvēlētajās pildvielas paraugiem IC–0.1A–Q masas zudumi ir 8.0 %, bet IC–0.1A–D — 9.3 %. Palielinoties materiāla porainībai, masas zudumi ievērojami palielinājās un paraugiem IC–0.5A–D masas zudumi ir 39.7 %, bet IC–0.5A–Q attiecīgi 6.9 %. Savukārt paraugi ar maksimālo ASRW daudzumu kompozīcijā tika pilnībā sagrauti. BM sastāviem, kas veidoti no IC, bojātās struktūras dēļ netika pārbaudīta iedarbe ar 50 sasalšanas–atkušanas cikliem.

BM, kas veidoti uz MKw bāzes, pretestība sasalšanas–atkušanas ciklu graujošajai iedarbībai ir ievērojami augstāka, salīdzinot ar BM, kas izgatavoti no IC. Pēc 25 cikliem paraugiem ar mazāko ASRW masas daļu sastāvā (MKw–0.1A–Q) tā ir 6.5 %, bet pēc 50 cikliem — 15.5 %. Pieaugot ASRW masas daļai sastāvā (0.5–1.0), masas zudumi pēc 25 cikliem bija 3.3–3.7 %, bet pēc 50 cikliem masas zudumi sasniedza 6.2–9.9 %. Paraugiem tika noteikti spiedes stiprības zudumi pēc 25 un 50 sasalšanas–atkušanas cikliem (4.3 tabula). BM, kas izgatavoti uz IC bāzes, pēc 25 sasalšanas–atkušanas cikliem spiedes stiprība samazinājās no 1.0–1.3 MPa, kas sastāda 13.3–45.0 % un var secināt, ka BM, kas veidots uz IC bāzes, nav salizturīgs. BM, kas veidots uz MKw bāzes, masas zudumi pēc 25 cikliem bija 3.3–6.5 %, bet spiedes stiprība samazinājās līdz 1.8–2.6 MPa.

4.3 tabula

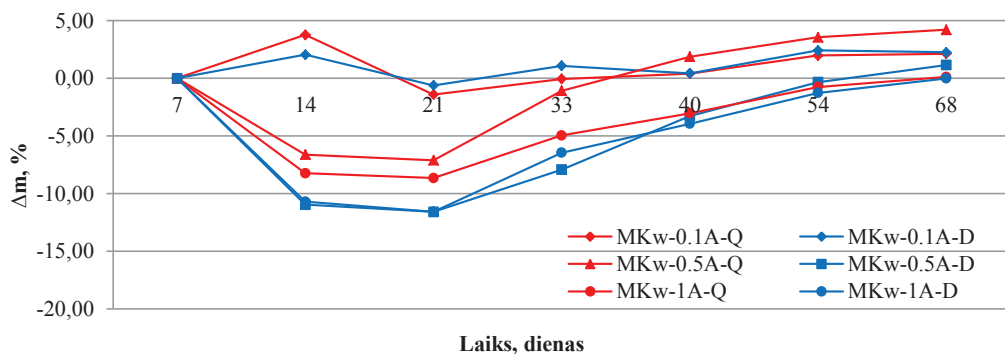
Porainu būvmateriālu salturības rezultāti

Sastāvs	Δm, %		Sākotnējā stiprība, MPa	Stiprība pēc salturības, MPa		Stiprības izmaiņas, %	
	Ciklu skaits			Ciklu skaits		Ciklu skaits	
	25	50		25	50	25	50
IC–0.1A–Q	–8.0	–	1.9 ± 0.1	1.2 ± 0.2	–	36.8	–
IC–0.5A–Q	–6.9	–	1.5 ± 0.1	1.3 ± 0.2	–	13.3	–
IC–1.0A–Q	–14.4	–	1.7 ± 0.1	1.1 ± 0.2	–	35.3	–
IC–0.1A–D	–9.3	–	2.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	–	45.0	–
IC–0.5A–D	–39.7	–	1.4 ± 0.1	1.0 ± 0.2	–	28.6	–
IC–1.0A–D	–11.6	–	1.7 ± 0.1	1.1 ± 0.2	–	35.3	–
MKw–0.1A–Q	–6.5	–15.5	3.8 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.3 ± 0.1	55.3	65.8
MKw–0.5A–Q	–3.5	–6.2	3.1 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.2 ± 0.4	22.6	29.0
MKw–1.0A–Q	–3.3	–8.4	2.0 ± 0.1	1.8 ± 0.2	1.5 ± 0.2	10.0	25.0
MKw–0.1A–D	–3.6	–8.8	3.8 ± 0.3	2.6 ± 0.3	1.9 ± 0.2	31.6	50.0
MKw–0.5A–D	–3.7	–6.6	3.1 ± 0.2	2.6 ± 0.2	2.4 ± 0.3	16.1	22.6
MKw–1.0A–D	–3.6	–9.9	2.4 ± 0.2	2.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	16.7	54.2

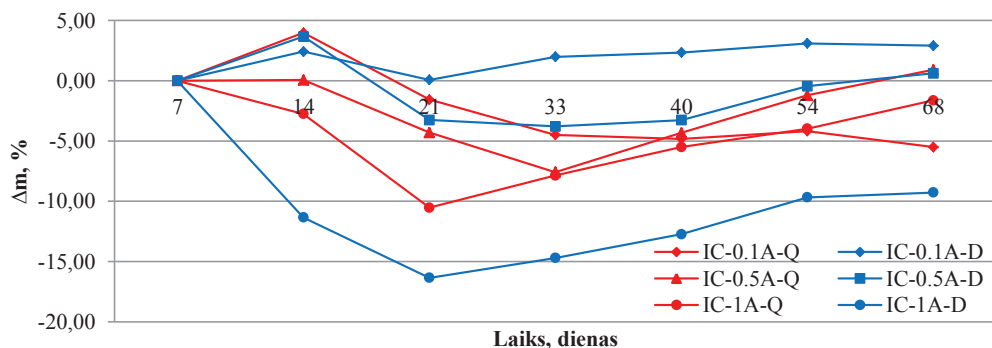
Lielākais stiprības zudums pēc 25 cikliem bija sastāvam ar mazāko ASRW masas daļu sastāvā (MKw-0.1A-Q un MKw-0.1A-D) — 55.3 un 31.6 %. Sastāviem ar augstāku ASRW masas daļu kompozīcijā spiedes stiprība samazinājās par 10–22.6 %.

Pēc 50 sasalšanas atkuššanas cikliem MKw-0.1A-Q un MKw-0.1A-D zaudēja 65.8 un 50.0 % no sākotnējās stiprības, sastāviem ar augstāku ASRW masas daļu kompozīcijā spiedes stiprības zudumi ir 22.6–29.0 %, izņēmums ir MKw-1.0A-D, kuram spiedes stiprības zudumi ir 54.2 %. Lai gan masas zudumi BM uz MKw bāzes absolūtos skaitļos ir niecīgi, tomēr procentuāli pret sākotnējo stiprību materiāls neatbilst salturības standarta kritērijiem.

Sulfātu noturība noteikta 28 dienas veciem paraugiem saskaņā ar standartu SIA 262/1, pielikumu D. Paraugu masas izmaiņas ar Na₂SO₄ šķīdumu piesūcinātā stāvoklī dotas 4.5 un 4.6. attēlos.



4.5. att. Uz MKw bāzes izgatavotu būvmateriālu (BM) paraugu izgatavotu masas izmaiņas sulfātu noturības testa laikā



4.6. att. Uz IC bāzes izgatavotu būvmateriālu (BM) paraugu izgatavotu masas izmaiņas sulfātu noturības testa laikā

Pēc paraugu izturēšanas sulfātu šķīdumā paraugu masa sākotnēji samazinās, kas izskaidrojams ar poru šķīduma izskalošanos no materiāla struktūras, cikliski to piesūcinot ar sulfāta šķīdumu un izžāvējot. Pēc poru šķīduma izskalošanās sulfāta šķīdumā esošie sāļi iekļūst dziļākos materiāla slāņos, kristalizējas uz materiāla poru sienām un veicina paraugu masas pieaugumu. Līdzīga tendence novērojama BM, kas izgatavoti gan no IC, gan no MKw. Līdz 21. dienai samazinās materiāla masa, bet pēc tam novērojama masas palielināšanās visiem paraugiem.

Spiedes pretestības izmaiņas paraugiem pēc sulfātu iedarbības dotas 4.4. tabulā. BM, kas izgatavoti uz IC bāzes, spiedes pretestība samazinās no 21.4 līdz 57.9 %. Tas izskaidrojams ar materiāla struktūras bojājumiem, ko raksturo arī masas samazināšanās testa laikā. Izņēmums ir sastāvs IC–0.1A–D, kuram spiedes pretestība samazinājās par 10.0 %, un masa pieauga par 2.9 %. Pārējiem sastāviem testa laikā novērojami būtiski izdrupumi, kas rezultātā noveda pie spiedes pretestības samazinājuma. BM, kas izgatavoti uz MKw bāzes, masa testa laikā nemainījās (MKw –0.5A–D un MKw –1.0A–D) vai pieauga par 1.2–4.2 %. Sastāvam MKw–1.0A–D spiedes stiprība pēc testa nemainījās, bet sastāviem MKw–1.0A–Q un MKw–0.5A–D samazinājās par 5.0 un 12.9 %. Lielākais spiedes pretestības samazinājums novērojams sastāvam MKw–0.1A–Q — 44.7 %. No rezultātiem var secināt, ka augstāka pretestība sulfātu iedarbībai ir BM, izgatavotam no MKw ar ASRW masas vienības daļu no 0.5 līdz 1.0.

4.4. tabula

Spiedes pretestības izmaiņas pēc sulfātu iedarbības

Sastāvs	Masas izmaiņas, %	Sākotnējā spiedes pretestība, MPa	Spiedes pretestība pēc pārbaudes, MPa	Spiedes pretestības izmaiņas, %
IC–0.1A–Q	–5.5	1.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1	–57.9
IC–0.5A–Q	0.9	1.5 ± 0.1	1.0 ± 0.1	–33.3
IC–1.0A–Q	–1.6	1.7 ± 0.1	1.1 ± 0.1	–35.3
IC–0.1A–D	2.9	2.0 ± 0.1	1.8 ± 0.4	–10.0
IC–0.5A–D	0.61	1.4 ± 0.1	1.1 ± 0.2	–21.4
IC–1.0A–D	–9.3	1.7 ± 0.1	1.2 ± 0.1	–29.4
MKw–0.1A–Q	2.1	3.8 ± 0.2	2.1 ± 0.2	–44.7
MKw –0.5A–Q	4.2	3.1 ± 0.2	2.6 ± 0.2	–16.1
MKw –1.0A–Q	2.2	2.0 ± 0.1	1.9 ± 0.3	–5.0
MKw –0.1A–D	1.2	3.8 ± 0.3	2.8 ± 0.3	–26.3
MKw –0.5A–D	0.1	3.1 ± 0.2	2.7 ± 0.3	–12.9
MKw –1.0A–D	0.2	2.4 ± 0.2	2.4 ± 0.2	0.0

5. SĀRMU AKTIVIZĒTAS SAISTVIELAS IZMANTOŠANA ŪDENS ATTĪRĪŠANAS SISTĒMĀS

Pēdējo gadu laikā Rīgas Tehniskās universitātes Ūdens inženierijas un tehnoloģijas katedrā veikti eksperimenti par ūdens mīkstināšanas procesiem — tiek pētītas kalcija, magnija un mangāna izdalīšanas iespējas no gruntsūdens pie augsta pH līmeņa. Lai paaugstinātu pH līmeni un samazinātu ūdens cietību, tradicionāli izmanto sārmainus reaģentus, tādus kā nātrija hidroksīdu vai kaļķi. Gadījumos, kad ūdeņi satur paaugstinātu mangāna daudzumu, tā intensīva izdalīšanās notiek pie pH ~9.5 un kļūst efektīva, ja vides pH ir palielināts līdz 10.5. Savukārt pārāk sārmainā vidē, kad pH sasniedz 11.0–11.5, mangāna izdalīšanās tiek kavēta. Pamatojoties uz iepriekš veiktajiem pētījumiem par SAS veidošanās procesiem un izmantoto izejvielu ietekmi uz materiāla īpašībām, var izdarīt pieņēmumu, ka promocijas darba izstrādes gaitā iegūtais porainais SAS var tikt pielietots ūdens/notekūdens attīrīšanas sistēmās.

5.1. Sastāva kompozīcijas ietekme uz OH^- izdalīšanās intensitāti ūdens vidē

Pētījumā izmantoti uz IC un MK bāzes izgatavoti SAS. IC raksturojas ar zemu Al un augstu Si saturu, kas nosaka paaugstinātu Si/Al attiecību, kā rezultātā prognozējama paaugstināta poru šķīduma (OH^- jonu) izskalošanās no materiāla struktūras. MK ir ar augstāku Al saturu nekā IC, tādējādi prognozējams, ka OH^- jonu izskalošanās no SAS, kas izgatavoti uz MK bāzes, būs zemāka. Atkarībā no SAS izgatavošanai izvēlēta māla veida, iespējams iegūt filtrveida materiālu ar dažādu OH^- izdalīšanās intensitāti.

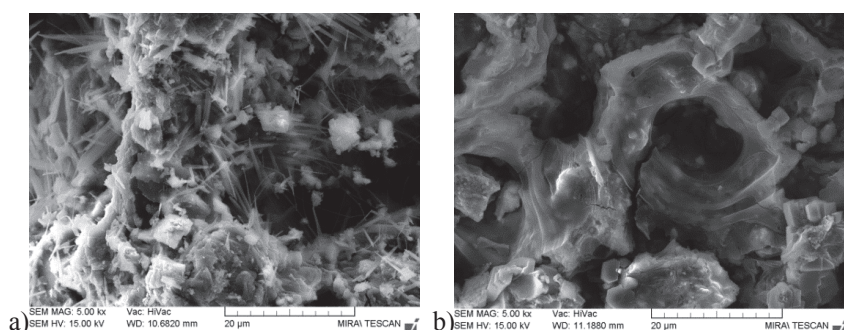
Paraugu izgatavošanai izmantots dažāds ASRW daudzums, kas izteikts kā masas vienības daļa. SAS izgatavošanai izmantotais ASRW daudzums ietekmē materiāla fizikālās īpašības (tilpummasu, porainību, ūdensuzsūci) un attiecīgi arī OH^- jonu izskalošanās intensitāti. Tā kā stikla piedeva aizkavē kalcinētu mālu reaģētspēju sārmainā vidē, kas pamatots ar FTIR pētījumiem iepriekšējās nodaļās, tad prognozējams, ka stikla piedeva ietekmēs arī OH^- jonu izskalošanos no materiāla struktūras. Izmantojot stiklu SAS kompozīcijas izveidē, prognozējams, ka OH^- izskalošanās intensitāte pieaugs. Paraugu izgatavošanai tika izmantots aktivators ar silīcija moduli Ms 1.68. SAS sastāvi doti 5.1. tabulā.

Lai noskaidrotu porainības ietekmi uz OH^- izskalošanos no materiāla struktūras, veikts sārmainības noteikšanas tests. Pirms un pēc sārmainības noteikšanas testa veikšanas tika aplūkota paraugu mikrostruktūra, izmantojot SEM (5.1. att.).

Sārnu aktivizētu saistvielu izejvielu attiecības un SAS fizikālās īpašības.

Sastāvs	Masas attiecība				Tilpummasa (kg/m ³)	Porainība, %	
	MK	IC	ASRW	G		Atvērtā	Kopējā
IC-A1-G0	–	1	1	0	319	26	84
IC-A0.5-G0	–	1	0.5	0	317	26	77
IC-A0.1-G0	–	1	0.1	0	516	23	69
IC-A1-G1	–	1	1	1	382	24	87
IC-A0.5-G1	–	1	0.5	1	498	18	87
IC-A0.1-G1	–	1	0.1	1	683	16	78
MK-A1-G0	1	–	1	0	357	29	84
MK-A0.5-G0	1	–	0.5	0	358	25	83
MK-A0.1-G0	1	–	0.1	0	385	26	83
MK-A1-G1	1	–	1	1	355	16	84
MK-A0.5-G1	1	–	0.5	1	393	19	81
MK-A0.1-G1	1	–	0.1	1	437	21	79

Attēlos ir redzams, ka pirms sārmainības testa veikšanas parauga MK-A1-G1 mikrostruktūra ir mazāk poraina un poras ir sīkākas. Uz poru sienām ir kristalizējušies dažādas formas kristāli, kas, iespējams, ir izejmateriālu reakcijās neizmantotais aktivators vai tā komponentes un citi šķīstoši savienojumi. Rezultātā poru struktūra SAS paraugiem pirms sārmainības testa veikšanas ir blīvāka un kompaktāka. Pēc 20 dienu ilga sārmainības testa veikšanas, kad paraugi ik pēc 24 stundām tika pārvietoti jaunā traukā ar dejonizētu ūdeni, uz SAS poru virsmām vairs nevar konstatēt atsevišķus kristālus, bet poras ir kļuvušas vizuāli lielākas. Līdzīga tendence poru struktūras izmaiņām pēc sārmainības testa veikšanas ir vērojama arī pārējiem sastāviem.



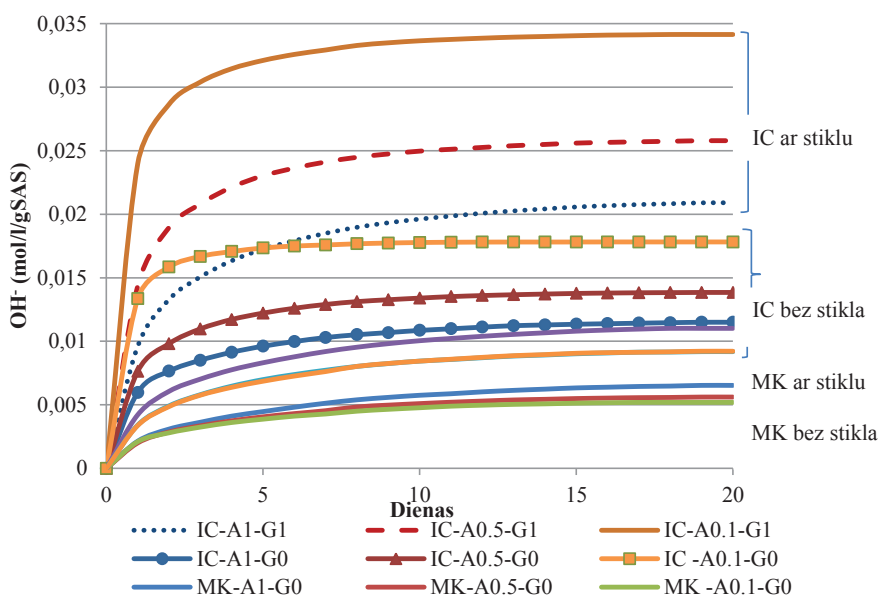
5.1. att. Mikrofotogrāfijas MK-A1-G1 paraugiem: a) pirms sārmainības testa veikšanas un b) pēc izskalošanas testa

OH⁻ izskalošanās intensitāte no SAS struktūras teorētiski var tikt mainīta, mainot kādu no četriem galvenajiem parametriem: SAS izgatavošanā izmantotā māla veida (i), ASRW un

stikla (G) daudzumu materiāla kompozīcijā (ii un iii) un SAS porainības (iv). Katra no šīm izvirzītajām hipotēzēm tiks pārbaudīta.

Intensīvākā OH^- jonu izskalošanās ($0.0371 \text{ mol/l/g}_{\text{SAS}}$) no SAS materiāla struktūras pēc 20 dienu pārbaudes konstatēta IC-A0.1-G1 paraugiem ar atvērto porainību 16 % un kopējo porainību 78 % (5.1. tabula). Palielinot ASRW daudzumu sastāvā (IC-A1-G1), pieauga materiāla porainība (atvērtā porainība līdz 24 % un kopējā līdz 87 %), bet kopējais izskalotais OH^- jonu daudzums samazinājās līdz $0.0268 \text{ mol/l/g}_{\text{SAS}}$. Līdzīga tendence tika novērota arī SAS bez stikla piedevas sastāvā. IC-A0.1-G0 paraugam ar atvērto porainību 23 % un kopējo porainību 69 % izskalo to OH^- jonu daudzums ir $0.0172 \text{ mol/l/g}_{\text{SAS}}$, un tas samazinājās līdz $0.0123 \text{ mol/l/g}_{\text{SAS}}$ sastāvam ar palielinātu ASRW daudzumu IC-A1-G0, kura atvērtā porainība ir 26 %, bet kopējā porainība 84 %.

SAS, kas izgatavoti uz MK mālu bāzes bez stikla piedevas, uzskatāmi parāda, ka materiāla porainībai nav būtiskas ietekmes uz sārmu izdalīšanās intensitāti no materiāla struktūras (5.2. att.). MK-A0.1-G0 ar atvērto porainību 26 % un kopējo porainību 83 % OH^- šķīdība ir $0.0052 \text{ mol/l/g}_{\text{SAS}}$ un tā pieauga līdz $0.0077 \text{ mol/l/g}_{\text{SAS}}$ materiālam MK-A1-G0, kura atvērtā porainība ir 29 % un kopējā 84 %.



5.2. att. OH^- jonu izskalošanās dinamika no sārmu aktivizētajām saistvielām, kas izgatavotas uz kalcinētu illīta (IC) un metakaolīna (MK) bāzes

Līdzīgi rezultāti iegūti pētot SAS, kas izgatavota uz MK bāzes ar stikla piedevu. Materiālam, samazinot ASRW daudzumu sastāvā, kopējā porainība samazinājās no 84 % līdz

79 %, savukārt atvērtā porainība pieauga no 16 līdz 21 %, bet OH^- jonu izskalošanās samazinājās no 0.0110 mol/l/ g_{SAS} (MK–A1–G1) līdz 0.0090 mol/l/ g_{SAS} sastāvam MK–A0.1–G1. Šajā gadījumā var secināt, ka kopējā porainība un atvērtā porainība neietekmē vai minimāli ietekmē izskalošā OH^- jonu daudzumu no SAS struktūras, neatkarīgi no tā, vai izgatavošanai izmantoti MK vai IC māli. Līdz ar to hipotēze, ka mainot SAS porainību ir iespējams izmainīt sārma izskalošanās intensitāti no SAS struktūras, nepierādījās.

Lai pārbaudītu ASRW lomu materiāla sārmainības paaugstināšanai, tiek apskatītas sakarības starp kompozīcijas ķīmisko sastāvu izteiktu oksīdos un OH^- jonu izskalošanās intensitāti. IC satur ievērojami zemāku Al_2O_3 daudzumu nekā MK (2.1. un 2.2. tabulas). Pievienojot Al_2O_3 bagātos ASRW maksimālajā apjomā SAS sauso sastāvdaļu kompozīcijai, kas izgatavots uz IC bāzes (IC–A1–G1), kopējais SiO_2 daudzums pret Al_2O_3 samazinās no 3.9 līdz 1.4 un OH^- jonu izskalošanās samazinās no 0.0172 uz 0.0123 mol/l/ g_{SAS} (5.2. tabula). Samazinot ASRW daudzumu sastāvā ar stiklu (IC–0.1A–G1), OH^- jonu izskalošanās intensitāte pieaug no 0.0268 uz 0.0371 mol/l/ g_{SAS} . Savukārt kompozīcijai pievienotā ASRW daudzums būtiski neietekmē OH^- jonu izskalošanos no SAS, kas izgatavota no MK, kas izskaidrojams ar jau sākotnēji augsto Al_2O_3 daudzumu MK izejvielā.

ASRW ietekmi uz sārma izdalīšanās intensitāti no SAS, kas izgatavoti uz IC bāzes, iespējams, var izskaidrot ar to, ka ASRW ne vien veido materiāla poraino struktūru, bet arī piedalās polimerizācijas — SAS cietēšanas — reakcijā, kā rezultātā tiek paaugstināta SAS polimerizācijas pakāpe. Lai gan atbilstoši FTIR pētījumiem konstatēts, ka Al–O vai Si–O–Si saišu veidošanās lielā mērā tiek nodrošināta no mālos esošajām komponentēm un to būtiski neietekmē ASRW, tomēr jāveic padziļinātāki pētījumi par ASRW lomu SAS polimerizācijas procesā. No otras puses, atbilstoši mehānisko pārbaužu rezultātiem, kas aprakstīti iepriekšējā nodaļā, palielināts ASRW daudzums kompozīcijā, kas izveidota uz IC bāzes, paaugstina SAS spiedes pretestību, kas arī netieši liecina par to, ka ASRW piedalās SAS cietēšanas procesos. Tā kā IC satur Al_2O_3 ievērojami mazākā apjomā nekā MK, tad ASRW loma IC saturošās SAS struktūras veidošanās procesā ir ievērojami nozīmīgāka.

Stikla (G) komponentei ir būtiska ietekme uz OH^- jonu izskalošanos no materiāla struktūras. Pievienojot G, tiek ievērojami palielināta OH^- jonu izskalošanās intensitāte visiem SAS sastāviem. OH^- jonu izskalošanās no SAS, kas izgatavota uz IC bāzes, pieaug līdz 140 %, savukārt no SAS, kas izgatavoti uz MK bāzes, OH^- izskalošanās pieaug līdz 73 %. To var izskaidrot ar materiāla kompozīcijas ķīmisko savienojumu attiecību. Pievienojot stiklu, tiek ievērojami paaugstināta $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecība. 5.2. tabulā ir redzams, ka uz MK bāzes izgatavotiem SAS ir ievērojami zemāka $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecība (0.9–3.4), salīdzinot ar IC bāzes materiāliem (1.4–7.6). Atbilstoši iepriekš veiktajiem pētījumiem, lai veicinātu OH^- jonu

izskalošanos, ir ievērojami jāpalielina SiO_2 apjoms sastāvā, un to var izdarīt, izvēloties IC mālus un izmantojot stikla (G) piedevu, bet ASRW ieteicams pievienot pēc iespējas mazākā apjomā, t. i., pēc iespējas samazinot Al_2O_3 daudzums materiālā. Pēc pētījuma rezultātiem var secināt, ka paraugiem IC–A0.1–G1, kuru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecība ir vislielākā (7.6), ir vislielākā OH^- jonu izskalošanās intensitāte 20 dienu laikā ūdens vidē (0.0371 mol/l/ g_{SAS}), savukārt paraugiem (MK–A1–G0), kuriem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecība ir vismazākā (0.9), arī OH^- jonu izskalošanās intensitāte ir vismazākā (0.0077 mol/l/ g_{SAS}).

5.2. tabula

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ masas attiecība sastāvā un kopējais izskalošanās OH^- jonu daudzums

Maisījuma sastāvs	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Kopējais izšķīdušais OH^- daudzums (mol/l/ g_{SAS})	pH līmenis šķīdumam (dienas)		
			1	5	20
IC–A1–G0	1.4	0.0123	11.6	10.2	8.1
IC–A0.5–G0	2.0	0.0135	11.6	9.9	7.3
IC–A0.1–G0	3.9	0.0172	11.8	9.2	6.2
IC–A1–G1	2.5	0.0268	11.8	10.4	8.6
IC–A0.5–G1	3.8	0.0323	11.9	10.2	8.0
IC–A0.1–G1	7.6	0.0371	11.8	9.8	7.8
MK–A1–G0	0.9	0.0077	11.1	9.8	7.8
MK–A0.5–G0	1.2	0.0061	10.6	9.4	7.6
MK–A0.1–G0	1.6	0.0052	10.8	9.4	7.4
MK–A1–G1	1.8	0.0110	11.2	10.1	8.4
MK–A0.5–G1	2.4	0.0095	11.1	10.0	8.4
MK–A0.1–G1	3.4	0.0090	11.2	9.9	8.5

Var secināt, ka mālu veidam un SAS kompozīcijas ķīmiskajam sastāvam ir būtiska nozīme OH^- jonu izskalošanās intensitātes palielināšanā. Ieteicams izvēlēties mālus ar pēc iespējas zemāku Al_2O_3 saturu, kā arī izveidot kompozīciju, kurā $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecība ir pēc iespējas zemāka. To var panākt, ja SAS kompozīcija tiek izveidota ar pēc iespējas lielāku stikla (G) daudzumu un pēc iespējas mazāku alumīnija saturošu izejmateriālu (ASRW) daudzumu.

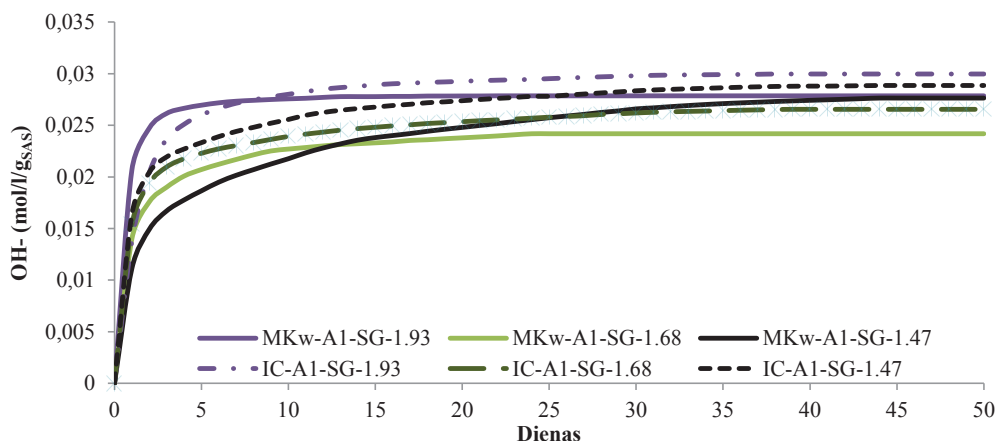
5.2. Aktivatora silikāta moduļa M_s ietekme uz OH^- izdalīšanās intensitāti ūdens vidē

Lai noteiktu aktivatora silikāta moduļa M_s ietekmi uz OH^- izskalošanās intensitāti ūdens vidē, tika izgatavoti paraugi gan uz IC, gan MKw bāzes, izmantojot aktivatoru ar M_s 1.93, 1.68 un 1.47 (5.3. tabula). MKw izvēlēts, jo tas ir porizēta stikla granulā rūpniecības ražošanas atkritums, kas ievērojamā daudzumā satur mikroskopiskas stikla daļiņas un, atbilstoši iepriekš veiktajiem pētījumiem, stikla piedeva SAS sastāvā veicina OH^- jonu izskalošanos no materiāla struktūras. Kompozīciju izgatavošanai izmantots Valmieras stiklšķiedras stikls (SG) ar paaugstinātu Na daudzumu sastāvā. Paraugi izgatavoti pēc vienotās un iepriekš aprakstītās paraugu izgatavošanas tehnoloģijas.

Sārnu aktivizētu saistvielu izejvielu attiecības

Sastāvs	MKw	IC	ASRW	SG	Aktivatora Ms
MKw-A-SG-1.93	1	—	1	1	1.93
MKw-A-SG-1.68	1	—	1	1	1.68
MKw-A-SG-1.47	1	—	1	1	1.47
IC-A-SG-1.93	—	1	1	1	1.93
IC-A-SG-1.68	—	1	1	1	1.68
IC-A-SG-1.47	—	1	1	1	1.47

Izveidotajiem paraugiem veikts OH^- jonu izskalošanas jeb sārmainības tests 50 dienu garumā. Pēc iegūtajiem datiem var secināt, ka aktivatora Ms izvēle ir būtiska, bet ne svarīgākais faktors tāda SAS izgatavošanai, no kura struktūras var izskaloties lielākais OH^- jonu daudzums. Tikpat svarīgs ir izvēlētais mālu veids un pievienotā stikla daudzums SAS kompozīcijai. Tomēr aktivatora izvēle var mainīt izskalošā OH^- jonu daudzumu līdz pat 20 % no maksimāli iespējamā (5.3. att.). Lai izvēlētos optimālāko aktivatoru SAS izgatavošanai, kas paredzēts ūdens attīrīšanas sistēmām, tiek ņemta vērā OH^- jonu izskalošanās dinamika laikā. Atšķirībā no pārējiem paraugiem, MKw-A1-SG-1.47 pirmajā dienā izdala 40.2 % no kopējā izskalošā OH^- jonu daudzuma, bet pirmajās piecās dienās — 67.5 %. Savukārt IC-A1-SG-1.47: pirmajā dienā — 56.7 %, bet piecās dienās — 80.8 %. Tie ir ievērojami labāki rezultāti, salīdzinot ar citiem paraugiem, jo viens no galvenajiem kritērijiem ūdens attīrīšanas sistēmās ir materiāla ilglaicīga darbība. Tā kā parauga IC-A1-SG-1.47 maksimāli izdalītais OH^- daudzums ir nedaudz lielāks ($0.029 \text{ mol/l/g}_{\text{SAS}}$), šie sastāvi tiks izmantoti turpmākos pētījumos.



5.3. att. OH^- jonu izskalošanās dinamika no SAS, kas izgatavoti uz IC un MKw bāzes, izmantojot dažādas koncentrācijas aktivatorus

5.3. Paraugu termiskās apstrādes ietekme uz OH⁻ izdalīšanās intensitāti ūdens vidē

Tā kā iepriekšējos pētījumos ir pierādīts, ka mālu izvēlei ir būtiska nozīme tādu SAS izgatavošanā, no kuru struktūras intensīvi var izdalīties OH⁻ ūdens vidē, tad šajā pētījumā SAS izgatavošanai izmantoti IC māli. Lai novērstu potenciāli nevēlamus negatīvus apstākļus, kas saistīti ar iespējamo kaitīgo savienojumu izdalīšanos no SAS ūdens attīrīšanas sistēmās, atsevišķu paraugu izgatavošanai līdz šim promocijas darba ietvaros izmantotais ASRW aizvietots ar komerciāli pieejamu alumīnija pastu (T). Lai gan zinātniskajā literatūrā daudzkārtīgi pierādīts, ka SAS un ģeopolimēru struktūra imobilizē kaitīgos savienojumus, promocijas darba izstrādes laikā neradās iespēja veikt atbilstošus testus, lai to pierādītu. Izejmateriāli tika sagatavoti atbilstoši izvēlētajiem sastāviem, kas doti 5.4. tabulā. Sārnu aktivizācijas šķīduma (ar Ms 1.47) attiecība pret sauso izejmateriālu maisījumu 0.75. Paraugi cietināti 80 °C 24 h.

5.4. tabula

Sārnu aktivizētu saistvielu maisījuma sastāvs

Sastāvs	IC	ASRW	G	T (% no cietās izejvielu masas)	Termiskā apstrāde
IC-A-SG0	1	1	–	–	–
IC-A-SG1	1	1	1	–	–
IC-A-SG1-200	1	1	1	–	200 °C
IC-A-SG1-400	1	1	1	–	400 °C
IC-T-SG0	1	–	–	0.35	–
IC-T-SG1	1	–	1	0.35	–
IC-T-SG1-200	1	–	1	0.35	200 °C
IC-T-SG1-400	1	–	1	0.35	400 °C

Pēc atveidņošanas paraugi sazāģēti 3.0 ± 0.2 g paraugos un izturēti istabas temperatūrā līdz dienai, kad veiktas pārbaudes. 3 dienas veci paraugi ar stikla piedevu termiski apstrādāti 200 un 400 °C 1 h. Piecu dienu veciem paraugiem noteikta OH⁻ jonu izskalošanās dinamika laikā (25 dienas).

SAS izgatavoti no divu veidu poru veidojošām piedevām (ASRW vai T) ar un bez stikla piedevas. Visiem SAS īpatnējās virsmas laukums ir robežās no $4\text{--}6 \text{ m}^2/\text{g} \pm 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Relatīvi lielā standartnovirze izskaidrojama ar nevienmērīgu un porainu SAS struktūru. Viens no paņēmieniem, kā ierobežot sārnu šķīšanu sākuma periodā (1–5 dienā) un nodrošināt vienmērīgu sārnu izdalīšanos 25 dienu laikā, ir materiāla virsmas laukuma samazināšana. Līdz ar to tiks samazināta materiāla kontaktvirsmas, kas var mijiedarboties ar ūdeni un veicināt sārnu izskalošanos. Saskaņā ar iepriekšējiem pētījumiem, stikla piedeva SAS veicina sārnu izskalošanās intensitāti, tādējādi SAS paraugi, kuru sastāvā ir stikls, tika pakļauti termiskai

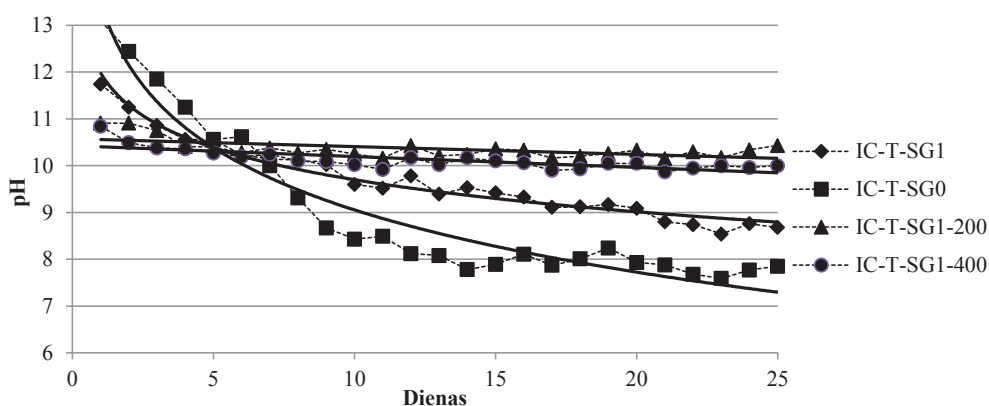
apstrādei 200 un 400 °C, ar mērķi samazināt sārmu izskalošanos eksperimenta pirmajās dienās. Pēc termiskās apstrādes īpatnējās virsmas laukums samazinājās līdz $0.7 \pm 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ SAS paraugiem, kuri izgatavoti ar T poru veidojošo reaģentu, savukārt SAS, kuri izgatavoti ar ASRW, tas saglabājās iepriekšējā līmenī – $5.8 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$. Termiskās apstrādes temperatūras izvēlētas, pamatojoties uz DTA analīzēm (3.4. att.). Pēc iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka OH^- jonu izskalošanās ūdens vidē ir atkarīga no SAS izgatavošanai izmantotās poru veidojošās piedevas, termiskās apstrādes, virsmas laukuma un SAS sastāva (5.5. tabula).

5.5. tabula

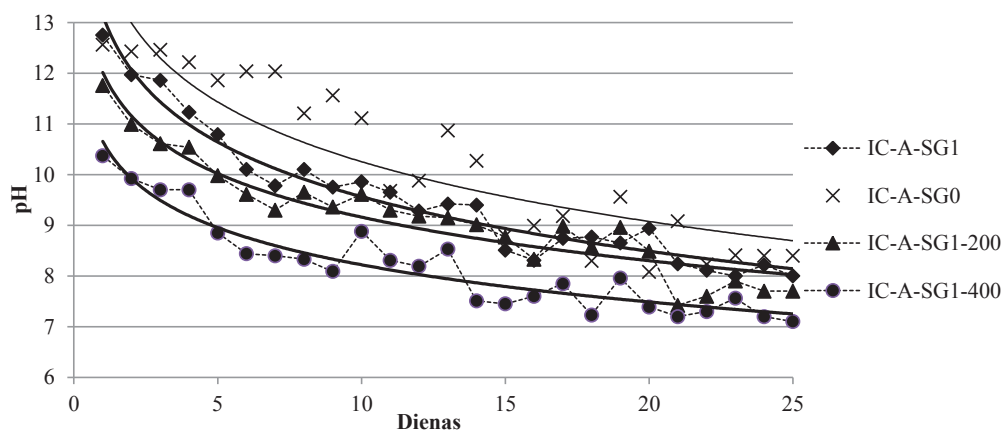
Izskalotais OH^- jonu daudzums un SAS virsmas laukums sārmainības testa laikā

Sastāvs	pH pēc izskalošanas testa 1 dienas	pH pēc izskalošanas testa 25 dienas	Izskalotais OH^- daudzums ($\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{g}_{\text{AMM}})$)	Izskalotais OH^- pēc 1 dienas (%)	Īpatnējais virsmas laukums pēc izskalošanas testa (m^2/g)
IC-A-SG0	12.6	8.4	0.0162	42.9	43.02
IC-A-SG1	12.7	8.0	0.0213	44.0	82.23
IC-A-SG1-200	11.8	7.7	0.0072	80.6	7.36
IC-A-SG1-400	10.4	7.1	0.0038	72.7	1.02
IC-T-SG0	13.1	7.8	0.0252	79.5	86.12
IC-T-SG1	11.7	8.7	0.0270	56.9	118.09
IC-T-SG1-200	10.9	10.4	0.0097	8.4	10.12
IC-T-SG1-400	10.8	10.0	0.0091	11.2	10.16

Hongs ir izpētījis, ka augsta Si/Al molārā attiecība veicina poru šķīduma difūziju uz apkārtējo vidi, tādējādi ievērojamāk palielinot vides pH līmeni, salīdzinot ar SAS, kuriem ir zemāka Si/Al molārā attiecība [89]. Minēto apstiprina līknes 5.4. attēlā. SAS ar stiklu sastāvā, kas satur ievērojami lielāku Si daudzumu, uzrāda ievērojami augstāku pH līmeni ūdens šķīdumam (pH 13.1 pirmajā dienā) 25 dienu eksperimenta laikā.



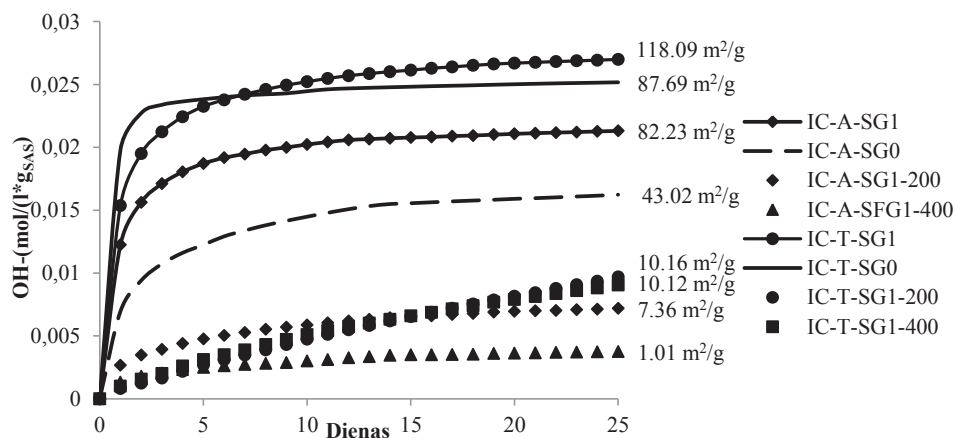
5.4. att. Vides pH līmenis sārmu izskalošanas testa laikā SAS, kas izgatavoti ar $\text{Al}(\text{OH})_3$ pastu (T)



5.5. att. Vides pH līmenis sārmu izskalošanas testa laikā SAS, kas izgatavoti ar alumīnija pārstrādes atkritumiem (ASRW)

Loids ir izteicis svarīgu secinājumu, ka zema kalcija SAS sistēmās palielināts Si daudzums veicina sārmu difūziju un šī atziņa ir izmantota pētījumos [84]. Tas atspoguļojas rezultātos (5.6. att.) — visi sastāvi ar stiklu ir ar lielāku izskaloto OH^- jonu daudzumu 25 dienu periodā (5.5. tabula). Kopējais OH^- jonu daudzums, kas izskalojies no SAS 25 dienu periodā, ir atkarīgs no izmantotā poru veidojošā reaģenta veida (T vai ARSW). Izskalotais OH^- jonu daudzums materiālam ar komerciālo poru veidojošo reaģentu (T) un stiklu pārsniedz $0.027 \text{ mol/l/g}_{\text{SAS}}$, savukārt SAS paraugiem bez stikla sastāvā tas ir nedaudz zemāks ($0.0252 \text{ mol/l/g}_{\text{SAS}}$) (5.5. tabula.)

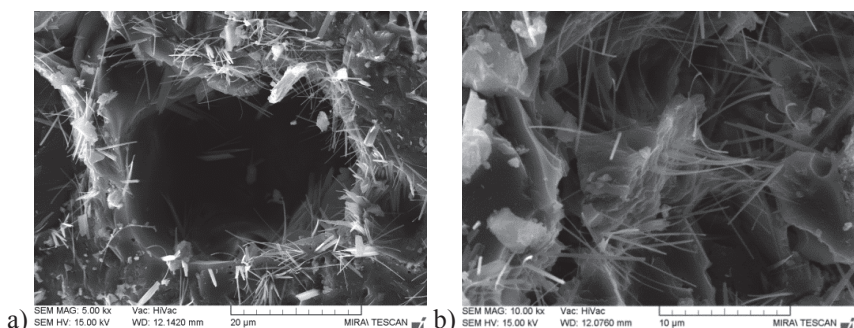
Līdzīga tendence ir novērojama arī SAS, kas veidots no ASRW: ar stiklu — $0.0213 \text{ mol/l/g}_{\text{SAS}}$, bez stikla — $0.0162 \text{ mol/l/g}_{\text{SAS}}$. Stikla komponente palielina kopējo OH^- jonu difūzijas rādītājus (5.5. tabula).



5.6. att. OH^- jonu šķīdība no sārmu aktivizētām saistvielām

Ūdens attīrīšanas sistēmās OH^- jonu izskalošanās no SAS ir priekšrocība tad, ja OH^- joni tiek izskalojami vienmērīgi, ilgstošā laika periodā. Pirmajās divās dienās novērojams visaugstākais sārmu izdalīšanās apjoms no visiem pētītajiem paraugiem. SAS, kas izgatavoti ar ASRW (ar un bez stikla piedevas) izdala 57–59 % no kopējā izdalītā sārmu daudzuma, savukārt SAS, kas izgatavoti ar T, izdala 91.2 % (bez stikla), bet SAS ar stiklu sastāvā — 72.2 %. Izskalotais sārmu daudzums pirmajā dienā (% no kopējā) dots 5.5. tabulā. OH^- jonu šķīšanas kinētika nav piemērota ilgstošai ūdens attīrīšanas sistēmas darbībai, tomēr var secināt, ka SAS ar stikla piedevu ir potenciāli piemērotāks, jo izdala OH^- jonus lielākā apjomā.

Materiālam, kas izgatavots ar ASRW, pēc termiskās apstrādes OH^- šķīdība samazinājās 3–4 reizes (5.5. tabula). Sastāvam IC–A–SG1–200 tā sasniedza tikai 0.0072 mol/l/ a_{SAS} un IC–A–SG1–400 – 0.0038 mol/l/ a_{SAS} . Papildus tam, 86–91% no kopējā sārmu daudzuma izšķīda pirmajās divās dienās. Pēc IC–T–SG1 paraugu termiskās apstrādes 200 un 400 °C temperatūrā OH^- izskalošanās pirmajās dienās norit ar mazāku intensitāti, tā ir vienmērīga un ilgstoša (5.5. tabula). Kopējais izšķīdušais OH^- jonu daudzums termiski apstrādātiem paraugiem sasniedza 25 % no kopējā iespējamā, kas novērojams paraugiem bez termiskās apstrādes. Kā redzams 5.6. attēlā, šķīšanas process ilgst līdz pat 25 dienām un tas pieaug lineāri. Iespējams, ka, turpinot testu, kopējais izskalotais sārmu daudzums no termiski apstrādātiem paraugiem sasniegtu vērtību, kas raksturīga termiski neapstrādātiem paraugiem ar analogisku sastāvu. To netieši apstiprina mikrofotogrāfijas, kas uzņemtas SAS (IC–T–SG1–200), pēc sārmainības testa veikšanas 25 dienu garumā (5.7. att.). Pētījumi, kuri šajā darbā nav aprakstīti, apstiprina, ka termiski apstrādātiem paraugiem pakāpeniska OH^- izdalīšanās var turpināties pat līdz 70 dienām, beigās sasniedzot maksimāli iespējamo kopējā izšķīdušā OH^- jonu daudzumu, kāds tiek konstatēts paraugiem bez termiskās apstrādes. pH līmenis visa sārmainības testa veikšanas periodā (25 dienas) ūdens šķīdumiem, kuros 24 stundas tika izturēti termiski apstrādāti paraugi ar T piedevu, saglabājās nemainīgs robežās 9.5–10.5 ar nelielu tendenci samazināties. Var uzskatīt, ka pH līmenis ūdens šķīdumam ir ilgstoši stabils (5.4. att.). pH līmeņa samazināšanās termiski neapstrādātiem paraugiem tiek raksturota ar logaritmisku līkni, neatkarīgi no izvēlēta SAS sastāva. Savukārt termiski apstrādātiem paraugiem šī līkne ir lineāra.

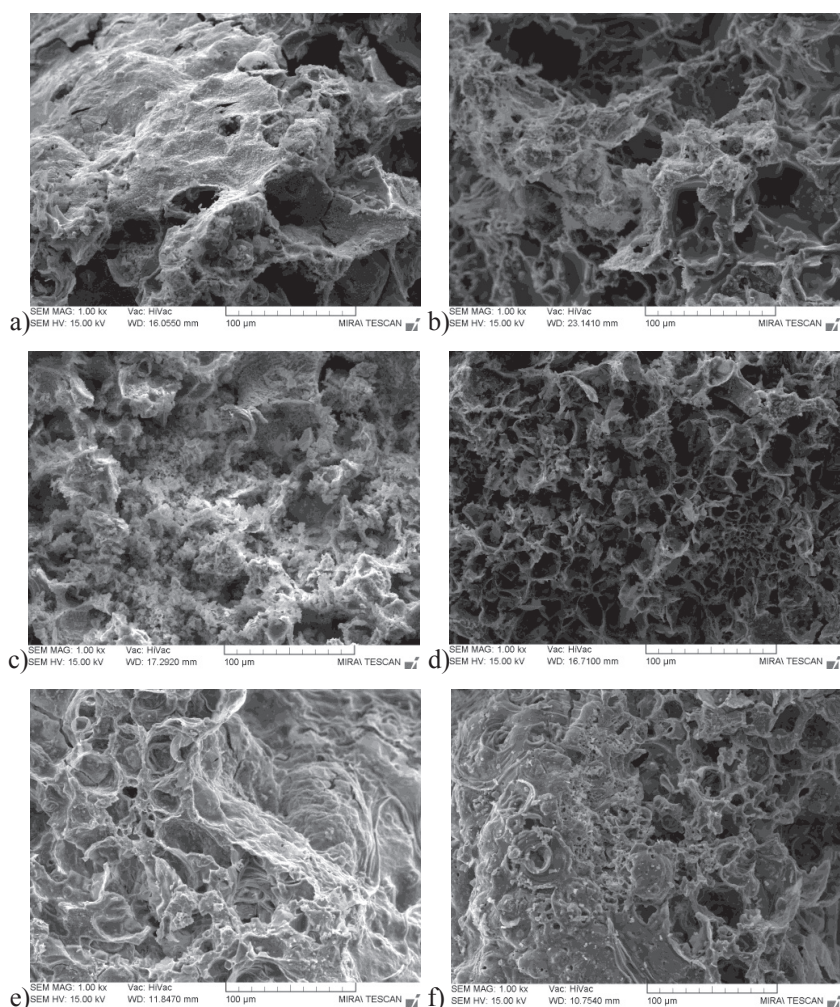


5.7. att. Mikrostruktūra IC–T–SG1–200 pēc sārmainības testa veikšanas 25 dienu garumā.

Palielinājums: a) 5 000 reizes, b) 10 000 reizes

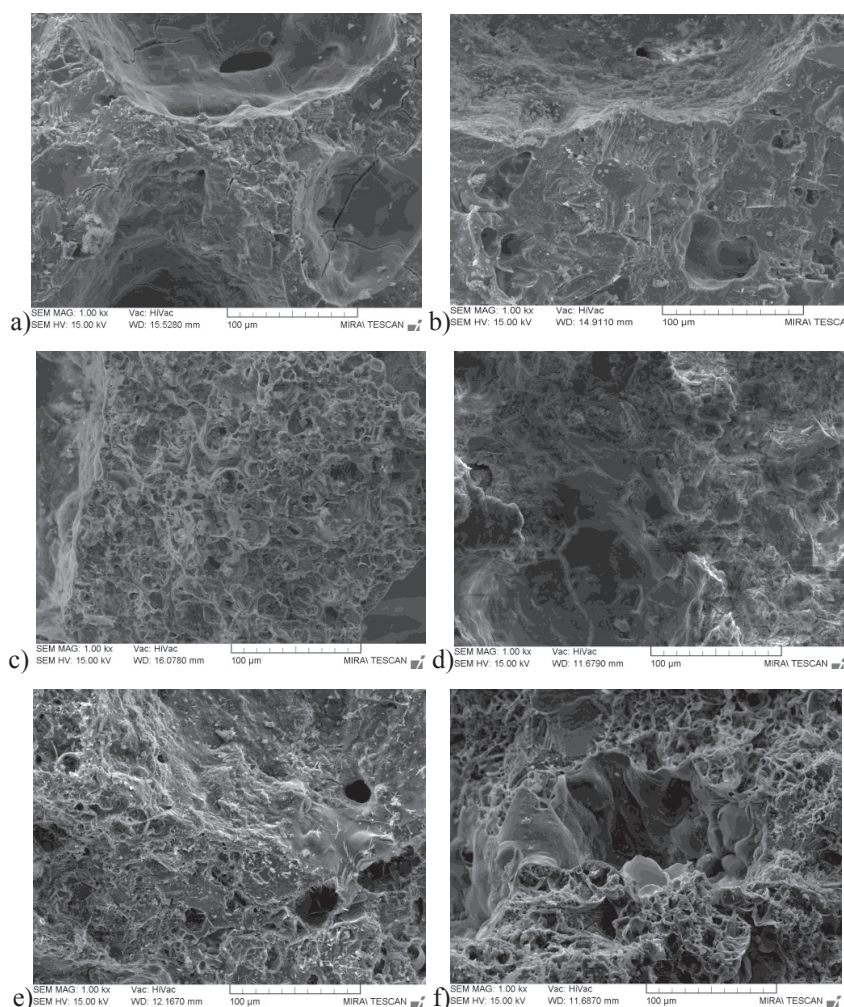
Pēc sārmainības testa veikšanas SAS īpatnējās virsmas laukums būtiski ir palielinājies. Palielinoties izšķīdušajam OH^- daudzumam no SAS, pieaug arī materiāla īpatnējais virsmas laukums (5.6. att. un 5.5. tabula). Tas ir izskaidrojams ar materiāla struktūras noārdīšanos ūdens ietekmē. Porainā SAS mikrostruktūras fotogrāfijas pirms un pēc OH^- jonu šķīšanas testa dotas 5.8. un 5.9. attēlos. Vizuāli SAS mikrostruktūra nemainās no pievienotā stikla piedevas daudzuma. Savukārt pēc sārmainības testa veikšanas SAS mikrostruktūra ir mainījusies, tai ir izteikti poraina struktūra (5.8. att., d,e,f). BET rezultāti apliecina, ka paraugiem pieaug īpatnējās virsmas laukums no 4–6 m^2/g līdz 82 m^2/g (IC–A–SG1) un 118 m^2/g (IC–T–SG1) pēc 25 dienu gara sārmainības testa veikšanas.

Arī termiski apstrādātiem SAS izgatavotiem ar T (IC–T–SG1–200) īpatnējais virsmas laukums pēc testu veikšanas pieaug no 0.7 līdz 10 m^2/g . Īpatnējās virsmas laukuma izmaiņas salīdzinoši ir būtiski mazākas nekā paraugiem, kuri nebija termiski apstrādāti, bet tas ir izskaidrojams ar izskalošā OH^- daudzumu, kas paraugiem ar T piedevu ir mazāks. 200 °C termiski apstrādātiem paraugiem, kas izgatavoti ar ASRW (IC–A–SG1–200), īpatnējās virsmas laukums būtiski nav mainījies, jo izskalošā OH^- apjoms ir bijis neievērojams.



5.8. att. Mikrostruktūras mikrofotogrāfijas SAS(izgatavotiem ar ASRW) pirms (a — IC-A-SG1; b — IC-A-SG1-200; c — IC-A-SG1-400) un pēc (d — IC-A-SG1; e — IC-A-SG1-200; f — IC-A-SG1-400) izskalošanas testa. Palielinājums 1 000 reizes

Pēc termiskās apstrādes poru struktūras izmaiņas ir novērojamas visiem paraugiem. Salīdzinot paraugus pirms un pēc sārmainības testa veikšanas, var konstatēt divus novērojumus: pēc sārmainības testa veikšanas paraugiem ir poraināka mikrostruktūra un uz poru virsmām ir novērojams mazāk kristālisku savienojumu (5.9. att.). Ar T piedevu izgatavotu SAS paraugu struktūra ir ievērojami blīvāka, atbilstoši ar SEM uzņemtām mikrofotogrāfijām. Savukārt pēc sārmainības testa veikšanas, mikrostruktūra ir kļuvusi poraināka (5.9. att.), ko apstiprina arī BET rezultāti.

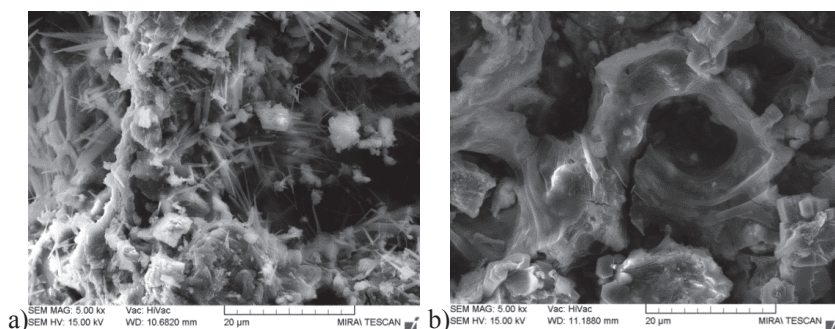


5.9. att. Mikrostrukturās mikrofotogrāfijas SAS (izgatavoti no T) pirms (a — IC-T-SG1; — IC-T-SG1-200, c — IC-T-SG1-400) un pēc (d — IC-T-SG1; e — C-T-SG1-200; f — IC-T-SG1-400) izskalošanas testa. Palielinājums 1 000 reizes

Iegūti rezultāti parādīja, kā (1) zema kalcija SAS sastāvā palielinātais SiO_2 daudzums veicina sārmu difūziju; (2) ģeopolimerizācijas (aktivizācijas) process tiek ierobežots ar stikla piedevu, kas nozīmē palielinātu OH^- jonu difūziju no SAS struktūras; (3) materiāla termiskā apstrāde uzlabo materiāla spējas efektīvi uzturēt pH līmeni konstantu, kas palielina materiāla darbības efektivitāti ūdens attīrīšanas sistēmās. Pētījumi apstiprina to, ka ir iespējams izmantot termiski apstrādātus SAS kā pasīvo sistēmu pH līmeņa stabilizēšanai, nodrošinot ūdens attīrīšanas sistēmās vides pH robežas no 9.5 līdz 11. Līdz ar to var uzskatīt, ka zema kalcija saturs SAS ar augstu sārmu izdalīšanās spēju ir potenciāli efektīvs materiāls ilgstošai pH līmeņa palielināšanai ūdens attīrīšanas sistēmās.

6. PORAINU SĀRMU AKTIVIZĒTU SAISTVIELU IZMANTOŠANA BIOGĀZES REAKTOROS

Pieaugot primāro energoresursu pieprasījumam, aizvien izplatītāki kļūst jaunu alternatīvu enerģijas resursu meklējumi. Viens no perspektīvākajiem alternatīvajiem enerģijas avotiem ir biogāze. Piena pārstrādes industrijas blakusprodukti, piemēram, piena sūkalas, ir potenciāls atkritumprodukts, kuru varētu efektīvi pārstrādāt biogāzē, tomēr ieguves zemā efektivitāte un augstās izmaksas kavē plašu tehnoloģijas izmantošanu. Viena no galvenajām problēmām sūkalu pārstrādē ar anaerobo baktēriju palīdzību ir vides paskābināšanās ražošanas procesā, jo sūkalas ir ar zemu pH līmeni (< 6) [136]. Papildu pH līmeņa pazemināšanos anaerobajā procesā izraisa metaboliskie procesi, kā rezultātā rodas skābes, kas ierobežo citu baktēriju (piemēram, metāna veidojošo) darbību un rezultātā biogāzes ieguves process var tikt apturēts. Šī problēma ir īpaši aktuāla vienpakāpes nepārtrauktas darbības reaktoros ar augstu organisko daļiņu saturu un tvertnes tipa reaktoros, tādējādi šādās sistēmās nepieciešams veikt pH regulāciju. SAS struktūrā jau materiāla veidošanās procesā tiek ieslēgts noteikts daudzums sārma, kas netiek patērēts materiāla sintēzes (polimerizācijas) procesa laikā. Pēc struktūras izveides sārmainie savienojumi izgulsnējas uz virsmām starpporu struktūrā (6.1. att.), bet ūdens iedarbības rezultātā tie šķīst un pārvietojas uz apkārtējo vidi. Pateicoties materiāla daļēji slēgtajai poru struktūrai, sārma izdalīšanās notiek pakāpeniski. Tā rezultātā tiek nodrošināta procesa ilglaicība, kas saistīta ar sārma difuzēšanu no materiāla dziļākajiem slāņiem koncentrācijas gradienta dēļ.



6.1. att. SEM mikrofotogrāfija SAS paraugam (MKw-A1-G0-0.75) pirms (a) un pēc (b) buferkapacitātes testa veikšanas. Palielinājums 5 000 reizes

Šādu materiālu var definēt kā alternatīvu un perspektīvu pasīvās pH stabilizēšanas sistēmu biotehnoloģiskajos procesos. Izejvielu masas attiecība, kas ir atkarīga no SAS izgatavošanai izmantoto izejvielu kompozīcijas, nosaka oksīdu $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

attiecības, tādējādi ir iespējams mainīt materiāla sārmu izdalīšanas intensitāti un pH regulēšanas spēju. SAS izmantošanu kā vides pH līmeņa regulējošu materiālu ir iespējams efektīvi realizēt, ja materiāls ir berams un frakcionēts. Tas ievērojami atvieglo materiāla dozāciju un nodrošina materiāla vienmērīgu izvietojumu reaktorā. Ūdens šķīduma buferkapacitāti var ietekmēt SAS granulu izmērs, kas var būt viens no noteicošajiem faktoriem sārmu izdalīšanās kinētikas un intensitātes nodrošināšanai.

6.1. Materiāla sastāva ietekme uz šķīduma buferkapacitātes īpašībām

Pētījumā izmantots MKw, alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (ASRW) un stikla atkritumi (G). Aktivizācijas šķīdums Ms – 1.68. Katram no sauso izejvielu sastāviem tika pievienots sārmu aktivizācijas šķīdums 4 dažādos apjomos attiecībā pret sauso izejvielu maisījumu (R) — 0.30; 0.45; 0.60 un 0.75. Mainot aktivizācijas šķīduma attiecību, sastāvā izmainās SiO₂ un Na₂O daudzums. SiO₂/Al₂O₃ un SiO₂/Na₂O attiecība visiem sastāviem tika aprēķināta un dota 6.1. tabulā. SAS, kuru sastāvu izveidē ir izmantota stikla piedeva, satur ievērojami lielāku daudzumu SiO₂ un Na₂O, tādējādi var prognozēt, ka paraugi MKw–A1–G1–R un MKw–A2–G1–R pēc to izturēšanas ūdens vidē nodrošinās augstāku šķīduma buferkapacitāti.

6.1. tabula

Sārmu aktivizētu saistvielu sastāvi

Sastāvs	SAS kompozīcijas proporcijas			
	MKw	ASRW	G	R
MKw–A1–G0–0.30	1	1	0	0.30
MKw–A1–G0–0.45	1	1	0	0.45
MKw–A1–G0–0.60	1	1	0	0.60
MKw–A1–G0–0.75	1	1	0	0.75
MKw–A2–G1–0.30	1	2	1	0.30
MKw–A2–G1–0.45	1	2	1	0.45
MKw–A2–G1–0.60	1	2	1	0.60
MKw–A2–G1–0.75	1	2	1	0.75
MKw–A1–G1–0.30	1	1	1	0.30
MKw–A1–G1–0.45	1	1	1	0.45
MKw–A1–G1–0.60	1	1	1	0.60
MKw–A1–G1–0.75	1	1	1	0.75

Paraugi izgatavoti pēc promocijas darbā pieņemtās vienotās tehnoloģijas. Paraugi tika cietināti 80 °C temperatūrā 24 h. Pēc atveidošanas materiālam noteiktas fizikālās īpašības un paraugi sagatavoti buferkapacitātes testa veikšanai.

Atbilstoši SEM mikrofotogrāfijām, SAS ir konstatēta augsti poraina struktūra ar liela izmēra porām (līdz 4 mm), kā arī ir novērojamas mikroporas, kas ir mazākas < 0.2 mm (6.1. att.). Izgatavotā materiāla virsmas laukums ir robežās no $4-6 \pm 1.0$ g m²/g (BET analīze). Izteiktā makroporainība nodrošina strauju ūdens iekļūšanu materiāla virsmas poru struktūrā, savukārt mikroporainība 0.1/0.5 mm un kapilārā porainība < 5 μm nodrošina pakāpenisku ūdens uzsūci ilgākā laika periodā, kas ir svarīgs faktors ilglaicīgai hidroksīdu jonu difūzijas nodrošināšanai.

Materiāla fizikālās īpašības dotas 6.2. tabulā. Materiālu, kuru izgatavošanai izmantotais aktivatora apjoms ir vislielākais (0.75), ir vismazākā tilpummasa (no 346 ± 17 līdz 410 ± 15 kg/m³) neatkarīgi no izejmateriālu kompozīcijas. Aktivatora šķīduma apjomam (R) samazinoties no 0.75 līdz 0.30, materiāla tilpummasa palielinās no 9 līdz 21 %. Salīdzinoši vislielākā tilpummasa (līdz 797 ± 20 kg/m³) ir paraugiem, kuriem sārmu aktivatora apjoms ir 0.30. Augstākā ūdensuzsūce konstatēta paraugiem bez stikla piedevas sastāvā MKw-A1-G0-R (45–77%) atkarībā no aktivizācijas šķīduma apjoma. Ūdensuzsūce visiem paraugiem samazinās, palielinoties izmantotā aktivatora apjomam. Atvērtā porainība MKw-A1-G0-R paraugiem ar dažādu aktivatora apjomu (no 0.3–0.75) ir robežās no 27–31 %, bet kopējā porainība no 73 līdz 86 %. Šie rezultāti ir līdzīgi ar rezultātiem, kas iegūti pārbaudot paraugus MKw-A2-G1-R un MKw-A1-G1-R: atvērtā porainība ir attiecīgi 27–28 % un 21–29 %, bet kopējā porainība ir attiecīgi 74–85 % un 80–84 %. Pieaugot aktivizācijas šķīduma apjomam, kopējā porainība palielinās no 4 līdz 13 %, bet atvērtā porainība samazinās par 4–8 %.

6.2. tabula

SAS fizikālās īpašības un sārmainības testa rezultāti.

Īpašības	Rezultāti											
	MKw-A1-G0-R				MKw-A1-G1-R				MKw-A2-G1-R			
	0.30	0.45	0.60	0.75	0.30	0.45	0.60	0.75	0.30	0.45	0.60	0.75
Tilpummasa, kg/m ³	700	418	408	346	797	453	433	410	675	484	404	383
Ūdens uzsūce, Wt%	45	67	67	77	58	58	52	51	42	58	66	69
Atvērtā porainība, %	31	28	28	27	29	26	23	21	28	27	27	27
Kopējā porainība, %	73	84	84	86	80	82	83	84	74	81	84	85
Karbonātu sārmainība, CaCO ₃ eq ml/L/g	134	307	371	526	182	532	761	932	178	477	819	899
Bi-karbonātu sārmainība, CaCO ₃ eq ml/L/g	298	311	315	270	329	219	210	200	276	227	237	218
Kopējā sārmainība, CaCO ₃ eq ml/L/g	433	618	686	796	511	751	971	1132	454	704	1056	1117
Masas zudumi pēc testa (30 dienām), %	13.7	10.4	8.1	5.6	7.9	9.5	14.1	20.3	7.1	8.0	11.3	12.7

30 dienu periodā ik pēc 24 h ilgas paraugu izturēšanas dejonizētā ūdenī tika noteikts materiālu sārma izdalīšanas ātrums un daudzums (kinētika), kā arī izrēķināta šķīduma buferkapacitāte. Pēc pirmajām 24 h, kad dejonizētā ūdenī tika izturēts MKw–A–G0–0.30, ūdens vides pH līmenis sasniedza 10.5. Savukārt gadījumā, kad pārbaude tika veikta ar paraugu, kura izgatavošanai izmantots lielāks aktivatora apjoms (MKw–A–G0–0.75), ūdens šķīduma pH sasniedza 11.8. Lielāks SAS izgatavošanai izmantotā aktivatora apjoms, nodrošina augstāku pH līmeni ūdens vidē pēc paraugu izturēšanas 24 h laikā. Ūdens maksimālais pH līmenis tiek sasniegts, ja SAS izgatavošanai izmantotā aktivatora apjoms attiecībā pret sauso izejmateriālu maisījumu ir 0.45, bet palielinot to līdz 0.75, ūdens vides pH līmenis būtiski nemainās.

pH līmenis lineāri samazinājās laikā sastāviem, kuru izgatavošanai izmantotais aktivizācijas šķīduma apjoms ir no 0.45 līdz 0.75 attiecībā pret sauso izejvielu maisījumu, savukārt mazāks daudzums aktivatora šķīduma ($R = 0.30$) veicina strauju pH līmeņa samazinājumu. Vidējā pH līmeņa samazināšanās sastāviem, kuru izgatavošanai izmantotais aktivatora daudzums ir 0.30, var tik raksturota ar vienādojumu:

$$y = -1.0580 \pm 0.0461 \cdot \ln(x) + 10.8413 \pm 0.1380 \quad (6.1.)$$

Šī logaritmiskā līkne raksturo zemu brīvā sārma saturu materiālos, kā rezultātā vērojams straujš pH līmeņa samazinājums 30 dienu periodā. Lineārs pH līmeņa samazinājums laikā ir raksturīgs sastāviem ar R robežās no 0.45–0.75, ko raksturo vienādojums:

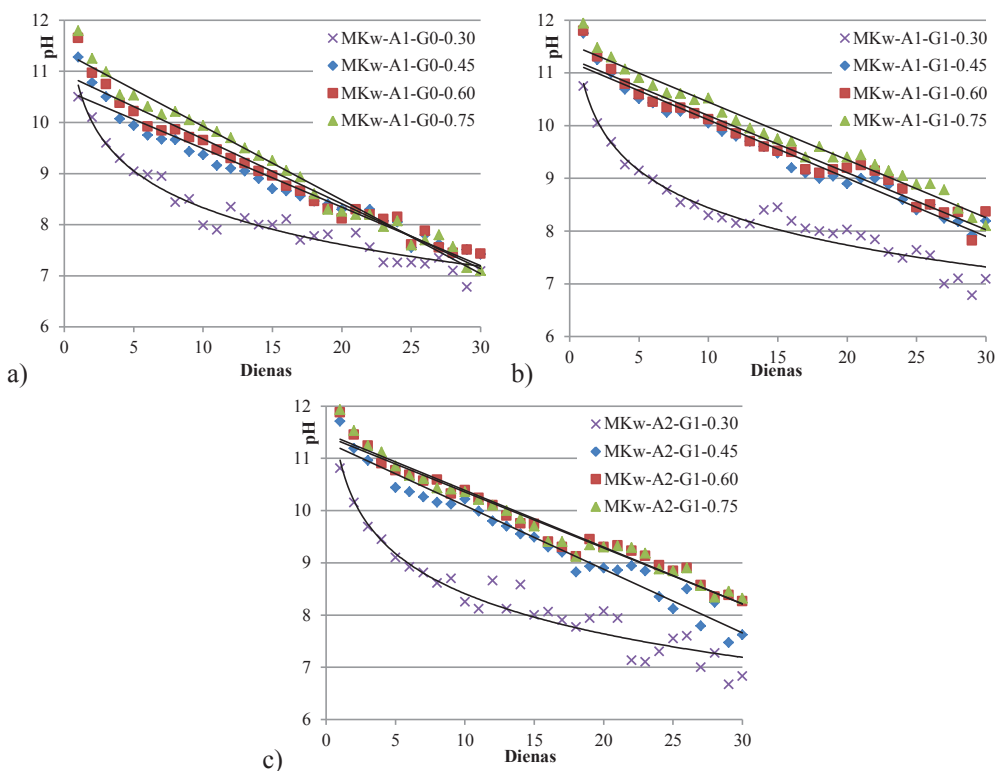
$$y = -0.1168 \pm 0.0123 \cdot x + 11.2120 \pm 0.2794 \quad (6.2.)$$

Pakāpenisks pH līmeņa samazinājums ir uzskatāms par priekšrocību, jo materiāli ilgāku laika periodu spēj nodrošināt augstu pH līmeni šķīdumam un vienmērīgs sārma izdalīšanas daudzums ir priekšrocība, materiāla izmantošanai bioreaktoros.

Ūdens vides pH līmenis pēc 30 dienu ilga buferkapacitātes testa veikšanas samazinājās līdz pH 7.1 un 7.4. Līdzīga pH izmaiņa laikā novērojama arī sastāviem MKw–A1–G1–R un MKw–A2–G1–R. (6.2. att. b. un c.).

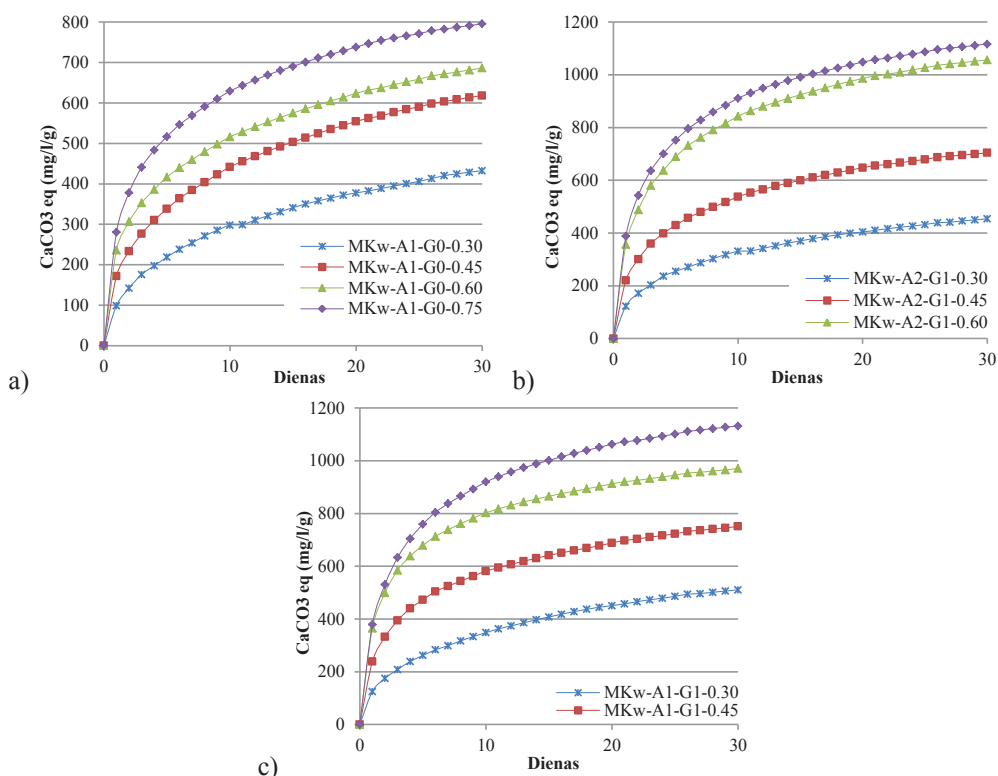
Kopējā sārma šķīduma buferkapacitātes kinētika 30 dienu ilgam testa periodam dota 6.3. attēlā. Līknes uzrāda nepārtrauktu sārma izdalīšanos laikā. Kopējo šķīduma buferkapacitāti, kas izteikta kā CaCO_3 ekvivalents, būtiski ietekmē SAS izejvielu kompozīcija un izmantotā aktivizācijas šķīduma apjoms. Intensīvāka sārma izdalīšanās konstatēta paraugiem, kuru izgatavošanai izmantots aktivators ar apjomu $R=0.75$. Paraugiem MKw–A1–G0–R pirmajā dienā izdalījās 23–35 % no kopējā iespējamā buferkapacitātes šķīdumā esošā sārma daudzuma, kas noteikts 30 dienu ilgā testā. Otrajā un turpmākajās eksperimenta dienās sārma izdalīšanās stabilizējas vienmērīga, ar tendenci samazināties laikā (6.3. att. a). Paraugi ar stikla piedevu (MKw–A1–G1–R un MKw–A2–G1–R) uzrāda lielāku izdalītā sārma

daudzumu, kas var izdalīties 30 dienu laikā, salīdzinot ar paraugiem bez stikla — MKw-A1-G0-R. Paraugi MKw-A2-G1-R pirmajā dienā izdala 27–35 % no kopējā izdalītā sārmu daudzuma. Salīdzinot ar MKw-A1-G0-R, šis apjoms pieauga par 105–154 % (6.3. att. b). Maksimālais izdalītais sārmu daudzums šķīdumā novērojams paraugiem MKw-A1-G1-R (6.3. att. c).



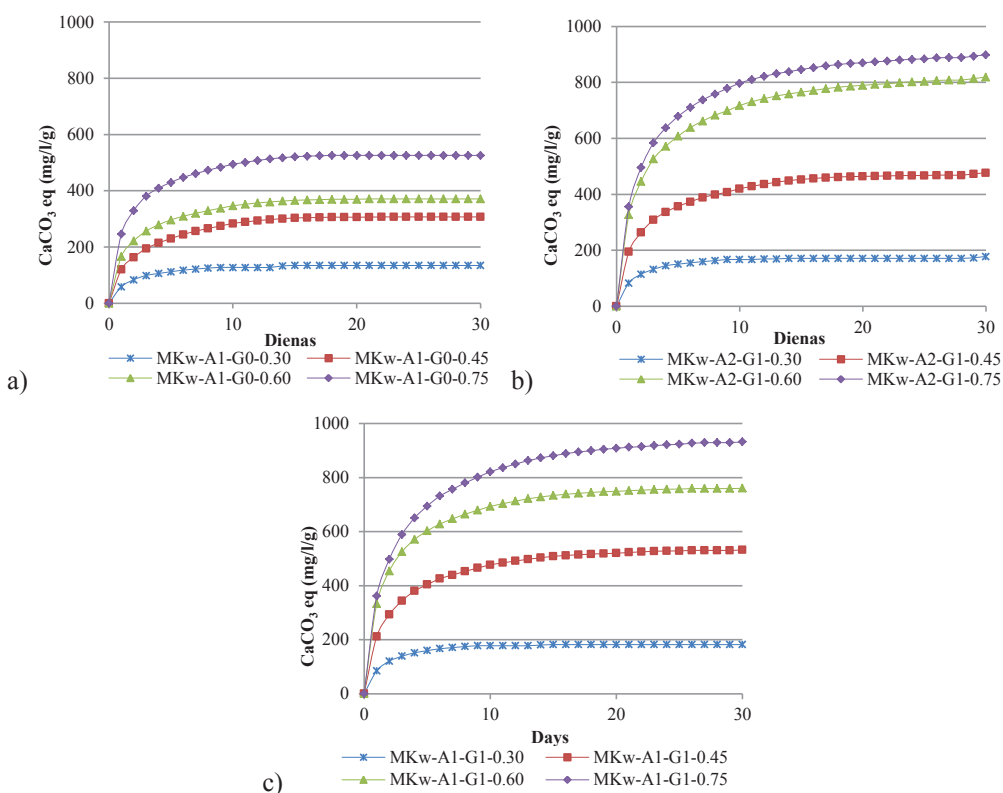
6.2. att. pH līmeņa izmaiņas ūdens videi pēc buferkapacitātes testa veikšanas laikā

Pieaugot stikla daudzumam, palielinās SiO_2 un Na_2O daudzums sastāvā, kā rezultātā pieaug izšķīdušā sārmu daudzums atkarībā no pievienotā aktivatora daudzuma. Pēc 30 dienu pārbaudes izšķīdušais OH^- jonu daudzums no MKw-A1-G1-R struktūras ir par 118–142 % lielāks nekā no MKw-A1-G0-R izšķīdušais sārmu daudzums, un tikai par 1–12 %, salīdzinot ar MKw-A2-G1-R. Tas nozīmē, ka ASRW ietekme uz sārmu izdalīšanos ir niecīga un nav nepieciešams paaugstināt ASRW daudzumu SAS sastāvā. Tādējādi var secināt, ka galvenā ietekme uz sārmu izdalīšanos ir stikla piedevai un aktivatora — cietās masas — attiecībai.



6.3. att. Kopējā SAS spēja veidot šķīduma buferkapacitāti

Karbonātu sārmainība (CA) tiek noteikta ūdens šķīdumam, kurā 24 h izturēta SAS. Titrēšana tiek veikta līdz ūdens šķīdums sasniedz pH 8.3. No iegūtajiem datiem tiek noteikta ūdens vides karbonātu sārmainība, kas dotas 6.4. attēlā. CA raksturo augstu sākotnējo ūdens šķīduma sārmainību pēc buferkapacitātes testa veikšanas, ko nosaka Na_2O daudzums SAS sastāvā. CA pakāpeniski samazinās 30 dienu laikā. Paraugiem MKw-A1-G0-0.3 CA efektīvais izdalīšanās periods ir 7 dienas, kad izdalās 122 no 135 CaCO_3 ekv. mg/l/ g_{AAM} (91 % no kopējās CA). Palielinot aktivizācijas šķīduma apjomu līdz 0.75, CA izdalīšanās var tikt pagarināta līdz 14 dienām, kad izdalās 518 no 526 CaCO_3 ekv. mg/l/ g_{AAM} (98 %) (6.4. att. a)). SAS paraugiem MKw-A1-G1-R tika konstatēta augstākā CA. CA strauji palielinājās līdz 9. dienai (MKw-A1-G1-0.30) un turpināja pieaugt līdz 21. dienai (MKw-A1-G1-0.75), kad sasniedza 912 no 932 CaCO_3 ekv. mg/l/ g_{AAM} (98 %).



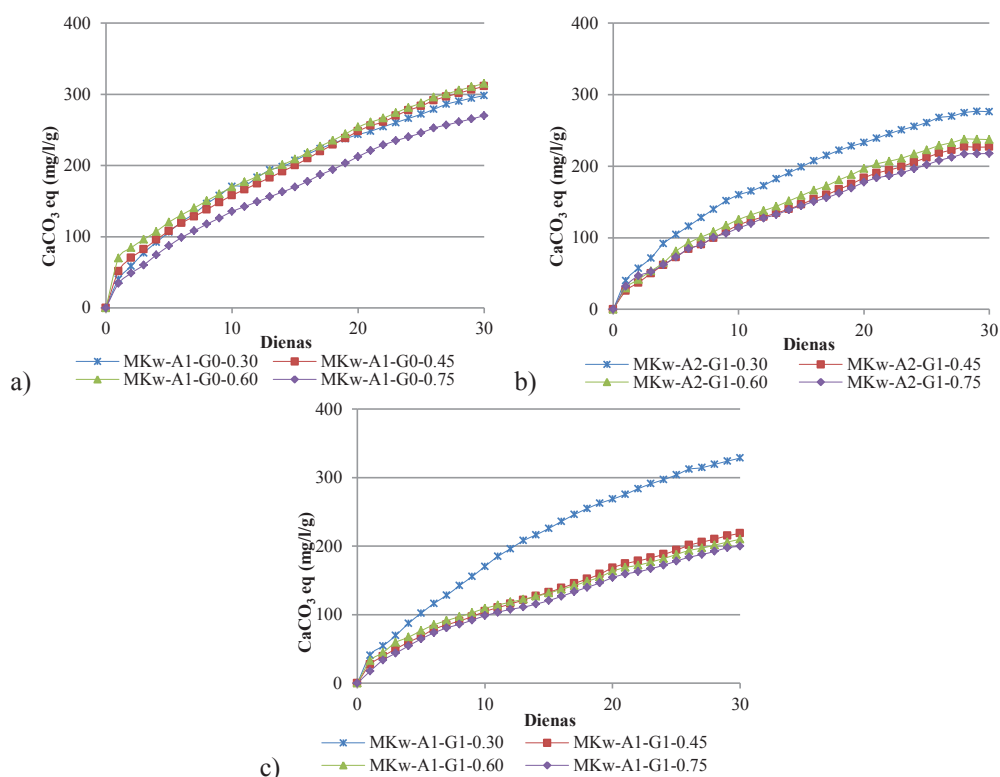
6.4. att. Karbonātu sārmainības līknes (CA)

Sastāviem ar stikla piedevu pirmajā dienā izdalījās 46 % no kopējā 30 dienu laikā noteiktā CA paraugiem ar aktivizācijas šķīduma apjomu $R = 0.3$ (MKw–A1–G1–0.30), savukārt paraugiem MKw–A1–G1–0.75 – pirmajā dienā izdalījās 39 % no kopējās karbonātu sārmainības. Palielinot aktivizācijas šķīduma apjomu līdz 0.75, pirmajā dienā izdalās 4.3 reizes vairāk sārms nekā tad, kad aktivatora apjoms ir $R = 0.30$. Pēc 30 dienu testa kopējais izdalītā sārms apjoms pieaug 5.1 reizes.

Paraugiem MKw–A2–G1–R novēroti līdzīgi rezultāti kā MKw–A1–G1–R (6.4. att. c)). Pirmajā dienā no MKw–A2–G1–0.30 struktūras izdalās 47 % no kopējās CA, savukārt no MKw–A2–G1–0.75 — 40 %. CA intensīva izdalīšanās ir novērojama 12 dienu ilgā periodā paraugiem MKw–A2–G1–0.30 (95%), bet paraugiem MKw–A2–G1–0.75 sārms (98 %) izdalās 23 dienu laikā. Pirmajā dienā no paraugiem MKw–A2–G1–0.75 sārms izdalās 4.3 reizes vairāk nekā no paraugiem MKw–A2–G1–0.30, bet pēc 30 dienu pārbaudes — par 5.0 reizēm vairāk. Iegūtie rezultāti ir līdzīgi ar rezultātiem, kuri iegūti pētīt paraugus MKw–A1–G1–R.

Bikarbonātu sārmainība (BCA) noteikta, titrējot ūdens šķīdumu, kurā paraugi izturēti 24 h, un tā atrodas pH intervālā no 8.3 līdz 4.5. BCA, pretstatā CA, visā pārbaudes periodā

līdz pat 30. dienai bija konstanta. Rezultāti doti 6.5. attēlā. Lielākā bikarbonāta sārma izdalīšanās tika konstatēta paraugiem MKw-A1-G0-R: kopējais BCA daudzums ir 270–315 CaCO_3 ekv. $\text{mg/l/g}_{\text{AAM}}$, turklāt zemākais BCA ir konstatēts paraugiem ar augstāko sārma daudzumu (MKw-A1-G0-0.75) (6.5. att. a). Paraugiem MKw-A2-G1-R BCA ir robežās no 218–237 CaCO_3 ekv. $\text{mg/l/g}_{\text{AAM}}$, ja izmantotā aktivatora apjoms ir no 0.45 līdz 0.75. Paraugiem MKw-A2-G1-0.30 BCA sasniedz 276.1 CaCO_3 ekv. $\text{mg/l/g}_{\text{AAM}}$ (6.5. att. b). Līdzīga tendence konstatēta arī paraugiem MKw-A1-G1-R ar izmantotā aktivatora apjomu attiecībā pret sausu izejmateriālu maisījumu no 0.45 līdz 0.75, kur BCA ir robežās no 200–219 CaCO_3 ekv. $\text{mg/l/g}_{\text{AAM}}$, savukārt paraugiem MKw-A1-G1-0.30 BCA ir visaugstākā — 329 CaCO_3 ekv. $\text{mg/l/g}_{\text{AAM}}$ (6.5. att. c).



6.5. att. Bikarbonātu sārmainības (BCA) līknes

Eksperimenta laikā noteiktas paraugu masas izmaiņas. Visiem paraugiem konstatēti masas zudumi (6.2. tabula). Paraugiem MKw-A1-G0-R masas zudumi konstatēti robežās no 5.6–13.7 %. Lielākais masas zudums ir MKw-A1-G0-0.30, kas izskaidrojams ar materiāla vājo struktūru un tā daļēju sabrukšanu ilgstoši atrodoties ūdens vidē. Paraugiem MKw-A1-G1-R masas zudums konstatēts no 7.9–20.3 %, savukārt MKw-A2-G1-R — no 7.1 līdz

12.7 %. Šajā gadījumā paraugiem ar augstāku aktivatora daudzumu, konstatēts lielāks masas samazinājums. Tas var būt izskaidrojams ar lielāko konstatēto sārmu daudzumu, kas izskalojies buferkapacitātes testa laikā.

6.2. Daļiņu izmēru ietekme uz materiāla buferkapacitāti

Šajā eksperimentā SAS kompozīciju izgatavošanai izmantots Valmieras stiklšķiedras stikls (SG) ar paaugstinātu Na daudzumu sastāvā. Paraugu izgatavošanai izmantots aktivators ar Ms 1.68. Tā kā ASRW daudzums SAS sastāvā būtiski neietekmē ūdens vides buferkapacitātes īpašības, bet stikla piedevas ietekme uz buferkapacitāti ir ievērojama, tad pētījumā par daļiņu izmēra ietekmi uz buferkapacitāti izmantoti divi sastāvi, kas frakcionēti dažāda izmēra granulās. Sārma aktivizācijas šķīduma attiecība pret sauso materiālu abiem sastāviem bija 0.6 (6.3. tabula). Katram materiāla sastāvam tika aprēķināta elementu attiecība. MKw–A1–SG0 sastāvam $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecība ir 0.9, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ — 3.5, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — 0.2. Sastāvam MKw–A1–SG1 ar stiklu ievērojami pieaug SiO_2 un Na_2O daudzums sastāvā, veidojot oksīdu attiecības $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ — 1.7, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ — 3.3, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — 0.5. Tas ļauj prognozēt, ka materiāls MKw–A1–SG1 nodrošinās ūdens videi izteikti augstāku buferkapacitāti (6.3. tabula). Saskaņā ar literatūrā minēto, paaugstināts SiO_2 daudzums zema kalcija satura SAS sistēmās palielina sārmu difūziju no sistēmas, kā arī veicina tā migrāciju no materiāla struktūras [21].

6.3. tabula

SAS sastāvs granulā izmēra nozīmes noteikšanai uz šķīduma buferkapacitātes īpašībām

Izejviela	Masas attiecība	
	MKw–A1–SG0	MKw–A1–SG1
ASRW	1	1
MKw	1	1
SG	–	1
Sārma šķīdums	0.6	0.6
Ķīmiskais sastāvs	Masas attiecība	
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.9	1.7
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	3.5	3.3
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	0.5

SAS tika izgatavots saskaņā ar iepriekš aprakstīto metodiku. Pēc paraugu atveidošanas ar drupināšanas metodi tika sagatavotas granulas ar izmēriem: < 1 mm, 1/2 mm, 2/4 mm, 4/8 mm, kā arī kubiski paraugi ar šķautņu izmēriem 20 mm. Granulām noteiktas fizikālās īpašības un BET, kā arī sārmu izdalīšanās intensitāte un kinētika ūdens

vidē. Paraugi pirms un pēc buferkapacitātes testa aplūkoti SEM, lai konstatētu iespējamās morfoloģiskās izmaiņas pēc buferkapacitātes testa veikšanas.

Sagatavoto granulu fizikālās īpašības dotas 6.4. tabulā. Paraugu MKw–A1–SG0 tilpummasa ir 400 kg/m^3 , bet paraugu MKw–A1–SG1 — 468 kg/m^3 . Vielas blīvums iegūtajiem materiāliem ir līdzīgs ($2.45\text{--}2.47 \text{ g/cm}^3$) un tas nav atkarīgs no izejvielu kompozīcijas. Paraugu kopējā porainība ($83\text{--}84 \%$) arī nav atkarīga no materiāla kompozīcijas, savukārt atvērtā porainība mainās atkarībā no tā, vai sastāvam ir vai nav pievienots stikls (MKw–A1–SG0 — 27% , MKw–A1–SG1 — 24%). Līdz ar to ūdensuzsūce augstāka ir MKw–A1–SG0 (66%), bet zemāka MKw–A1–SG1 — 53% . SAS fizikālās īpašības ir atkarīgas no SAS izgatavošanai izmantoto izejmateriālu attiecības. Iekļaujot sastāvā stiklu (SG), materiāla tilpummasa pieaug, kā arī granulu bēruma blīvums pieaug par $6\text{--}11 \%$. Tomēr ūdensuzsūce samazinās pat par 20% un atvērtā porainība samazinās par 11% , kas izskaidrojams ar amorfās fāzes pieaugumu stikla ietekmē.

Sagatavoto granulu bēruma blīvums palielinās līdz ar granulu frakciju izmēru. MKw–A1–SG0 granulu bēruma blīvums ir mazāks — 284 kg/m^3 $4/8 \text{ mm}$ granulām, līdz $642 \text{ kg/m}^3 < 1 \text{ mm}$ granulām, bet sastāvam ar stikla piedevu (MKw–A1–SG1) attiecīgi no 300 kg/m^3 līdz 731 kg/m^3 . Materiāla frakcija $< 1 \text{ mm}$ nav piemērota izmantošanai biotehnoloģijās, tādēļ turpmākos pētījumos netiek izmantota.

6.4. tabula

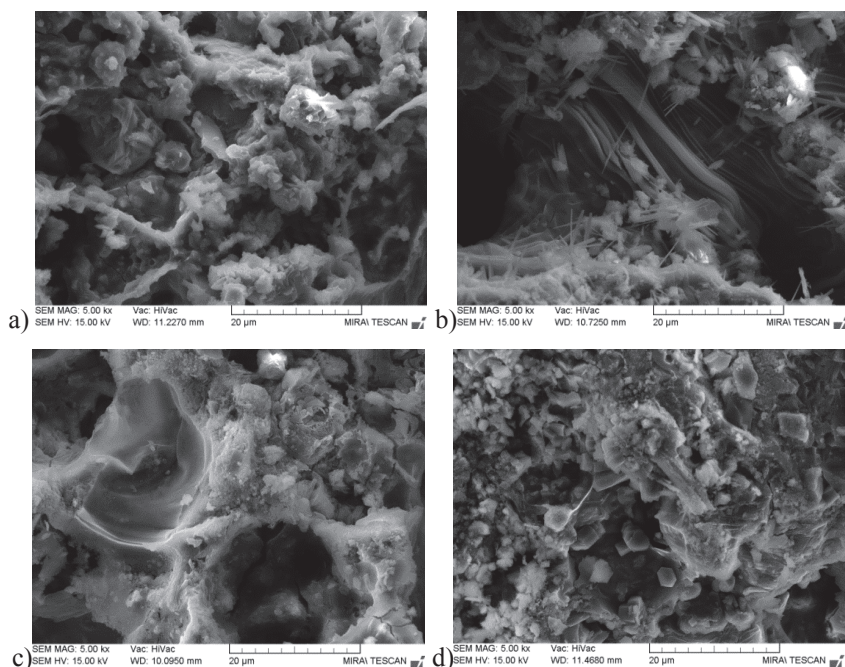
SAS fizikālās īpašības

Fizikālās īpašības	Maisījuma sastāvs	
	MKw–A1–SG0	MKw–A1–SG1
Tilpummasa, kg/m^3	400 ± 12	468 ± 15
Kopējā porainība	84 ± 1	83 ± 1
Vielas blīvums, g/cm^3	2.45 ± 0.03	2.47 ± 0.02
Atvērtā porainība, %	27 ± 2	24 ± 1
Ūdens absorbcija, %	66 ± 3	53 ± 1
BET virsmas laukums m^2/g	5.1 ± 0.5	4.8 ± 0.5
Frakcionēts materiāls	Bēruma blīvums, kg/m^3	
$< 1 \text{ mm}$	642 ± 5	713 ± 10
$1/2 \text{ mm}$	389 ± 5	420 ± 4
$2/4 \text{ mm}$	313 ± 4	347 ± 3
$4/8 \text{ mm}$	284 ± 3	300 ± 3

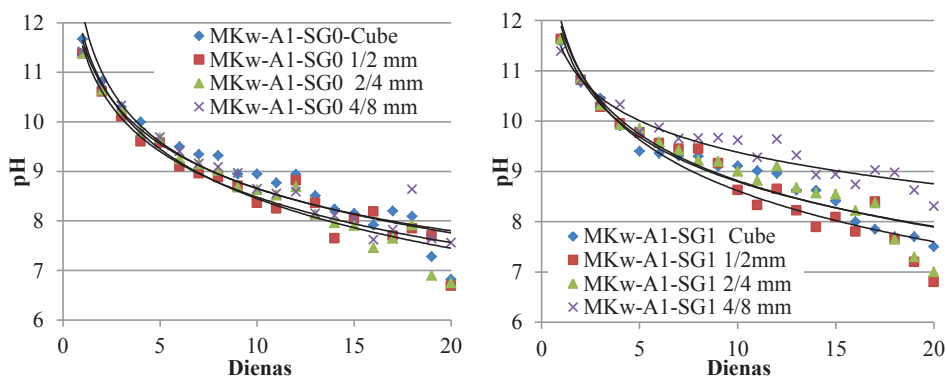
Materiāla BET virsmas laukums mainās minimāli atkarībā no tā vai sastāvā ir izmantots stikls vai nav un tas ir robežās no $4.8\text{--}5.1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Iegūto materiālu mikrostruktūra dota 6.6. attēlā. Būtiska atšķirība starp paraugu poru struktūrām mikroskopiskā līmenī nav konstatēta. SEM attēlos redzams, ka materiāla struktūru veido makroskopiskas un mikro līmeņa poras. Uz poru virsmām ir novērojamas gaišas krāsas

kristāliskas vielas. Pēc buferkapacitātes testa veikšanas kristāli uz poru virsmas vairs netika novēroti (6.6. att. b un d). Tādējādi var uzskatīt, ka šīs kristāliskās vielas nosaka materiāla sārma izdalīšanās kinētiku un ūdens šķīduma buferkapacitāti. Tas atbilst literatūras aprakstā minētajam, ka sārmī, kas netiek izmantoti polimerizācijas reakcijā pēc izejmateriālu aktivizēšanas un struktūras izveidošanās, paliek kā brīvie savienojumi, izgulsnējas uz poru virsmām un ir pakļauti izskalošanās procesam ūdens vidē [85].



6.6. att. SAS materiāla MKw-A1-SG0 (a) un MKw-A1-SG1 (c) struktūra pirms izskalošanas testa un pēc izskalošanas testa (c, d). Palielinājums 5 000 reizes



6.7.att. pH līmenis MKw-A1-SG0 (a) un MKw-A1-SG1 (b) šķīdumam buferkapacitātes testa laikā

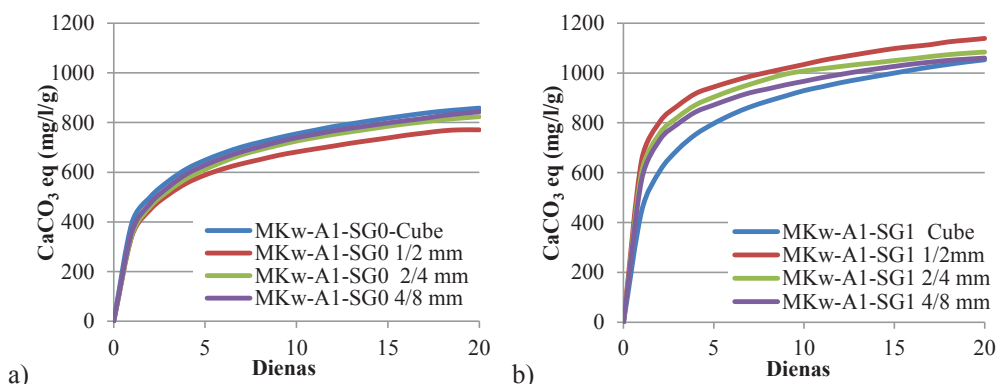
Īpatnējās virsmas laukums pēc buferkapacitātes testa veikšanas visiem materiāliem ievērojami palielinājās. Paraugiem MKw-A1-SG0 īpatnējās virsmas laukums pieauga līdz $21.0 \text{ m}^2/\text{g}$, bet MKw-A1-SG1 — $15.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Materiālam atrodoties ūdens vidē, tiek izskaloti sārma kristāli no poru struktūras, veidojot ievērojami lielāku poru tilpumu un samazinot dominējošo poru izmērus no $\text{Ø}16.4 \text{ nm}$ uz $\text{Ø}7.4 \text{ nm}$ sastāvam MKw-A1-SG1 un no $\text{Ø}16.6 \text{ nm}$ uz $\text{Ø}6.3 \text{ nm}$ sastāvam MKw-A1-SG0 (BET rezultāti), kas saistās ar virsmas laukuma pieaugumu un sārma kristālu izšķīšanu (SEM rezultāti).

Testa laikā ūdens šķīdumam noteikts pH līmenis un rezultāti doti 6.7. attēlā Sastāvam MKw-A1-SG0 daļiņu izmērs ūdens vides pH līmeni praktiski neietekmē un visu testa laiku tas saglabājās līdzīgs neatkarīgi no testētās frakcijas izmēra. Sākotnējais ūdens pH līmenis pēc paraugu izturēšanas 24 h ir pH 11.4–11.6, bet tas pakāpeniski (20 dienu laikā) pazeminājās līdz sasniedza pH 6.7 (frakcijai 1/2 mm) un pH 7.5 (frakcijai 4/8 mm). Tas liek secināt, ka lielāka izmēra granulas spēj saglabāt augstāku pH līmeni, kas, iespējams, ir pateicoties slēgto poru īpatsvaram lielākā izmēra granulām. Materiālam ar stiklu sastāvā iepriekš minētais efekts ir izteiktāks, kaut gan būtiskas atšķirības starp abiem sastāviem nevar viennozīmīgi konstatēt.

Kubiskajam paraugam ūdens šķīduma pH līmenis pēc 20 dienu testa bija 7.5. Sārma izdalīšanās kinētika no SAS struktūras dota 6.8. attēlā Kopējā sārmainība (KS), izteikta kā CaCO_3 ekvivalents $\text{mg/l/g}_{\text{SAS}}$ paraugiem MKw-A1-SG0 bez stikla ir no 771 līdz 858 CaCO_3 ekv. $\text{mg/l/g}_{\text{SAS}}$ (6.8. att. a). Zemāka KS ir granulām ar izmēru 1/2 mm, augstākā — kubiskam paraugam un granulām ar izmēru 4/8 mm, attiecīgi 858 un 843 $\text{CaCO}_3 \text{ eq mg/l/g}_{\text{SAS}}$.

Salīdzinoši lielāks izskalotais sārma daudzums novērots materiālam ar stikla piedevu sastāvā (MKw-A1-SG1) — 1053–1139 CaCO_3 ekv. $\text{mg/l/g}_{\text{SAS}}$ (6.8. att. b), bet nedaudz mazāks — kubiskās formas paraugam un rupjās frakcijas granulām 4/8 mm, attiecīgi 1053 un 1060 CaCO_3 ekv. $\text{mg/l/g}_{\text{SAS}}$. Smalkās frakcijas granulām (1/2 mm un 2/4 mm) KS ir augstāks un sasniedz 1139 CaCO_3 ekv. $\text{mg/l/g}_{\text{SAS}}$. Samazinoties daļiņu izmēram, atvērto poru īpatsvars palielinās, kā rezultātā ūdens var ātrāk iefiltrēties dziļākos materiāla slāņos.

Īpatnējās virsmas laukuma pieaugums liecina par SAS materiāla iekšējās struktūras pārveidošanos jeb atsevišķu komponentu šķīšanu. Neatkarīgi no granulu izmēra, visi sastāvi uzrādīja pakāpenisku un vienmērīgu pH līmeņa samazinājumu eksperimenta laikā.



6.8. att. MKw-A1-SG0 (a) un MKw-A1-SG1 (b) kopējā sārmainība pēc 20 dienu pārbaudes

Daļiņu izmēra minimālā ietekme uz pH līmeni var tikt izskaidrota ar materiāla poru struktūru, kā rezultātā granulu izmēram nav tik būtiska nozīme, lai tas kavētu ūdens iekļūšanu materiāla struktūrā un ierobežotu sārmu izdalīšanos un pH izmaiņas. Nelielas pH izmaiņas tika novērotas tikai tuvoojoties 20. testa dienai, kad pH līmenis atšķīrās par pH 0.8. Izteiktāka granulu izmēra ietekme uz šķīduma pH līmeni novērota materiālam MKw-A1-SG1. Mazāka atvērtā porainība (24 %,) un ūdensuzsūce (53 %) veicina sārmu izskalošanos no materiāla struktūras granulām ar frakciju 1/2 mm, bet lielāka izmēra granulām pH līmenis samazinās laikā lēnāk (6.4. tabula). pH līmeņa starpība pēc 20 dienu testa bija pH 1.5. Īpatnība, ka granulām no MKw-A1-SG0 materiāla izdalītais sārms daudzums no mazā izmēra frakcijām (1/2 mm un 2/4 mm) ir zemāks nekā no lielākajām granulām, var tikt izskaidrots ar materiāla apstrādes procesu, sagatavojot granulas. Iespējams, brīvie sārmu kristāli granulu sagatavošanas procesā atdalās no poru virsmas un izkļūst no struktūras, savukārt lielākām granulām tie saglabājas iekšējā poru sistēmā. Aplūkojot materiāla šķīdību no SiO_2 un Na_2O viedokļa, MKw-A1-SG1 šo savienojumu saturs materiālā ir augstāks, kas arī izskaidro augsto sārmu daudzumu, kas izšķīdis no materiāla struktūras. Abu materiāla sastāvu granulām neatkarīgi no to izmēra ir novērots augsts sārmu izdalīšanās līmenis pirmajā dienā: MKw-A1-SG0 pirmajā dienā izdalījās 42–46 % no visa kopējā sārmu daudzuma. Izteiktāka atšķirība ir MKw-A1-SG1 sastāva granulām, kurām pirmajā dienā izskalojās 42–57 % sārms. Palielinoties frakciju izmēram, izšķīdušais sārmu daudzums pirmajā dienā samazinājās.

Kopējā sārmainības tendences izmaiņa laikā SAS materiālam atkarībā no granulu izmēra ir līdzīga ar pH līmeņa samazinājumu laikā. Salīdzinot granulas MKw-A1-SG0 un MKw-A1-SG1 var secināt, ka ievērojami augstāka kopējā sārmainība ir materiālam ar SG (stiklu) — KS ir par 18.5–32.3 % augstāka. Atkārtoti tiek pierādīts, ka būtiska nozīme šķīduma buferkapacitātes paaugstināšanai ir stikla piedevas izmantošanai SAS sastāva

veidošanā. Granulu izmērs kopā ar tādiem fizikāliem materiāla parametriem kā materiāla blīvums, ūdensuzsūce, porainība minimāli ietekmē OH^- jonu izdalīšanos no SAS.

6.3. SAS modifikācija vienmērīgai buferkapacitātes nodrošināšanai

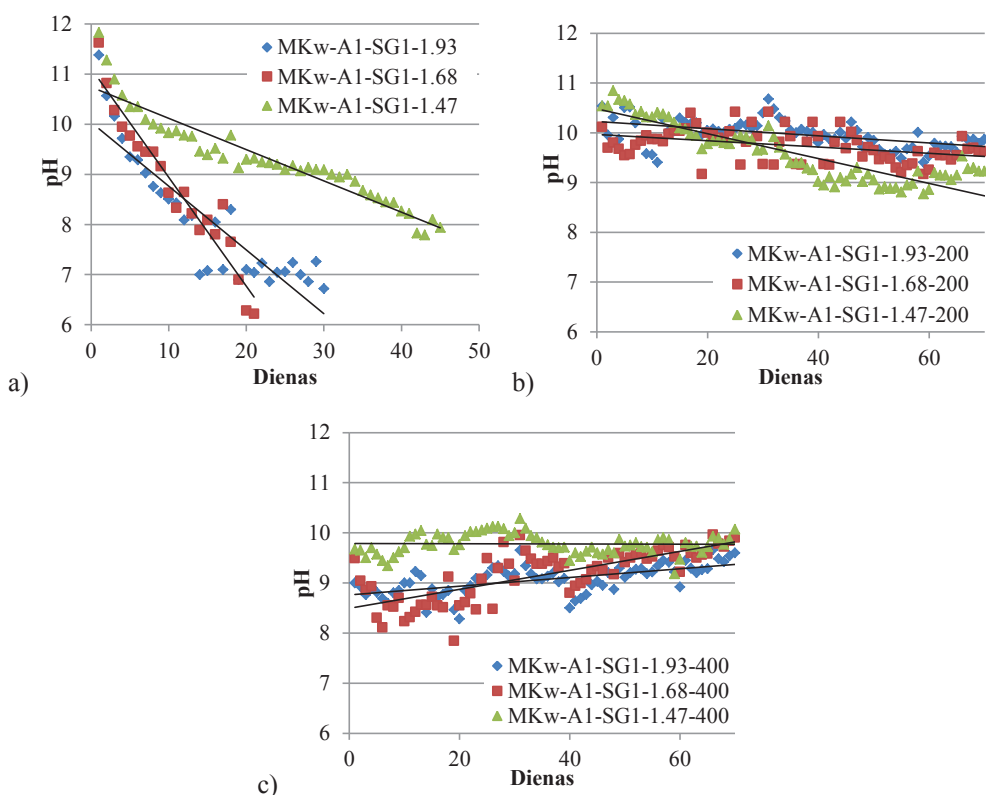
Paraugi, kas izmantoti termiskai materiāla struktūras pārveidei ir izgatavoti no MKw, ASRW, stikla ar paaugstinātu Na saturu (SG) un aktivatoriem ar Ms 1.47, 1.68 un 1.93. Aktivatora attiecība pret sausajām izejvielām ir 0.6 (6.5. tabula). Pamatojoties uz DTA pārbažu rezultātiem, kur tika konstatēti endoeфекti temperatūras intervālā starp 200 un 400 °C, SAS tika veikts buferkapacitātes tests pēc materiāla izkarsēšanas šajās temperatūrās, t. i. pirms un pēc konstatētā endoeфекta. Pēc buferkapacitātes testa veikšanas tika secināts, ka sārmu izdalīšanās no modificēta SAS var turpināties līdz pat 70 dienu ilgam periodam, pie tam iegūtā šķīduma pH būtiski nemainās.

6.5. tabula

SAS sastāvs un termiskās apstrādes temperatūra

Sastāvs	MKw	ASRW	SG	Ms	Apstrādes temperatūra, T, °C
MKw-A1-SG1-1.47	1	1	1	1.47	–
MKw-A1-SG1-1.47-200	1	1	1	1.47	200
MKw-A1-SG1-1.47-400	1	1	1	1.47	400
MKw-A1-SG1-1.68	1	1	1	1.68	–
MKw-A1-SG1-1.68-200	1	1	1	1.68	200
MKw-A1-SG1-1.68-400	1	1	1	1.68	400
MKw-A1-SG1-1.93	1	1	1	1.93	–
MKw-A1-SG1-1.93-200	1	1	1	1.93	200
MKw-A1-SG1-1.93-400	1	1	1	1.93	400

Ūdens šķīduma pH līmeņa izmaiņu rezultāti pārbaudes periodā doti 6.9. attēlā. Termiski neapstrādātiem paraugiem pH līmenis pakāpeniski samazinājās no pH 11.4–11.8 līdz 8 (6.9. att. a). Paraugi MKw-A1-SG1-1.47 ar augstāko sārmu saturu aktivatorā uztur augstāku pH līmeni ilgākā laika periodā (līdz 45. dienai). Palielinoties aktivatora Ms un samazinoties sārmu saturam aktivatorā, ūdens šķīduma pH pēc buferkapacitātes testa veikšanas pazeminās zem pH 8 pēc 18 dienām paraugiem MKw-A1-SG1-1.68 un pēc 13 dienām paraugiem MKw-A1-SG1-1.93.



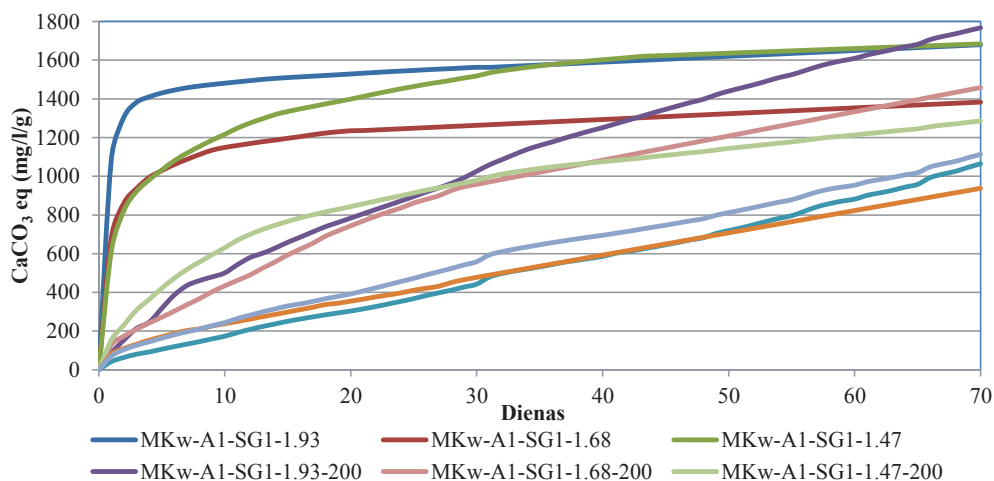
6.9. att. pH līmeņa pārbaudes ūdens šķīduma izvilkumiem no sārmu aktivizētiem materiāliem:
a) nemodificētam b) modificētam 200 °C un c) modificētam 400 °C

Modificētiem materiāliem 200 un 400 °C pH līmenis saglabājas stabils visu eksperimenta laiku – līdz pat 70. dienai. Pēc termiskās apstrādes sākotnējais ūdens šķīduma pH līmenis samazinās līdz pH 10.1–10.5 paraugiem, kas apstrādāti 200 °C, un līdz pH 9.0–9.7 — paraugiem, kas termiski apstrādāti 400 °C. Eksperimenta beigās, pēc 70. dienas, pH līmenis 200 °C apstrādātam paraugiem ir pH 9.2–9.7, savukārt 400 °C apstrādātam paraugiem pH 9.6–10.0, neatkarīgi no SAS izgatavošanai izmantotā aktivatora Ms.

Ūdens šķīdumiem, kuros 24 h tika izturēti SAS paraugi, tika aprēķinātas buferkapacitātes spējas. Rezultāti doti 6.10. attēlā. Nemodificētiem materiāliem (MKw-A1-SG1-1.93 un MKw-A1-SG1-1.68), kuru izgatavošanai izmantoti aktivatori ar augstākajiem Ms (1.93 un 1.68) sārna izskalošanās pirmajās dienās notiek ļoti intensīvi, bet strauji samazinās laikā. Savukārt MKw-A1-SG1-1.47 sārmu izskalošanās salīdzinoši notiek vienmērīgāk ilgstošākā laika periodā, salīdzinot ar pārējiem sastāviem.

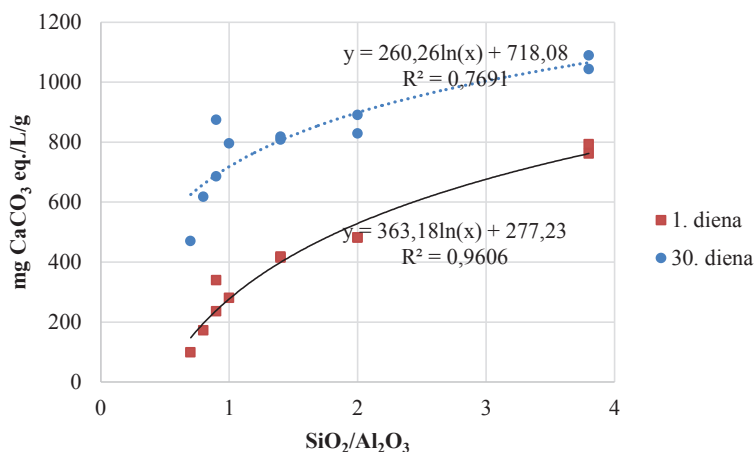
Modificēti materiāli nodrošināja konstantu buferkapacitāti ūdens videi laikā līdz pat 70 dienām. 200 °C temperatūrā apstrādāti materiāli nodrošināja augstāku sārmu izskalošanās intensitāti salīdzinājumā ar 400 °C apstrādātiem paraugiem. Termiski apstrādāti paraugi

(200 °C) eksperimenta beigās pēc 70 dienām uzrādīja praktiski tādu pašu kopējo izskalošā sārma daudzumu, kā nemodificēts materiāls. 400 °C apstrādāts materiāls uzrādīja viszemāko izskalošā sārma daudzumu laikā, bet šķīduma buferkapacitāte turpināja pieaugt līdz pat 70. dienai. Šādam materiālam ir potenciāls nodrošināt ūdens vides buferkapacitāti vēl ilgākā laika periodā.

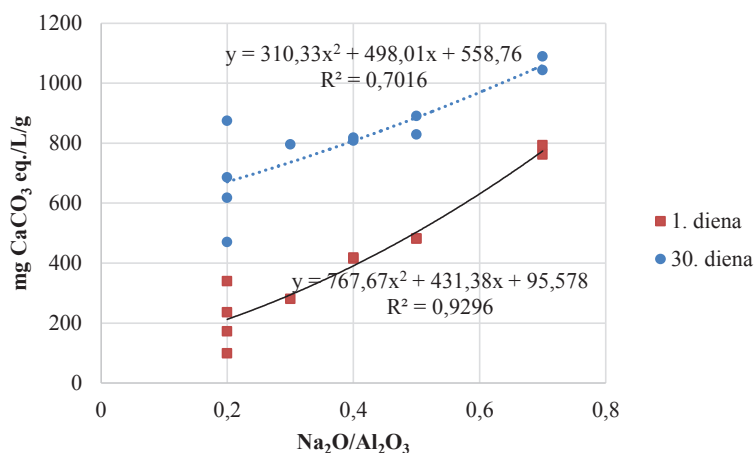


6.10. att. Buferkapacitātes īpašības ūdens šķīdumiem, kuros izturēti modificēti SAS

Balstoties uz buferkapacitātes testa rezultātiem, tika noteiktas vadlīnijas, pēc kurām ir iespējams noteikt materiāla spēju nodrošināt augstas buferkapacitātes īpašības bioreaktoros esošajam šķīdumam. Atkarībā no saistvielas sastāva, SAS var būt piemērots vides pH līmeņa regulēšanai fermentācijas procesos. Galvenie parametri sārma aktivizēta materiāla iegūšanai ir tā ķīmiskā sastāva attiecības: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ un $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Šīs attiecības var variēt plašā intervālā. Iegūtie pārbažu rezultāti, atkarībā no materiāla ķīmiskā sastāva attiecībām doti 6.11. un 6.12. attēlos. 6.11. attēlā redzama vides buferkapacitātes atkarība no izmantotā SAS $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pieaugot SiO_2 daudzumam sastāvā, ievērojami palielinās sārma šķīdība un vides buferkapacitāte pieaug. Pirmajā dienā starp SAS kompozīcijas izejvielu attiecībām un šķīduma buferkapacitāti ir laba korelācija, bet 30. dienā izkliede ir lielāka, jo jāņem vērā materiāla fizikālās īpašības (porainība, ūdensuzsūce utt.). 6.12. attēlā ir uzrādīta materiāla spēja ietekmēt šķīduma buferkapacitāti atkarībā no $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecības. Pieaugot Na_2O attiecībai pret Al_2O_3 , tiek palielināta materiāla sārma šķīdība un pieaug ūdens šķīduma buferkapacitāte.

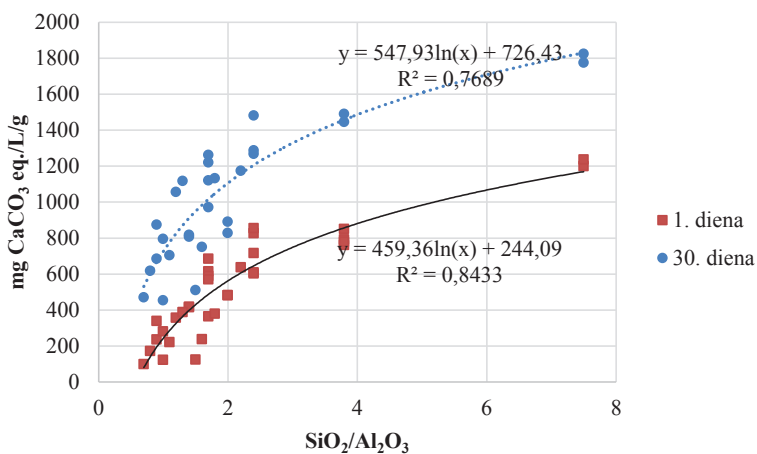


6.11. att. No metakaolīna veidota sārmu aktivizēta materiāla ietekme uz vides buferkapacitāti atkarībā no SiO₂/Al₂O₃ attiecības

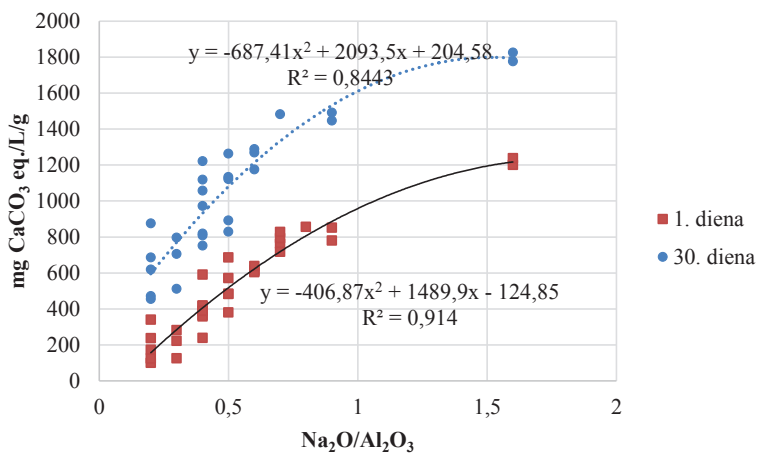


6.12. att. No metakaolīna veidota sārmu aktivizēta materiāla ietekme uz vides buferkapacitāti atkarībā no Na₂O/Al₂O₃ attiecības

Analizējot izvēlēto mālu ietekmi un stikla piedevu ietekmi uz sārmu aktivizēta materiāla spēju veidot ūdens šķīduma buferkapacitāti, secināts, ka svarīgs ir SAS kopējais ķīmiskais sastāvs, ko veido izejvielu kombinācijas. Sekundārs faktors ir materiāla fizikālās īpašības, ko ietekmē arī izvēlētais mālu veids un ASRW masas daļa sastāvā. Porainība u. c. fizikālās īpašības ietekmē buferkapacitāti ilgā laika periodā. 6.13. un 6.14. attēlos ir redzama materiāla buferkapacitāte atkarībā no izejvielu ķīmiskās attiecības materiālā, neatkarīgi no izvēlēta mālu un piedevu veida.



6.13. att. Sārnu aktivizēta materiāla buferkapacitāte atkarībā no $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecības



6.14. att. Sārnu aktivizēta materiāla buferkapacitāte atkarībā no $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecības

SECINĀJUMI

1. Ja poraini sārmu aktivizēti materiāli izgatavoti no 700–800 °C temperatūrā kalcinētiem illīta vai kaolīna māliem, alumīnija pārstrādes atkritumiem, stikla un nātrija silikāta šķīduma, tad:
 - a. Sārmu aktivizētām saistvielām, kas izgatavotas uz metakaolīna bāzes (aktīvais Al_2O_3 32.4 % pēc kalcinēšanas 800 °C), piemīt izteikti amorfa struktūra, kas raksturo minerālu pārveidošanos (pārstrukturizēšanos) augsti sārmainā vidē, savukārt uz illīta mālu bāzes (aktīvais Al_2O_3 5.55 % pēc kalcinēšanas 800 °C) veidotām saistvielām konstatēta vāji amorfa struktūra, ko apliecina XRD rezultāti.
 - b. Kalcinētiem kaolīna un illīta māliem augsti sārmainā vidē notiek ķīmisko saišu pārstrukturizēšanās un jaunu saišu veidošanās, kas liecina par jaunu saistvielas struktūras veidošanos. Stikla piedeva sārmu aktivizētas saistvielas kompozīcijā palielina amorfo vai daļēji kristālisko nātrija karbonātu un nātrija bikarbonātu klātbūtni poru šķīdumā. Tas liecina, ka stikla piedevas iekļaušana kompozīcijā ierobežo reakciju starp aktivizācijas šķīdumu un kalcinētiem māliem, ko apliecina FTIR spektrālā analīze.
 - c. Nātrija silikāta aktivizācijas šķīdums ar silikāta moduli no Ms 1.47 līdz 1.93 ir piemērots porainu sārmu aktivizētas saistvielas izgatavošanai.
2. Pirmo reizi ir iegūta augsti poraina sārmu aktivizētu saistvielu grupa (kopējā porainība no 69 līdz 87 %, tilpummasa no 317 līdz 797 kg/m³), kuru porainība ir atkarīga no izejvielu kompozīcijai pievienotā alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumu (ASRW) vai komerciāli pieejamās alumīnija hidroksīda pastas (T) daudzuma.
3. Pierādīti trīs jauni pielietojumi porainiem sārmu aktivizētiem materiāliem dažādās tautsaimniecības nozarēs:
 - a. Iegūts porains būvmateriāls uz kalcinētu kaolīna vai illīta mālu bāzes bez stikla piedevas. Mainot ASRW daudzumu kompozīcijā, iegūto būvmateriālu tilpummasa mainās no 550 līdz 675 kg/m³, atvērtā porainība — no 21 līdz 33 %, ūdensuzsūce — no 32 līdz 56 %, bet kopējā materiāla porainība ir no 71 līdz 79 %. Iegūto būvmateriālu spiedes pretestība ir no 1.4 līdz 3.8 MPa. Iegūtā būvmateriāla siltumvadāmība ir 0.14–0.15 W/m·K. Atbilstoši LVS 405:2002 standartam iegūtie būvmateriāli neatbilst salturības prasībām pēc 25 ciklu veikšanas (masas zudumi 3.3–40.0 % un spiedes pretestības zudumi no 10 līdz 55 %). Pēc sulfātu iedarbības testa (SIA 262/1, pielikums D) veikšanas

būvmateriālam konstatēti spiedes pretestības zudumi no 0 līdz 45 % sastāviem, kas izgatavoti no kalcinētiem kaolīna māliem un 10 līdz 58 % — uz illīta mālu bāzes veidotiem būvmateriāliem. Neatbilstība minēto standartu kritērijiem norāda uz to, ka iegūtajiem būvmateriāliem jāpiemēro īpaši lietošanas nosacījumi.

- b. No kalcinētiem illīta māliem (IC) un stikla (G), izmantojot poru veidojošās piedevas (ASRW) (daudzums — 0.1 masas vienības daļa), iegūts materiāls ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ masas attiecība 7.9) ar kopējo OH^- jonu izskalošanās intensitāti 0.0371 mol/l/gSAS ūdens vidē, pie tam 95 % no kopējā izskalotajā OH^- jonu daudzuma izskalojas pirmajās 5 dienās. Materiālu termiski apstrādājot 200 °C temperatūrā, tiek panākta vienmērīga un ilgstoša OH^- jonu izskalošanās no materiāla struktūras un ūdens vides pH līmenis 25 dienu laikā tiek saglabāts robežās no pH 9.5 līdz 10.5. Šāds termiski apstrādāts materiāls ir piemērots izmantošanai ūdens attīrīšanas sistēmās.
- c. Sārnu aktivizētu saistvielu izejvielu ķīmiskais sastāvs un to proporcijas kompozīcijā nosaka $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ un $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ attiecību materiālā, tādējādi ir iespējams prognozēt sārnu izdalīšanās intensitāti no materiāla. Augsta sārma satura savienojumu izdalīšanās intensitāte no sārnu aktivizēta materiāla struktūras sākotnējā periodā (1–5 dienas) nodrošina skābā substrāta pH līmeņa paaugstināšanos līdz pH 6–7, kas nepieciešams biotehnisko procesu uzsākšanai. Zinot sārnu izdalīšanās intensitāti, iespējams noteikt sārnu aktivizēta materiāla masu, kas nepieciešama optimālas vides pH nodrošināšanai bioreaktoros. Turpmāko biotehnoloģisko procesu laikā materiāls uztur stabilu substrāta pH līmeni, kas nodrošina optimālus vides apstākļus metanogēno baktēriju attīstībai un paaugstinātu reaktora ražīgumu.

LITERATŪRA

- [1] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. H. Ideker, "Advances in alternative cementitious binders," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1232–1243, Dec. 2011.
- [2] U. S. G. Survey, "Mineral commodity summaries 2013: U. S. Geological Survey," 2013.
- [3] J. S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, and E. M. Gartner, "Sustainable development and climate change initiatives," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, pp. 115–127, 2008.
- [4] K. L. Scrivener and R. J. Kirkpatrick, "Innovation in use and research on cementitious material," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, pp. 128–136, 2008.
- [5] G. Habert, J. B. d'Espinose de Lacaillerie, and N. Roussel, "An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends," *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 11, pp. 1229–1238, Jul. 2011.
- [6] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete,'" *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 12, pp. 1590–1597, Dec. 2007.
- [7] S. Andini, R. Cioffi, F. Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro, and L. Santoro, "Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products," *Waste Manag.*, vol. 28, no. 2, pp. 416–23, Jan. 2008.
- [8] K. Pimraksa, P. Chindapasirt, A. Rungchet, K. Sagoe-Crentsil, and T. Sato, "Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 21, pp. 6616–6623, Aug. 2011.
- [9] S. K. Nath and S. Kumar, "Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 38, pp. 924–930, Jan. 2013.
- [10] V. Sata, A. Sathonsaowaphak, and P. Chindapasirt, "Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 5, pp. 700–708, May 2012.
- [11] I. Juhnevica, J. Kucinska, A. Sardiko, and G. Mezinskis, "Feasibility of metallurgical waste encapsulation in a clay formed matrix," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 25, no. 1, p. 012007, Dec. 2011.
- [12] J. Deja, "alkali-activated slag binders," vol. 32, pp. 1971–1979, 2002.
- [13] G. Qian, D. D. Sun, and J. H. Tay, "Immobilization of mercury and zinc in an alkali-activated slag matrix," *J. Hazard. Mater.*, vol. 101, no. 1, pp. 65–77, Jul. 2003.
- [14] J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 12, pp. 3075–3085, Jun. 2005.
- [15] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to 'low-CO₂' cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, Sep. 2004.
- [16] J. Davidovits, "Geopolymers," *J. Therm. Anal.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, Aug. 1991.
- [17] V. D. Glukhovskiy, *Soil Silicates*. Kiev: Gosstroyizdat, 1959.
- [18] R. A. Fletcher, K. J. D. MacKenzie, C. L. Nicholson, and S. Shimada, "The composition range of aluminosilicate geopolymers," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 1471–1477, 2005.
- [19] F. Škvára, "Alkali Activated Materials or Geopolymers?" *Ceram. – Silikáty*, vol. 51, no. 3, pp. 173–177, 2007.
- [20] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications 3rd edition*. 2011.
- [21] R. R. Lloyd, J. L. Provis, and J. S. J. Deventer, "Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: remnant fly ash particles," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 608–619, Nov. 2008.

- [22] H. Rahier, W. Simons, B. Van Mele, and M. Biesemans, "Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part III Influence of the composition of the silicate solution on production , structure and properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 32, pp. 2237–2247, 1997.
- [23] E. Landi, V. Medri, E. Papa, J. Dedeczek, P. Klein, P. Benito, and A. Vaccari, "Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity," *Appl. Clay Sci.*, vol. 73, pp. 56–64, Mar. 2013.
- [24] Y. Ma, J. Hu, and G. Ye, "The pore structure and permeability of alkali activated fly ash," *Fuel*, vol. 104, pp. 771–780, Feb. 2013.
- [25] H. Kukko and R. Mannonen, "Chemical and Mechanical Properties of Alkali-Activated Blast Furnace Slag (F-Concrete)," *Nord. Concr. Res.*, no. 1.
- [26] A. Buchwald, C. Kaps, and M. Hohmann, "Alkali-Activated Binders and Pozzolan Cement Binders – Complete Binder Reaction or Two Sides of the Same Story?," in *11th International Congress on the Chemistry of Cement.*, 2003, pp. 1238–1247.
- [27] C. Shi, P. V Krivenko, and D. M. Roy, *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 2006, p. 388.
- [28] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, "In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation," *Langmuir*, vol. 23, pp. 9076–9082, 2007.
- [29] P. F. G. Banfill, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and D. S. Swift, "Properties of alkali-activated fly ashes determined from rheological measurements," *Advances in Cement Research*, vol. 17. pp. 143–151, 2005.
- [30] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, and Y. Chen, "Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry," *Thermochim. Acta*, vol. 493, no. 1–2, pp. 49–54, Sep. 2009.
- [31] H. Kuehl, "Slag cement and process of making the same.," US900939 A13–Oct–1908.
- [32] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, and J. Rodríguez, "A model for the C–A–S–H gel formed in alkali-activated slag cements," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 12, pp. 2043–2056, Oct. 2011.
- [33] B. Tailing and J. Brandstetr, "Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concretes," in *ACI Special Publication 114*, 1989, pp. 1519–1546.
- [34] S.–D. Wang, K. L. Scrivener, and P. L. Pratt, "Factors affecting the strength of alkali-activated slag," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 1033–1043, Jan. 1994.
- [35] I. . Richardson, "The nature of C–S–H in hardened cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1131–1147, Aug. 1999.
- [36] A. A. Melo Neto, M. A. Cincotto, and W. Repette, "Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 565–574, Apr. 2008.
- [37] G. L. Kalousek, "Studies of proportions of the quaternary system soda–lime–silica–water at 25°C," *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, vol. 32, pp. 285–302, 1944.
- [38] H. Stade, "On the reaction of C–S–H(di, poly) with alkali hydroxides," *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, no. 5, pp. 802–810, Sep. 1989.
- [39] J. Davidovits, "Solid phase synthesis of a mineral block polymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers," *IUPAC Int. Symp. Macromol. Stock. Sept. Top. III, New Polym. high Stab.*, 1976.
- [40] P. Duxson, a. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, a. Palomo, and J. S. J. Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, Dec. 2006.
- [41] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, F. Separovic, and J. S. J. Van Deventer, "29Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels," *Langmuir*, vol. 21, pp. 3028–3036, 2005.

- [42] J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, and A. Schwartzman, "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics," *Minerals Engineering*, vol. 12, pp. 75–91, 1999.
- [43] H. Yan, C. Xue–Min, M. Jin, L. P. Liu, X. D. Liu, and J. Y. Chen, "The hydrothermal transformation of solid geopolymers into zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 161, pp. 187–192, 2012.
- [44] Y. He, X. Cui, X. Liu, Y. Wang, J. Zhang, and K. Liu, "Preparation of self-supporting NaA zeolite membranes using geopolymers," *J. Memb. Sci.*, vol. 447, pp. 66–72, Nov. 2013.
- [45] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead Publishing, 2009.
- [46] J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, and L. Lorenzen, "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications," *Minerals Engineering*, vol. 10, pp. 659–669, 1997.
- [47] P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. J. van Deventer, "The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – Phase stability and structural development," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 22–23, pp. 2186–2200, Jul. 2007.
- [48] J. L. Provis, P. Duxson, and J. S. J. Van Deventer, "The role of particle technology in developing sustainable construction materials," *Adv. Powder Technol.*, vol. 21, pp. 2–7, 2010.
- [49] A. M. Fernandez Jiminez, E. E. Lachowski, a. Palomo, and D. E. Macphee, "Microstructural characterisation of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, no. 8, pp. 1001–1006, Nov. 2004.
- [50] A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, and E. Brendler, "The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders," *Appl. Clay Sci.*, vol. 46, pp. 300–304, 2009.
- [51] J. Temuujin, a van Riessen, and R. Williams, "Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 82–8, Aug. 2009.
- [52] C. K. Yip, G. C. Lukey, J. L. Provis, and J. S. J. J. van Deventer, "Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 554–564, Apr. 2008.
- [53] K. Komnitsas, D. Zaharaki, and G. Bartzas, "Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers," *Appl. Clay Sci.*, vol. 73, pp. 103–109, Mar. 2013.
- [54] L. Zheng, C. Wang, W. Wang, Y. Shi, and X. Gao, "Immobilization of MSWI fly ash through geopolymerization: effects of water-wash.," *Waste Manag.*, vol. 31, no. 2, pp. 311–7, Feb. 2011.
- [55] J. W. Phair, J. Van Deventer, and J. D. Smith, "Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based 'geopolymers,'" *Appl. Geochemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 423–434, Mar. 2004.
- [56] "Soils 205–90, Lecture 8– Clay mineral properties.," [Online]. Available: [http://soils.cals.uidaho.edu/soil205–90/Lecture 8/](http://soils.cals.uidaho.edu/soil205-90/Lecture%208/).
- [57] M. Bellotto, A. Gualtieri, G. Artioli, and S. M. Clark, "Kinetic study of the kaolinite–mullite reaction sequence. Part I: Kaolinite dehydroxylation," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 22, no. 4, Jun. 1995.
- [58] Hitachi, "Example of Thermal Analysis which is necessary for Ceramics products design," Tokyo, Japan, 2008.
- [59] D. Bondar, C. J. Lynsdale, N. B. Milestone, N. Hassani, and a. a. Ramezaniapour, "Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 2, pp. 251–260, Feb. 2011.

- [60] P. Duxson, G. C. Lukey, F. Separovic, and J. S. J. van Deventer, "Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 4, pp. 832–839, Feb. 2005.
- [61] W. M. Hendricks, A. T. Bell, and C. J. Radke, "Effects of Organic and Alkali Metal Cations on the Distribution of Silicate Anions in Aqueous Solutions," *Contract*, vol. 95, pp. 9513–9518, 1991.
- [62] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The geopolymerisation of alumino–silicate minerals," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 59, no. 3, pp. 247–266, Jun. 2000.
- [63] N. Murayama, H. Yamamoto, and J. Shibata, "Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 64, pp. 1–17, 2002.
- [64] K.–L. Lin, H.–S. Shiu, J.–L. Shie, T.–W. Cheng, and C.–L. Hwang, "Effect of composition on characteristics of thin film transistor liquid crystal display (TFT–LCD) waste glass–metakaolin–based geopolymers," *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, pp. 501–507, Nov. 2012.
- [65] J. G. . van Jaarsveld, J. S. . van Deventer, and G. . Lukey, "The effect of composition and temperature on the properties of fly ash– and kaolinite–based geopolymers," *Chem. Eng. J.*, vol. 89, no. 1–3, pp. 63–73, Oct. 2002.
- [66] Z. Zhang, H. Wang, J. L. Provis, F. Bullen, A. Reid, and Y. Zhu, "Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide," *Thermochim. Acta*, vol. 539, pp. 23–33, Jul. 2012.
- [67] T. W. Swaddle, J. Salerno, and P. A. Tregloan, "Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates," *Chemical Society Reviews*, vol. 23, p. 319, 1994.
- [68] C. Shi, A. F. Jiménez, and A. Palomo, "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763, Jul. 2011.
- [69] A. Fernández–Jiménez, A. Palomo, and M. M. Alonso, "Alkali activation of fly ashes: Mechanisms of reaction," *Proceeding Non Tradit. Cem. Concr.*, pp. 13–24, 2005.
- [70] P. De Silva, K. Sagoe–Crenstil, and V. Sirivivatnanon, "Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 ," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 512–518, Apr. 2007.
- [71] M. R. Anseau, J. P. Leung, N. Sahai, and T. W. Swaddle, "Interactions of silicate ions with zinc(II) and aluminum(III) in alkaline aqueous solution.," *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 22, pp. 8023–32, Oct. 2005.
- [72] M. R. North and T. W. Swaddle, "Kinetics of silicate exchange in alkaline aluminosilicate solutions," *Inorg. Chem.*, vol. 39, pp. 2661–2665, 2000.
- [73] V. F. . Barbosa, K. J. . MacKenzie, and C. Thaumaturgo, "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers," *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 309–317, Sep. 2000.
- [74] A. Fernández–Jiménez, Á. Palomo, T. Vazquez, R. Vallepu, T. Terai, and K. Ikeda, "Alkaline Activation of Blends of Metakaolin and Calcium Aluminate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 4, pp. 1231–1236, Apr. 2008.
- [75] T. Bakharev, "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1224–1232, Jun. 2005.
- [76] C. . Swanepoel, J. C. Strydom, "Utilisation of fly ash in a geopolymeric material," *Appl. Geochemistry*, vol. 17, no. 8, pp. 1143–1148, 2002.
- [77] A. Palomo, M. W. W. Grutzeck, and M. T. T. Blanco, "Alkali–activated fly ashes: A cement for the future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, Aug. 1999.
- [78] J. G. . van Jaarsveld and J. S. . van Deventer, "The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste–based geopolymers," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1189–1200, Aug. 1999.

- [79] P. Rovnaník, "Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 1176–1183, Jul. 2010.
- [80] D. Akolekar, A. Chaffee, and R. F. Howe, "The transformation of kaolin to low-silica X zeolite," *Zeolites*, vol. 19, no. 5–6, pp. 359–365, Nov. 1997.
- [81] H. A. Benesi and A. C. Jones, "An Infrared Study of the Water–Silica Gel System," *J. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 2, pp. 179–182, Feb. 1959.
- [82] M. L. Granizo, M. T. Blanco-Varela, and A. Palomo, "Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 24, pp. 6309–6315, Dec. 2000.
- [83] L. Ly, E. R. Vance, D. S. Perera, Z. Aly, K. Olufson, and Z. A. and K. O. L. Ly, E. R. Vance, D. S. Perera, "Leaching of Geopolymers in Deionised Water," *Adv. Technol. Mater. Mater. Process. J.*, vol. 8, pp. 236–247, 2006.
- [84] R. Lloyd, J. Provis, and J. Van Deventer, "Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 9, pp. 1386–1392, Sep. 2010.
- [85] F. Škvára, V. Šmilauer, P. Hlaváček, L. Kopecký, and Z. Cílová, "A weak alkali bond in (N, K)–A–S–H gels: Evidence from leaching and modeling," *Ceram. – Silikaty*, vol. 56, no. 4, pp. 374–382, 2012.
- [86] S. a. Bernal, R. M. M. de Gutierrez, J. L. Provis, and V. Rose, "Effect of Silicate Modulus and Metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 898–907, Jun. 2010.
- [87] Z. Aly, E. R. Vance, and D. S. Perera, "Aqueous dissolution of sodium aluminosilicate geopolymers derived from metakaolin," *J. Nucl. Mater.*, vol. 424, no. 1–3, pp. 164–170, May 2012.
- [88] S. J. O'Connor, K. J. D. MacKenzie, M. E. Smith, and J. V. Hanna, "Ion exchange in the charge-balancing sites of aluminosilicate inorganic polymers," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 45, p. 10234, Nov. 2010.
- [89] S. Y. Hong and F. P. Glasser, "Alkali sorption by C–S–H and C–A–S–H gels: Part II. Role of alumina," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 7, pp. 1101–1111, 2002.
- [90] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. Macphee, "Compatibility studies between N–A–S–H and C–A–S–H gels. Study in the ternary diagram Na_2O – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O ," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 923–931, Sep. 2011.
- [91] W. K. W. Lee and J. S. J. van Deventer, "The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 4, pp. 577–584, Apr. 2002.
- [92] H. Wang, H. Li, and F. Yan, "Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE," *Wear*, vol. 258, pp. 1562–1566, 2005.
- [93] R. E. Lyon, P. N. Balaguru, A. Foden, U. Sorathia, J. Davidovits, and M. Davidovics, "Fire-resistant Aluminosilicate Composites," *Fire Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 67–73, Mar. 1997.
- [94] F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, A. F. Camões, M. Jamshidi, and Y. Ding, "Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?," *Constr. Build. Mater.*, vol. 30, pp. 400–405, 2012.
- [95] A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, M. L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, and M. W. Grutzeck, "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 997–1004, 1999.
- [96] S. E. Wallah and B. V Rangan, "Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete," By Curtin University of Technology, Perth, 2006.

- [97] I. García-Lodeiro, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, pp. 175–183, 2007.
- [98] P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, "Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 7781–7788, 2006.
- [99] J. Bell, M. Gordon, and W. Kriven, "Use of Geopolymeric Cements as a Refractory Adhesive for Metal and Ceramic Joins," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, pp. 407–413, 2005.
- [100] J. Temuujin, W. Rickard, M. Lee, and A. van Riessen, "Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 5, pp. 1399–1404, Mar. 2011.
- [101] J. M. Miranda, A. Fernández-Jiménez, J. A. González, and A. Palomo, "Corrosion resistance in activated fly ash mortars," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, pp. 1210–1217, 2005.
- [102] A. Palomo and F. P. Glasser, "Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin," *Br. Ceram. Trans. J.*, vol. 91, pp. 107–112, 1992.
- [103] M. Gordon, J. L. Bell, and W. M. Kriven, "Comparison of naturally and synthetically-derived, potassium-based geopolymers," *Adv. Ceram. Matrix Compos. X*, vol. 165, pp. 95–106, 182, 2005.
- [104] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, "Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 9, pp. 2309–2317, May 2007.
- [105] A. Palomo and J. L. dela Fuente, "Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron," *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, pp. 281–288, 2003.
- [106] A. Allahverdi and F. Skvara, "Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements Part 1. mechanism of corrosion at relatively high concentrations," *Ceramics–Silikaty*, vol. 49, pp. 225–229, 2005.
- [107] A. Allahverdi and F. Skvara, "Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements: Part 2," *Ceramics–Silikaty*, vol. 45, pp. 143–149, 2001.
- [108] P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 52–54, pp. 5541–5555, Dec. 2006.
- [109] V. F. F. Barbosa and J. D. MacKenzie, "Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers," *Mater. Lett.*, vol. 57, pp. 1477–1482, 2003.
- [110] M. G. Blackford, J. V. Hanna, K. J. Pike, E. R. Vance, and D. S. Perera, "Transmission Electron Microscopy and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Geopolymers for Radioactive Waste Immobilization," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 4, pp. 1193–1199, Apr. 2007.
- [111] T. Hanzlcek and M. Steinerova-Vondrakova, "Immobilization of Toxic Metals in Solidified Systems of Siloxo–Sial Networks," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 3, pp. 968–970, Mar. 2006.
- [112] F. Skvara, L. Kopecky, J. Nemecek, and Z. Bittnar, "Microstructure of Geopolymer Materials Based on Fly Ash," *Chem. Technol.*, vol. 50, pp. 208–215, 2006.
- [113] Sindhunta, "The Mechanisms and Kinetics of Fly Ash Based Geopolymerisation," University of Melbourne, Australia, 2006.
- [114] B. Tempest, O. Sanusi, J. Gergely, V. Ogunro, and D. Weggel, "Compressive Strength and Embodied Energy Optimization of Fly Ash Based Geopolymer Concrete," pp. 1–17, 2009.
- [115] A. P. Zosin, T. I. Priimak, and K. B. Avsaragov, "Geopolymer materials based on magnesia-iron slags for normalization and storage of radioactive wastes," *At. Energy*, vol. 85, no. 1, pp. 510–514, Jul. 1998.

- [116] K. Komnitsas, D. Zaharaki, and V. Perdikatsis, "Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 3073–3082, Dec. 2006.
- [117] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 6, pp. 933–941, Jun. 2007.
- [118] M. Sofi, "Bond Performance of Reinforcing Bars in Geopolymer," University of Melbourne, Australia, 2003.
- [119] P. Mendis, "Design of high-strength concrete members: state-of-the-art," *Prog. Struct. Eng. Mater.*, vol. 5, pp. 1–15, 2003.
- [120] D. M. J. Sumajouw and B. V. Rangan, "Rangan, Low-calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete: Reinforced Beams and Columns," Curtin University of Technology Research Report GC3, Australia, 2006.
- [121] R. D. Hooton, "Bridging the gap between research and standards," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, pp. 247–258, 2008.
- [122] E. Douglas, A. Bilodeau, and V. M. Malhotra, "Properties and durability of alkali-activated slag concrete," *ACI Mater. J.*, vol. 89, pp. 509–516, 1992.
- [123] T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y.-B. Cheng, "Sulfate attack on alkali-activated slag concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 2, pp. 211–216, Feb. 2002.
- [124] L. Zheng, W. Wang, and Y. Shi, "The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer," *Chemosphere*, vol. 79, no. 6, pp. 665–71, Apr. 2010.
- [125] Z. Aly, E. R. Vance, D. S. Perera, J. V. Hanna, C. S. Griffith, J. Davis, and D. Durce, "Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al=1.5–4," *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, no. 2, pp. 172–179, Aug. 2008.
- [126] Y. Bao, S. Kwan, D. D. Siemer, and M. W. Grutzeck, "Binders for radioactive waste forms made from pretreated calcined sodium bearing waste," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 481–488, 2004.
- [127] J. Aldred and J. Day, "Is Geopolymer Concrete a Suitable Alternative to Traditional Concrete?," 37th Conference on Our World in Concrete & Structures: 29 – 31 August 2012.
- [128] J. Temuujin, A. Minjigmaa, W. Rickard, M. Lee, I. Williams, and A. van Riessen, "Preparation of metakaolin based geopolymer coatings on metal substrates as thermal barriers," *Appl. Clay Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 265–270, Nov. 2009.
- [129] W. Aperador, R. Mejía de Gutiérrez, and D. M. Bastidas, "Steel corrosion behaviour in carbonated alkali-activated slag concrete," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 9, pp. 2027–2033, Sep. 2009.
- [130] T.-H. Ahn and T. Kishi, "Crack Self-healing Behavior of Cementitious Composites Incorporating Various Mineral Admixtures," *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 171–186, 2010.
- [131] P. Posi, C. Teerachanwit, C. Tanutong, S. Limkamoltip, S. Lertnimoolchai, V. Sata, and P. Chindaprasit, "Lightweight geopolymer concrete containing aggregate from recycle lightweight block," *Mater. Des.*, vol. 52, pp. 580–586, Dec. 2013.
- [132] J. Henon, A. Alzina, J. Absi, D. S. Smith, and S. Rossignol, "Porosity control of cold consolidated geomaterial foam: Temperature effect," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 77–84, Jan. 2012.
- [133] Z. Zhang, J. L. Provis, A. Reid, and H. Wang, "Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction," *Constr. Build. Mater.*, vol. 56, pp. 113–127, Apr. 2014.
- [134] Y. Zhao, J. Ye, X. Lu, M. Liu, Y. Lin, W. Gong, and G. Ning, "Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash," *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 108–12, Feb. 2010.

- [135] R. Arellano Aguilar, O. Burciaga Díaz, and J. I. Escalante García, "Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 1166–1175, Jul. 2010.
- [136] A. G. S. Aspasia A. Chatzipaschali, "Biotechnological Utilization with a Focus on Anaerobic Treatment of Cheese Whey: Current Status and Prospects."
- [137] Melvin S. Finstein, "Anaerobic Digestion Variants in the Treatment of Solid Wastes," *Microbe Mag.*, vol. 5, no. 4, pp. 151–155, 2010.
- [138] L. T. Angenent and L. T. . W. Angenent B.A., "Optimization mixed culture bioprocessing to convert wastes into bioenergy," *In Bioenergy*, p. –, 2008.
- [139] Metin Duran and R. E. Speece, "Staging of Anaerobic Processes for Reduction of Chronically High Concentrations of Propionic Acid," *Water Environ. Res.*, vol. 70, no. 2, pp. 241–248, 1998.
- [140] F. Monnet, "An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes," *Carbon N. Y.*, vol. 23, no. November, p. 48, 2003.
- [141] D. Jun, Z. Yong-sheng, H. Mei, and Z. Wei-hong, "Influence of alkalinity on the stabilization of municipal solid waste in anaerobic simulated bioreactor," *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, pp. 717–722, 2009.
- [142] A. Zhang, V. L. Tsang, R. Korke-Kshirsagar, and T. Ryll, "Effects of pH probe lag on bioreactor mixing time estimation," *Process Biochemistry*, 2014.
- [143] W. J. J. Gao, H. J. Lin, K. T. Leung, and B. Q. Liao, "Influence of elevated pH shocks on the performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor," *Process Biochem.*, vol. 45, pp. 1279–1287, 2010.
- [144] J. Wu, Y. Zhuang, H. Li, and X. Huang, "pH Adjusting to Reduce Fouling Propensity of Activated Sludge Mixed Liquor in Membrane Bioreactors," *Separation Science and Technology*, vol. 45. pp. 890–895, 2010.
- [145] Richard E. Speece, "Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 9, pp. 416–427, 1983.
- [146] B. M. S.R. Jain, "Acclimatization of Methanogenic Consortia for Low pH Biomethanation Process," *Biotechnol. Lett.*, vol. 20, no. 8, pp. 771–775, 1998.
- [147] Snoeyink, V.L. and D. Jenkins, *Water Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [148] S. Weiss, M. Tauber, W. Somitsch, R. Meincke, H. Müller, G. Berg, and G. M. Guebitz, "Enhancement of biogas production by addition of hemicellulolytic bacteria immobilised on activated zeolite," *Water Res.*, vol. 44, no. 6, pp. 1970–80, Mar. 2010.
- [149] S. Montalvo, L. Guerrero, R. Borja, E. Sánchez, Z. Milán, I. Cortés, and M. Angeles de la la Rubia, "Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review," *Appl. Clay Sci.*, vol. 58, pp. 125–133, Apr. 2012.
- [150] L. Semerjian and G. M. Ayoub, "High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment," *Adv. Environ. Res.*, vol. 7, no. 2, pp. 389–403, Jan. 2003.
- [151] B. Ilic, A. Mitrovic, and L. Milicic, "Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin," *Hem. Ind.*, vol. 64, no. 4, pp. 351–356, 2010.
- [152] Z. Baščarević, M. Komljenović, Z. Miladinović, V. Nikolić, N. Marjanović, Z. Žujović, and R. Petrović, "Effects of the concentrated NH_4NO_3 solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers," *Constr. Build. Mater.*, vol. 41, no. 3, pp. 570–579, Apr. 2013.
- [153] Y. M. Liew, H. Kamarudin, a. M. Mustafa Al Bakri, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C. M. Ruzaidi, and C. Y. Heah, "Processing and characterization of calcined kaolin cement powder," *Constr. Build. Mater.*, vol. 30, pp. 794–802, May 2012.
- [154] J. A. Theil, "Local bonding environments of Si–OH groups in SiO_2 deposited by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition and incorporated by postdeposition exposure to water vapor," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 8, no. 3, p. 1374, May 1990.

- [155] V. Šontevska, G. Jovanovski, P. Makreski, A. Raškovska, and B. Šoptrajanov, "Minerals from Macedonia. XXI. Vibrational spectroscopy as identificational tool for some phyllosilicate minerals," *Acta Chim. Slov.*, vol. 55, pp. 757–766, 2008.
- [156] M. Gougazeh and P. O. B. Tafil, "Geopolymers from Jordanian Metakaolin: Influence of Chemical and Mineralogical Compositions on the Development of Mechanical Properties," *Jordan J. Civ. Eng.*, vol. 7, no. 2, pp. 236–257, 2013.
- [157] A. Hajimohammadi, J. L. Provis, and J. S. J. van Deventer, "The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 210–216, Mar. 2011.
- [158] Z. Zhang, X. Yao, and H. Wang, "Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete III. Field experiment," *Appl. Clay Sci.*, vol. 67–68, pp. 57–60, Oct. 2012.
- [159] M. Criado, a Palomo, and a Fernandezjimenez, "Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products," *Fuel*, vol. 84, no. 16, pp. 2048–2054, Nov. 2005.
- [160] a. Fernández-Jiménez, a. Palomo, and M. Criado, "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1204–1209, Jun. 2005.
- [161] O. Burciaga-Díaz and J. I. Escalante-García, "Strength and Durability in Acid Media of Alkali Silicate-Activated Metakaolin Geopolymers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 7, pp. 2307–2313, Jul. 2012.
- [162] Z. Yunsheng, S. Wei, C. Qianli, and C. Lin, "Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 206–13, May 2007.
- [163] A. D. Hounsi, G. L. Lecomte-Nana, G. Djétéli, and P. Blanchart, "Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process," *Constr. Build. Mater.*, vol. 42, pp. 105–113, May 2013.
- [164] A. E. Souza, S. R. Teixeira, G. T. A. Santos, and E. Longo, "Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process," *Cerâmica*, vol. 59, no. 349, pp. 147–155, Mar. 2013.
- [165] H.-C. Wu and P. Sun, "New building materials from fly ash-based lightweight inorganic polymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 211–217, Jan. 2007.
- [166] K. Okada, A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, and K. J. D. MacKenzie, "Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 10, pp. 1917–1923, Jul. 2009.