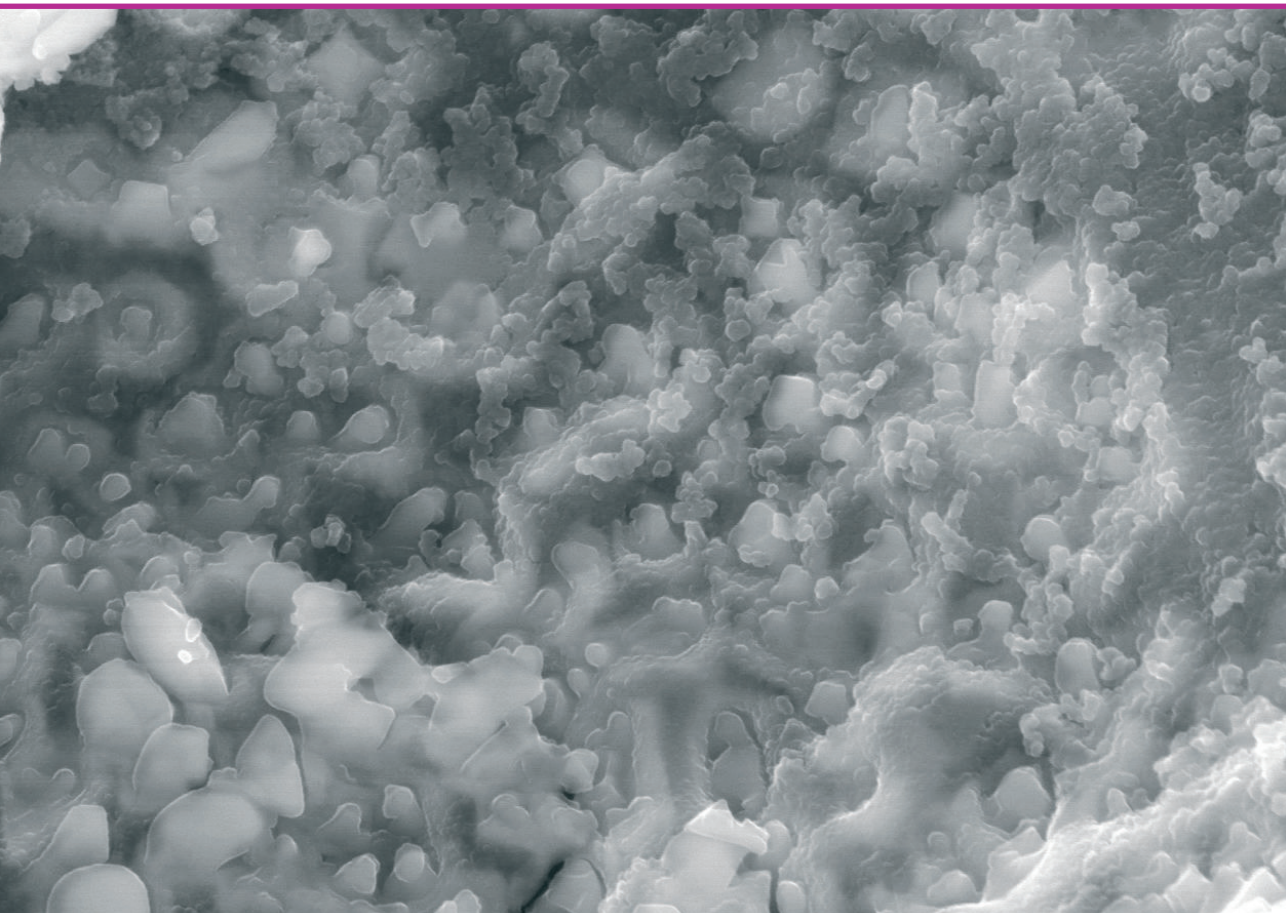


Laura Vītola

ĢEOPOLIMĒRA SAISTVIELA ILGTSPĒJĪGU ALTERNATĪVO BŪVMATERIĀLU RAŽOŠANAI

Promocijas darba kopsavilkums



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Būvniecības inženierzinātņu fakultāte
Materiālu un konstrukciju institūts

Laura Vītola

Doktora studiju programmas “Būvniecība” doktorante

ĢEOPOLIMĒRA SAISTVIELA ILGTSPĒJĪGU ALTERNATĪVO BŪVMATERIĀLU RAŽOŠANAI

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskās vadītājas:
profesore *Dr. sc. ing.*
DIĀNA BAJĀRE,
profesore *Dr. sc. ing.*
INA PUNDIENE

RTU Izdevniecība
Rīga 2023

Vītola L. Ģeopolimēra saistviela ilgtspējīgu alternatīvo būvmateriālu ražošanai. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2023. 51 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes “RTU P-06” 2023. gada 1. septembra sēdes lēmumu, protokols Nr. 04030-9.6.1/6.

Vāka attēla autore – Laura Vītola

<https://doi.org/10.7250/9789934370052>
ISBN 978-9934-37-005-2 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2023. gada 15. decembrī plkst. 14.15 Rīgas Tehniskās universitātes Būvniecības inženierzinātņu fakultātē, Ķīpsalas ielā 6A, 342. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Docents *Dr. sc. ing.* Sandris Ručevskis
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Docents *Dr. Sc. Visar Krelani*
Biznesa un tehnoloģiju universitāte, Kosova

Docents *Dr. Patrycja Bazan*
Krakovas Tehnoloģiju universitāte, Polija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Laura Vītola (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, četras nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 52 attēli, 10 tabulas, kopā 107 lappuses. Literatūras sarakstā ir 219 nosaukumu.

SATURS

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS	5
Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne.....	5
Promocijas darba mērķis	6
Promocijas darba uzdevumi	6
Pētījuma zinātniskā novitāte.....	6
Promocijas darba praktiskais nozīmīgums.....	7
Pētīšanas metodika.....	8
Pētījumu robežas.....	9
Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes	9
Promocijas darba sastāvs un apjoms.....	9
Promocijas darba rezultātu aprobācija	10
Publikāciju saraksts.....	10
PROMOCIJAS DARBA SATURS	12
1. Eiropas politiskās nostādnes	12
2. Būvniecības sektora ietekme uz vidi.....	13
3. Inovatīvi būvmateriāli ar pazeminātu ietekmi uz vidi.....	14
4. Eksperimentālā daļa	15
Izejmateriāli	15
Testu metodes	16
4.1. Temperatūras un aktivizācijas šķīduma ietekme uz ģeopolimēru saistvielas īpašībām.....	18
4.2. Saistvielas maisīšanas ilguma ietekme uz ģeopolimēru saistvielas īpašībām	24
4.3. Ģeopolimēra saistvielas izskalošanās.....	26
4.4. Ceolītu veidošanās un attīstība ģeopolimēra struktūrā.....	33
4.5. Ģeopolimēra saistvielas un biopildvielu saderība.....	41
4.6. Izstrādāto būvmateriālu ilgtspējības novērtējums.....	43
SECINĀJUMI	44
IZMANTOTIE LITERATŪRAS AVOTI	46

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne

Klimata pārmaiņas un ierobežotie resursi ir mūsdienu lielākais izaicinājums. Lai ierobežotu nevēlamās pārmaiņas un saglabātu planētu nākamajām paaudzēm, nepieciešams veidot pavisam jaunu ekonomikas modeli. Tādēļ Eiropas Komisija (EK) 2020. gada martā pieņēma jauno aprites ekonomikas rīcības plānu un Eiropas jaunās ilgtspējīgas izaugsmes programmu [1]. Tie ir galvenie Eiropas Zaļā kursa pamatdokumenti, kuru mērķis ir panākt, lai Eiropas Savienības (ES) klimata, enerģētikas, transporta un nodokļu politika veicinātu to, ka siltumnīcas efektu izraisošo gāzu emisijas līdz 2030. gadam tiek samazinātas vismaz par 55 %, salīdzinot ar 1990. gada līmeni.

Eiropas Komisijas mērķis ir pārveidot Eiropu par pirmo klimata neitrālo pasaules daļu. To var panākt, ja tiks radīti godīgi, rentabli un konkurētspējīgi nosacījumi visām ES ekonomikas nozarēm. Šie nosacījumi ir iestrādāti Eiropas Komisijas ilgtspējīgas attīstības programmā Zaļais kurss, kas jau tagad ir kļuvis par nozīmīgu ekonomikas pagrieziena punktu pasaules sabiedrībai un, protams, visām rūpniecības nozarēm [2]. Uzsvars šajā programmā ir likts uz to, ka, izstrādājot jaunus materiālus un produktus, jāņem vērā jaunradīto materiālu un produktu ietekme uz vidi, iekļaujot būtiskos jautājumus par vides piesārņojuma ierobežošanu un dabas resursu saglabāšanu un lietderīgu izmantošanu [3], [4]. Katru gadu rūpnieciskajos procesos rodas arvien lielāks atkritumu un blakusproduktu daudzums, tāpēc ir nepieciešami jauni risinājumi un tehnoloģijas šo otrreiz izmantojamo izejmateriālu pārstrādei, lai panāktu ilgtspējīgas ekonomikas attīstību [5]. Patlaban pētnieki pastiprināti pēta rūpniecisko atkritumu un blakusprodukti pārstrādes iespējas ar mērķi radīt produktus ar augstu pievienoto vērtību, un pētījumu lauks ir gana plašs, sākot no lauksaimniecības atkritumu materiāliem, līdz pat plastmasas u. c. atkritumiem [6], [7].

Ir aprēķināts, ka siltumnīcas efektu izraisošās gāzes (SEG) no izejmateriālu ieguves, būvmateriālu ražošanas, būvniecības un ēku renovācijas rada 5–12 % no visām kopējām ES SEG emisijām [8]. Būvniecībā lietojamo materiālu efektīva ražošana un izmantošana varētu samazināt SEG par 80 % [9]. Papildus tam būvniecības nozare rada 39 % no emisijām, kas saistītas ar enerģiju un procesiem, kā arī veicina skābos lietuvus [10]. Tāpēc visos centienos saistībā ar globālajām klimata pārmaiņām un tīrāku ražošanu būvniecības nozare ir jāuzskata par vienu no galvenajām nozarēm, kuras kaitējumu videi nepieciešams būtiski samazināt [11].

Ir aprēķināts, ka vienas tonnas portlandcimenta ražošana rada aptuveni 0,8 tonnu CO₂ SEG emisiju, un aptuveni 2–8 % no globālā enerģijas patēriņa ir saistīts tieši ar portlandcimenta ražošanas procesu [12], [13]. Līdz ar to būvniecības sektorā ir vitāli svarīgi ieviest jaunus alternatīvos saistvielu materiālus ilgtspējas nodrošināšanai būvniecības nozarē.

Ilgspējība galvenokārt tiek aplūkota no vides aspekta, tomēr tā aptver arī vairākus citus faktorus, tostarp produktivitāti, ekonomisko, vides un sociālo ietekmi [14], [15]. Starp dažādiem ilgtspējīgiem saistvielu materiāliem ģeopolimēra saistvielas tiek plaši pētītas, jo tās spēj radīt mazāku slogu videi [16]. Ģeopolimēri kā trešās paaudzes saistvielas tiek uzskatītas

par videi draudzīgu portlandcementsa alternatīvu, jo tiem ir salīdzinoši zemas CO₂ emisijas. Dažāda veida alumīnija silikāta materiālus – kaolinītu, laukšpatu, lauksaimniecības, rūpniecības un kalnrūpniecības atkritumus un blakusproduktus, piemēram, elektrofiltru pelnus, maltus granulētus domnu izdedžus, palmu eļļas degvielas pelnus un rīsu mizu pelnus – var izmantot kā izejmateriālu ģeopolimēru saistvielu izgatavošanā [17], [18].

Ģeopolimēru saistvielas tiek pētītas kā būvniecības jomā izmantojami materiāli, jo tiem ir salīdzinoši laba mehāniskā izturība (salīdzinot ar portlandcementu pie analogas spiedes stiprības, par 30 % augstāka lieces stiprība), laba tilpuma stabilitāte (tiem nav raksturīgas žūšanas rukums), kā arī augsta izturība pret atklātas uguns un augstas temperatūras ietekmi [19]–[21]. Tomēr, lai arī ģeopolimēri ir ieguvuši popularitāti, pēc savas strukturālās uzbūves un tehnoloģijas tie atšķiras no tradicionālajiem būvmateriāliem (portlandcementsa un ģipša vai kaļķa saistvielām), līdz ar ko ir svarīgi izprast dažādu faktoru ietekmi uz ģeopolimēru īpašībām.

Promocijas darba mērķis

Pētījuma mērķis ir izstrādāt ilgtspējīgus alternatīvos būvmateriālus no industriālajiem blakusproduktiem ar samazinātu ietekmi uz vidi, izmantojot ģeopolimēru saistvielas tehnoloģiju.

Promocijas darba uzdevumi

1. Izstrādāt ģeopolimēru saistvielu no sekundārām izejvielām – metakaolīnu saturošiem industriāliem atkritumiem.
2. Izpētīt aktivizācijas šķīduma koncentrācijas ietekmi uz svaigu ģeopolimēra saistvielu īpašībām, ģeopolimēra saistvielu fizikālajām un mehāniskajām īpašībām, kā arī uz saistvielas mineraloģisko sastāvu. Aprakstīt iegūtās sakarības.
3. Izpētīt izgatavošanas apstākļu (temperatūras un maisīšanas ilguma) ietekmi uz svaigas un sacietējušas ģeopolimēra saistvielu īpašībām. Aprakstīt iegūtās sakarības.
4. Izgatavot porainus ģeopolimēra materiālus un izpētīt termiskās pēcapstrādes ietekmi uz ģeopolimēra saistvielas fizikālajām un mehāniskajām īpašībām, mineraloģisko sastāvu un struktūru, kā arī uz OH⁻ jonu izskalošanos. Aprakstīt iegūtās sakarības.
5. Izstrādāt risinājumu, lai novērstu ceolīta kristālu veidošanos ģeopolimēra saistvielā, kas ilgtermiņā var veicināt būvmateriāla mehāniskās stiprības samazināšanos. Aprakstīt iegūtās sakarības.
6. Izstrādāt ģeopolimēru saistvielas bāzes biokompozītu un raksturot tā potenciālo pielietojumu būvniecībā.
7. Novērtēt izstrādāto būvmateriālu (saistvielu un biokompozītu) ilgtspējību.

Pētījuma zinātniskā novitāte

Pētījumu rezultātā ir radīts jauns ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozīts atbilstoši ES Zaļā kursa definētajiem mērķiem, kas piemērots izmantošanai būvniecībā. Lai šādu produktu

ieviestu ražošanā, promocijas darba gaitā ir pētītas ģeopolimēra saistvielu īpašību sakarības, tās zinātniski izskaidrojot.

Ģeopolimēra saistvielu īpašību stabilitātes nodrošināšanai nozīmīga ir izejvielu un apkārtējās vides temperatūra un izejvielu maisīšanas ilgums. Sākotnējā ģeopolimēra saistvielu izejmateriālu temperatūra un paaugstināta ūdens attiecība var mainīt svaiga ģeopolimēra javas maisījuma iestrādājamību, un tā rezultātā sacietējušo materiālu īpašības (materiāla blīvums, struktūra un mehāniskā izturība) var būtiski atšķirties no plānotajām. Palielinot sākotnējo temperatūru (no 5 °C līdz 35 °C) un papildus pievienotā ūdens daudzumu, ģeopolimēra saistvielas spiedes stiprība pēc 28 dienu cietēšanas var samazināties vairāk nekā divas reizes.

Lai optimizētu ģeopolimēru saistvielu sastāvu un nodrošinātu gala produktiem pēc iespējas mazāku ietekmi uz vidi, nepieciešams izvēlēties optimālo aktivizācijas šķīduma daudzumu un sārmaino savienojumu koncentrāciju tajā. Nepamatoti augsta koncentrācija vai pārāk lielā daudzumā izmantots aktivizācijas šķīdums ne tikai pasliktinās produkta īpašības, bet arī radīs nepamatotu noslodzi uz vidi un veicinās nelietderīgu resursu patēriņu. Ģeopolimerizācijas procesā nesaistītais aktivizācijas šķīdums laika gaitā var izskaloties no produkta struktūras, radot ne tikai neestētisku produkta izskatu, bet arī nodarot kaitējumu videi. Tādēļ pētīta OH⁻ jonu izskalošanās no ģeopolimēru saistvielu struktūras atkarībā no tā izgatavošanā izmatotajām izejvielām jeb alumīnija silikāta avota veida (t. i., metakaolīna vai metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma).

Izstrādāta metode ceolītu veidošanās ierobežošanai ģeopolimēra saistvielas struktūrā. Mainot silīcija saturu aktivizācijas šķīdumā, iespējams samazināt jaunu ceolītu kristālu veidošanos ģeopolimēra struktūrā.

Pamatojoties uz pētījumos iegūtajām zināšanām, izstrādāti ģeopolimēra saistvielas biokompozīti, izmantojot kaņepju spaļus. Rezultātā iegūts pašnesošs, zema blīvuma (260–400 kg/m³) siltumizolācijas materiāls ar spiedes stiprību līdz 0,48 MPa, siltumvadītspēju – 0,061–0,077 W/(m · K). Jaunajam būvniecības produktam veikts ietekmes uz vidi novērtējums un secināts, ka tas atbilst ES Zaļā kursa pamatnostādņēm.

Promocijas darba praktiskais nozīmīgums

Tradicionāli ģeopolimēra saistvielu ražošana tiek uzskatīta par sarežģītu, zināšanu ietilpīgu un cilvēciskā faktora viegli ietekmējamu procesu. Turklāt daudzās valstīs nav izstrādāti standarti, kas reglamentē ģeopolimēru izgatavošanu un izmantošanu būvniecībā. Tomēr, ja skatās no ES Zaļā kursa perspektīvas, ģeopolimēru saistvielas ir ideāls risinājums, lai nodrošinātu būvniecības procesu ilgtspēju – ģeopolimēru saistvielām raksturīgas samazinātas CO₂ emisijas, salīdzinot ar tradicionālajām saistvielām, ģeopolimēru izmantošanā iespējams izmantot industriālos blakusproduktus un atkritumus, samazinot neatjaunojamo resursu patēriņu, iespējams izgatavot ģeopolimēra saistvielas ar samazinātu ietekmi uz vidi, salīdzinot ar portlandcementu. Izgatavojot ģeopolimēra saistvielu no industriāliem blakusproduktiem, iespējams iegūt saistvielu ar agrīno stiprību (7. dienā) spiedē līdz 48 MPa un liecē līdz 18 MPa, kas ir līdzvērtīgs stiprības rezultāts tradicionālajām saistvielām.

Izmantojot izstrādāto ģeopolimēra saistvielu un kaņepju spaļus kā pildvielu, iegūts pašnesošs, zema blīvuma ($260\text{--}400\text{ kg/m}^3$) siltumizolācijas materiāls (biokompozīts) ar spiedes stiprību līdz $0,48\text{ MPa}$, siltumvadītspēju – $0,061\text{--}0,077\text{ W/(m} \cdot \text{K)}$.

Pētīšanas metodika

Promocijas darbā izmantoto izejmateriālu īpašības raksturotas, izmantojot rentgenstaru fluorescenci (XRF) (*PHILIPS PW-1004*) un rentgenstaru difraktometriju (XRD) (*BRUKER-AXS D8 ADVANCE*).

Svaigas saistvielas viskozitāte noteikta, izmantojot vibroviskozimetru SV-10, bet plūstamība saskaņā ar *ASTM C 1437*. Elektrovadītspēja noteikta ar *Mettler-Toledo* ražoto *MPC 227* mērinstrumentu.

Ģeopolimēra saistvielas struktūras attīstība raksturota ar ultraskaņas impulsa ātruma (UPV) metodi (*Pundit 7*). Materiāla blīvums un mehāniskā stiprība pārbaudīta saskaņā ar *EN 1097-6* un *EN 196-1*. Mehāniskās stiprības raksturošanai atsevišķās pētījuma sadaļās izmantoti $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ paraugi, kas testēti ar *Zwick Z100* universālo testēšanas sistēmu ar testēšanas ātrumu $0,5\text{ mm/min}$. Ceturtajā eksperimentālās daļas pētījuma sadaļā materiāla blīvums noteikts $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ lieliem prizmatiskiem paraugiem, bet mehāniskā stiprība noteikta saskaņā ar *Koch-Steinegger* metodi. Ūdensuzsūce pēc masas noteikta kā procentuālās masas izmaiņas. Atvērtā porainība pēc tilpuma aprēķināta kā uzsūktā ūdens tilpuma un sausā parauga tilpuma dalījums procentos. Lai noteiktu materiāla cietas vielas blīvumu, izmantota le Šateljē kolba, materiāla kopējā porainība aprēķināta saskaņā ar *ASTM C188*. Poru izmēru sadalījums novērtēts, izmantojot porozimetru *Pore Master PM33-12*. Paraugu mineraloģiskais sastāvs un kvalitatīvais fāžu sadalījums noteikts, izmantojot rentgenstaru difraktometriju (XRD) (*BRUKER-AXS D8 ADVANCE*), ķīmiskās saites raksturotas pēc Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma (FTIR) (*ATIMATTSON FTIR-TM*) spektrometrijas spektriem diapazonā $2000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Mikrostruktūras un elementu sadalījuma analīzei izmantots *JEOL JSM 5400* skenējošais elektronu mikroskops (SEM) ar *LINK-ISIS* enerģijas dispersijas X-staru analizatoru (EDX). Termogravimetriskā un diferenciālā termogravimetriskā analīze (TG/DTG) (*Stanton Redcroft STA 781*) veikta $0\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā ar karsēšanas ātrumu $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Ģeopolimēru pH noteikts ar portatīvo pH/mV mērītāju *HI 991003*. Iegūtie izskalojumi titrēti, lai noteiktu OH^- grupu ($\text{OH}^- \text{ mol/(l} \cdot \text{g)}$) ar $0,01\text{ M HCl}$.

Izmantotās biopildvielas pētītas, izmantojot digitālo mikroskopu *Veho Discovery Dx-3 USB*. To bēruma blīvums testēts, nosakot spaļu masu 3 l tilpuma traukā, kas aizpildīts, spaļiem tajā brīvi krītot no 20 cm augstuma. Daļiņu sadalījums izteikts diapazonā $< 1\text{ mm}$, $1\text{--}5\text{ mm}$, $5\text{--}10\text{ mm}$, $10\text{--}15\text{ mm}$, $15\text{--}20\text{ mm}$, $20\text{--}25\text{ mm}$, $25\text{--}30\text{ mm}$, $30\text{--}35\text{ mm}$, $35\text{--}40\text{ mm}$. Biokompozītu materiāla blīvums testēts saskaņā ar *EN 1602*, spiedes stiprība pie 10% deformācijas – saskaņā ar *EN 826* (*Zwick Z100*), siltumvadītspēja noteikta, izmantojot siltuma plūsmas mērīšanas ierīci *Fox 600*. Materiāla struktūra raksturota ar mikro–datortomogrāfiju (*Micro-XCT*).

Pētījumu robežas

- Iegūt ģeopolimēra saistvielas, kuru izgatavošanai izmantots **8–10 M NaOH** aktivizācijas šķīdums, kas modificēts ar nātrija metasilikāta šķīdumu **līdz 20 %** pēc masas.
- Iegūt ģeopolimēra saistvielas ar materiāla blīvumu **līdz 1500 kg/m³** un spiedes stiprību vismaz **8 MPa** pēc 28 dienu cietēšanas.
- Iegūt porainus ģeopolimērus ar materiāla blīvumu **līdz 550 kg/m³** un kopējo porainību **līdz 79 %**, kuriem OH⁻ izskalošanās no struktūras nepārsniedz **0,025 mol/(l · g)** 35 dienu ilgā laika periodā.
- Ģeopolimēra saistvielas un biopildvielu saderības novērtēšanai iegūti biokompozīti ar materiāla blīvumu **260–400 kg/m³** un spiedes stiprību **līdz 0,5 MPa**.

Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes

- Ģeopolimēra saistvielas reoloģija, mehāniskā stiprība un strukturālās īpašības pie nemainīga sastāva nosaka sākotnējā izejvielu temperatūra un saistvielas maisīšanas ilgums.
- Industriālie blakusprodukti (metakaolīns un elektrofiltru pelni) ir piemēroti izejmateriāli ģeopolimēra saistvielu ar mehānisko stiprību spiedē līdz 48 MPa un liecē līdz 18 MPa izgatavošanai.
- Sārmaino savienojumu izskalošanās no ģeopolimēra saistvielu struktūras ir atkarīga no izmantotajām izejvielām, bet šo nevēlamo procesu iespējams īstermiņā samazināt, izmantojot termisko pēcapstrādi.
- Modificējot ģeopolimēra saistvielu sastāvus ar metasilikātu šķīdumu, iespējams ierobežot ceolītu veidošanos ģeopolimēra saistvielu struktūrā, tādējādi ilgtermiņā novēršot mehāniskās stiprības samazināšanos.
- Izveidotās ģeopolimēra saistvielas ir ilgtspējīga portlandcementa alternatīva, ko var rekomendēt par saistvielu videi draudzīgu pašnesošu biokompozītu izstrādājumu izgatavošanai.

Promocijas darba sastāvs un apjoms

Promocijas darbs ietver anotāciju, ievadu, četras galvenās nodaļas, kas sadalītas apakšnodaļās, secinājumus un literatūras sarakstu. 1.–3. nodaļā veikts literatūras apskats, uz tā pamata formulēts promocijas darba mērķis un izvirzīti uzdevumi tā sasniegšanai. 4. nodaļā izklāstītas pētījuma metodes un izmantotie materiāli, kā arī uzdevumu izpildes un mērķa sasniegšanas process.

Darbā ir 108 lappuses, 54 attēli, 12 tabulu un literatūras saraksts ar 219 literatūras avotiem. Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā.

Promocijas darba rezultātu aprobācija

Promocijas darba rezultāti ziņoti un apspriesti 9 starptautiskās konferencēs. Promocijas darba izstrādes laikā iegūtie rezultāti izklāstīti divās konferenču rakstu krājumu publikācijās un 12 zinātnisko žurnālu publikācijās, kas indeksētas *SCOPUS* datubāzē, kopumā tās citētas 256 reizes, h₅-indekss – 7.

Darbā iegūtie rezultāti aprobēti sekojošās starptautiskās konferencēs:

1. 6th International Conference “Advanced Construction”, Kaunas University of Technology, Lithuania, 20.09.2018.
2. GeopolymerCamp 2019, Geopolymer Institute, France, 8.–10.07.2019.
3. 4th International Conference “Innovative Materials, Structures and Technologies” IMST 2019, Riga Technical University, Latvia, 25.–27.09.2019.
4. International Scientific Conference “Advanced Construction and Architecture 2020“, Kaunas University of Technology, Lithuania, 23.–25.09.2020.
5. Riga Technical University 61st International Scientific Conference, Section “Construction Science”, Riga Technical University, Latvia, 22.10.2020.
6. 2nd International Symposium on “Sustainable Construction”, University of Salerno, Italy, 2.–3.10.2021.
7. Riga Technical University 60th International Scientific Conference, Section “Construction Science”, Riga Technical University, Latvia, 28.10.2020.
8. 10th UBT Annual International Conference on civil Engineering, Infrastructure and Environment, University of Business and Technologies, Kosovo, 29.–30.10.2021.
9. 5th International Conference “Innovative Materials, Structures and Technologies” IMST 2022, Riga Technical University, Latvia, 28.–30.09.2022.

Publikāciju saraksts

1. **L. Vitola**, S. Gendelis, M. Sinka, I. Pundiene, and D. Bajare, “Assessment of Plant Origin By-Products as Lightweight Aggregates for Bio-Composite Bounded by Starch Binder,” *Energies*, vol. 15, no. 15, Aug. 2022, doi: 10.3390/EN15155330.
2. **L. Vitola**, M. Vilnitis, I. Pundiene, and D. Bajare, “Sustainable building materials based on hemp shives and geopolymer paste,” *Journal of Physics Conference Series*, vol. 2162, no. 1, p. 012015, Jan. 2022, doi: 10.1088/1742-6596/2162/1/012015.
3. I. Pundiene, **L. Vitola**, J. Prankeviciene, and D. Bajare, “Hemp Shive-Based Bio-Composites Bounded by Potato Starch Binder: The Roles of Aggregate Particle Size and Aspect Ratio,” *Journal of Ecological Engineering*, vol. 23, no. 2, pp. 220–234, Feb. 2022, doi: 10.12911/22998993/144637.
4. F. Dietrich, P. Łapka, Ł. Cieřlikiewicz, P. Furmański, M. Sinka, **L. Vitola**, D. Bajare, “Micro-scale modeling-based approach for calculation of thermal conductivity of bio-based building composite,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 2429, Nov. 2021, doi: 10.1063/5.0071466.

5. P. P. Argalis, **L. Vitola**, D. Bajare, and K. Vegere, "Alkali-activated zeolite 4A granules-characterization and suitability assessment for the application of adsorption," *Crystals* (Basel), vol. 11, no. 4, Apr. 2021, doi: 10.3390/CRYST11040360.
6. V. Bocullo, **L. Vitola**, D. Vaiciukyniene, A. Kantautas, and D. Bajare, "The influence of the SiO₂/Na₂O ratio on the low calcium alkali activated binder based on fly ash," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 258, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123846.
7. **L. Vitola**, M. Sinka, A. Korjamins, and D. Bajare, "Impact of Organic Compounds Extracted from Hemp-Origin Aggregates on the Hardening Process and Compressive Strength of Different Types of Mineral Binders," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 32, no. 12, 2020, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003461.
8. **L. Vitola**, D. Bajare, A. Palomo, and A. Fernandez-Jimenez, "Low-calcium, porous, alkali-activated materials as novel pH stabilizers for water media," *Minerals*, vol. 10, no. 11, 2020, doi: 10.3390/min10110935.
9. **L. Vitola**, I. Pundiene, J. Pranckeviciene, and D. Bajare, "The impact of the amount of water used in activation solution and the initial temperature of paste on the rheological behaviour and structural evolution of metakaolin-based geopolymer pastes," *Sustainability*, vol. 12, no. 19, 2020, doi: 10.3390/su12198216.
10. G. Bumanis, **L. Vitola**, L. Stipniece, J. Locs, A. Korjamins, and D. Bajare, "Evaluation of Industrial by-products as pozzolans: A road map for use in concrete production," *Case Studies in Construction Materials*, vol. 13, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.CSCM.2020.E00424.
11. G. Bumanis, **L. Vitola**, I. Pundiene, M. Sinka, and D. Bajare, "Gypsum, geopolymers, and starch-alternative binders for bio-based building materials: A review and life-cycle assessment," *Sustainability*, vol. 12, no. 14, Jul. 2020, doi: 10.3390/SU12145666.
12. K. Vegere, **L. Vitola**, P. P. Argalis, D. Bajare, and A. E. Krauklis, "Alkali-activated metakaolin as a zeolite-like binder for the production of adsorbents," *Inorganics*, 2019, doi: 10.3390/inorganics7120141.
13. D. Bajare, **L. Vitola**, L. Dembovska, and G. Bumanis, "Waste stream porous alkali activated materials for high temperature application," *Frontiers in Materials*, vol. 6, Apr. 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00092.
14. S. Moukannaa, M. Loutou, M. Benzaazoua, **L. Vitola**, J. Alami, and R. Hakkou, "Recycling of phosphate mine tailings for the production of geopolymers," *Journal of Cleaner Production*, vol. 185, pp. 891–903, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.03.094.

PROMOCIJAS DARBA SATURS

1. Eiropas politiskās nostādnes

1987. gadā ar Brundtlandes komisija definēja jaunu jēdzienu “ilgtspējīga attīstība” (angļu val. *sustainable development*). Šīs komisijas publicētajā ziņojumā “Mūsu kopējā nākotne” [22] termins ir definēts šādi:

“Ilgtspējīga attīstība ir attīstība, kas atbilst mūsdienu vajadzībām, neapdraudot nākamo paaudžu iespējas apmierināt savas vajadzības.”

Šī koncepcija gadu gaitā ir kļuvusi par politikas un ekonomikas pamatnostādni. Līdz ar to gan rūpniecības, būvniecības, lauksaimniecības, enerģētikas, transporta, gan arī citu cilvēces darbību ietvaros ir jārisina “ilgtspējīgas attīstības” jautājumi [23].

Darbības, kas saistītas ar būvniecību un sabiedriskiem projektiem ir vienīgais lielākais dabisko resursu patēriņa iemesls (t. i., 31 %) Eiropā [24]. Būvniecības sektora pārstāvjiem ir četri galvenie izaicinājumi: siltumnīcas efektu izraisīto gāzu (SEG) emisijas; enerģijas patēriņš; neatjaunojamo resursu izmantošanas; atkritumu apsaimniekošana un otrreizēja pārstrāde. Kopumā ir identificēti trīs vispārējie ilgtspējīgas būvniecības mērķi ilgtspējīgas būvniecības prakses nodrošināšana (t. i., resursu saglabāšana, izmaksu optimizācija un cilvēkam piemērots dizains) [25].

Lai veidotu klimata pārmaiņām atbilstošu ekonomikas modeli, Eiropas Komisija (EK) 2020. gada martā pieņēma jauno aprites ekonomikas rīcības plānu un Eiropas jaunās ilgtspējīgas izaugsmes programmu [1]. Tie ir galvenie Eiropas Zaļā kursa pamatdokumenti, kuru mērķis ir panākt, lai Eiropas Savienības (ES) klimata, enerģētikas, transporta un nodokļu **politika būtu gatava līdz 2030. gadam samazināt siltumnīcas efektu izraisīto gāzu emisijas par vismaz 55 %, salīdzinot ar 1990. gada līmeni.** EK ilgtspējīgas attīstības programma Zaļais kurss ir kļuvusi par nozīmīgu ekonomikas pagrieziena punktu pasaules sabiedrībai un, protams, visām rūpniecības nozarēm [2].

EK mērķis ir pārveidot Eiropu par globālo klimata neitrālo līderi un noteikt prasības visām ES ekonomikas nozarēm līdz 2030. gadam sasniegt definētos klimata mērķus godīgā, rentablā un konkurētspējīgā veidā. Dabas resursu pārmērīgas un nelietderīgas izmantošanas samazināšana un ilgtspējīgas izaugsmes veicināšana ir galvenie priekšnoteikumi ES 2050. gada klimata neitralitātes mērķu sasniegšanai un bioloģiskās daudzveidības samazināšanās apturēšanai [26]. Aprites ekonomika ir neatņemama jaunās ES rūpniecības stratēģijas sastāvdaļa. Nesen veikts pētījums liecina, ka aprites ekonomikas principu piemērošana visā ES ekonomikā līdz 2030. gadam var palielināt ES IKP par papildu 0,5 %, radot aptuveni 700 000 jaunu darba vietu [27].

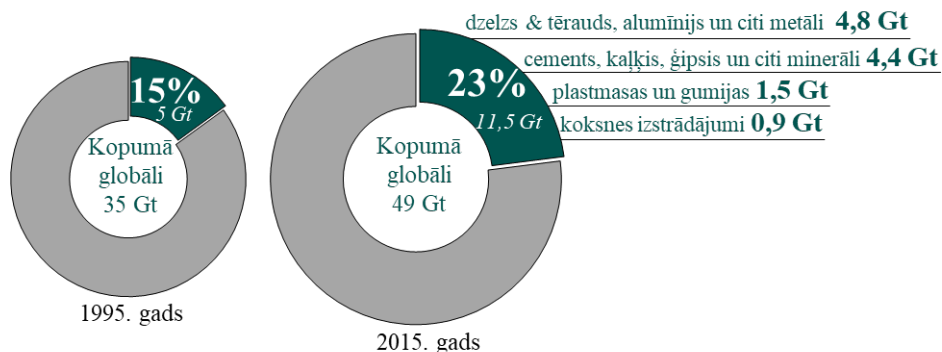
Būvniecības nozare veido ~ 9 % no ES IKP, kā arī nodrošina tiešas (18 miljoni) un netiešas darba iespējas [28]. Aptuveni 50 % no kopējām izejvielām un 36 % no pasaules enerģijas patēriņā būvniecības nozare, radot vairāk nekā 35 % no visiem ES radītajiem atkritumiem [10], [29].

Tāpēc **ilgtspējīga būvniecība ir galvenais mērķis ES valstu aprites ekonomikas politikā** – atjaunojoša ekonomika, kurā tiek samazināta būvniecības nozares radītā negatīvā

ietekme uz vidi. Viens veids, kā to sasniegt, ir veicināt videi draudzīgu būvmateriālu ražošanu, izmantojot vietējos resursus, samazinot enerģijas un ūdens patēriņu, kā izejmateriālus izmantojot atkritumus un ražošanas blakusproduktus. [30]

2. Būvniecības sektora ietekme uz vidi

Būvmateriāli ir ļoti svarīgi mūsdienu sabiedrībai, taču to ražošana ir viennozīmīgi saistās ar SEG emisiju palielināšanos. Dažādu materiālu ražošanas rezultātā SEG ir palielinājušās no 5 Gt CO₂ ekvivalenta 1995. gadā līdz 11 Gt 2015. gadā, t. i., procentuālais pieaugums palielinājies no 15 % līdz 23 % no globālo emisiju pieauguma [9]. Šajā aprēķinā par materiāliem tiek uzskatīti “cietie materiāli”, tostarp metāli, koksne, konstruktīvie materiāli un plastmasa. Lielākā daļa no ar materiālu ieguves un ražošanas saistītajām emisijām rodas no beztaras materiāliem: dzelzs un tērauds (32 %), cements, kaļķis un ģipsis (25 %), kā arī plastmasa un gumija (13 %) u. c. (2.1. att.) Būvniecības un rūpniecības preču grupa katra veido 40 % no globālās materiālu ražošanas SEG emisijām.



2.1. att. Būvmateriālu ražošanas procesu radītās emisijas, salīdzinot ar kopējām, 1995.–2015. gadā [9].

Būvmateriālu izgatavošana būtiski ietekmē vidi, sākot no izejvielu ieguves, līdz gatavās produkcijas utilizācijai būvmateriāla ekspluatācijas cikla beigās. Lai **samazinātu negatīvo ietekmi uz vidi būvmateriālu ražošanas procesā**, nepieciešams kombinēt šādus stratēģiskos soļus: (i) **izmantot ilgtspējīgus izejmateriālus**, kas ir atjaunojami, pārstrādājami vai biodegradējami; (ii) **samazināt radīto atkritumu daudzumu**, vides aizsardzības un finanšu taupības nolūkos ražošanas atkritumus pārstrādājot vai atkārtoti izmantojot ražošanā; (iii) **optimizēt enerģijas patēriņu**, veicot energoietilpīgu ražošanas procesu optimizāciju un izmantojot atjaunojamo enerģiju; (iv) **novērtēt materiālu dzīves ciklu**, apskatot materiālu ietekmi uz vidi visā to dzīves ciklā; (v) industriālajām ražošanas ēkām **piemērot videi draudzīgus standartus**; (vi) **izglītēt sabiedrību**, tai skaitā arī jomas speciālistus (piemēram, arhitektus, ražotājus, projektētājus, būvuzraugus).

Saskaņā ar Starptautiskās enerģijas aģentūras 2017. gada datiem lielāko daļu Būvniecības sektora radītās emisijas veido tieši būvju ekspluatācijas radītās emisijas, t. i. 28,0 %. Savukārt

22,7 % emisijas veido betona, tērauda un alumīnija izgatavošana, 20,3 % – industrija (materiālu ražošana) [31].

3. Inovatīvi būvmateriāli ar pazeminātu ietekmi uz vidi

Izmantojot zema oglekļa satura vai oglekļa emisiju neitrālus materiālus, iekļaujot alternatīvus materiālus un izmantojot progresīvas tehnoloģijas, būvniecības nozare var panākt ievērojamu progresu, lai samazinātu SEG emisijas un mazinātu klimata pārmaiņas. Lielākā daļa tradicionālo būvmateriālu to dzīves cikla laikā rada paaugstināti negatīvu ietekmi uz vidi. Piemēram, visiem pazīstamie siltumizolācijas materiāli – stikla vai akmens vate, ekstrudētais putupolistirols, poliuretāna putas – rada būtisku kaitējumu videi gan ražošanas procesa laikā, gan atkritumu apglabāšanas posmā [32].

Ņemot vērā pieaugošās vides problēmas, kā arī dabas resursu samazināšanos, ģeopolimēru saistvielas tiek uzskatītas par vērtīgu portlandcimenta alternatīvu. Salīdzinot ar pasaulē visvairāk lietotās saistvielas – portlandcimenta – ražošanu, gan ģeopolimēru saistvielu ieguves, gan ģeopolimerizācijas procesā radītais CO₂ izmešu daudzums ir līdz pat 80 % mazāks [33]. Vairāki pētnieki ir uzsvēruši ģeopolimēru potenciālu ilgtspējīgu būvmateriālu ražošanā [34]–[36]. L. N. Assi kopā ar kolēģiem apkopojuši pieejamo literatūru par ģeopolimēriem kā ilgtspējīgiem materiāliem un potenciālu klasiskā portlandcimenta alternatīvu [36]. Ģeopolimērus var izgatavot no komerciāli pieejamām izejvielām, kā arī no zemākas kvalitātes materiāliem, rūpniecības atkritumiem un blakusproduktiem (piemēram, elektrofiltru pelni, domnu sārņi u. c.), būvju nojaukšanas atkritumiem un cita veida atkritumiem [37]. Ģeopolimēru saistviela ir relatīvi jauna neorganiskā saistviela, ko sintezē, sajaucot reaģīvu (t. i., amorfu vai stiklveida) alumīnija silikātu saturošu pulverveida sastāvu ar sārmainu aktivizācijas šķīdumu un cietinot paaugstinātā temperatūrā (apmēram 60–90 °C) noteiktu laiku.

Biokompozīti, kuru sastāvā ir augu izcelsmes pildvielas, piemēram, kaņepju vai linu spaļi, pēdējās desmitgadēs ir kļuvuši arvien populārāki kā primārie būvmateriāli būvniecības sektorā, jo tie nodrošina videi un cilvēkiem labvēlīgu vidi [38]. Viens no visizplatītākajiem būvniecībā izmantotajiem biokompozītu materiāliem ir kaļķa un kaņepju biokompozītu materiāls, kas sastāv no rūpnieciskās kaņepju ražošanas blakusproduktiem, t. i., kaņepju spaļiem un kaļķa saistvielām. Augšanas laikā kaņepes fotosintēzes ceļā absorbē CO₂, un ogleklis karbonizējot tiek aizturēts kaļķos. Tā rezultātā veidojas oglekļa neitrāls vai pat negatīvs materiāls, kas uzkrāj līdz 130 kg CO₂ ekv/m³ [39].

Jauni augu izcelsmes biokompozīti ar minerālajām saistvielām nodrošina potenciāli uzlabotas fizikālās, mehāniskās un termiskās īpašības, zemu ietekmi uz vidi, kā arī pārstrādājamību [40]. Izmantojot ģeopolimēru saistvielu biokompozītu izgatavošanā, iespējams variēt ar materiāla īpašībām atkarībā no izmantotā amorfā alumīnija silikāta avota veida un aktivizācijas šķīduma sastāva [41]. Sārma izskalošanās ir galvenais ģeopolimēru neitralizācijas cēlonis. Ģeopolimēru javas sārmainību ir daudz vieglāk samazināt neatkarīgi no ārējiem apstākļiem, salīdzinot ar portlandcimenta javu [42].

4. Eksperimentālā daļa

Promocijas darba eksperimentālajā daļā izgatavotas ģeopolimēra saistvielas no industriālā ražošanā kā blakusproduktu iegūta metakaolīna. Atsevišķās pētījuma daļās metakaolīna izejvielai pievienoti elektrofiltru pelni un mākslīgi sintezētas ceolītu piedevas. Ir izpētītas ģeopolimēru saistvielas īpašības svaigā un sacietējušā stāvoklī. Veikta porainu augstas veiktspējas saistvielu iegūšana ar poru veidojošu ķīmisko piedevu, izpētīta struktūras stabilitāte un OH^- jonu izskalošanās. Laboratorijas apstākļos no industriālajiem blakusproduktiem sintezētas ceolītu piedevas tika pievienotas ģeopolimēra saistvielai, izpētīta ceolītu piedevu ietekme uz ģeopolimēra saistvielas mehāniskajām un strukturālajām īpašībām, kā arī noteikts veids, kā ar atbilstošu aktivizācijas šķīdumu iespējams kontrolēt ceolītu attīstību saistvielas struktūrā. Ir veikta priekšizpēte ģeopolimēra saistvielas saderībai ar biopildvielām – kaņepju spaļiem.

Izejmateriāli

Šajā pētījumā kā alumīnija silikāta avots ģeopolimēru izgatavošanai izmantots metakaolīna pulveris (MK), kas iegūts kā industriālais blakusprodukts citu materiālu ražošanas procesā. Visintensīvākā MK kristāliskā fāze ir kvarca minerāli, īpatnējā virsma ir $892 \text{ m}^2/\text{kg}$. MK sastāv no plānām plākšņu formas $1\text{--}20 \text{ }\mu\text{m}$ izmēra daļiņām. Galvenokārt MK sastāv no SiO_2 (46,10–53,74 %) un Al_2O_3 (37,2–44,47 %), ka arī no Fe_2O_3 (0,45–1,10 %), CaO (0,20–0,21 %), K_2O un Na_2O (0,55–0,70 %), TiO_2 (0,10–0,70 %), MgO (0,10–0,20 %) un citiem savienojumiem (0,38–13,8 %), *LOI*, 1000°C 0,20–1,00 %.

Elektrofiltru pelni (FA) tika iegūti Spānijas termoelektrostacijā *Teruel*, kur kā degmateriāls tiek izmantotas ogles. Pirms FA izmantošanas tie tika malti 30 min bumbu dzirnavās, 75 % no $\text{FA} < 45 \mu\text{m}$. Atbilstoši XRD elektrofiltru pelni sastāv no stiklveida fāzes alumīnija silikātiem, kā arī to sastāvā ir neliels daudzums kristālisko fāžu – mullīts ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), hematīts (Fe_2O_3) un kvarcs (SiO_2). FA sastāv no SiO_2 (39,03 %), Al_2O_3 (27,06 %), Fe_2O_3 (19,5 %), CaO (6,40 %), K_2O un Na_2O (1,20 %), TiO_2 (0,96), MgO (1,04 %) un citiem savienojumiem (4,81 %), *LOI*, 1000°C 2,25 %.

Reakciju nodrošināšanai sārmainā vide tika iegūta, izmantojot aktivizācijas šķīdumus. Galvenā aktivizācijas šķīduma komponente ir nātrija hidroksīda pārslas (*Ltd. Tianye Chemicals*), kas izšķīdinātas noteiktā ūdens daudzumā noteiktas molaritātes šķīduma iegūšanai. Pirmajā pētījuma daļā kā bāzes aktivizācijas šķīdums ir izmantots 10 M NaOH šķīdums, pārējās pētījuma daļās izmantoti četri aktivizācijas šķīdumi, respektīvi A1 (8 M NaOH šķīdums), A2 (8 M NaOH šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar nātrija metasilikāta šķīdumu), A3 (8 M NaOH šķīdums, no kā 20 % aizstāts ar nātrija metasilikāta šķīdumu) un A4 (nātrija metasilikāta šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar NaOH pārslām).

Kā piedeva ģeopolimēru saistvielai izmantoti laboratorijas apstākļos sintēzes ceļā iegūti ceolīti – ceolītu piedeva C1, kas iegūti no elektrofiltru pelniem, un ceolītu piedeva C2, kas iegūti no metakaolīna. Lai nodrošinātu ceolītu kristalizēšanos, metakaolīnam un elektrofiltru pelniem tika pievienots NaOH šķīdums. Ceolīti C1 un C2 tika iegūti, pielietojot parasto

hidrotermālo sintēzes metodi. Vispirms visi izejmateriāli tika dozēti atsevišķos traukos. Lai nodrošinātu pilnvērtīgāku NaOH un oksīdu šķīšanu, līdz ar to arī sekmētu savstarpējās reakcijas sintēzes procesā, vispirms 60% nepieciešamajam H₂O tika pievienotas NaOH pārslas un maisītas 1 h. Pēc maisīšanas NaOH šķīdums tika dzesēts aukstā ūdens peldē 3 h. Savukārt atlikušie 40 % nepieciešamā ūdens tika 5 minūtes maisīti kopā ar elektrofiltru pelniem vai metakaolīnu, iegūtā suspensija tika atstāta nostāvēties istabas temperatūrā 3 h un 55 minūtes. Atdzesētais NaOH šķīdums kopā ar iegūto suspensiju (metakaolīna un elektrofiltru pelnu suspensiju) tika maisīts 1 h istabas temperatūrā, pēc tam maisījums tika ievietots slēgtā traukā un atstāts 72 h 85 °C temperatūrā. Pēc 72 h maisījums tika atdzesēts, ievietojot slēgto trauku aukstā ūdenī. Iegūtais ceolītu pulveris tika skalots, filtrēts un pēc tam žāvēts 45 °C temperatūrā. Iegūtā C1 sastāvā ir ceolīta P1 (Na₆Al₆Si₁₀O₃₂·12H₂O) kristāli. C2 ir nehomogēna struktūra ar dažāda lieluma un formas kristāliem, to sastāvā ir pseido kubiskas formas kristāli, kas uzskatāmi par ceolīta 4A (Na₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄·6H₂O, Si/Al=1) kristāliem [43], un kamola formas kristāli, kas uzskatāmi par hidroksilsodalīta (Na_{1,08}Al₂Si_{1,68}O_{7,44}·1,8H₂O, Si/Al=0,8) kristāliem [44]. Gan P1, gan 4A ir vieni no plašāk pielietotajiem ceolītiem [45]–[47], kā arī tie ir visbiežāk sastopamie ģeopolimerizācijas blakusprodukti [48]–[50]. Ceolīti 4A galvenokārt tiek izmantoti, lai nodrošinātu Na²⁺ apmaiņu ar Ca²⁺ ūdens vidē un gāzu piemaisījumu adsorbcijai reaktoros. Ceolītiem P1 piemīt salīdzinoši augsta jonu apmaiņas kapacitāte, tāpēc tos izmanto radioaktīvo elementu, smago metālu un citu videi nevēlamu savienojumu atgūšanai no notekūdeņu attīrīšanai.

Biokompozītu izgatavošanai izmantotas komerciāli pieejamas biopildvielas – divu veidu kaņepju spaļi: HS-A – komerciāli pieejamai kaņepju spaļi, kas audzēti un pārstrādāti Lietuvā un iegūti no SIA “*Natural Fibre*”, un HS-B - komerciāli pieejamai kaņepju spaļi, kas audzēti un pārstrādāti Latvijā un iegūti no SIA “*Latgales Lauksaimniecības zinātnes centrs*”. HS-A sastāvā ir garāki spaļi (ar garāko izmēru līdz 40 mm), HS-B sastāvā galvenokārt ir daļiņas ar garāko izmēru 25 mm. HS-B dominē 1–15 mm frakcijas daļiņas (88,8 %), HS-A sastāva veido 50,8 % 1–15 mm frakcijas daļiņas, un lielākās daļiņas veido 33,4 % sastāva. Izmantotajiem kaņepju spaļiem bēruma blīvums ir 80 kg/m³, siltumvadītspēja – 0,043 W/(m · K) (HS-A) un 0,045 W/(m · K) (HS-B).

Testu metodes

Pulverveida izejmateriālu ķīmiskais sastāvs tika noteikts, izmantojot rentgenstaru fluorescenci (XRF), kas noteikta ar *PHILIPS PW-1004* rentgenstaru spektrometru. To mineraloģiskais sastāvs un kvalitatīvais fāžu sadalījums tika noteikts, izmantojot *BRUKER-AXS D8 ADVANCE* rentgenstaru difraktometru. Difraktogrammas uzņemtas ar *CuKα1*, α_2 starojumu diapazonā 5–60° (2 θ).

Svaigas saistvielas viskozitāte noteikta, izmantojot vibroviskozimetru *SV-10* līdz 12 000 mPa/s ar precizitāti 0,01 mPa/s. Plūstamība noteikta uzreiz un pēc 10 minūtēm un pēc 20 minūtēm pēc sajaukšanas, izmantojot mini sablīvēšanas testu (anļu val. *mini-slump test*) saskaņā ar *ASTM C 1437*. Katram sastāvam mērījumi atkārtoti 5 reizes. Elektrovadītspēja

svaigai saistvielai tika noteikta, izmantojot *Mettler-Toledo* ražoto *MPC 227* mērinstrumentu (*EC elektrods InLab 730*, 0–1000 mS/cm diapazonā).

Ģeopolimēra saistvielas struktūras attīstība novērtēta ar ultraskaņas impulsa ātruma (UPV) metodi, izmantojot *Pundit 7* mērierīci.

Materiāla blīvums un spiedes izturība pārbaudīta saskaņā ar *EN 1097-6* un *EN 196-1*. Otrajā eksperimentālā pētījuma daļā 3. un 28. dienā tika testēta katra ģeopolimēra saistvielas sastāva sešu paralēlu paraugu ($20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$) spiedes stiprība, izmantojot dažādus sajaukšanas laikus. Paraugi testēti, izmantojot *Zwick Z100* universālo testēšanas sistēmu (*ZwickRoell, Kennesaw, GA*, ASV) ar testēšanas ātrumu 0,5 mm/min. Ceturtajā eksperimentālā pētījuma daļā materiāla blīvums noteikts $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ lieliem prizmatiskiem paraugiem, mehāniskā stiprība noteikta saskaņā ar *Koch-Steinberger* metodi [51].

Ūdensuzsūce pēc masas tika noteikta kā procentuālās masas izmaiņas sausiem paraugiem pēc pilnīgas iemērkšanas ūdenī uz septiņām dienām [52]. Lai noteiktu materiāla cietas vielas blīvumu, tika izmantota le Šateljē kolba, materiāla kopējā porainība aprēķināta saskaņā ar *ASTM C188*. Poru izmēru sadalījums novērtēts, izmantojot porozimetru *Pore Master PM33-12*.

Noteiktā paraugu vecumā tie tika saberzti pulverī, tiem tika noteikts mineraloģiskais sastāvs un kvalitatīvais fāžu sadalījums tika noteikts, izmantojot *BRUKER-AXS D8 ADVANCE* rentgenstaru difraktometru. Difraktogrammas uzņemtas ar *CuK α 1*, α 2 starojumu diapazonā 5–60° (2 Θ). Ķīmiskās saites iegūtajās saistvielās tika raksturotas pēc infrasarkanajiem Furjē (FTIR) spektriem, kas iegūti ar *ATIMATTSON FTIR-TM* spektrometru diapazonā 2000–400 cm⁻¹. Paraugi FTIR tika sagatavoti, sajaucot 300 mg KBr ar 1 mg testējamo saistvielu. Ģeopolimēra saistvielas mikrostruktūras un elementu sadalījuma analīzei izmantots *JEOL JSM 5400* skenējošais elektronu mikroskops (SEM) ar *LINK-ISIS* enerģijas dispersijas X-staru analizatoru (EDX). Termogravimetriskā un diferenciālā termogravimetriskā analīze (TG/DTG) tika veikta, izmantojot *Stanton Redcroft STA 781* termisko analizatoru 0–700 °C temperatūrā ar karsēšanas ātrumu 5 °C/min.

Ģeopolimēru pH ūdens vidē un izskalošanās raksturošanai ģeopolimēru granulas ar 2–4 mm diametru ($3,0 \pm 0,2\text{ g}$) tika iegremdētas 100 ml dejonizēta ūdens uz 24 h. Paraugi tika ik pēc 24 h pārlikti uz jaunu dejonizēta ūdens devu (100 ml). Izskalojumu pH noteikšanai tika izmantots portatīvais pH/mV mērītājs *HI 991003* ar sensora pārbaudi. Iegūtie izskalojumi tika titrēti, lai noteiktu OH⁻ grupu (OH⁻ mol/(l · g)) ar 0,01 M HCl šķīdumu līdz pH 7,0.

Lai vizuāli novērtētu biopildvielas, tika izmantots digitālais mikroskops *Veho Discovery Dx-3 USB*. Biopildvielu bēruma blīvuma noteikšanai izmantots 3 litru tilpuma trauks (standarta trauks betona pildvielu testēšanai), kas piepildīts, daļiņām brīvi krītot no 20 cm augstuma.

Izmantotās biopildvielas pētītas, izmantojot digitālo mikroskopu *Veho Discovery Dx-3 USB*. To bēruma blīvums testēts, nosakot spaļu masu 3 l tilpuma traukā, kas aizpildīts, spaļiem tajā brīvi krītot no 20 cm augstuma. Daļiņu sadalījums izteikts diapazonā < 1 mm, 1–5 mm, 5–10 mm, 10–15 mm, 15–20 mm, 20–25 mm, 25–30 mm, 30–35 mm, 35–40 mm. Biokompozītu materiāla blīvums testēts saskaņā ar *EN 1602*, spiedes stiprība pie 10 % deformācijas saskaņā ar *EN 826* (*Zwick Z100*), siltumvadītspēja noteikta, izmantojot siltuma plūsmas mērīšanas ierīci *Fox 600*. Biopildvielu un biokompozītu struktūra raksturota, izmantojot rentgenstaru

datormikrotomogrāfijas metodi (*ScancoμCT50*). Paraugi testēti, izmantojot paraugu turētāju ar 73 mm diametru un 100 mm augstumu, skenējot ar 70 μ A.

Lai aprēķinātu radīto SEG emisiju apjomu saistvielām un biokompozītiem ilgtspējības novērtējumam, kā pamats tika izmantoti dzīves cikla analīzes (LCA) pamatprincipi. Analīzei izmantots 1 kg saistvielas (izvēlētās ģeopolimēra saistvielas un portlandcements) un izstrādātie biokompozīti un komerciāli pieejamās alternatīvas – akmens vate un putu stikls, kas salīdzināti ar vienādu U vērtību $0,105 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$. Aprēķini tika veikti platformā *SimaPro* un tur izmantotā aprēķinu metode *NE 15804 + A2 V1.03*, kas, atbilstoši *Product category rules* ir atbilstoša metode, ko izmantot būvmateriālu analīzei.

4.1. Temperatūras un aktivizācijas šķīduma ietekme uz ģeopolimēru saistvielas īpašībām

Ģeopolimēra bāzes materiālu un izstrādājumu pieņemšana būvniecības nozarē industriālā mērogā var būtiski uzlabot būvniecības nozares ilgtspējību. Lai veicinātu materiālu pieņemšanu industrijā, ir svarīgi noteikt galvenos parametrus, kas var būtiski ietekmēt ģeopolimēru svaigas saistvielas iestrādājamību un īpašības. Tas ir īpaši svarīgi būvlaukumos, kur temperatūra dienas laikā var strauji mainīties vai būt ļoti atšķirīga atkarībā no gadalaika. Aktivizācijas šķīduma īpašības un arī ģeopolimerizācijas reakcijas ir tieši atkarīgas no temperatūras. Sākotnējā ģeopolimēra saistvielas temperatūra un papildu ūdens pievienošana sastāvam var mainīt svaiga maisījuma iestrādājamību, un tā rezultātā sacietējušo materiālu īpašības atšķirsies no plānotajām.

Ņemot vērā to, ka gan būvmateriālu, gan arī citās ražotnēs bieži vien netiek pievērsta pietiekama uzmanība konstantu apstākļu nodrošināšanai vai tos nodrošināt nav iespējams, šajā pētījuma daļā pētīta temperatūras un aktivizācijas šķīduma koncentrācijas ietekme uz svaigas un sacietējušas ģeopolimēra saistvielas īpašībām.

Paraugu izgatavošana

Ģeopolimēru saistvielas paraugi tika sagatavotas saskaņā ar 4.1. tabulā norādītajiem sastāviem. Metakaolīns (MK) un 10 M NaOH masas attiecība ir nemainīga visiem sastāviem (1,00/0,25). Aktivācijas šķīdums (AS) tika pagatavots, 10 M NaOH pievienojot destilētu ūdeni un 30 minūtes maisot ar magnētisko maisītāju.

4.1. tabula

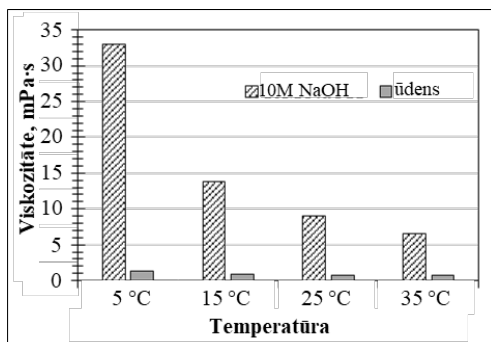
Izgatavoto paraugu sastāvi

Sastāvs	Izejmateriāli, masas daļas			Ūdens / 10M NaOH	Kopējā šķīduma molaritāte	Šķīdums/MK
	metakaolīns (MK)	10M NaOH	ūdens			
MK0.6	1,00	0,25	0,15	0,6	8,7	0,40
MK0.8			0,20	0,8	8,3	0,45
MK1.0			0,25	1,0	8,0	0,50
MK1.2			0,30	1,2	7,7	0,55
MK1.4			0,35	1,4	7,4	0,60
MK1.6			0,40	1,6	7,1	0,65
MK1.8			0,45	1,8	6,9	0,70

Vispirms visas izejvielas 24 h tika turētas 5 °C, 15 °C, 25 °C un 35 °C temperatūrā. Ģeopolimēru saistvielas tika izgatavotas istabas temperatūrā, t. i., $+20 \pm 2$ °C, maisot 3 min ar mehānisku maisītāju ar 140 apgr./min. Trim izvēlētajiem sastāviem (MK0.6, MK1.0 un MK1.4) tika noteiktas fizikālās un mehāniskās īpašības. Izgatavotās saistvielas tika iepildītas metāla veidņos (70 mm × 70 mm × 70 mm), kas tika pārklāti ar polietilēna plēvi mitruma nodrošināšanai un uzreiz ievietoti iepriekš uzkarstētā klimata kamerā 80 °C temperatūrā uz 24 h. Cietēšanas laikā paraugiem tika noteikts UPV. Pēc 24 h cietināšanas klimata kamerā paraugi tika atveidoti, marķēti un nomērīti, paraugi turpināja cietēt istabas temperatūrā, t. i., $+20 \pm 2$ °C.

Rezultāti

Gan 10 M NaOH šķīduma, gan destilēta ūdens viskozitāte ir tieši atkarīga no attiecīgo šķidrumu temperatūras (4.1. att.). Temperatūras paaugstināšana no 5 °C līdz 35 °C izraisa 10 M NaOH šķīduma viskozitātes ievērojamu (t. i., pieckāršu) samazināšanos. 10 M NaOH šķīduma viskozitāte 5 °C temperatūrā ir 33 mPa · s, 15 °C temperatūrā – 13,1 mPa · s, 25 °C temperatūrā – 9,0 mPa · s, savukārt 35 °C temperatūrā viskozitāte samazinās līdz 6,5 mPa · s. Destilētam ūdenim viskozitāte samazinās divas reizes, palielinot temperatūru no 5 °C līdz 35 °C.



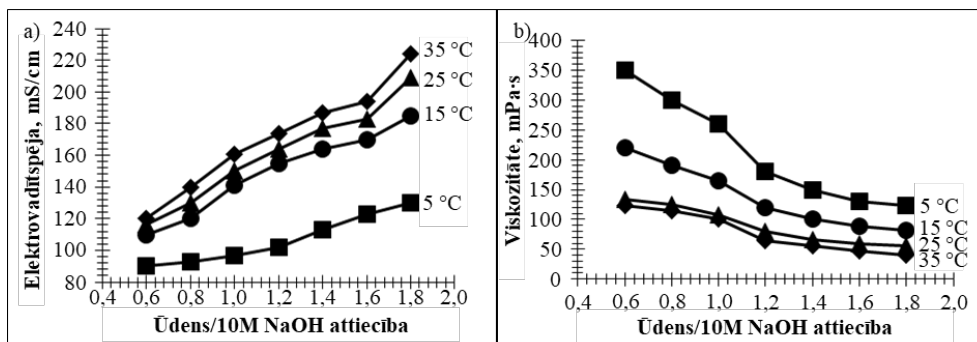
4.1. att. 10 M NaOH šķīduma un destilēta ūdens viskozitāte dažādās temperatūrās.

Lai objektīvāk novērtētu temperatūras ietekmi uz ģeopolimēra saistvielas īpašībām, svaigām ģeopolimēra saistvielām tika noteikta elektrovadītspēja (4.4. att.). Ir zināms, ka elektrovadītspēja ir atkarīga no jonu koncentrācijas šķīdumā. Sajaucot 10 M NaOH šķīdumu ar destilētu ūdeni, samazinās aktivizācijas šķīduma koncentrācija, palielinās disociācijas pakāpe, un tas savukārt izraisa elektrovadītspējas palielināšanos. Samazinot aktivizācijas šķīduma koncentrāciju, palielinās ģeopolimēru saistvielas elektrovadītspēja. Vēl vienu šķīšanas procesu ietekmē temperatūra, t. i., palielinot šķīduma temperatūru, palielinās gan jonu skaits šķīdumā, gan disociācijas pakāpe, ko izraisa elektrolītu molekulu saišu aktivizācija [53]. Saišu kļūst kustīgākas, tāpēc tās vieglāk jonizējas, un tā rezultātā jonu koncentrācija šķīdumā palielinās. Iegūtie dati liecina, ka ģeopolimēra saistvielas elektrovadītspēju būtiski ietekmē sākotnējā izejvielu temperatūra. Samazinot aktivizācijas šķīduma koncentrāciju (t. i., palielinot ūdens/10 M NaOH šķīduma attiecību no 0,6 līdz 1,8), jonu saturs saistvielā samazinās par

30 %, savukārt saistvielas elektrovadītspēja palielinās no 90 mS līdz 120 mS. Ievērojams elektrovadītspējas pieaugums (no 22,0 % līdz 46,0 %) ir novērojams, palielinot ģeopolimēra saistvielas sākotnējo izejvielu temperatūru no 5 °C līdz 15 °C. Savukārt, palielinot ģeopolimēra saistvielas sākotnējo izejvielu temperatūru līdz 25 °C un 35 °C, elektrovadītspēja palielinās līdz 5,5–11,0 % un 9,0–17,9 %. Tendences saglabājas vienādas visām ģeopolimēra saistvielām ar dažādām sākotnējām izejvielu temperatūrām: samazinot aktivizācijas šķīduma koncentrāciju, palielinās elektrovadītspēja. Lielākais elektrovadītspējas pieaugums konstatēts saistvielām, kas izgatavotas, izmantojot zemākas koncentrācijas aktivizācijas šķīdumu, līdz ar to ūdens daudzumam ģeopolimēra saistvielā ir nozīme tās elektrovadītspējas palielināšanā un turpmākā saistvielas cietēšanas procesā.

Kā redzams 4.1. b attēla grafikā, samazinot aktivizācijas šķīduma koncentrāciju, arī ģeopolimēra saistvielas viskozitāte samazinās, līdz ar to ir novērojama sakarība starp ģeopolimēra saistvielas elektrovadītspēju un viskozitāti. Lielāka ģeopolimēra saistvielas viskozitāte izraisa mazāku jonu kustīgumu, līdz ar to – zemāku elektrovadītspēju. Visaugstākā viskozitāte novērojama ģeopolimēru saistvielai ar sākotnējo izejvielu temperatūru 5 °C. Ievērojams viskozitātes samazinājums (t. i., aptuveni divas reizes jeb no 350 mPa · s līdz 170 mPa · s) ir novērojams ģeopolimēra saistvielām ar ūdens/10 M NaOH šķīduma attiecību attiecīgi no 0,6 līdz 1,2. Ģeopolimēra saistvielas viskozitāte palielinās, palielinoties aktivizācijas šķīduma koncentrācijai, kas ir saistīts ar lielāku OH⁻ koncentrāciju. Ja ūdens/10 M NaOH šķīduma attiecība ir lielāka par 1,2, tad saistvielas viskozitātes samazinājums ir nenozīmīgs.

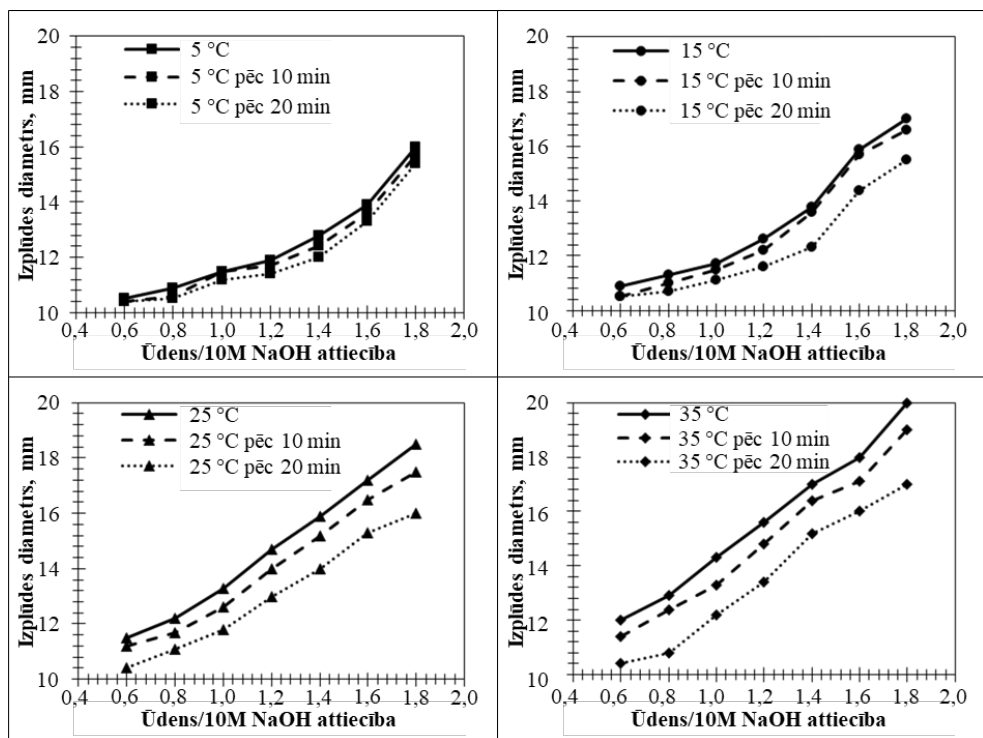
Paaugstinot saistvielas sākotnējo izejvielu temperatūru, palielinās arī jonu mobilitāte un aktivizācijas šķīduma elektrovadītspēja, kas izraisa disociācijas pakāpes palielināšanos šķīdumā, līdz ar to šķīduma viskozitāte un jonu hidratācijas pakāpe samazinās [54]. Ģeopolimēra saistvielas viskozitāte samazinās, palielinot saistvielas sākotnējo izejvielu temperatūru. Aktivizācijas šķīduma koncentrācija un saistvielas sākotnējā izejvielu temperatūra ietekmē jonu koncentrāciju un viskozitāti, tāpēc šos parametrus var izmantot, lai kontrolētu ģeopolimēru saistvielas iestrādājamību.



4.2. att. Aktivizācijas šķīduma koncentrācijas ietekme uz ģeopolimēra saistvielas:
a) elektrovadītspēju; b) viskozitāti.

Vēl viens saistvielas iestrādājamības rādītājs ir plūstamība, ko nosaka ar mini sablīvēšanas testu, un tā ir saistīta ar saistvielu plūstamības spriegumu un plastisko viskozitāti [55], [56]. Ģeopolimēra saistvielas izplūdes diametra vērtības ir atkarīgas no saistvielas elektrovadītspējas un viskozitātes. Mazākais izplūdes diametrs (t. i., 10,4–16,0 mm atkarībā no aktivizācijas šķīduma koncentrācijas) novērojams ģeopolimēra saistvielai ar 5 °C sākotnējo izejvielu temperatūru (4.3. att.). Pēc 10 min un 20 min pēc ģeopolimēra saistvielas iejaukšanas saistvielas izplūdes diametra tendence atkarībā aktivizācijas šķīduma koncentrācijas saglabājās nemainīga.

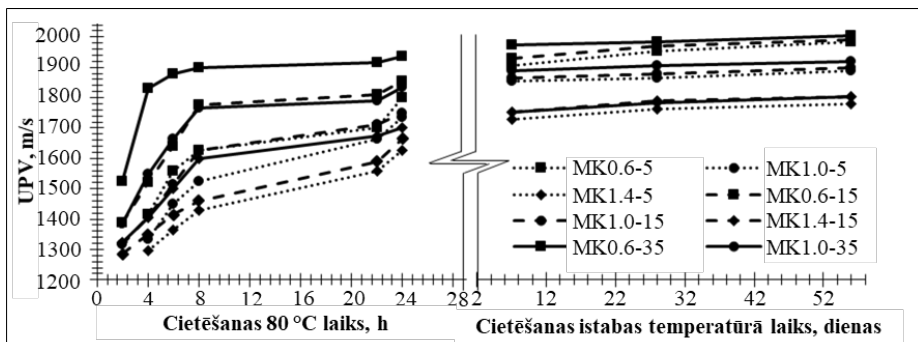
Ievērojams izplūdes diametra pieaugums novērojams, paaugstinot ģeopolimēra saistvielas sākotnējo izejvielu temperatūru līdz 25 °C un 35 °C (4.3. c un d att.). Aktivizācijas šķīduma koncentrācijas samazināšana būtiski ietekmē ģeopolimēra saistvielas elektrovadītspējas un viskozitātes palielināšanos (4.2. att.), kā arī palielina ģeopolimēra saistvielas izplūdes diametru. Pie ūdens/10 M NaOH šķīduma attiecības 1,8 ģeopolimēra saistvielas ar 25 °C un 35 °C temperatūru izplūdes diametrs sasniedz attiecīgi 16–20 cm, kas savukārt ir pārāk augsts optimālai iestrādājamībai, izgatavojot ģeopolimēra javas. Optimāla plūstamība novērojama ģeopolimēra saistvielai ar zemāku aktivizācijas šķīduma koncentrāciju un zemāku sākotnējo temperatūru (t. i., 5 °C un 15 °C), taču, paaugstinot sākotnējo ģeopolimēra saistvielas izejvielu temperatūru (t. i., līdz 25 °C un 35 °C), optimālu plūstamību iespējams nodrošināt, palielinot aktivizācijas šķīduma koncentrāciju.



4.3. att. Aktivizācijas šķīduma koncentrācijas ietekme uz ģeopolimēra saistvielas plūstamību uzreiz, 10 min un 20 min pēc saistvielas iemaisīšanas; a) sākotnējā izejvielu temperatūra 5 °C; b) sākotnējā izejvielu temperatūra 15 °C; c) sākotnējā izejvielu temperatūra 25 °C; d) sākotnējā izejvielu temperatūra 35 °C.

Ģeopolimēra saistvielas struktūras attīstība laikā raksturota, izmantojot UPV, un tā ir atkarīga no aktivizācijas šķīduma koncentrācijas un sākotnējās saistvielas (4.4. att.). Palielinot aktivizācijas šķīduma koncentrāciju, ultraskaņas impulss ģeopolimēra saistvielas struktūrā pārvietojas ātrāk. Ģeopolimēra saistvielas sākotnējai izejvielu temperatūrai pieaugot no 15 °C līdz 35 °C, pēc pirmo divu h cietēšanas 80 °C temperatūrā UPV vērtības pieaug 1,5–1,8 reizes. Visticamāk, to ietekmē augstāka elektrovadītspēja (4.4. att.), paātrinot ģeopolimerizācijas reakcijas. Pēc četru līdz sešu h cietēšanas paaugstinātā temperatūrā vērojamas izteiktas izmaiņas ģeopolimēra saistvielas, kas izgatavotas ar augstāku aktivizācijas šķīduma koncentrāciju, struktūrā. Tas ir saistīts ar blīvuma samazināšanos: UPV palielinās trīs reizes un sasniedz 1359 m/s MK0.6-35, 880 m/s MK0.6-15 un 720 m/s MK0.6-5. Ģeopolimēra saistvielas ar mazāku aktivizācijas šķīduma koncentrāciju (respektīvi, ar ūdens/10 M NaOH šķīduma attiecību 0,14) UPV vērtība ir ievērojami zemāka: 600 m/s (MK1.4-5), 430 m/s (MK1.4-35) un 330 m/s (MK1.4-15).

Struktūras veidošanos negatīvi ietekmē ne tikai samazināta sārmu koncentrācija aktivizācijas šķīdumā, kas izmantots ģeopolimēra saistvielas izgatavošanā, bet arī zema sākotnējā ģeopolimēra saistvielas izejvielu temperatūra, paildzinot struktūras veidošanos un izraisot zemākas UPV vērtības. Kā redzams 4.8. attēlā, samazinot sākotnējo izejvielu temperatūru līdz 5 °C, materiāla struktūra veidojas 24 h. Izvēloties optimālo ģeopolimēra saistvielas sākotnējo izejvielu temperatūru un aktivizācijas šķīduma koncentrāciju (jeb ūdens/10 M NaOH šķīduma attiecību), iespējams samazināt paraugu cietēšanas laiku paaugstinātā temperatūrā.



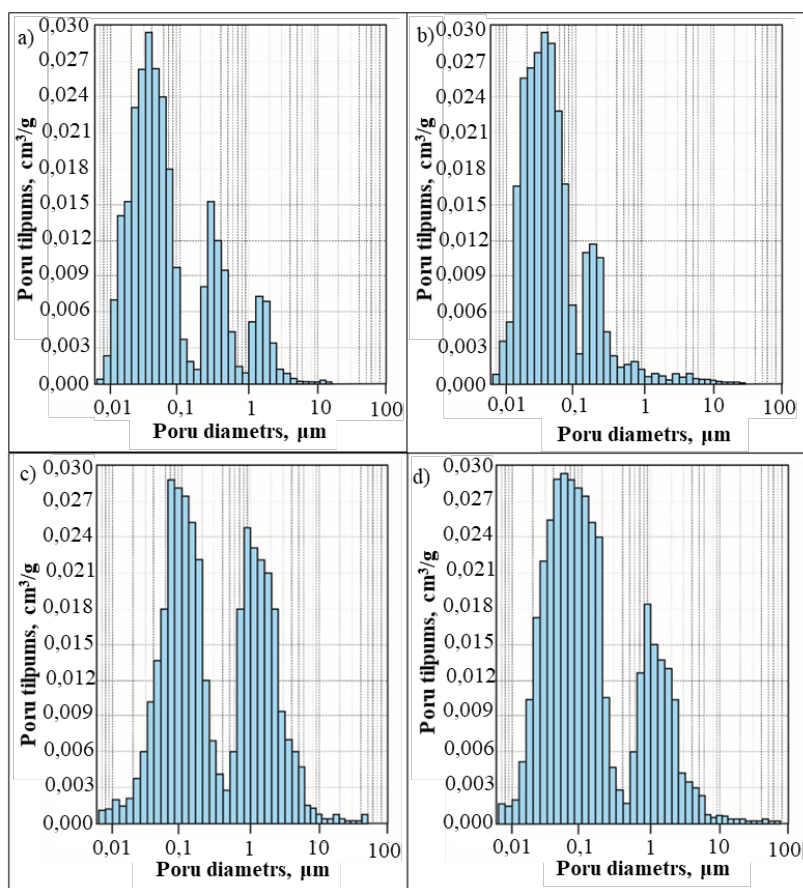
4.4. att. Ultraskaņas impulsa ātruma (UPV) izmaiņas laikā ģeopolimēra saistvielām ar dažādām ūdens/10 M NaOH šķīduma attiecībām un dažādām sākotnējām saistvielas temperatūrām.

Ģeopolimēra saistvielas porainības raksturošanai pielietota dzīvsudraba porozimetrija (4.5. att.). Poru izmēru sadalījums tika noteikts četriem sastāviem: MK0.6-5 un MK0.6-35, kā arī MK1.4-5 un MK1.4-35. Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem MK0.6-5 poras galvenokārt ir

trīs diametru intervālā: 0,01–0,1 μm ; 0,3–0,5 μm ; 1,0–4,0 μm . MK0.6-5 poru kopējais tilpums sasniedz 0,280 cm^3/g . Turpretī MK0.6-35 ir tikai divi dominējošo poru diametra intervāli: 0,01–0,1 μm ; 0,3–0,5 μm . MK0.6-35 poru kopējais tilpums sasniedz 0,267 cm^3/g . Līdz ar to var secināt, ka, palielinot ģeopolimēra saistvielas sākotnējo izejvielu temperatūru, kopējā porainība samazinās, kā arī samazinās poru ar diametru $> 1 \mu\text{m}$ īpatsvars.

4.5. attēlā redzami MK1.4-5 un MK1.4-35 dzīvsudraba porozimetrijas rezultāti. Kā redzams grafikos, MK1.4-5 dominējošo poru izmēru diapazonus iespējams iedalīt šādi: 0,05–0,5 μm un 0,8–8 μm . Ģeopolimēra saistvielas MK1.4-5 poru kopējais tilpums sasniedz 0,381 cm^3/g , kas ir par 36 % lielāks nekā MK0.6-5 kopējais poru tilpums. Taču MK1.4-35 kopējais poru tilpums sasniedz 0,358 cm^3/g , kas ir par 44 % lielāks nekā MK1.4-5 kopējais poru tilpums.

Tātad zemāka aktivizācijas šķīduma koncentrācija ģeopolimēra saistvielas sastāvā nodrošina lielāku ģeopolimēra saistvielas kopējo porainību un lielāku dominējošo poru izmēru. Lielāks poru izmērs un lielāks poru tilpums ir cieši saistīts ar svaigas saistvielas viskozitāti.



4.5. att. Ģeopolimēra saistvielas poru izmēru sadalījums: a) MK0.6-5; b) MK0.6-35; c) MK1.4-5; d) MK1.4-35.

4.2. Saistvielas maisīšanas ilguma ietekme uz ģeopolimēru saistvielas īpašībām

Dažādās nozarēs atšķiras ģeopolimēra materiāliem noteiktās prasības. Piemēram, būvniecībā izmantojamiem ģeopolimēra materiāliem jābūt ar labu savstarpējo saķeri ar pildvielām un stiegrojumu, kā arī tiem jāspēj izturēt dažādas iedarbes uz to (piemēram, mehāniskās un ķīmiskās iedarbes). Ģeopolimēra bāzes materiāliem un izstrādājumiem kļūstot ar vien populārākiem un pievilcīgākiem no industriālās ražošanas viedokļa, ir būtiski padziļinātāk izprast galvenos šī materiāla īpašību ietekmējošos faktorus tā ražošanas procesā. Ģeopolimēru struktūra un sintēze būtiski atšķiras no tradicionālo būvmateriālu (piemēram, portlandcements un keramikas ražošanas tehnoloģijas), tāpēc nepieciešams izpētīt dažādu faktoru, piemēram, aktivizācijas šķīduma veida, ietekmi uz materiāla gala īpašībām. Viens no tipiskākajiem un biežāk izmantotajiem ģeopolimēru aktivizācijas šķīdumiem ir NaOH bāzes aktivizācijas šķīdumi. Modificējot NaOH šķīdumus ar nātrija metasilikāta šķīdumu, iespējams ietekmēt materiāla iestrādājamību un sacietējuša materiāla īpašības.

Šajā pētījuma daļā pētīta aktivizācijas šķīduma veida (t. i., nātrija hidroksīda šķīduma un ar nātrija metasilikātu šķīdumu modificētu nātrija hidroksīda šķīduma) un svaigas saistvielas maisīšanas ilguma ietekme uz svaigu un sacietējušu ģeopolimēru saistvielu īpašībām.

Paraugu izgatavošana

Šajā pētījumā tika pētītas 3 ģeopolimēru saistvielas sērijas (3 maisījumi no katras sērijas) (4.2. tabula), metakaolīns (MK) tika aktivizēts ar trim dažādiem sārmu šķīdumiem jeb aktivizācijas šķīdumiem (A1, A2 un A3), izmantojot 3 dažādas aktivācijas šķīduma/metakaolīna (AS/MK) attiecības – 0,5, 0,6 un 0,7. Aktivācijas šķīdumi tika sagatavoti un pirms ģeopolimēra saistvielas izgatavošanas 3 h tika turēti istabas temperatūrā ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$).

4.2. tabula

Izgatavoto paraugu sastāvi un galveno oksīdu attiecības

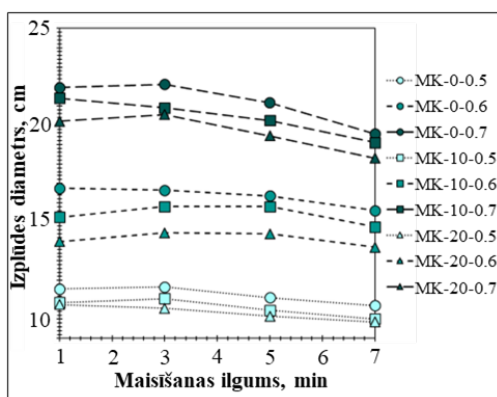
Sastāvs	Izejmateriāli, masas daļas				Galvenie oksīdi, %			Galveno oksīdu attiecības, masas %		
	metakaolīns (MK)	Aktivizācijas šķīdums (AS)			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Na ₂ O	Al ₂ O ₃ / Na ₂ O
		A1	A2	A3						
MK-0-0.5	1,0	0,5			0,5	38,2	23,8	13,4		
MK-0-0.6	1,0	0,6			0,6	35,8	22,3	12,5	1,6	2,9
MK-0-0.7	1,0	0,7			0,7	33,7	21,0	11,8		1,8
MK-10-0.5	1,0		0,5		0,5	40,2	23,8	14,0		
MK-10-0.6	1,0		0,6		0,6	37,7	22,3	13,1	1,7	2,9
MK-10-0.7	1,0		0,7		0,7	35,4	21,0	12,4		1,7
MK-20-0.5	1,0			0,5	0,5	42,1	23,8	14,7		
MK-20-0.6	1,0			0,6	0,6	39,5	22,3	13,8	1,8	2,9
MK-20-0.7	1,0			0,7	0,7	37,2	21,0	13,0		1,6

Pulverveida MK tika dozēts un sajaukts kopā ar noteiktu daudzumu izvēlētajā aktivācijas šķīduma saskaņā ar 4.2. tabulas datiem. Paraugi tika maisīti 1 min, 3 min, 5 min un 7 min, lai

novērtētu maisīšanas ilguma ietekmi. Tūlīt pēc maisīšanas veidnes ($20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$) tika piepildītas ar sagatavoto ģeopolimēra saistvielu, paralēli tika noteikta ģeopolimēra saistvielas plūstamību. Paraugi tika ievietoti noslēgtos plastikāta maisiņos un turēti istabas temperatūrā ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1 h, pēc tam 24 h tie tika cietināti $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā. Pēc atveidošanas paraugi tika turpināti cietināt istabas temperatūrā ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) līdz 3. dienai, kad tika testēta daļa paraugu, savukārt pārējie paraugi cietināti gaisā un ūdens vidē istabas temperatūrā ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) līdz 28. dienai.

Rezultāti

Ģeopolimēra saistvielas plūstamības raksturošanai tika noteikts svaigas saistvielas izkliedes diametrs, iegūtie rezultāti redzami 4.6. attēlā. Kā redzams, būtiskāk izkliedes diametru ietekmē AS/MK attiecība (4.2. tab., 4.6. att.). Izkliedes diametrs ģeopolimēru saistvielām ar AS/MK attiecību 0,5 ir 9,85–11,65 cm, ar AS/MK attiecību 0,6 – 13,70–16,65 cm, savukārt ar AS/MK attiecību 0,7 – 18,30–22,10 cm atkarībā no aktivizācijas šķīduma veida un maisīšanas ilguma. Aktivācijas šķīdumi A2 un A3 ir iegūti, modificējot 8 M NaOH šķīdumu ar nātrija metasilikāta šķīdumu, tāpēc gan A2, gan A3 ir augstāka viskozitāte, salīdzinot ar aktivācijas šķīdumu A1. Tas veicina atšķirīgu saistvielu ar vienādu AS/MK vielu attiecību plūstamību, taču dažādiem aktivācijas šķīdumiem. Papildu metasilikāta šķīdums aktivācijas šķīdumā samazina svaigas saistvielas plūstamību. Maisīšanas ilguma ietekme uz ģeopolimēra saistvielas plūstamību ir atkarīga no AS/MK attiecības: palielinot AS/MK attiecību, maisīšanas ilguma ietekme kļūst nozīmīgāka.

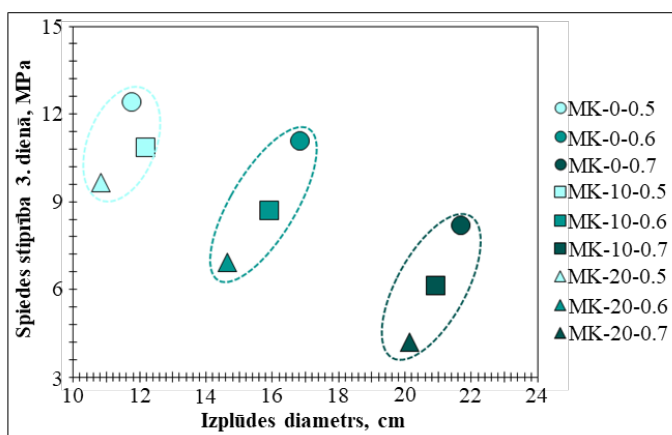


4.6. att. Svaigas ģeopolimēra saistvielas izplūdes diametrs atkarībā no maisīšanas ilguma.

Iegūtās ģeopolimēra saistvielas materiāla blīvums ir $1303\text{--}1552\text{ kg/m}^3$ atkarībā no sastāva un svaigas saistvielas maisīšanas ilguma. Materiāla blīvums ir atkarīgs no AS/MK attiecības, kā arī no izmantotā aktivācijas šķīduma veida. Savukārt maisīšanas laika ietekmei uz materiāla blīvumu visām ģeopolimēra saistvielas sērijām nav vienādas tendences.

Ģeopolimēra saistvielas spiedes stiprības rezultāti redzami 4.7. attēlā. Katra sastāva paraugi (4.5. tab.) tika testēti 3. dienā (pēc cietēšanas gaisā) un 28. dienā (pēc cietēšanas gaisā un pēc cietēšanas ūdenī). Tika iegūta ģeopolimēra saistvielas ar spiedes stiprību 3. dienā robežās no 3,6 līdz 13,5 MPa.

Salīdzinot visas trīs sērijas, var apgalvot, ka nātrija metasilikāta pievienošana 8 M NaOH šķīdumam samazina spiedes stiprību 3. dienā līdz 22,7 %, ja 10 % 8 M NaOH šķīduma aizstāj ar nātrija metasilikāta šķīdumu, un pat līdz 53,4 %, ja 20 % 8 M NaOH aizstāj ar nātrija metasilikāta šķīdumu. Nātrija metasilikāta šķīdums sastāv no Na_2O , reaktīvā (jeb amorfā) SiO_2 un H_2O . Visi šie trīs ķīmiskie savienojumi ir nepieciešami, lai nodrošinātu ģeopolimerizācijas reakciju. Kā redzams 4.2. tabulā, dažādas AS/MK attiecības nemaina galveno oksīdu attiecības, bet ietekmē kopējo galveno oksīdu daudzumu sastāvā. Lielāks reaktīvā silīcija dioksīda un nātrija daudzums ģeopolimēra saistvielas sastāvā var izraisīt reakcijas blakusproduktu – ceolītu veidošanos, tādējādi kristālu veidošanās laikā tiek bojāta materiāla struktūra, kā arī ceolītiem un ģeopolimēra gēlam nepieciešami vienādi galvenie oksīdi, un ceolīti var veidoties ātrāk nekā ģeopolimēra gēls, tad ģeopolimerizācijas reakcijai ir pieejams mazāks galveno oksīdu daudzums.



4.7. att. Sakarība starp svaigas ģeopolimēra saistvielas plūstamību (izplūdes diametru) un spiedes stiprību pēc cietināšanas 3. dienā.

Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem svaigas ģeopolimēra saistvielas jāmaisā vismaz 3 min. Var secināt, ka visaugstāko spiedes stiprību uzrāda ģeopolimēra saistviela, kas izgatavota ar aktivācijas šķīdumu A1 (8 M NaOH), un augstāku plūstamību, kas ir svarīga apstrādājamībai, piemēram, biokompozītu izgatavošanas laikā, uzrāda ģeopolimēra saistvielas ar AS/MK attiecību 0,7.

4.3. Ģeopolimēra saistvielas izskalošanās

Kad būvmateriāls nonāk kontaktā ar apkārtējo vidi (gaisu, ūdeni u. c.), iespējams, ka tā struktūrā esošie nestabilākie savienojumi var iesaistīties ķīmiskās reakcijās. Ģeopolimēra saistvielu bāzes izstrādājumu gadījumā pastāv risks, ka materiāla struktūrā ir brīvie sārmu savienojumi, kas, nonākot kontaktā ar ūdeni, var izsāļoties uz materiāla virsmas. Materiālu uzvedībai ilgtermiņā jābūt skaidri prognozējamai, lai tos varētu izmantot būvniecībā.

Šajā pētījuma daļā pētīta ģeopolimēru saistvielas izskalošanās ūdens vidē ilgākā laika periodā, kā arī izstrādātas rekomendācijas izskalošanās ierobežošanai. Saistviela ir salīdzinoši blīva, tāpēc izsāļošanās raksturošanai ģeopolimēra saistvielām palielinās virsmas laukums, pievienojot tām poru veidojošo piedevu ūdeņraža peroksīdu (H_2O_2). Palielinot virsmas laukumu, brīvie sārmī vieglāk izkļūst no materiāla struktūras, tāpēc ir iespējams precīzāk noteikt mainīgo faktoru ietekmi uz brīvo sāļu izsāļošanas, minimizējot mēraparātu un cilvēciskās kļūdas ietekmi uz rezultātiem.

Paraugu izgatavošana

Lai pilnvērtīgi novērtētu maksimālo izsāļošanas, ģeopolimēru saistvielai tika pievienota poru veidojošā piedeva virsmas laukuma palielināšanai. Kā poru veidojošā piedeva tika izmantots ūdeņraža peroksīds (H_2O_2). Izgatavotie sastāvi redzami 4.3. tabulā. Tika izgatavoti divi sastāvi – uz metakaolīna bāzes un uz metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma bāzes. Visas izejvielas pirms paraugu sagatavošanas 24 h tika turētas $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, lai palēninātu reakciju starp H_2O_2 un aktivizācijas šķīdumu un iegūtu papildu laiku saistvielas sajaukšanai un ievietošanai veidņos. Aktivizācijas šķīduma un sauso izejvielu attiecība (AS/S) tika izvēlēta saskaņā ar iepriekšējo pētījumu rezultātiem, lai atrastu optimālu svaigas saistvielas konsistenci, kas nodrošinātu pilnvērtīgu H_2O_2 pievienošanu sastāvam un iegūstamā materiāla maksimālu porainību. Lai nodrošinātu optimālu saistvielas iestrādājamību, alumīnija silikātu avotam (t. i., metakaolīnam vai metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījumam) tika atšķirīgs aktivizācijas šķīduma daudzums. Kā redzams 4.3. tabulā, AS/S attiecība metakaolīna bāzes ģeopolimēra saistvielai ir 0,92, savukārt ģeopolimēra saistvielai uz metakaolīna un elektrofiltru pelnu bāzes – 0,57, kas ir izskaidrojams ar atšķirīgo izejmateriālu daļiņu granulometriju un morfoloģiju.

4.3. tabula

Izgatavoto paraugu sastāvi un galveno oksīdu attiecības

Sastāvs	Izejmateriāli, masas daļas				Galvenie oksīdi, masas %						
	metakaolīns (MK)	elektrofiltru pelni (FA)	aktivizācijas šķīdums (A2)	poru veidojošā piedeva	no alumīnija silikāta avots	no aktivizācijas šķīduma		attiecības			
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Na ₂ O	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O
MK_0	1,0	0,0	0,92	0,015	^a 27,77	^a 22,98	^b 8,7	^b 1,28	^a 1,26	^a 3,33	^a 2,63
					^c 19,92	^c 17,31	3		^c 1,23	^c 2,43	^c 1,98
FA+MK_0	0,4	0,6	0,57	0,015	^a 28,43	^a 21,58	^b 6,6	^b 0,97	^a 1,36	^a 4,45	^a 3,27
					^c 23,60	^c 14,42	0		^c 1,70	^c 3,72	^c 2,18

a = no kopējā sastāva; *b* = no aktivizācijas šķīduma; *c* = reaktīvā oksīda koncentrācija, kas noteikta ar skābes iedarbību [57].

Vispirms tika dozētas un homogenizētas pulverveida izejvielas, tad tām tika pievienots attiecīgs daudzums aktivizācijas šķīduma. Maisījums tika maisīts ar mehānisko rokas mikseri

1,5 min lēni un 1,5 min ātri. Pēc viendabīgas saistvielas pastas iegūšanas tai tika pievienota poru veidojošā piedeva H_2O_2 , masa tika maisīta vēl 10 sekundes ar lēniem apgriezieniem. Uzreiz iegūtā saistviela tika pildīta veidņos ($40\text{ mm} \times 160\text{ mm} \times 160\text{ mm}$), veidnes tika pārklātas ar polietilēna plēvi un atstātas istabas temperatūrā ($20\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) uz 30 minūtēm, kamēr H_2O_2 izreaģēja un materiālam izveidojās poraina struktūra.

Paraugi tika cietināti 20 h $85\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Pēc atveidņošanas puse paraugu tika termiski apstrādāti (t. i., 3 h karsēti $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā), lai noskaidrotu paaugstinātas temperatūras ietekmi uz paraugu izsāļošanu. Konkrētā temperatūra ($200\text{ }^\circ\text{C}$) tika izvēlēta, balstoties uz iepriekšējo pētījumu rezultātiem. No iegūtajiem paraugiem pirms un pēc termiskās apstrādes tika sagatavoti monolīti kubi ($40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$) un granulas ($2\text{--}4\text{ mm}$). Kubiskas formas paraugi tika iegūti, izmantojot zāģmašīnu, granulas tika iegūtas, mehāniski sasmalcinot un sijājot caur 2 mm un 4 mm sietiem. Pēc mehāniskā testa paraugi tika sasmalcināti pulverī nākamajiem testiem (t. i., cietas vielas blīvuma, XRD, FTIR un DTA/TG testiem).

Rezultāti

Šajā pētījuma daļā iegūti poraini ģeopolimēri ar materiāla blīvumu $460\text{--}550\text{ kg/m}^3$, ūdensuzsūci līdz 60 %, kopējo porainību 76–79 % robežās. Kā redzams 4.4. tabulā, pēc termiskās apstrādes iegūtā ģeopolimēra materiāla blīvums samazinās, lai gan tilpuma izmaiņas paraugiem netika novērotas. Līdz ar to materiāla blīvuma izmaiņas termiskās apstrādes rezultātā ir saistāmas ar materiāla struktūrā esošā brīvā ūdens iztvaikošanos vai hidratācijas produktu noārdīšanos, kas apskatīts pētījuma turpinājumā pie DTA/TG rezultātiem. Ģeopolimēriem uz metakaolīna bāzes (MK-0) ūdensuzsūce ir $58 \pm 1\%$, savukārt paraugiem, kuru sastāvā kā alumīnija silikātu avots izmantots metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma (MK+FA-0), tā ir tuvu $53 \pm 4\%$.

Kā redzams 4.4. tabulā, izgatavotajiem porainajiem ģeopolimēriem spiedes stiprība 3. dienā ir $0,4\text{--}1,0\text{ MPa}$ atkarībā no alumīnija silikātu avota veida un termiskās apstrādes. Termiskā apstrāde neietekmē metakaolīna bāzes poraino ģeopolimēru spiedes stiprību 3. dienā – gan MK-0, gan MK-200 spiedes stiprība 3. dienā ir $0,4\text{ MPa}$.

10 dienu vecu paraugu, kas pēdējās septiņas dienas cietināti ūdenī, spiedes stiprība palielinās par 12–20 %. Materiāliem, kam paredzēts ekspluatācijas laikā būt kontaktā ar ūdeni, ir vitāli svarīgi, ka ūdens vide nesamazina to mehānisko izturību. Iegūtie rezultāti liecina par stiprības palielināšanos, tāpēc var secināt, ka ģeopolimēra struktūra turpina attīstīties, ūdenim šķīdinot struktūrā esošos brīvos sārmus un tādējādi veicinot to reakciju ar neizreaģējušajiem AlO_4^- un SiO_4^{2-} [58].

4.4. tabula

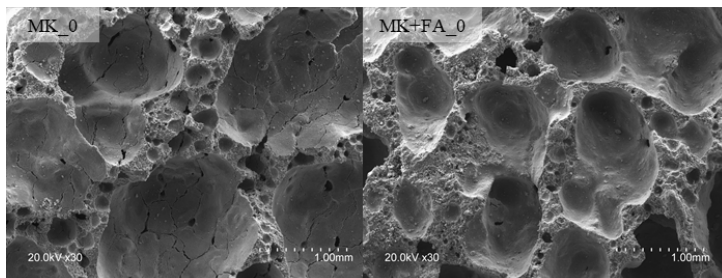
Izgatavoto paraugu fizikālās īpašības un spiedes stiprība

Sastāvs	Materiāla blīvums, kg/m^3	Ūdensuzsūce, %	Atvērtā porainība, %	Kopējā porainība, %	Spiedes stiprība 3. dienā, MPa	Spiedes stiprība 10. dienā*, MPa
MK-0	490 ± 15	58 ± 1	29 ± 2	77 ± 2	$0,41 \pm 0,04$	$0,46 \pm 0,03$
MK-200	460 ± 8	60 ± 1	32 ± 1	79 ± 1	$0,41 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,04$
MK+FA-0	550 ± 17	53 ± 4	25 ± 1	76 ± 1	$0,73 \pm 0,05$	$0,82 \pm 0,05$
MK+FA-200	520 ± 15	59 ± 3	28 ± 1	77 ± 1	$1,03 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,04$

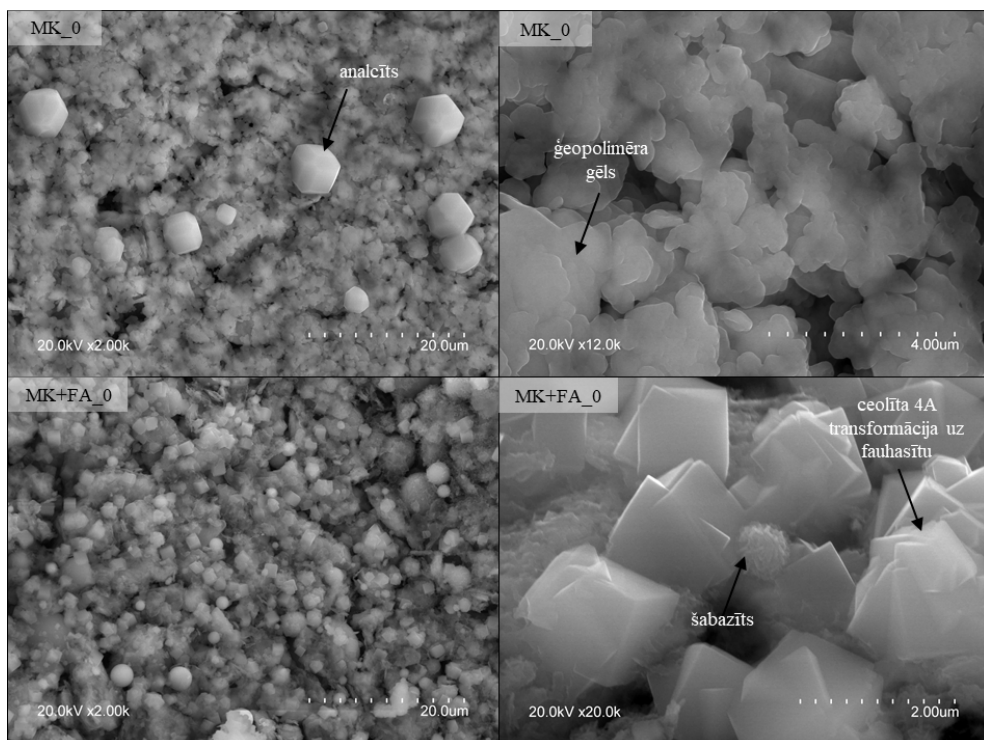
* Paraugi pirmās trīs dienas cietināti gaisā, pārējās 7 dienas – ūdenī.

Poraino ģeopolimēru makrostruktūra pirms termiskās apstrādes redzama 4.8. attēlā. Termiskās apstrādes izraisītas strukturālas izmaiņas nav konstatētas. Kā redzams attēlos, paraugiem raksturīga nehomogēna poraina struktūra ar maksimālo diametru līdz 2,00 mm.

Kā redzams 4.9. attēlā, paraugu mikrostruktūrā var konstatēt dažādus kristālu veidus. MK_0 parauga poru virsmā tika konstatēti neregulāri dodekaedra formas kristāli ar diametru 3,0–7,0 μm. Šo kristālu mineraloģisko sastāvu ar XRD metodi nebija iespējams noteikt, iespējams, to lieluma un zemās koncentrācijas dēļ. Saskaņā ar literatūras datiem [59], šie kristāli tiek definēti kā analcīta kristāli. MK+FA_0 poras virsmu klāj deformēti kubveida kristāli ar diametru 1,5–2,0 μm (definēti kā ceolīts A) un lodveida kristāli ar diametru 1,0–3,0 μm, kas saskaņā ar XRD rezultātiem definēti kā šabazīts.

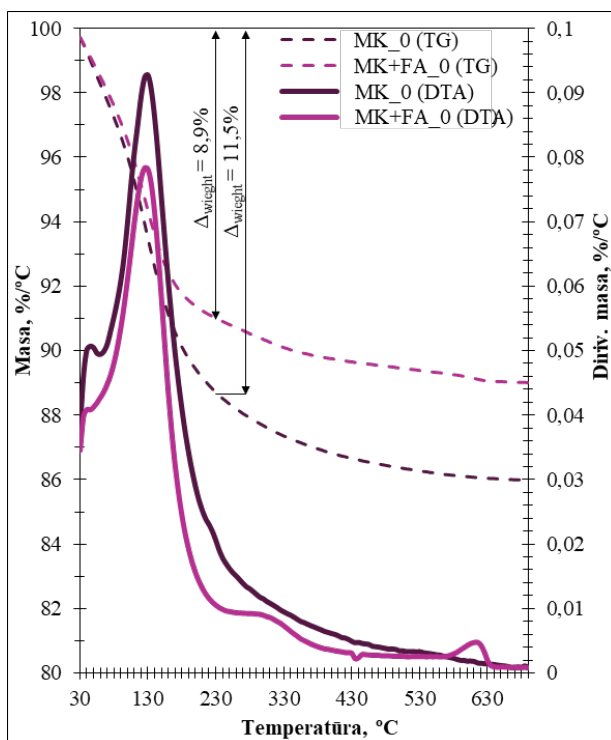


4.8. att. Iegūto poraino ģeopolimēru makrostruktūra, pētīta ar SEM 30 reīzu palielinājumā.



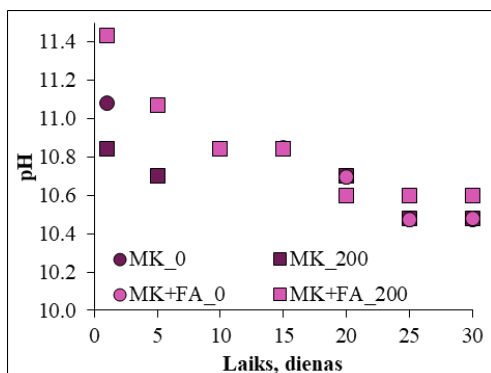
4.9. att. Iegūto poraino ģeopolimēru poru virsmas mikrofotogrāfijas.

Lai raksturotu temperatūras ietekmi uz izgatavotajiem porainajiem ģeopolimēriem, veikta termogravimetrijas un diferenciālā termiskā analīze jeb TG/DTG. Iegūtās ģeopolimēru TG/DTG līknes redzamas 4.10. attēlā. Grafikā galvenā uzmanība pievērsta izmaiņām, kas konstatētas posmā no 25 °C līdz 200 °C; DTG līknes maksimums pie 129 °C temperatūrā atspoguļo MK_0 ūdens zudumu, kas veido 11,5 % no masas zuduma, bet MK + FA_0 gadījumā 127 °C temperatūrā – attiecīgi 8,9 %. Ģeopolimēru masas zudums no 25 °C līdz 150 °C ir saistīts ar fizikāli saistītā ūdens iztvaikošanu no porainās struktūras [60], kā arī ar paraugu sagatavošanā izmantoto atšķirīgo aktivizācijas šķīduma un sauso izejvielu attiecību. MK_0 sastāvā ir 1,5 reizes vairāk ūdens, kas nāk no aktivizācijas šķīduma, nekā MK+FA_0.



4.10. att. Iegūto poraino ģeopolimēru TG/DTG analīze.

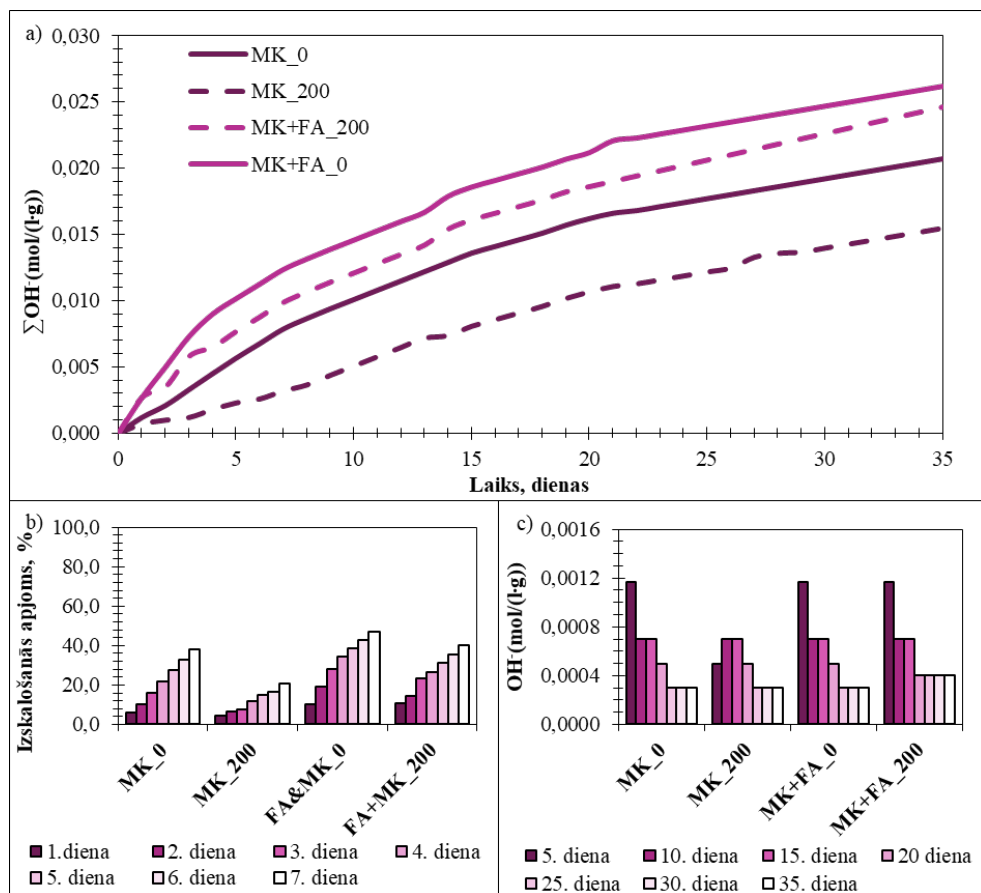
Izskalošanas testa rezultāti liecina, ka apskatītie ģeopolimēra paraugi paaugstina ūdens vidi līdz pH ≥ 10 vismaz 30 dienu ilgā laika periodā (4.11. att.). No metakaolīna bāzes izgatavotiem ģeopolimēru paraugiem raksturīga izsāļojumu intensitātes samazināšanās ūdens vidē. To apliecina fakts, ka ūdens vides pH 30 dienu laikā samazinās no pH 11,1 līdz pH 10,5. Metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma bāzes ģeopolimēru paraugiem ir raksturīga līdzīga tendence – pH 11,4 (1. dienā), kas 30. dienā samazinājies līdz 10,5 pH. Termiskai pēcapstrādei testa periodā (30 dienu periodā) nav novērota ietekme ūdens pH izmaiņām.



4.11. att. Iegūto poraino ģeopolimēru pH izmaiņas ūdens vidē laikā.

Ņemot vērā 4.3. tabulas datus, var secināt, ka paraugos, kas izgatavoti uz metakaolīna bāzes, ir 1,5 reizes mazāk sārmu nekā paraugiem uz metakaolīna un elektrofiltru maisījuma bāzes, kā arī paraugos novērojami atšķirīga veida un daudzuma ceolītu klātbūtne (4.9. att.). Pirmajās testa dienās ūdens vides paaugstināto pH līmeni nodrošina poru šķīdumā esošie brīvie sārmī, kas materiāla struktūrā veidojas no reakcijās neiesaistītā aktivizācijas šķīduma. Tie ir šķīstoši ūdens vidē. Samazinoties brīvo sārmu daudzumam materiāla poru struktūrā, ūdens vides pH vajadzētu būtiski samazināties. Tomēr pH līmenis ūdens vidē turpina būt nemainīgi augsts. To var izskaidrot ar faktu, ka ģeopolimēru struktūrā esošie ceolīti un ģeopolimēra gēls lēnām sadalās un izskalojas, tādējādi nodrošinot sārmu pakāpenisku izdalīšanos no materiāla struktūras.

Kā redzams 4.12. attēlā, termiskā apstrāde atkarībā no sastāva (4.4. tab.) ietekmē ģeopolimēra paraugu izskalošanas īpašības. Izskaloto OH^- jonu daudzums no ģeopolimēra struktūras atkarīgs no alumīnija silikāta avota veida (t. i., metakaolīns vai metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījums), kas izmantots kā izejmateriāls paraugu izgatavošanā.



4.12. att. a) OH^- jonu kumulatīvais izskalošanās ātrums; b) OH^- jonu izskalošanās pirmajā testa nedēļā, salīdzinot ar kopējo izskalo OH⁻ jonu daudzumu 35 dienu laikā; c) kopējais OH^- daudzums katrās piecās testa dienās.

Pēc 30 dienu izskalošanas testa metakaolīna bāzes ģeopolimēri (MK_0) izskaloja 0,019 OH^- mol/(l · g), savukārt metakaolīna un elektrofiltru pelnu bāzes ģeopolimēri (MK+FA_0) – 0,025 OH^- mol/(l · g) (4.12. a att.). Alumīnija silikātu avotu ķīmiskais sastāvs nodrošina atšķirīgu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecību (4.4. tab.), kas var ietekmēt ģeopolimēra matricu un līdz ar to arī OH^- izskalošanos no materiāla struktūras.

Ievērojama termiskās apstrādes ietekme uz izskalošanas īpašībām (4.12. att.) konstatēta paraugiem uz metakaolīna bāzes. Salīdzinot izskalo OH⁻ daudzumu 30 dienu periodā, tas samazinās par 26 % (t. i., no 0,019 līdz 0,014 mol/(l · g)) termiski apstrādātajos paraugos, bet pH korekcija ūdens vidē joprojām ir līdzīga (4.11. att.). Tas nozīmē, ka termiski apstrādāto paraugu pH korekcijas efektivitāte ir augstāka, un, ņemot vērā to, ka paraugu sagatavošanā izmantoto sārmu daudzums ir vienāds, korekcija būs ilglaicīgāka, salīdzinot ar paraugiem, kas netika apstrādāti. MK + FA_0 un MK + FA_200 uzrādīja OH^- jonu kopējā izskalo OH⁻ daudzuma

samazināšanos par 8 % (t. i., 0,025 (MK+FA_0) – 0,023 (MK+FA_200) mol/(l · g) pēc 30 dienām ūdens vidē.

Izskaloto OH⁻ jonu palielinātais daudzums ir atkarīgs ne tikai no brīvo sārmu (t. i., Na⁺) klātbūtnes materiāla struktūrā, bet arī no ceolītiem un ģeopolimēra gēla, kas veidojas ģeopolimerizācijas procesā. Testu rezultāti liecina, ka ceolīti 4A un analcīts var palielināt un nostabilizēt OH⁻ jonu izskalošanos laika gaitā. Papildus ķīmiskajam sastāvam ceolīta veidošanās procesu var kontrolēt arī ar spiedienu, temperatūru, sintēzes procesa laiku un aktivizācijas šķīduma pH [61]. Šajā gadījumā laiks, temperatūra un spiediens visiem paraugiem ir nemainīgs, savukārt nātrija silikāta daudzums ir atšķirīgs, tātad ģeopolimēra izskalošanos nosaka izejmateriāli (ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs) un termiskā pēcapstrāde 200 °C temperatūrā. Lai nodrošinātu stabilāku ģeopolimēra saistvielas struktūru, no kuras, nonākot kontaktā ar ūdeni, strauji neizdalītos sārmu un neveidotos izsāļojumi, kā alumīnija silikāta avotu ieteicams izmantot metakaolīnu, neaizstājot to daļēji vai pilnībā ar elektrofiltru pelniem, un kā papildu metode struktūras stabilizēšanai iespējama termiskā pēcapstrāde 200 °C temperatūrā.

Izejvielas (ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs) ietekmē ceolītu veidu, kas veidojas ģeopolimerizācijas laikā. Termiskās apstrādes ietekme uz izskalošanos galvenokārt atkarībā no aktivizācijas šķīduma daudzuma, izskalošanās lielā mērā atkarīga no paraugu ķīmiskā sastāva.

4.4. Ceolītu veidošanās un attīstība ģeopolimēra struktūrā

Ģeopolimēri pēc to īpašībām ir līdzīgi dabīgajiem ceolītu minerāliem – atšķirībā no ceolīta minerāliem ģeopolimēru gēls ir semi amorfs. Ja ģeopolimēru gēlā noteiktos apstākļos sāk veidoties kristāliskie ceolīti, būtiski var samazināties ģeopolimēra saistvielas mehāniskās īpašības ne tikai cietēšanas procesa laikā, bet arī ģeopolimēra izstrādājuma ekspluatācijas laikā. Ceolītu kristāliem augot un sasniedzot kritisku izmēru, rodas iekšējie spriegumi, tāpēc var tik vājināta vai pat sagrauta ģeopolimēra materiālu struktūra. Ceolītu veidošanās ģeopolimēra materiālu struktūrā ir samērā plaši pētīta, taču mazāk ir pētījumu par to, kādi apstākļi ierobežo ceolītu veidošanos. Zināms ir fakts, ka ceolītu veidošanās ir atkarīga no ģeopolimēra saistvielas sastāva un cietināšanas apstākļiem, turklāt ģeopolimēra saistvielas struktūrā var veidoties dažādi ceolīti, piemēram, Na-A, hidroksilsodalīts, ceolīti X, fauhasīts u. c. [204], [211]–[214]. Nav izstrādātas viennozīmīgas metodes, kā iespējams kontrolēt un ierobežot ceolītu veidošanos ģeopolimēru sastāvā, līdz ar ko nav iespējams garantēt ģeopolimēra saistvielas īpašību nemainību laikā.

Šajā pētījuma daļā inicēta ceolītu veidošanās ģeopolimēra saistvielā, pievienojot mākslīgi sintezētus ceolīta kristālus, kas darbojas materiāla struktūrā kā kristalizācijas centri, un nodrošinot maksimāli labvēlīgus apstākļus ceolītu kristālu attīstībai. Mērķis ir identificēt iemeslus ceolītu pastiprinātai attīstībai ģeopolimēra saistvielas struktūrā laika gaitā un noteikt apstākļus, kad ceolīta veidošanās riski būs maksimāli minimizēti.

Paraugu izgatavošana

4.5. tabulā redzami šajā pētījuma daļā izgatavotie ģeopolimēru sastāvi. Visi izmantotie izejmateriāli pirms paraugu izgatavošanas 24 h tika turēti +5 °C temperatūrā. Aktivizācijas šķīduma un sauso izejmateriālu attiecība 0,92 izvēlēta saskaņā ar iepriekš veikto priekšpētījumu

rezultātiem, lai nodrošinātu optimālo konsistenci un svaigas ģeopolimēra saistvielas iestrādājamību. Kā redzams 4.5. tabulā, ir izgatavotas divas paraugu sērijas – ar zema silīcija satura aktivizācijas šķīdumu A2 (8 M NaOH šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar nātrija metasilikāta šķīdumu) un ar augsta silīcija satura aktivizācijas šķīdumu A4 (nātrija metasilikāta šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar NaOH pārslām).

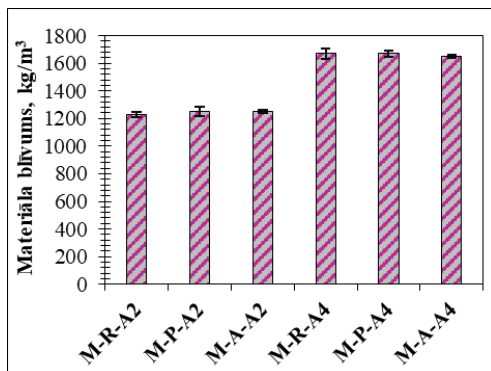
4.5. tabula

Izgatavoto paraugu sastāvi					
Sastāvs	Sastāvdaļas, masas daļas				
	metakaolīns (MK)	ceolīti		aktivizācijas šķīdums	
		P1	4A	A2	A4
M-R-A2	1,0			0,92	
M-P-A2	0,9	0,1		0,92	
M-A-A2	0,9		0,1	0,92	
M-R-A4	1,0				0,92
M-P-A4	0,9	0,1			0,92
M-A-A4	0,9		0,1		0,92

Vispirms tika dozētas sausās izejvielas, un pulveru maisījumi tika homogenizēti. Tad tika pievienots atbilstošais aktivizācijas šķīdums, maisījums tika maisīts lēni 1,5 minūtes un 1,5 minūtes ātri ar mehānisku rokas mikseri. Pēc homogēnas pastas iegūšanas tā tika ievietota formās (10 mm × 10 mm × 60 mm), kas pēc piepildīšanas tika pārklātas ar polietilēna plēvi un atstātas istabas temperatūrā (20 °C ± 2 °C) uz 30 minūtēm. Tad formas tika novietotas uz 2 cm augstiem distanceriem slēgtos traukos, kuros ieliets ūdens 100 % gaisa mitruma nodrošināšanai. Slēgtie trauki 20 h tika turēti žāvskapī 85 °C temperatūrā, lai nodrošinātu ģeopolimēru cietināšanu bez straujas ūdens iztvaikošanas no porainās struktūras un ceolītiem labvēlīgus apstākļus. Pēc cietināšanas trauki tika izņemti no žāvskapja, atvērti un atstāti, līdz tie sasniedza istabas temperatūru 20 °C ± 2 °C (t. i., ~ 1 h). Tad izgatavotie paraugi tika atveidnoti un nomarkēti. Izgatavotie ģeopolimēru paraugi tika turēti klimatiskajā kamerā (+20 °C temperatūrā un 100 % mitrumā).

Rezultāti

Tika iegūtas ģeopolimēru saistvielas ar materiāla blīvumu 1230–1670 kg/m³ (4.13. att.). Kā redzams 4.13. attēla grafikā, silīcija daudzumam aktivizācijas šķīdumā ir ietekme uz materiāla blīvumu, savukārt ceolītu piedevas materiāla blīvumu neietekmē. Paraugiem, kas izgatavoti ar augsta silīcija satura aktivizācijas šķīdumu (A4), raksturīgs augstāks materiāla blīvums (1650–1670 kg/m³), salīdzinot ar paraugiem, kas izgatavoti, izmantojot aktivizācijas šķīdumu ar zema silīcija satura (A2) (1230–1250 kg/m³).



4.13. att. Izgatavoto ģeopolimēru saistvielu materiāla blīvums.

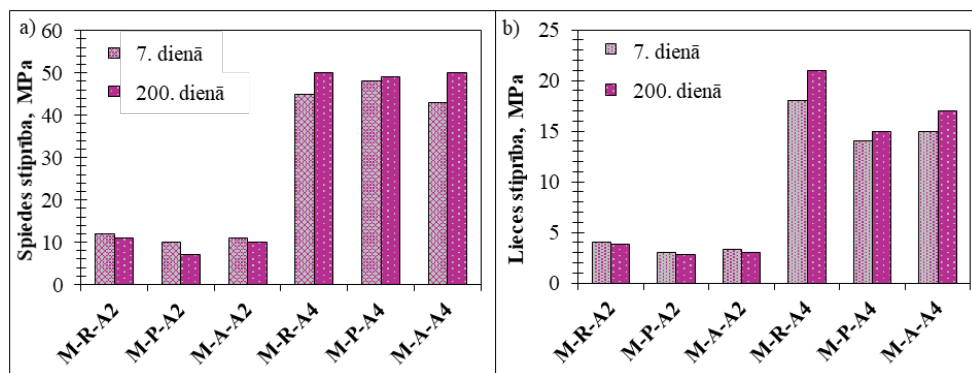
Līdzīgi kā materiāla blīvumu, arī stiprības rādītājus ietekmē aktivizācijas šķīduma veids. Spiedes stiprība no 10 līdz 48 MPa, lieces stiprība ir robežās no 3 MPa līdz 18 MPa (4.14. att.). Lai arī C1 un C2 pievienošanai nav vērā ņemamas ietekmes uz iegūtās ģeopolimēru saistvielas materiāla blīvumu, ir novērojama ietekme uz spiedes stiprības rādītājiem. Kā redzams 4.14. attēlā, izmantojot aktivizācijas šķīdumu A2 (ar zemu silīcija saturu), ceolītu pievienošana ģeopolimēra saistvielai izraisa spiedes stiprības samazinājumu, taču, izmantojot aktivizācijas šķīdumu A4 (ar augstu silīcija saturu), C1 pievienošana izraisa spiedes stiprības pieaugumu. Tas ir izskaidrojams ar faktu, ka C1 M-P-A2 un M-P-A4 gadījumā darbojas arī kā pildviela, līdz ar to MK un C1 daļiņas var veidot blīvāku struktūras “pakojumu”.

Kā redzams 4.14. attēlā, izmantojot aktivizācijas šķīdumu A2, spiedes stiprība septītajā dienā sasniedz 10–12 MPa, savukārt, izmantojot A4, tā sasniedz 43–48 MPa. Savukārt ceolītu piedevas ietekme uz spiedes stiprību salīdzinoši nav vērā ņemama, nomainot aktivizācijas šķīdumu, spiedes stiprību iespējams palielināt līdz četrām reizēm.

Saskaņā ar spiedes stiprības rezultātiem pēc 7. dienas materiāla struktūra turpina attīstīties. Ģeopolimēra saistvielām ar aktivizācijas šķīdumu A2 sastāvā spiedes stiprība laikā līdz 200. dienai samazinās par 8,3 % references saistvielai (M-R-A2), par 30,0 % saistvielai ar ceolīta piedevu C1 un par 9,1 % saistvielai ar ceolīta piedevu C2. Paraugiem nav konstatētas mikroplaisas, līdz ar to stiprības izmaiņas skaidrojamas ar iespējamu ceolītu kristālu veidošanos. Ģeopolimerizācijas procesā kā blakusprodukti veidojas ceolīti, turklāt divām no minētajām saistvielām tika pievienotas ceolītu piedevas, tāpēc sastāva esošie ceolītu kristāli darbojas kā kristalizācijas centri, laika gaitā veicinot jaunu ceolītu veidošanos pat tad, ja materiāls atrodas 20 °C temperatūrā. Taču ģeopolimēra saistvielām ar aktivizācijas šķīdumu A2 sastāvā spiedes stiprība laikā pieaug, references sastāvam M-R-A4 par 11,1 %, M-P-A4 par 2,1 % un M-A-A4 par 16,3 %. Augstais silīcija saturs aktivizācijas šķīdumā A4 var kavēt ceolītu veidošanos, tādējādi veicinot ģeopolimēra gēla attīstību materiāla struktūrā līdz pat 200. dienai.

Lieces stiprība, līdzīgi kā spiedes stiprība, galvenokārt ir atkarīga no izmantotā aktivizācijas šķīduma. Kā redzams 4.14. attēlā, lieces stiprība ģeopolimēra saistvielai ar aktivizācijas šķīdumu A2 ir 3–4 MPa, savukārt ģeopolimēra saistvielai, kas izgatavota, izmantojot

aktivizācijas šķīdumu A4, lieces stiprība 7. dienā sasniedz 14–18 MPa. Lai arī C1 pievienošana ģeopolimēra saistvielai ar aktivizācijas šķīdumu A4 veicina nelielu spiedes stiprības pieaugumu, ņemot vērā iegūtos rezultātus, lieces stiprība tomēr samazinās.

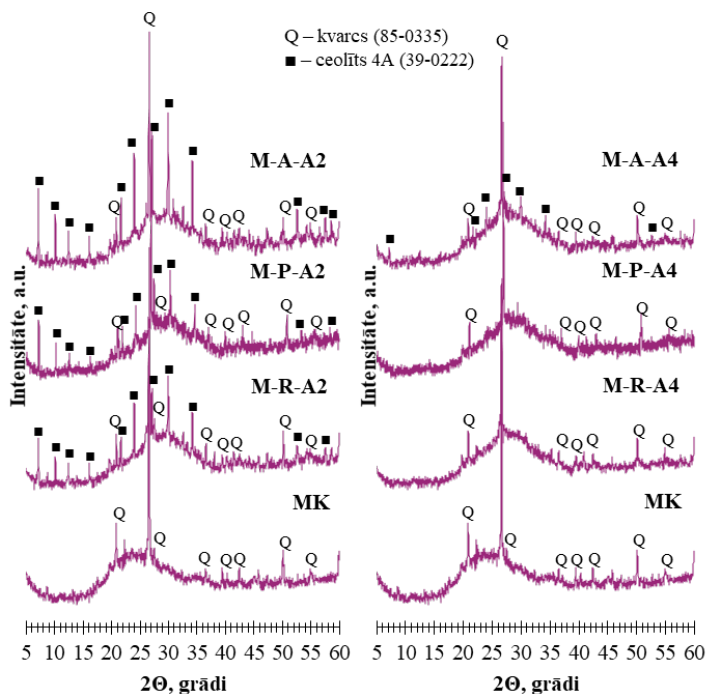


4.14. att. Izgatavoto ģeopolimēru saistvielu spiedes stiprība un lieces stiprība.

Ģeopolimerizācijas rezultātu raksturošanai izmantots XRD. Visās rentgenstaru difraktogrammās novērojami pacēlumi no 20–30 grādiem 2θ skalā (4.15. att.). Pacēlums metakaolīna difraktogrammā no 15–25 grādiem raksturīgs amorfajiem alumīnija silikātiem. Ģeopolimēra gēla veidošanās rezultātā tas pārvietojas labo pusi [62]. Saskaņā ar iegūtajām difraktogrammām, ģeopolimerizācija ir notikusi visos ģeopolimēra saistvielu sastāvos.

Metakaolīnam raksturīga amorfā fāze un kristāliskais SiO_2 jeb kvarcs (4.15. att.). Kā redzams difraktogrammās, mineraloģiskais sastāvs ir atkarīgs no izmantotā aktivizācijas šķīduma veida. References sastāvā M-R-A2 ir ceolīti 4A ($\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), taču saskaņā ar rentgenstaru difraktometriju references sastāvā M-R-A4 ģeopolimerizācijas procesā neveidojas jauni kristāliski savienojumi.

M-P-A2 sastāvā novēroti ceolīti 4A, bet P1 ietekme uz mineraloģisko sastāvu nav novērota. Savukārt A4 ir ietekme uz mineraloģisko sastāvu, kā redzams 4.15. attēlā, ģeopolimēra saistvielas ar pievienotu 4A (t. i., M-A-A2) sastāvā ģeopolimerizācijas procesā ceolītu 4A veidojas intensīvāk, kā references paraugā M-R-A2. Šajā gadījumā 4A esošie ceolīti darbojas kā kristalizācijas centri, tādējādi M-A-A2 sastāvā esošais 4A veicina intensīvāku kristālisko fāžu attīstību. Izmantojot aktivizācijas šķīdumu A4, t. i., ar augstu silīcija saturu, ģeopolimēru saistvielās ģeopolimerizācijas procesā neveidojas reakcijas blakusprodukti jeb jauni kristāliski savienojumi.



4.15. att. Izgatavoto ģeopolimēra saistvielu rentgenstaru difraktogrammas; a) ar zema silīcija satura aktivizācijas šķīdumu (aktivizācijas šķīdums A2); b) ar augsta silīcija satura aktivizācijas šķīdumu (aktivizācijas šķīdums A4).

Ceolītu klātbūtne sastāvā var ietekmēt ģeopolimēra saistvielas mehānisko stiprību. Intensīva ceolītu kristalizācija, homogēnā semi amorfā ģeopolimēra gēla struktūrā, īpaši ilgstošā laikā, var būtiski vājināt ģeopolimēra struktūru, tādējādi var rasties stiprības samazinājums. Ceolītu kristalizācijai turpinoties ģeopolimēru javas vēlīnās cietēšanas laikā starp 7. un 200. dienu novērojams būtisks stiprības samazinājums. Aktivizācijas šķīdumā esošā silīcija ietekmi uz ceolītu veidošanos savā pētījumā aprakstījusi A. Fernandez [63], silīcijs aktivizācijas šķīdumā samazina ceolītu veidošanās intensitāti ģeopolimēru sastāvā.

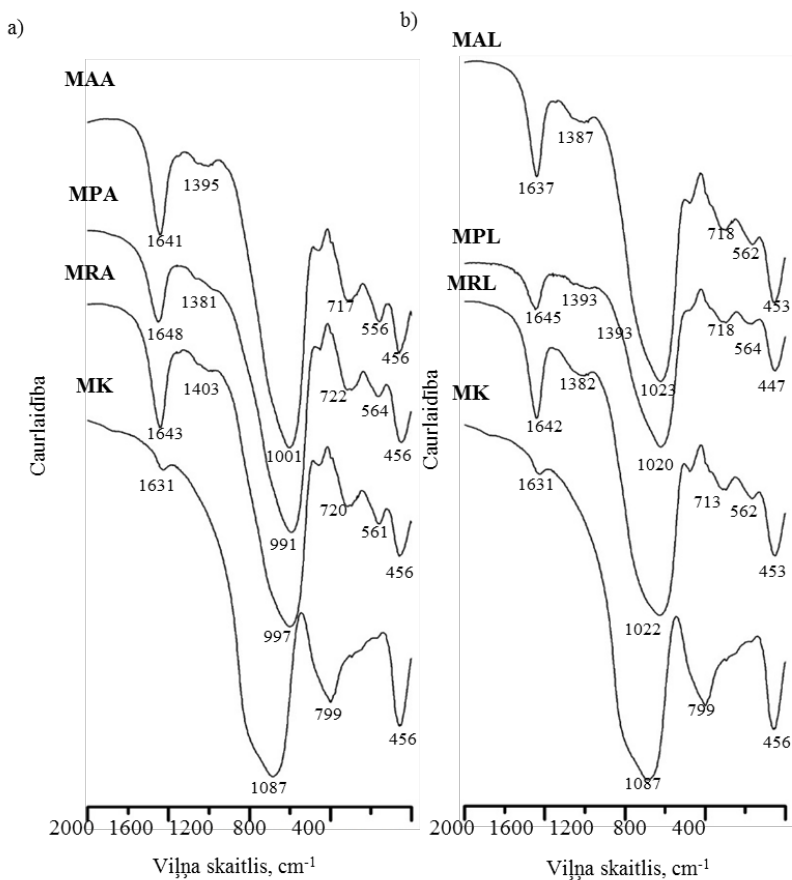
Lai varētu raksturot izejmateriālu strukturālās izmaiņas ģeopolimerizācijas procesā, ir uzņemtas FTIR spektrālās līknes gan metakaolīnam, gan iegūtajām saistvielām (4.16. att.).

Pētījumā izmantotā metakaolīna un iegūto paraugu FTIR viļņu caurlaidības spektri un to interpretācija redzami 4.16. attēlā 4.16. un 4.6. tabulā. Metakaolīna viļņu caurlaidības spektram raksturīgi divi intensīvi galvenie maksimumi – pie 1087 cm^{-1} , kas raksturīgs T-O (T ir Si vai Al) saišu asimetriskām stiepšanās vibrācijām, un pie 456 cm^{-1} , kas liecina par iekšējo T-O saišu liekšanās vibrācijām [64].

Pēc ģeopolimerizācijas procesa maksimums pie 1087 cm^{-1} pārvietojas uz $991\text{--}1023\text{ cm}^{-1}$ ģeopolimēra gēla formēšanās dēļ [64], [65]. Šis maksimums paraugiem, kuru izgatavošanā izmantots aktivizācijas šķīdums A4, pēc ģeopolimerizācijas procesa atbilst lielākam viļņu skaitlim ($1020\text{--}1023\text{ cm}^{-1}$), salīdzinot ar paraugiem, kuru izgatavošanā izmantots aktivizācijas

šķīdums A2 ($991\text{--}1001\text{ cm}^{-1}$). Tas ir izskaidrojams ar faktu, ka, samazinoties Si/Al attiecībai, ģeopolimēra gēlā šo viļņu garums samazinās [65], [66].

Maksimumi pie $558\text{--}564\text{ cm}^{-1}$ ir raksturīgi tetraedrālā alumīnija stiepšanās vibrācijām [66], [67]. Kā redzams 4.16. attēlā, paraugiem ar aktivizācijas šķīdumu ar zemu silīcija saturu (t. i., paraugiem M-R-A2, M-P-A2, M-A-A2) šie maksimumi ir intensīvāki nekā paraugiem ar aktivizācijas šķīdumu ar augstu silīcija saturu (t. i., paraugiem M-R-A4, M-P-A4, M-A-A4). Ņemot vērā to, ka M-R-A2, M-P-A2 un M-A-A2 sastāvā ir vērā ņemams daudzums ceolīta 4A, bet M-A-A4 sastāvā ir neliels daudzums ceolīta 4A, savukārt M-R-A4 un M-P-A4 sastāvos ceolītu savienojumi nav atrasti. Līdz ar to var apgalvot, ka iegūtajos paraugos esošo saišu vibrāciju maksimumi pie $558\text{--}564\text{ cm}^{-1}$ pēc ģeopolimerizācijas procesa ir kļuvuši izteikti intensīvāki ceolītu režģī esošo dubulto četrvietīgo gredzenu vibrācijas dēļ [68].



4.16. att. Metakaolīna un ģeopolimēra saistvielu FTIR viļņu caurlaidības spektrs: a) ar zema silīcija satura aktivizācijas šķīdumu (aktivizācijas šķīdums A2); b) ar augsta silīcija satura aktivizācijas šķīdumu (aktivizācijas šķīdums A4).

Visiem paraugiem pēc ģeopolimerizācijas procesa novērotas iekšējās T-O saišu liekšanās vibrācijas pie 453–457 cm^{-1} . C-O saišu asimetriska stiepšanās vibrācija, kas pēc spektra līknes rakstura un novietojuma raksturīga nātrija karbonātam, parādās pie 1381–1464 cm^{-1} [64], savukārt C-O saišu liekšanās plaknē parādās pie 852–877 cm^{-1} [69]. Saietes pie 1631–1645 cm^{-1} liecina par O-H saišu liekšanās vibrācijām H_2O molekulās [70].

4.6. tabula

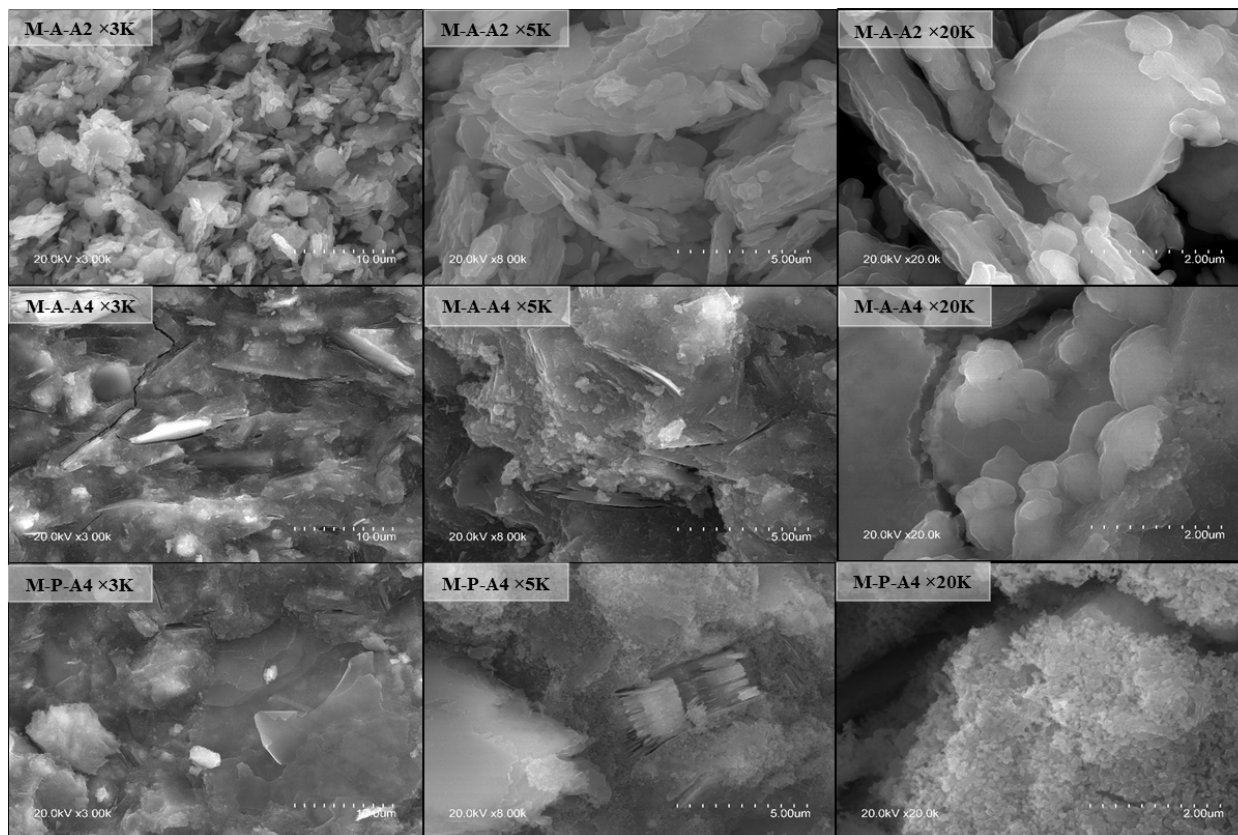
Metakaolīna un ģeopolimēra saistvielu FTIR viļņu caurlaidības spektra līkņu maksimumu atrašanās vietas un interpretācija

MK	Nosaukums						Interpretācija	Lit. av.
	M-R-A2	M-P-A2	M-A-A2	M-R-A4	M-P-A4	M-A-A4		
1631 ^b	1643 ^a	1639 ^a	1639 ^a	1642 ^a	1645 ^a	1637 ^a	ν_4 O-H (H_2O)	[70]
–	1403– 1459 ^c	1381– 1464 ^c	1395– 1459 ^b	1382– 1455 ^b	1393– 1455 ^b	1387– 1457 ^b	ν_3 C-O (CO_3^{2-})	[64]
1087 ^a	997 ^a	991 ^a	1001 ^a	1022 ^a	1020 ^a	1023 ^a	ν_3 T-O	[65], [66]
–	852 ^b	849 ^b	857 ^b	877 ^b	869 ^b	874 ^b	ν_2 C-O (CO_3^{2-})	[69]
799 ^a	799 ^c	799 ^c	799 ^c	799 ^c	799 ^c	799 ^c	ν_1 Si-O	[64]
693 ^c	696–720 ^a	698–722 ^a	699–717 ^a	695–713 ^b	696– 718 ^b	696– 718 ^b	ν_4 Si-O-Si	[64]
566 ^c	558 ^a	561 ^a	559 ^a	562 ^b	564 ^b	562 ^b	ν_4 Al-O-Al	[68], [66], [67]
456 ^a	457 ^a	457 ^a	457 ^a	453 ^a	457 ^a	453 ^a	ν_4 Si-O	[64], [65]

a = augsta intensitāte; b = zema intensitāte; c = ļoti zema intensitāte.

No izgatavotajiem paraugiem (4.5. tab.) tika izvēlēti trīs sastāvi (respektīvi, M-A-A2, M-P-A4 un M-A-A4), lai izpētītu to mikrostruktūru ar skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM) (4.17. att.).

Ģeopolimēru saistvielai M-A-A2 no visiem trim 4.17. attēlā redzamajām saistvielām ir vismazākais materiāla blīvums. Tās sastāvā ir aktivizācijas šķīdums ar zemu silīcija saturu (t. i., A2), tāpēc M-A-A2 sastāvā nav pietiekami daudz reaktīvā SiO_2 , kas sistēmā nokļūst no nātrija metasilikāta saturošā aktivizācijas šķīduma, bet paraugu izgatavošanai izmantots palielināts ūdens daudzums, kas cietēšanas procesā iztvaiko. Šī iemesla dēļ M-A-A2 mikrostruktūra nav monolītiska un starp daļiņām ir tukšumi, līdz ar to materiāla blīvums ir zemāks (4.13. att.). Materiāla mikrostruktūra ar 3000, 5000 un 20000 reižu lielu palielinājumu redzama 4.17. attēlā. M-A-A2 sastāvā ar SEM palīdzību 3000 reižu palielinājumā novērota nehomogēna struktūra. Metakaolīna plāksnītes ģeopolimerizācijas procesā nav pilnībā izraģējušas ar aktivizācijas šķīdumu un nav pilnībā izveidojušas monolītisku ģeopolimēra gēlu, bet gan ir reakcijas procesā ieguvušas tādu kā gēla pārklājumu, saglabājot savu plāksņveidīgo morfoloģiju. Savukārt M-A-A4 struktūra galvenokārt sastāv no homogēna ģeopolimēra gēla, kurā vietām ir “ieslēgtas” neizraģējušās metakaolīna plāksnītes. Parauga M-P-A4 struktūrā novērotas pseidoheksagonālu plāksnīšu kopas, kas saskaņā ar literatūru atbilst kaolīna minerāla kristāliem [71].



4.17. att. Ģeopolimēru saistvielas struktūras mikrofotogrāfijas.

4.5. Ģeopolimēra saistvielas un biopildvielu saderība

Lai ģeopolimēru bāzes materiāliem uzlabotu to ilgtspējību, ģeopolimēru saistvielas iespējams apvienot ar videi draudzīgām pildvielām, t. i., augu izcelsmes pildvielas jeb biopildvielas, kas iegūtas kā ražošanas blakusprodukti. Biopildvielas, piemēram, kaņepju spaļi, linu spaļi, auzu sēnālas un koksnes skaidas, kas iegūtas kā ražošanas blakusprodukti, tiek uzskatītas par ilgtspējīgām pildvielām alternatīvu materiālu izgatavošanā. Kaņepju spaļi to porainās struktūras un piemēroto siltumtehniko īpašību dēļ ir kļuvuši izplatītu pildvielu biokompozītu izgatavošanai. Šajā pētījuma daļā apskatīta ģeopolimēra saistvielas piemērotība biokompozītu izgatavošanai.

Paraugu izgatavošana

Biokompozītu izgatavošanai izvēlēta metakaolīna bāzes ģeopolimēra saistviela, kuras izgatavošanā izmantots 8 M NaOH šķīdums (jeb aktivizācijas šķīdums A1). Izgatavojot biokompozīta paraugus, vispirms tiek samaisīta ģeopolimēra saistviela, pēc tam tā tiek pārklāta ar polietilēna plēvi un atstāta uz 1 h. Konkrēts ģeopolimēra saistvielas daudzums (respektīvi, 2,0, 3,0 vai 4,0 masas daļas) tiek pievienots mitrajiem kaņepju spaļiem (1,0 masas daļa sauso kaņepju spaļu tiek sajaukta ar 1,0 masas daļu ūdens) un manuāli sajaukts līdz viendabīgas struktūras iegūšanai (~ 5 min). Iegūtais svaigais materiāls tiek ievietots veidnēs un pārklāts ar polietilēna plēvi, pēc tam paraugs tika saspiests līdz vajadzīgajam augstumam (50 mm) ar vītņstiepi, uzgriežņu un starplikas palīdzību. Materiāls 30 minūtes tika presēts zem spiediena, un pēc tam uz 24 h ievietots cietināt krāsnī 85 °C temperatūrā.

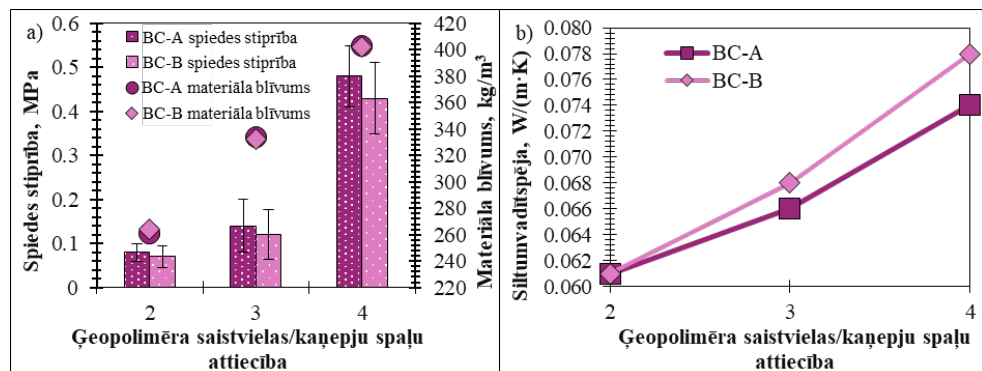
Rezultāti

4.18. attēlā redzams šajā pētījuma daļā izgatavotās ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītu materiāla blīvums un spiedes stiprības rezultāti. Iegūti biokompozīti ar materiāla blīvumu 261–403 kg/m³. Kā redzams 4.18. attēlā, materiāla blīvums ir atkarīgs no ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecības, bet kaņepju spaļu veids blīvumu būtiski neietekmē. Palielinot ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecību divas reizes (t. i., no 2,0 līdz 4,0), kaņepju spaļu A gadījumā blīvums palielinās par 54,4 %, kaņepju spaļu B gadījumā – par 52,3 %.

Iegūtie biokompozīti 28. dienā uzrāda spiedes stiprību līdz 0,48 MPa. Kā redzams 4.18. attēlā, biokompozītiem ar ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecību 2,0 spiedes stiprība ir mazāka par 0,10 MPa. Kā gaidīts, palielinot ģeopolimēra saistvielas un kaņepju spaļu attiecību, palielinās iegūtā biokompozīta spiedes stiprība. Biokompozītiem ar kaņepju spaļiem A sastāvā novērojama nedaudz lielāka spiedes stiprība, salīdzinot ar biokompozītiem, kam sastāva kaņepju spaļi B.

Iegūto biokompozītu siltumvadītspēja atkarībā no ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecības redzama 4.18. attēlā. Iegūti biokompozīti ar siltumvadītspēju 0,061–0,077 W/(m · K) robežās. Samazinot ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecību, samazinās atšķirība starp biokompozītiem ar dažādiem kaņepju spaļiem (attiecīgi kaņepju spaļi A un kaņepju spaļi B). Savukārt, izmantojot augstāko ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecību (4,0), starpība ir 0,003 (0,074 BC-A-4 un 0,077 BC-B-4), kas ietilpst mērierīces pieļaujamajā kļūdā.

Kaņepju spaļu A gadījumā, iestrādājot tos ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītos, siltumvadītspēja palielinās par 42 % pie ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecības 2,0, turklāt pie divreiz lielākas ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecības siltumvadītspēja pieaug par 72 %. Savukārt kaņepju spaļu B gadījumā siltumvadītspēja pieaug par 36–71 %.

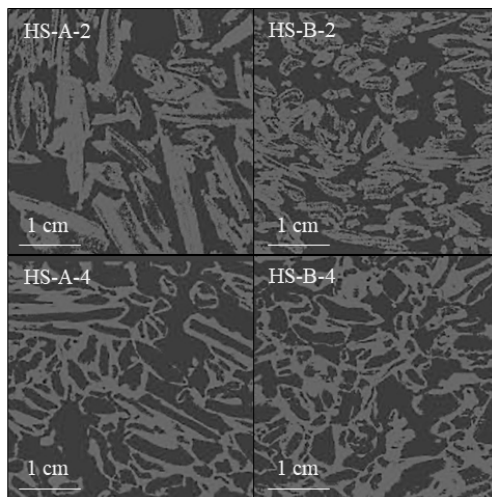


4.18. att. Izgatavoto biokompozītu: a) materiāla blīvums un spiedes stiprība; b) siltumvadītspēja.

L. Liu ar kolēģiem izstrādājis ģeopolimēra bāzes biokompozītus, kam materiāla blīvums ir 290–320 kg/m³ robežās, spiedes stiprība – 0,07–1,7 MPa, siltumvadītspēja – 0,099–0,120 W/(m · K). Citu alternatīvo biokompozītu risinājumu piedāvājis *N. Belayachi* ar kolēģiem – ģipša bāzes biokompozītus ar materiāla blīvumu 184–456 kg/m³, spiedes stiprību – 0,004–0,071 MPa, siltumvadītspēju 0,058–0,086 W/(m · K). Salīdzinot iegūtos rezultātus ar literatūrā pieejamajiem citu pētījumu rezultātiem, redzams, ka izgatavotajiem biokompozītiem ar līdzvērtīgu materiāla blīvumu ir labāki siltumvadītspējas rādītāji.

4.19. attēlā redzama iegūto ģeopolimēra bāzes biokompozītu ar ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecību 2,0 (HS-A-2 un HS-B-2) un 4,0 (HS-A-4 un HS-B-4) makrostruktūra. Kā redzams *micro-CT* attēlos, kaņepju spaļi materiālā nav orientēti vienā virzienā. Kaņepju spaļu daļiņas ir vienmērīgi pārklātas ar ģeopolimēra saistvielu, kas nodrošina materiāla mehānisko izturību, un starp tām ir tukšumi, kas apvienojumā ar kaņepju spaļu daļiņu poraino struktūru nodrošina zemu siltumvadītspēju.

Dabisko šķiedru, kas iegūtas no lauksaimniecības atkritumu blakusproduktiem, ekoloģiskās priekšrocības ir bioloģiskā noārdīšanās spēja, atjaunojamība, pārstrādājamība, kompozītmateriāli un potenciāls samazināt siltumnīcas efektu izraisošo gāzu emisijas. Izmantojot šīs šķiedras, ir iespējams samazināt saražotās emisijas, izmantojot izolācijas materiālus, kas šobrīd ir tirgū, kā arī samazināt lauksaimniecības atkritumus un padarīt tos par daļu no aprites ekonomikas. [72]



4.19. att. Izgatavoto biokompozītu struktūra.

4.6. Izstrādāto būvmateriālu ilgtspējības novērtējums

Uz 1 kg būvniecībā visvairāk izmantotās saistvielas – portlandcements – SEG emisijas ir 0,866 kg CO₂ eq, savukārt pētījuma rezultātā izstrādāto ģeopolimēra saistvielu SEG emisijas ir 0,458–0,759 kg CO₂ eq robežās. Ņemot vērā iegūtos datus, aktivizācijas šķīduma veidam ir vērā ņemama ietekme uz ģeopolimēra saistvielu SEG emisiju apjomu. Izvēloties 8 M NaOH kā aktivizācijas šķīdumu, iespējams iegūt ģeopolimēra saistvielas ar SEG emisiju samazinājumu no 37 % līdz 43 %. Taču, aizstājot 10 % 8 M NaOH ar nātrija metasilikāta šķīdumu, SEG emisiju samazinājums samazinās par 2 %, t. i., no 35 % līdz 41 %. Izvēloties alternatīvās saistvielas, iespējams samazināt neatjaunojamo resursu patēriņu par 64–86 % atkarībā no izvēlētajā ģeopolimēra saistvielas sastāva. Neatjaunojamo resursu patēriņu ģeopolimēra saistvielu ražošanā primāri nosaka izmantotie alumīnija silikātu avoti. Ja kā portlandcements alternatīvu izvēlas ģeopolimēra saistvielas uz pētījuma izmantotā metakaolīna bāzes ar aktivizācijas šķīduma / sauso izejvielu attiecību 0,92, iespējams samazināt neatjaunojamo resursu patēriņu par 81–82 %.

Izstrādātie un izpētītie biokompozīti ar materiāla blīvumu 260 kg/m³ salīdzināti ar komerciāli pieejamajiem būvmateriāliem – cieto akmens vati un putu stiklu, tie salīdzināti ar vienādu U vērtību 0,105 W/(m² · K). Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem pētījumā izstrādāto biokompozītu ražošanā patērē 4,6 reizes vairāk fosilo resursu nekā akmens vates ražošana, tai pat laikā 1,5 reizes mazāk kā putu stikla ražošana. Arī no radīto SEG emisiju viedokļa akmens vate ir videi draudzīgāks risinājums (t. i., 2,4 reizes mazāks radīto SEG emisiju apjoms), savukārt putu stikla ražošana rada 2,4 reizes lielākas SEG emisijas, salīdzinot ar izstrādātajiem biokompozītiem.

SECINĀJUMI

Mainot sākotnējo ģeopolimēra saistvielas izejvielu temperatūru, aktivizācijas šķīduma koncentrāciju un izejvielu maisīšanas ilgumu, var kontrolēti mainīt ģeopolimēra saistvielas iestrādājamību, fizikālās un mehāniskās īpašības. Optimizējot vienu vai vairākus faktorus, var panākt nozīmīgu ģeopolimēra saistvielu īpašību uzlabošanu.

Izejvielu sākotnējās temperatūras paaugstināšana no 5 °C līdz 35 °C izraisa saistvielas iestrādājamības un cietēšanas procesa izmaiņas. Svaigas ģeopolimēra saistvielas plūstamība palielināšanās par 14,3 % saistvielām ar ūdens/10 M NaOH attiecību 0,6, savukārt saistvielām ar ūdens/10 M NaOH attiecību 1,4 – par 28,2 %. Spiedes stiprība ģeopolimēra saistvielām, kas izgatavotas no izejvielām ar sākotnējo temperatūru 5 °C un aktivizācijas šķīdumu ar ūdens/10 M NaOH attiecību 1,4 pieaug 1,7 reizes, savukārt ar 0,6 – līdz 2,0 reizēm (pēc 56 dienām). Paaugstinot sākotnējo izejvielu temperatūru līdz 15 °C un 35 °C, ietekme uz stiprību 56 dienu periodā ir mazāka, t. i., ģeopolimēra saistvielām ar aktivizācijas šķīdumu ar ūdens/10 M NaOH attiecību 1,4 – 1,3, ar attiecību 0,6 – 1,7 reizes.

Izvēloties optimālu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecību jeb 1,6 un aktivizācijas šķīduma un metakaolīna attiecību (AS/MK) 0,7, svaigai ģeopolimēra saistvielai iespējams nodrošināt izplūdes diametru > 180 mm, spiedes stiprību – > 7 MPa (pēc 3 dienu cietēšana). Trīs minūšu ilga metakaolīna bāzes ģeopolimēra saistvielas maisīšana ir optimālais maisīšanas ilgums no ģeopolimēra saistvielas plūstamības un sacietējušas ģeopolimēra saistvielas spiedes stiprības viedokļa.

Aktivizācijas šķīdumam ir būtiska ietekme uz ģeopolimēra saistvielas spiedes stiprību. Samazinot ūdens daudzumu aktivizācijas šķīdumā, metakaolīna bāzes ģeopolimēra saistvielas materiāla blīvums pieaug salīdzinoši nedaudz (t. i., no 1510 kg/m³ līdz 1530 kg/m³), taču spiedes stiprība pieaug trīs reizes (t. i., no 5,1–6,7 MPa līdz 16,3–20 MPa). Sākotnējā izejvielu temperatūra ietekmē agrīno saistvielas stiprību un stiprības pieauguma intensitāti pie nemainīga ģeopolimēra saistvielu sastāva, bet neietekmē gala stiprību.

Lai nodrošinātu stabilu ģeopolimēra saistvielas struktūru un maksimāli samazinātu izsāļošanas, materiālam nonākot kontaktā ar ūdeni, ģeopolimēra saistvielas izgatavošanai ieteicams izmantot metakaolīna bāzes izejvielas. Termiskā pēcapstrāde 200 °C temperatūrā būtiski samazina izsāļošanās risku.

Iegūto ģeopolimēra saistvielu materiāla blīvums, mehāniskā stiprība, mineralogiskās un strukturālās īpašības ir atkarīgas no izgatavošanā izmantotā aktivizācijas šķīduma veida (zema vai augsta silīcija satura) un iespējamības, ka ģeopolimēru struktūrā veidosies ceolīta kristāli. Pierādīts, ka izejvielu (alumīnija silikātu avotu) ķīmiskais sastāvs, kā arī $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ un $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ attiecība izejvielās nosaka ceolītu veidošanās ātrumu, to veidu, lielumu un daudzuma ģeopolimēru struktūrā.

Ceolīta kristālu veidošanās ierobežošanai ģeopolimēra struktūrā ieteicams izmantot aktivizācijas šķīdumu ar augstu silīcija saturu, lai ģeopolimēra saistvielas struktūrā tās cietēšanas laikā neveidotos kristāliski savienojumi, bet turpinātu attīstīties ģeopolimēra gēls.

Aizstājot būvniecībā plaši izmantoto portlandcementu ar alternatīvām ģeopolimēra saistvielām, iespējams samazināt SEG emisijas par 12–47 %, neatjaunojamo resursu patēriņu – par 64–86 %.

Lai nodrošinātu ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītu spiedes stiprību $> 0,05$ MPa, ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecībai jābūt vismaz 3,0, savukārt, lai nodrošinātu $> 0,25$ MPa, attiecīgi – vismaz 4,0. Rezultātā iespējams iegūt biokompozītus ar blīvumu 260–400 kg/m³, spiedes stiprību līdz 0,26 MPa un siltumvadītspēju 0,061–0,077 W/(m · K). Izmantoto kaņepju spaļu veids neietekmē izgatavoto ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītu īpašības.

IZMANTOTIE LITERATŪRAS AVOTI

- [1] Communication from the Commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions - A European Green Deal- Publications Office of the EU.” Pieejams: <https://op.europa.eu/publication-detail/-/publication/b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1/language-lv> [skatīts 24.03.2022.].
- [2] P. Koltun, Materials and sustainable development, Progress in Natural Science: Materials International, vol. 20, no. 1, pp. 16–29, Nov. 2010, doi: 10.1016/S1002-0071(12)60002-1.
- [3] P. A. Owusu, S. Asumadu-Sarkodie, A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation, Cogent Engineering, vol. 3, no. 1, 2016, doi: 10.1080/23311916.2016.1167990.
- [4] S. Usha, N. G., Deepa, S. Vishnudas, Geopolymer binder from industrial wastes: a review, IJCIET. 5. 219-225, 2014.
- [5] M. Qu, S. Hamdani, J. A. Bunce, The physiology and genetics of stomatal adjustment under fluctuating and stressed environments, Applied Photosynthesis - New Progress, 2016, doi: 10.5772/62223.
- [6] M. V. Madurwar, R. V. Ralegaonkar, S. A. Mandavgane, Application of agro-waste for sustainable construction materials: A review, Constr Build Mater, vol. 38, pp. 872–878, 2013, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.09.011.
- [7] A. Mohajerani, D. Suter, T. Jeffrey-Bailey, T. Song, A. Arulrajah, S. Horpibulsuk, D. Law, Recycling waste materials in geopolymer concrete, Clean Technologies and Environmental Policy 2019 21:3, vol. 21, no. 3, pp. 493–515, 2019, doi: 10.1007/S10098-018-01660-2.
- [8] Utsläpp av växthusgaser från bygg- och fastighetssektorn - Boverket. Pieejams: <https://www.boverket.se/sv/byggande/hallbart-byggande-och-forvaltning/miljoindikatorer---aktuell-status/vaxthusgaser/> [skatīts 30.03.2022.].
- [9] E. Hertwich., R. Lifset, S. Pauliuk, N. Heeren, S. Ali, Q. Tu, F. Ardente, P. Berrill, T. Fishman, K. Kanaoka, J. Kulczycka, T. Makov, E. Masanet, P. Wolfram, Resource Efficiency and Climate Change: Material Efficiency Strategies for a Low-Carbon Future. Zenodo, 2019, <https://doi.org/10.5281/zenodo.5245528>
- [10] M. Norouzi, M. Chafer, L. F. Cabeza, L. Jimenez, and D. Boer, Circular economy in the building and construction sector: A scientific evolution analysis, Journal of Building Engineering, vol. 44, p. 102704, 2021, doi: 10.1016/J.JOBE.2021.102704.
- [11] S. Geng, Y. Wang, J. Zuo, Z. Zhou, H. Du, and G. Mao, Building life cycle assessment research: A review by bibliometric analysis, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 76, pp. 176–184, 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2017.03.068.

- [12] N. Mohamad, K. Muthusamy, R. Embong, A. Kusbiantoro, and M. H. Hashim, Environmental impact of cement production and Solutions: A review, *Mater Today Proc*, vol. 48, pp. 741–746, 2022, doi: 10.1016/J.MATPR.2021.02.212.
- [13] H. Ulusu, H. Y. Aruntas, and O. Gencil, Investigation on characteristics of blended cements containing pumice, *Constr Build Mater*, vol. 118, pp. 11–19, 2016, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.05.030.
- [14] M. H. Raza and R. Y. Zhong, A sustainable roadmap for additive manufacturing using geopolymers in construction industry, *Resour Conserv Recycl*, vol. 186, p. 106592, 2022, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2022.106592.
- [15] V. Shobeiri, B. Bennett, T. Xie, and P. Visintin, A comprehensive assessment of the global warming potential of geopolymer concrete, *J Clean Prod*, vol. 297, p. 126669, 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.126669.
- [16] N. Shehata, O. A. Mohamed, E. T. Sayed, M. A. Abdelkareem, and A. G. Olabi, Geopolymer concrete as green building materials: Recent applications, sustainable development and circular economy potentials, *Science of The Total Environment*, vol. 836, p. 155577, 2022, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.155577.
- [17] Z. Emdadi, N. Asim, M. H. Amin, M. A. Yarmo, A. Maleki, M. Azizi, K. Sopian, Development of Green Geopolymer Using Agricultural and Industrial Waste Materials with High Water Absorbency, *Applied Sciences* 2017, Vol. 7, Page 514, vol. 7, no. 5, p. 514, 2017, doi: 10.3390/APP7050514.
- [18] M. Sumesh, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, K. H. Mo, M. F. Alnahhal, Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar – A review, *Constr Build Mater*, vol. 148, pp. 62–84, 2017, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.04.206.
- [19] J. Davidovits, Geopolymer Cement a review, *Geopolymer Science and Technics*, no. 0, pp. 1–11, 2013.
- [20] J. L. Provis, Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?, *Mater Struct*, vol. 47, pp. 11–25, 2014, doi: 10.1617/s11527-013-0211-5.
- [21] A. Passuello, Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators, *J Clean Prod*, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.007.
- [22] UNI1987: Brundtland Report. Pieejams: <https://www.are.admin.ch/are/en/home/media/publications/sustainable-development/brundtland-report.html> [skatīts 3.04.2023.].
- [23] UNEP 2009 annual report. UNEP - UN Environment Programme. Pieejams: <https://www.unep.org/resources/annual-report/unep-2009-annual-report> [skatīts 3.04.2023.].
- [24] S. Amziane, L. Arnaud, Bio-aggregate-based Building Materials, 2017, doi: 10.1007/978-94-024-1031-0

- [25] M. Asif, T. Muneer, R. Kelley, Life cycle assessment: A case study of a dwelling home in Scotland, *Build Environ*, vol. 42, no. 3, pp. 1391–1394, 2007, doi: 10.1016/J.BUILDENV.2005.11.023.
- [26] The European Green Deal must be at the heart of the COVID-19 recovery. World Economic Forum. Pieejams: <https://www.weforum.org/agenda/2020/05/the-european-green-deal-must-be-at-the-heart-of-the-covid-19-recovery/> [skatīts 16.03.2023].
- [27] Impacts of circular economy policies on the labour market - Publications Office of the EU. Pieejams: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/fc373862-704d-11e8-9483-01aa75ed71a1/language-en> [skatīts 30.03.2022].
- [28] X. Zhao, J. Zuo, G. Wu, C. Huang, A bibliometric review of green building research 2000–2016, <https://doi.org/10.1080/00038628.2018.1485548>, vol. 62, no. 1, pp. 74–88, 2018, doi: 10.1080/00038628.2018.1485548.
- [29] L. Perez-Lombard, J. Ortiz, C. Pout, A review on buildings energy consumption information, *Energy Build*, vol. 40, no. 3, pp. 394–398, 2008, doi: 10.1016/J.ENBUILD.2007.03.007.
- [30] J. Zuo, Z. Y. Zhao, “Green building research—current status and future agenda: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp. 271–281, 2014, doi: 10.1016/J.RSER.2013.10.021.
- [31] Why The Building Sector? – Architecture 2030. Pieejams: <https://architecture2030.org/why-the-building-sector/> [skatīts 16.03.2022.].
- [32] L. Verdolotti, S. Colini, G. Porta, S. Iannace, Effects of the addition of LiCl, LiClO₄, and LiCF₃SO₃ salts on the chemical structure, density, electrical, and mechanical properties of rigid polyurethane foam composite, *Polym Eng Sci*, vol. 51, no. 6, pp. 1137–1144, 2011, doi: 10.1002/PEN.21846.
- [33] L. K. Turner, F. G. Collins, Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete,” *Constr Build Mater*, vol. 43, pp. 125–130, 2013, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.01.023.
- [34] B. Panda, S. C. Paul, L. J. Hui, Y. W. D. Tay, M. J. Tan, “Additive manufacturing of geopolymer for sustainable built environment,” *J Clean Prod*, vol. 167, pp. 281–288, 2017, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2017.08.165.
- [35] A. Hassan, M. Arif, M. Shariq, “Use of geopolymer concrete for a cleaner and sustainable environment – A review of mechanical properties and microstructure,” *J Clean Prod*, vol. 223, pp. 704–728, 2019, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.03.051.
- [36] L. N. Assi, K. Carter, E. Deaver, P. Ziehl, “Review of availability of source materials for geopolymer/sustainable concrete,” *J Clean Prod*, vol. 263, p. 121477, 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.121477.

- [37] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders : A review Part 1 . Historical background , terminology , reaction mechanisms and hydration products, *Constr Build Mater*, vol. 22, pp. 1305–1314, 2008, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015.
- [38] N. N. Shalobyta, V. V. Tur, T. P. Shalobyta, V. I. Rakhuba, ENERGY EFFICIENT COMPOSITES USING NATURAL ORGANIC MATERIALS, in *E3S Web of Conferences*, 2019, doi: 10.1051/e3sconf/201913602027.
- [39] A. Arrigoni, R. Pelosato, P. Meli, G. Ruggieri, S. Sabbadini, G. Dotelli, Life cycle assessment of natural building materials: the role of carbonation, mixture components and transport in the environmental impacts of hempcrete blocks, *J Clean Prod*, vol. 149, pp. 1051–1061, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.02.161.
- [40] G. Bumanis, L. Vitola, I. Pundiene, M. Sinka, and D. Bajare, Gypsum, geopolymers, and starch-alternative binders for bio-based building materials: A review and life-cycle assessment, *Sustainability*, vol. 12, no. 14, 2020, doi: 10.3390/SU12145666.
- [41] G. Furtos, L. Silaghi-Dumitrescu, P. Pascuta, C. Sarosi, K. Korniejenko, Mechanical Properties of Wood Fiber Reinforced Geopolymer Composites with Sand Addition, *Journal of Natural Fibers*, vol. 0, no. 0, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1080/15440478.2019.1621792.
- [42] Z. Li, S. Li, Effects of wetting and drying on alkalinity and strength of fly ash/slag-activated materials, *Constr Build Mater*, vol. 254, p. 119069, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119069.
- [43] C. Leiggener, A. Currao, G. Calzaferri, Zeolite A and ZK-4, in *Materials Syntheses: A Practical Guide*, 2008, pp. 21–28. doi: 10.1007/978-3-211-75125-1_2.
- [44] Y.-S. Yoo, K.-H. Cheon, J.-I. Lee, B.-S. Kim, W.-S. Shin, G.-T. Seo, Zeolite synthesis using sewage sludge by molten-salt method, vol. 569. 2008. doi: 10.4028/0-87849-472-3.329.
- [45] R. Wang, J. Wang, T. Dong, G. Ouyang, Structural and mechanical properties of geopolymers made of aluminosilicate powder with different SiO₂/Al₂O₃ ratio: Molecular dynamics simulation and microstructural experimental study, *Constr Build Mater*, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117935.
- [46] S. K. Pitcher, R. C. T. Slade, N. I. Ward, Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites, *Science of the Total Environment*, vol. 334–335, pp. 161–166, 2004, doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.04.035.
- [47] F. Plana, Synthesis of zeolites from ash at pilot plant scale . Examples of potential applications, vol. 80, 2001.
- [48] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, D. E. Macphee, Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O, *Cem Concr Res*, vol. 41, no. 9, pp. 923–931, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.05.006.

- [49] A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, M. Criado, A. Ferna, Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash . Part II : Si MAS-NMR Survey, vol. 109, pp. 525–534, 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.05.062.
- [50] A. Fernandez-Jimenez, A. G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Olmo, M. M. Alonso, M. A. G. Aranda, Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction, Fuel, vol. 85, no. 14–15, pp. 1960–1969, 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2006.04.006.
- [51] A. Macias, S. Goni, J. Madrid, Limitations of Koch-Steinegger test to evaluate the durability of cement pastes in acid medium, Cem Concr Res, vol. 29, no. 12, pp. 2009.
- [52] G. Bumanis, L. Vitola, D. Bajare, L. Dembovska, I. Pundiene, Impact of reactive SiO₂/Al₂O₃ ratio in precursor on durability of porous alkali activated materials, Ceram Int, vol. 43, no. 7, pp. 5471–5477, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.01.060.
- [53] R. Wachter, J. Barthel, Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften von Elektrolytlösungen II. Bestimmung der Leitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1979, doi: 10.1002/bbpc.19790830618.
- [54] A. Usobiaga, A. De Diego, J. M. Madariaga, Electrical conductivity of concentrated aqueous mixtures of HCl and KCl in a wide range of compositions and temperatures, J Chem Eng Data, 2000, doi: 10.1021/jc990160u.
- [55] D. W. Zhang, D. Min Wang, Z. Liu, F. Zhu Xie, Rheology, agglomerate structure, and particle shape of fresh geopolymer pastes with different NaOH activators content, Constr Build Mater, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.205.
- [56] G. Ishwarya, B. Singh, S. Deshwal, S. K. Bhattacharyya, Effect of sodium carbonate/sodium silicate activator on the rheology, geopolymerization and strength of fly ash/slag geopolymer pastes, Cem Concr Compos, vol. 97, pp. 226–238, 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.12.007.
- [57] C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernandez-Jimenez, J. Skibsted, A. Palomo, Clay reactivity: Production of alkali activated cements, Appl Clay Sci, vol. 73, no. 1, pp. 11–16, 2013, doi: 10.1016/j.clay.2012.10.012.
- [58] F. Pacheco-Torgal, J. A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindapasirt, Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes. 2014. doi: 10.1016/C2013-0-16511-7.
- [59] A. Fernandez-Jimenez, I. García-Lodeiro, A. Palomo, Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials, J Mater Sci, vol. 42, no. 9, pp. 3055–3065, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0584-8.
- [60] G. Bumanis, L. Vitola, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, D. Bajare, The Effect of Heat Treatment on Alkali Activated Materials, Materials Science (Medžiagotyra), vol. 23, no. 3, pp. 266–272, 2017.

- [61] X. Querol, Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, *Int J Coal Geol*, vol. 50, no. 1–4, pp. 413–423, 2002, doi: 10.1016/S0166-5162(02)00124-6.
- [62] Z. Zhang, H. Wang, J. L. Provis, F. Bullen, A. Reid, 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, 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.03.021.
- [63] A. Ferna, Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder : Effect of the activator, vol. 35, pp. 1984–1992, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.03.003.
- [64] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, M. T. Blanco, A. Palomo, FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H,” *J Solgel Sci Technol*, vol. 45, no. 1, pp. 63–72, 2008, doi: 10.1007/s10971-007-1643-6.
- [65] A. Criado, M. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, 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, 2005, doi: 10.1016/j.fuel.2005.03.030.
- [66] W. K. W. Lee, J. S. J. Van Deventer, Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates, *Langmuir*, vol. 19, no. 21, pp. 8726–8734, 2003, doi: 10.1021/la026127e.
- [67] A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 86, no. 1–3, pp. 207–214, 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.05.057.
- [68] J. Minkiewicz, W. Mozgawa, M. Kr, IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite, vol. 1126, pp. 200–206, 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.02.027.
- [69] M. J. Genge, A. P. Jones, and G. D. Price, An infrared and Raman study of carbonate glasses: implications for the structure of carbonatite magmas, *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 59, no. 5, pp. 927–937, 1995, doi: 10.1016/0016-7037(95)00010-0.
- [70] J. Minkiewicz, W. Mozgawa, M. Kr, IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite, vol. 1126, pp. 200–206, 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.02.027.
- [71] W. Rondon, Application of 3A Zeolite Prepared from Venezuelan Kaolin for Removal of Pb (II) from Wastewater and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Am J Analyt Chem*, vol. 04, no. 10, pp. 584–593, 2013, doi: 10.4236/ajac.2013.410069.
- [72] H. Mahmood, M. Moniruzzaman, S. Yusup, N. Muhammad, T. Iqbal, H. M. Akil, Ionic liquids pretreatment for fabrication of agro-residue/thermoplastic starch based composites: A comparative study with other pretreatment technologies, *J Clean Prod*, vol. 161, pp. 257–266, 2017, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2017.05.110.



Laura Vītola dzimusi 1993. gadā Priekulē. Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) ieguvusi profesionālo bakalaura grādu un inženiera kvalifikāciju (2017) un profesionālo maģistra grādu (2018) būvniecībā. Kopš 2014. gada ir RTU Būvniecības inženierzinātņu fakultātes Materiālu un konstrukciju institūta zinātniskā asistente, kopš 2019. gada – pētniece. Vairākkārt stažējusies ārzemju zinātniskajās institūcijās, tai skaitā Viļņas Ģedimina tehniskās universitātes Betona tehnoloģiju laboratorijā (Viļņā, Lietuvā), Kauņas Tehnoloģiju universitātes Būvniecības inženierzinātņu un arhitektūras fakultātē (Kauņā, Lietuvā), Eduardo Torrohas Konstrukciju zinātņu institūtā (Madridē, Spānijā), Brunela Universitātes Būvniecības un vides inženierzinātņu katedrā (Londonā, Apvienotajā Karalistē). 2022. gadā L. Vītola ieguva *L'ORÉAL-UNESCO* balvu "Sievietēm zinātnē".