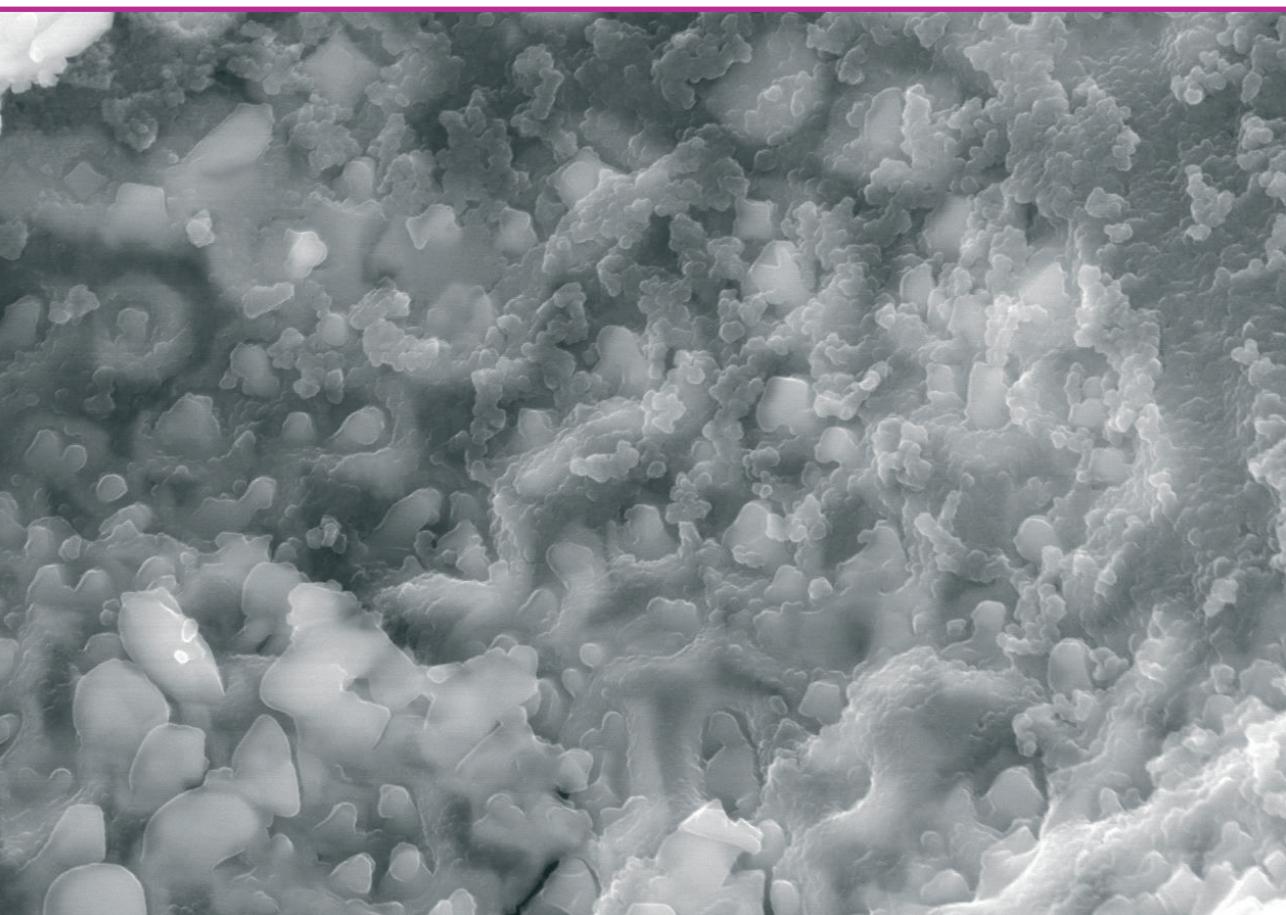


Laura Vītola

# ĢEOPOLIMĒRA SAISTVIELA ILGTSPĒJĪGU ALTERNATĪVO BŪVMATERIĀLU RAŽOŠANAI

Promocijas darbs



# RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Būvniecības inženierzinātņu fakultāte

Materiālu un konstrukciju institūts

**Laura Vitola**

Doktora studiju programmas “Būvniecība” doktorante

## ĢEOPOLIMĒRA SAISTVIELA ILGTSPĒJĪGU ALTERNATĪVO BŪVMATERIĀLU RAŽOŠANAI

**Promocijas darbs**

Zinātniskās vadītājas  
profesore *Dr. sc. ing.*

DIĀNA BAJĀRE

profesore *Dr. sc. ing.*

INA PUNDIENĒ

RTU Izdevniecība

Rīga 2023

## PRIEKŠVĀRDS

Promocijas darbs izstrādāts Būvmateriālu un būvizstrādājumu katedrā, Materiālu un konstrukciju institūtā, Būvniecības inženierzinātņu fakultātē, Rīgas Tehniskajā universitātē. Promocijas darbā ietvaros veikts pētījumu kopums par Eiropas Zaļā kurga nostādnēm atbilstošas ģeopolimēra saistvielas izstrādi, īpašībām un tās potenciālo pielietojumu bio-kompozītu ražošanā.

Eksperimentālajā daļā temperatūras un aktivizācijas šķīduma ietekme uz ģeopolimēru saistvielas īpašībām praktiski pētīta Vīļas Gedimina Tehniskā universitātes Betona tehnoloģiju laboratorijā (Vīļi, Lietuvā) pie profesores Inas Pundienes (Ina Pundienė). Ceolītu sintēze apgūta Kauņas Tehnoloģiju universitātes Būvniecības inženierzinātņu un arhitektūras fakultātē (Kauņa, Lietuvā) pie prof. Dr.sc.ing. Danutes Vaičiukainienes (Danutė Vaičiukynienė), bet pētījuma sadaļa par ģeopolimēra saistvielas modifīcēšanu ar ceolītu piedevu izstrādāta Eduardo Torrohas konstrukciju zinātņu institūtā (Madridē, Spānijā) Dr.sc.ing. Anas Marias Fernandezas Jimenezas (Ana María Fernández Jiménez) vadībā. Darba izstrādes procesā teorētiskās. Ilgtermiņa mobilitātē Brunel universitātes Būvniecības un vides inženierzinātņu katedrā pie prof., PhD Ksiantminga Žou (Xiangming Zhou) nostiprinātas teorētiskās un praktiskās zināšanas par industriālo blakusprodukta un būvniecības atkritumu izmantošanu ģeopolimēra materiālu ražošanā.

## **ANOTĀCIJA**

Promocijas darba ietvaros izstrādātas Eiropas Savienības Zaļā kursa izvirzītajām prasībām (t. i., CO<sub>2</sub> emisiju samazinājumam un resursu taupīšanai) atbilstošas ģeopolimēra saistvielas no industriāliem blakusproduktiem, izpētītas to īpašības un piemērotība biokompozītu izgatavošanā.

Sārmainā vidē izejmateriālos esošie alumināti un silikāti disociējas, un notiek polimerizācija, kā rezultātā veidojas ģeopolimēra struktūra. Ģeopolimēru saistvielu izgatavošanai izmantots industriālos apstākļos kā blakusprodukts iegūts metakaolīns.

Promocijas darbā veiktie pētījumi orientēti uz ģeopolimēra saistvielu izpēti. Raksturotas ģeopolimēra saistvielu īpašības atkarībā no sastāva, temperatūras un sastāva maišīšanas ilguma, ka arī ceolītu klātbūtnes sastāvā. Ģeopolimēru saistvielām noteiktas mehāniskās un fizikālās īpašības, pētīta mikrostruktūra, noteikts kīmiskais un mineraloģiskais sastāvs, kā arī raksturota to piemērotība biokompozītu izgatavošanai.

Promocijas darba ietvaros iegūtas ģeopolimēra saistvielas ar blīvumu no 1230 līdz 1670 kg/m<sup>3</sup>, spiedes stiprību no 10 līdz 48 MPa un lieces stiprību no 3 līdz 18 MPa (7. dienā). Papildus tam iegūtas ģeopolimēra saistvielas ar paaugstinātu porainību, kuriem blīvums ir no 460 līdz 550 kg/m<sup>3</sup>, kopējā porainība no 76 - 79 % un spiedes stiprība 3. dienā pēc to izgatavošanas sasniedz 1 MPa. Šie materiāli ir stabili ūdens vidē līdz par 30 dienu ilgam laika periodam. Izmantojot izstrādātās saistvielas, izgatavoti biokompozīti ar materiāla blīvumu no 260 līdz 400 kg/m<sup>3</sup>, spiedes stiprību līdz 0,5 MPa un siltumvadītspēju robežās no 0,061 līdz 0,077 W/(m·K).

Promocijas darbs sastāv no anotācijas, ievada, četrām galvenajām nodaļām (kas sadalītas apakšnodaļās), secinājumiem un literatūras saraksta. Pirmajās trīs nodaļās ir veikts literatūras apskats, uz kā pamata formulēts disertācijas mērķis un izvirzīti uzdevumi tā sasniegšanai, 4. nodaļā ir aprakstītas pētījumos izmantotās metodes, izmantotie materiāli un aprakstīts uzdevumu izpildes un mērķa sasniegšanas process.

Darbs satur 107 lappuses, 54 attēlus, 12 tabulas un literatūras sarakstu ar 219 literatūras avotiem. Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā.

## **ANNOTATION**

In the framework of the thesis, geopolymers from industrial by-products have been developed, their properties and suitability for the production of bio-composites have been investigated, and geopolymers from industrial by-products have been developed that meet the requirements of the European Union Green Deal (i. e., CO<sub>2</sub> emission reduction and resource saving).

Aluminates and silicates present in raw materials dissociate and polymerise in alkaline environments, resulting in the formation of a geopolymers structure. Metakaolin, a by-product of industrial process, is used as the main raw material (source of aluminosilicates).

The research carried out in this thesis is focused on the study of geopolymers binders. The properties of the geopolymers binders depending on the composition, temperature and mixing time, as well as the presence of zeolites in the formulation are characterised. The mechanical and physical properties of the geopolymers binders have been determined, the microstructure has been studied, the chemical and mineralogical composition has been determined and their suitability for the development of bio-composites has been characterised.

Geopolymer binders with material densities from 1230 to 1670 kg/m<sup>3</sup>, compressive strengths from 10 to 48 MPa and flexural strengths from 3 to 18 MPa on day 7, porous geopolymers materials with material densities from 460 to 550 kg/m<sup>3</sup>, total porosities from 76 to 79 % and compressive strengths from 3 to 18 MPa on day 3 and stable pH > 10 in aqueous media for a period of 30 days, as well as bio-composites with a material density of 260 to 400 kg/m<sup>3</sup>, compressive strength up to 0.5 MPa and thermal conductivity between 0.061 and 0.077 W/(m-K) have been obtained in the framework of the thesis.

The thesis consists of an abstract, an introduction, four main chapters (divided into subsections), conclusions and a list of references. The first three chapters review the literature, on the basis of which the aim of the thesis is formulated and the tasks to achieve it are set out. Chapter 4 describes the methods and materials used in the studies and describes the process of completing the tasks and achieving the aim.

The thesis contains 107 pages, 54 figures, 12 tables and a list of 219 references. The thesis is written in Latvian.

## SATURS

PROMOCIJAS DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI .....	7
DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS .....	8
Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne .....	8
Promocijas darba mērķis.....	9
Promocijas darba uzdevumi .....	9
Pētījuma zinātniskā novitāte .....	9
Promocijas darba praktiskais nozīmīgums .....	10
Pētīšanas metodika .....	10
Pētījumu robežas .....	11
Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes .....	11
Promocijas darba sastāvs un apjoms .....	12
Promocijas darba rezultātu aprobācija.....	12
Publikāciju saraksts .....	13
1. EIROPAS POLITISKĀS NOSTĀDNES .....	15
1.1. Ilgtspējīgas attīstības pirmsākumi un attīstība būvniecības sektorā .....	15
1.2. Eiropas Zaļais kurss .....	17
1.3. Aprites ekonomika un tās nozīme būvniecības sektorā .....	18
2. BŪVНИЕCĪBAS SEKTORA IETEKME UZ VIDI .....	22
3. INOVATĪVI BŪVMATERIALI AR PAZEMINĀTU IETEKMI UZ VIDI .....	27
3.1. Ģeopolimēri .....	28
Izejmateriāli.....	29
Izgatavošana .....	32
Ģeopolimēru īpašības .....	33
Ģeopolimēru pielietojums .....	36
3.2. Biokompozīti .....	37
4. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	40
4.1. Materiāli un metodes.....	40
Izejmateriāli.....	40
Testu metodes.....	43
4.2. Temperatūras un aktivizācijas šķīduma ietekme uz ģeopolimēru saistvielas īpašībām .....	46
Paraugu izgatavošanas tehnoloģija .....	46
NaOH šķīduma un ūdens viskozitāte dažādās temperatūrās .....	47
Svaigas ģeopolimēru saistvielas elektrovadīspēja .....	47
Svaigas ģeopolimēra saistvielas viskozitāte .....	48
Svaigas ģeopolimēra saistvielas plūstamība .....	49

Materiāla blīvuma izmaiņas ģeopolimēra saistvielas cietēšanas laikā .....	50
Ultraskājas impulsa ātruma izmaiņas ģeopolimēra saistvielā cietēšanas laikā .....	51
Sacietējušas ģeopolimēra saistvielas porainība un poru izmēra sadalījums .....	52
Sacietējušas ģeopolimēra saistvielas spiedes stiprība.....	54
Sacietējušas ģeopolimēra saistvielas mineraloģiskais sastāvs .....	54
Secinājumi.....	55
<b>4.3. Saistvielas maisīšanas ilguma ietekme uz ģeopolimēru saistvielas īpašībām.....</b>	<b>55</b>
Paraugu izgatavošanas tehnoloģija .....	56
Svaigas ģeopolimēra saistvielas plūstamība .....	57
Sacietējušas ģeopolimēra saistvielas materiāla blīvums.....	57
Sacietējušas ģeopolimēra saistvielas spiedes stiprība.....	58
Secinājumi .....	60
<b>4.4. Ģeopolimēra saistvielas izskalošanās .....</b>	<b>61</b>
Paraugu izgatavošanas tehnoloģija .....	61
Poraina ģeopolimēra fizikālās un mehāniskās īpašības .....	63
Poraina ģeopolimēra mineraloģiskais sastāvs .....	64
Poraina ģeopolimēra kīmiskā struktūra .....	66
Poraina ģeopolimēra struktūra.....	67
Poraina ģeopolimēra termogravimetrija un diferenciālā termiskā analīze.....	68
Poraina ģeopolimēra izskalošanās .....	69
Secinājumi .....	72
<b>4.5. Ceolītu veidošanās un attīstība ģeopolimēra struktūrā .....</b>	<b>73</b>
Paraugu izgatavošanas tehnoloģija .....	73
Ceolītu ietekme uz ģeopolimēru saistvielas materiāla blīvumu un mehānisko stiprību....	74
Ceolītu ietekme uz ģeopolimēru saistvielas mineraloģisko sastāvu.....	76
Ceolītu ietekme uz kīmisko saišu veidošanos ģeopolimēra saistvielās .....	77
Ceolītu ietekme uz ģeopolimēru saistvielas mikrostruktūru.....	79
Secinājumi .....	82
<b>4.6. Ģeopolimēra saistvielas un biopildvielu saderība .....</b>	<b>82</b>
Paraugu izgatavošanas tehnoloģija .....	82
Ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītu īpašības .....	82
Secinājumi .....	85
<b>4.7. Izstrādāto būvmateriālu ilgtspējības novērtējums .....</b>	<b>85</b>
<b>SECINĀJUMI .....</b>	<b>89</b>
<b>IZMANATOTIE LITERATŪRAS AVOTI .....</b>	<b>91</b>

## **PROMOCIJAS DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI**

- A1 – 8M NaOH šķīdums  
A2 – 8M NaOH šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar nātrijs metasilikāta šķīdumu  
A3 – 8M NaOH šķīdums, no kā 20 % aizstāts ar nātrijs metasilikāta šķīdumu  
A4 – nātrijs metasilikāta šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar NaOH pārslām  
AS – aktivizācijas šķīdums  
AS/MK – aktivizācijas šķīduma un metakaolīna attiecība  
AS/S – aktivizācijas šķīduma un sauso izejvielu attiecība  
C1 – laboratorijas apstākļos iegūta ceolītu piedeva ar ceolītu P1 sastāvā  
C2 – laboratorijas apstākļos iegūta ceolītu piedeva ar ceolītu 4A sastāvā  
DTA – diferenciālā termiskā analīze  
EDX – izkliedēto rentgenstaru enerģijas spektroskopija  
EK – Eiropas Komisija  
ES – Eiropas Savienība  
FA – elektrofiltru pelni  
FTIR – Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija  
H – hematīts  
HS – hidroksilsodalīts  
HS-A – kaņepju spaļi (SIA "Natural Fibre")  
HS-B – kaņepju spaļi (SIA "Latgales Lauksaimniecības zinātnes centrs")  
IKP – iekšzemes kopprodukts  
LCA – dzīves cikla analīze  
M – mullīts  
Micro-CT – rentgenstaru mikrotomogrāfija  
MK – metakaolīns  
Q – kvarcs  
SEG – siltumnīcas efektu izraisošās gāzes  
SEM – skenējošā elektronu mikroskopija  
TG – termogravimetrija  
UPV – ultraskapņās impulsa ātrums  
XRD – rentgenstaru difraktometrija  
XRF – rentgenstaru fluorescence

# DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

## Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne

Klimata pārmaiņas un ierobežotie resursi ir mūsdieni 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 kura pamatlēmumi, 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 laiks 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 lietus [10]. Tāpēc visos centienos saistībā ar globālajām klimata pārmaiņām un tūrāku ražošanu būvniecības nozare ir jāuzskata par vienu no galvenajām nozarēm, kuras kaitējumu videi nepieciešams būtiski samazināt [11].

Ir aprēķināts, ka vienas tonnas portlandcementa ražošana rada aptuveni 0,8 tonnu CO<sub>2</sub> SEG emisiju, un aptuveni 2–8 % no globālā enerģijas patēriņa ir saistīts tieši ar portladcementa 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 portlandcementa alternatīvu, jo tiem ir salīdzinoši zemas CO<sub>2</sub> 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 atklātās 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 (portlandcementa 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 šķiduma 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<sup>-</sup> jonus 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 kurga 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. Geopolimerizācijas 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 maišījuma).

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 ( $260\text{--}400 \text{ kg/m}^3$ ) siltumizolācijas materiāls ar spiedes stiprību līdz  $0,48 \text{ MPa}$ , siltumvadītspēju –  $0,061\text{--}0,077 \text{ W/(m \cdot K)}$ . Jaunajam būvniecības produktam veikts ietekmes uz vidi novērtējums un secināts, ka tas atbilst ES Zaļā kursa pamatnostādnēm.

## Promocijas darba praktiskais nozīmīgums

Tradicionāli ģeopolimēra saistvielu ražošana tiek uzskatīta par sarežģītu, zināšanu ietilpīgu un cilvēciskā faktora viegli ietekmējamu procesu. Turklat 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  $\text{CO}_2$  emisijas, salīdzinot ar tradicionālajām saistvielām, ģeopolimēru izmantošanā iespējams izmantot industriālos blakusproduktus un atkritumus, samazinot neatjaunojamo resursu patēriņu, iespējams izgatavot ģeopolimēru 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  $48 \text{ MPa}$  un liecē līdz  $18 \text{ MPa}$ , 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 –  $0,061\text{--}0,077 \text{ W/(m \cdot K)}$ .

## 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 vibroviskoziometru SV-10, bet plūstamība saskaņā ar *ASTM C 1437*. Elektrovadītspēja noteikta ar *Mettler-Toledo* ražoto *MPC 227* mērinstrumentu.

Ģeopolimēra saistvielas struktūras attīstība raksturota ar ultraskāņas 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-Steinagger metodi. Ūdensuzsūce pēc masas noteikta kā procentuālās masas izmaiņas. Atvērto porainību pēc tilpuma aprēķināta kā uzsūktā ūdens tilpuma un sausā parauga tilpuma daļums procentos. Lai noteiktu materiāla cetas 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 kvalitātivais 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  $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ . Geopolimēru pH noteikts ar portatīvo pH/mV mērītāju HI 991003. Iegūtie izskalojumi titrēti, lai noteiktu  $\text{OH}^-$  grupu ( $\text{OH}^- \text{ mol/(l · g)}$ ) ar  $0,01\text{ M HCl}$ .

Izmantotās biopildvielas pētītas, izmantojot digitālo mikroskopu Veho Discovery Dx-3 USB. To bēruma blīvums testēts, nosakot spaļu masu  $3\text{ l}$  tilpuma traukā, kas aizpildīts, spaļiem tajā brīvi krītot no  $20\text{ cm}$  augstuma. Daļīnu 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 mērišanas 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  $1500\text{ kg/m}^3$**  un spiedes stiprību vismaz **8 MPa** pēc 28 dienu cietēšanas.
- Iegūt porainus ģeopolimērus ar materiāla blīvumu **līdz  $550\text{ kg/m}^3$**  un kopējo porainību **līdz 79 %**, kuriem  $\text{OH}^-$  izskalošanās no struktūras nepārsniedz  **$0,025\text{ mol/(l · g)}$**  35 dienu ilgā laika periodā.
- Ģeopolimēra saistvielas un biopildvielu saderības novērtēšanai iegūti biokompozīti ar materiāla blīvumu  **$260\text{--}400\text{ kg/m}^3$**  un spiedes stiprību **līdz 0,5 MPa**.

## Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes

- Ģeopolimēra saistvielas reologija, mehāniskā stiprība un strukturālās īpašības pie nemainīga sastāva nosaka sākotnējā izejielu 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, h<sub>5</sub>-indekss – 7.

Darbā iegūtie rezultāti aprobēti sekojošās starptautiskās konferencēs:

1. 6<sup>th</sup> International Conference “Advanced Construction”, Kaunas University of Technology, Lithuania, 20.09.2018.
2. GeopolymerCamp 2019, Geopolymer Institute, France, 8.–10.07.2019.
3. 4<sup>th</sup> 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 61<sup>st</sup> International Scientific Conference, Section “Construction Science”, Riga Technical University, Latvia, 22.10.2020.
6. 2<sup>nd</sup> International Symposium on “Sustainable Construction”, University of Salerno, Italy, 2.–3.10.2021.
7. Riga Technical University 60<sup>th</sup> International Scientific Conference, Section “Construction Science”, Riga Technical University, Latvia, 28.10.2020.

8. 10<sup>th</sup> UBT Annual International Conference on civil Engineering, Infrastructure and Environment, University of Business and Technologies, Kosovo, 29.–30.10.2021.
9. 5<sup>th</sup> 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 geopolymers 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. Pranckeviciene, 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. Cieślakiewicz, 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 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 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. Korjakin, 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 geopolymers pastes,” Sustainability, vol. 12, no. 19, 2020, doi: 10.3390/su12198216.

10. G. Bumanis, **L. Vitola**, L. Stipniece, J. Locs, A. Korjakins, 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.

# 1. EIROPAS POLITISKĀS NOSTĀDNES

## 1.1. Ilgtspējīgas attīstības pirmsākumi un attīstība būvniecības sektorā

Pēc gadu desmitiem ilgas neapdomīgas un neierobežotas energijas un resursu patēriņšanas, iegutie pierādījumi ir neapstrīdami – cilvēku darbības ietekmē vidi un pašus cilvēkus. Jau 1987. gadā Brundtlandes komisija radīja 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.”**

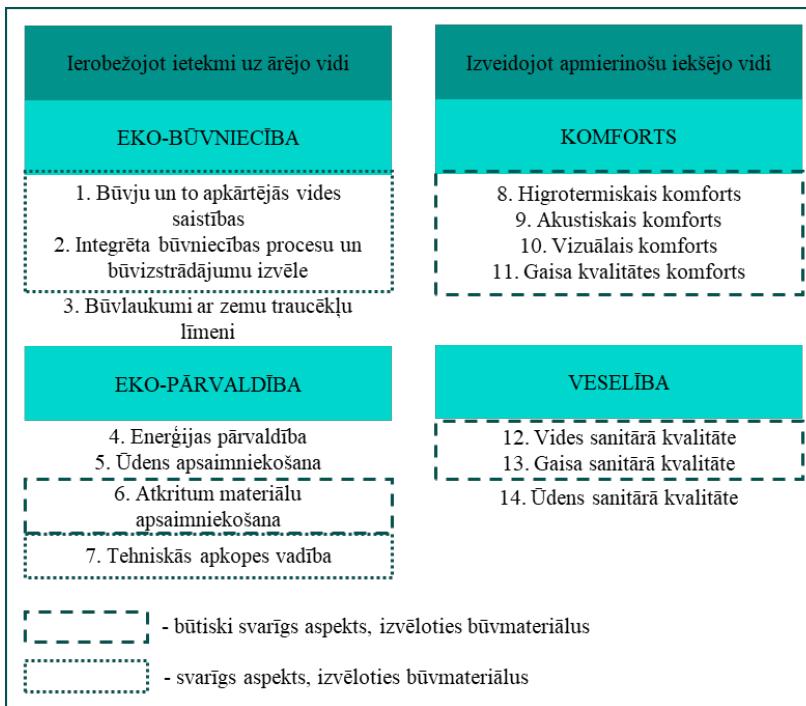
Šī koncepcija gadu gaitā ir izplatījusies sabiedrībā, galu galā klūstot par politikas un ekonomikas pamatnostādni, kā arī par cilvēces izdzīvošanas jautājumu. Līdz ar to gan rūpniecības, būvniecības, lauksaimniecības, enerģētikas, transporta, gan arī citu cilvēces darbību ietvaros ir jārisina “ilgtspējīgas attīstības” jautājumi. Apvienoto Nāciju Organizācijas Vides programmas atklātais ziņojums atspoguļo mūsu sabiedrības attīstību kopš Brundtlandes ziņojuma publicēšanas, izceļot ilgtspējīgas attīstības nozīmi un nepieciešamību. [23]

Dabas resursi, kas nepieciešami cilvēku vajadzību apmierināšanai un sabiedrības turpināšanai, lielākoties ir ierobežoti un neatjaunojami. Līdzīgi kā globālās sasilšanas draudi, galveno satraukumu rada resursu – gan minerālu, gan aramzemes – izsīkšana, kas neizbēgami liek cilvēkiem mainīt savu nostāju tuvākajā laikā [24]. Darbības, kas saistītas ar būvniecību un sabiedriskiem projektiem, lai arī tām nav obligāti jāizmanto materiāli, kuru izcelsme ir no neizsmēļamiem avotiem (izņemot ceļu infrastruktūru, kas patēriņe bitumenu), ir vienīgais lielākais dabisko resursu patēriņa iemesls (t. i., 31%) Eiropā [25]. **Kopumā būvniecības sektora pārstāvjiem ir četri galvenie izaicinājumi:**

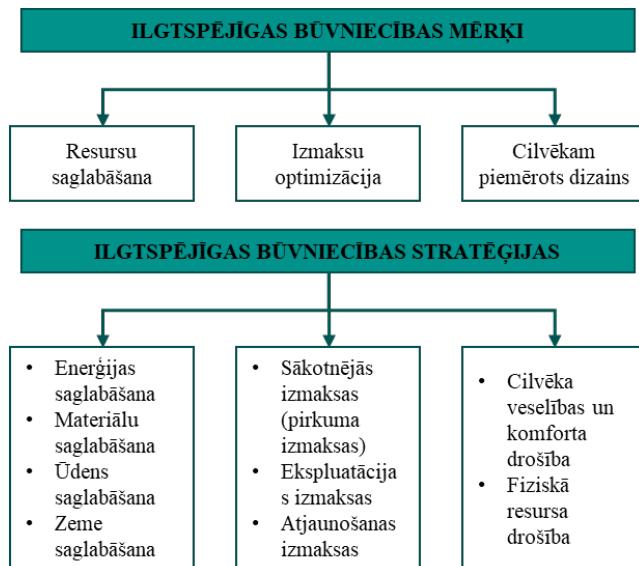
- siltumnīcas efektu izraisošo gāzu emisijas;
- enerģijas patēriņš;
- neatjaunojamo resursu izmantošana;
- atkritumu apsaimniekošana un otrreizēja pārstrāde.

Zinātieki ir ierosinājuši pieņemt daudzdisciplīnu pieeju saskaņā ar Augstas vides kvalitātes (angļu val. *high quality of environment*) 14 mērķiem [26], lai nodrošinātu ilgtspējīgu nākotni būvniecības sektorā. Kā redzams 1.1. att., šī daudzdisciplīnu pieeja sevī ietver septiņus mērķus, kas saistīti ar vides ietekmi, un septiņus mērķus, kas nodrošina iekšelpu vidi. Būvniecības sektorā būtiski svarīga ir atkritumu apsaimniekošana ietekmes uz ārējo vidi ierobežošana. Tai pašā laikā svarīga ir arī būvniecības procesu un būvizstrādājumu izvēle, ka arī tehniskā apkope infrastruktūras ekspluatācijas laikā.

Visā ēkas dzīves ciklā ir jābūt ievērotai ilgtspējīgas būvniecības praksei, lai veicinātu konkurences priekšrocības. Kopumā ir identificēti trīs vispārīgie ilgtspējīgas būvniecības mērķi (t. i., resursu saglabāšana, izmaksu optimizācija un cilvēkam piemērots dizains), kuriem jāveido ietvars ilgtspējīgas ēku projektēšanas un būvniecības īstenošanas procesa laikā (skat. 1.2. att.), vienlaikus pieturoties pie ilgtspējīgas būvniecības stratēģijas. [27]



1.1. att. Augstas vides kvalitātes 14 mērķi un būvmateriālu izvēles nozīme to sasniegšanā. [26].

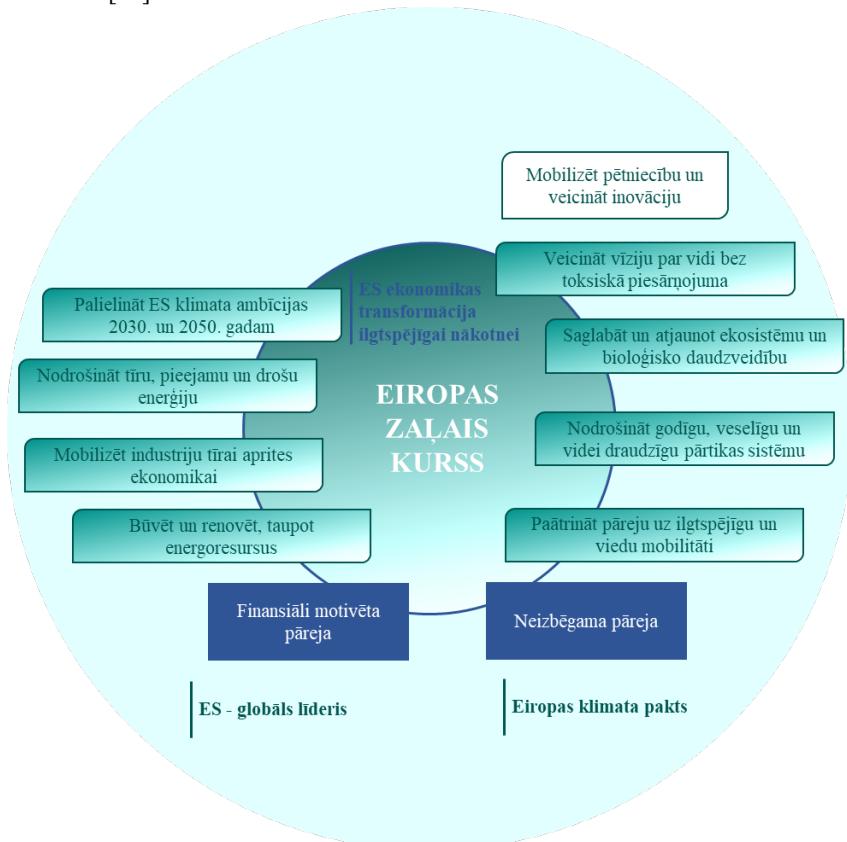


1.2. att. Ilgtspējīgas būvniecības mērķi un stratēģijas [27].

## 1.2. Eiropas Zaļais kurss

Klimata pārmaiņas ir mūsdienu lielākais izaicinājums, kas veicina veidot pavism jaunu ekonomikas modeli. Tādēļ Eiropas Komisija (EK) 2020. gada martā pieņema 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 efekta izraisīšo gāzu emisijas par vismaz 55 % salīdzinājumā 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 pirmo klimata neitrālo kontinentu pasaule – globālo līderi (1.3. att.), t. i., izvirzīt prasības visām ES ekonomikas nozarēm mainīties un kļūt tādām, lai līdz 2030. gadam sasniegtu izvirzītos klimata mērķus godīgā, rentablā un konkurēspējīgā veidā. ES pāreja uz aprites ekonomiku samazinās dabas resursu pārmērīgu un nelietderīgu izmantošanu un radīs ilgtspējīgu izaugsmi un darbavietas. Tas arī ir priekšnoteikums, lai sasniegtu ES 2050. gada klimata neutralitātes mērķi un apturētu bioloģiskās daudzveidības samazināšanos. [28]



1.3. att. Eiropas Zaļā kursa būtības shēma [28].

Jaunais rīcības plāns izsludina iniciatīvas visā produktu dzīves ciklā. Tas ir vērsts uz efektīvu produktu ražošanu, veicinot aprites ekonomikas ieviešanas procesus un ilgtspējīgu produktu patēriņu, un tā mērķis ir nodrošināt to, ka tiek novērsta atkritumu nelietderīga uzglabāšana, savukārt izmantotie resursi tiek saglabāti ES ekonomikā pēc iespējas ilgāk.

Prognozē, ka nākamajos četrdesmit gados materiālu (tai skaitā minerālu) patēriņš divkāršosies, savukārt gadā radītais atkritumu daudzums līdz 2050. gadam varētu palielināties par 70 % [29]. Tā kā pusi no kopējām siltumnīcas efektu izraisošo gāzu emisijām un vairāk nekā 90 % no biodaudzveidības zudumu un ūdens resursu noslodzes izraisa resursu ieguve un apstrāde, Eiropas Zaļā kurga ietvaros ir izstrādāta vienota stratēģija, kā veidot klimata neitrālu, resursu efektīvu un konkurētspējīgu ekonomiku [30]. Lai šīs vērienīgās ieceres piepildītu, ES ir straujāk jāpārkārtojas uz reģeneratīvās izaugsmes modeli, kas planētai atdod vairāk, nekā no tās paņem, jāvirzās uz resursu patēriņa salāgošanu ar planētas iespēju robežām un līdz ar to jātiecas nākamajā desmitgadē samazināt patēriņa nospiedpēdu un divkāršot materiālu atkārtotas izmantošanas rādītājus.

Savukārt kopīgais darbs pie ilgtspējīgu produktu izveides uzņēmumiem pavērs jaunas izdevības ES un aiz tās robežām. Šī progresīvā, tomēr neatgriezeniskā pāreja uz ilgtspējīgu ekonomikas sistēmu, ir neatnemama jaunās ES rūpniecības stratēģijas sastāvdaļa. Nesen veikts pētījums liecina, ka aprites ekonomikas principu piemērošana visā ES ekonomikā var palielināt ES IKP par papildu 0,5 % līdz 2030. gadam, radot aptuveni 700 000 jaunu darba vietu. Nav šaubu, ka tas ir ekonomiski izdevīgi arī uzņēmumiem, jo ražošanas uzņēmumi ES vidēji tērē apmēram 40 % no apgrozāmajiem līdzekļiem izejmateriālu iegādei. Aprites cikla biznesa modeļi var palielināt ražojošo uzņēmumu rentabilitāti, vienlaikus pasargājot tos no resursu cenu svārstībām. [31]

Plānots, ka aprites ekonomika nesīs tādus ieguvumus kā kvalitatīvus, funkcionālus un drošus produktus, kas ir gan efektīvi, gan cenas ziņā pieejami, kalpo ilgāk un kurus var atkal izmantot, salabot un efektīvi pārstrādāt. Pateicoties dažādiem jauniem ilgtspējīgiem pakalpojumiem, modelim “produkti kā pakalpojumi” un digitālajiem risinājumiem, uzlابosies dzīves kvalitāte, radīsies inovatīvas profesijas, kā arī būs iespējams pilnveidot zināšanas un prasmes.

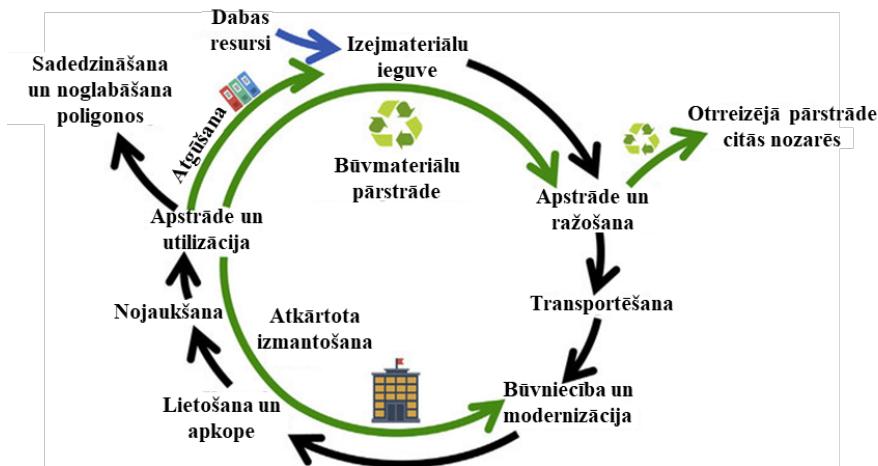
### 1.3. Aprites ekonomika un tās nozīme būvniecības sektorā

Aprites ekonomika ir ekonomikas attīstības modelis, kura mērķis ir samazināt cilvēku darbību negatīvo ietekmi ilgtermiņā [32]. Tās mērķa sasniegšanai tiek piemēroti 3Rs principi: samazināt, izmantot atkārtoti un pārstrādāt. A. Pont kopā ar kolēģiem piedāvā 3Rs principus papildināt ar vēl trīs (skat.1.4. att.). Līdz ar resursu patēriņa samazināšanu, atkārtotu izmantošanu un pārstrādi (angļu val. *reduce, reuse, recycle*) vitāli svarīgi ir arī informēt sabiedrību, apzināties potenciālās sekas un uzņemties atbildību (angļu val. *release, realise, responsibility*). Tādā veidā maksimāli veicinot resursu palikšanu ekonomikā un pievienotās vērtības nodrošināšanu, produktam sasniedzot dzīves cikla beigas. [33]



1.4. att. Aprites ekonomikas mērķa sasniegšanas pamatprincipi [33].

Aprites ekonomikas paradigma ir ierosināta, lai mainītu pašreizējo ražošanas un patēriņa modeli “ņem – radi – izmet” (angļu val. *take – make – dispose*), kas apdraud cilvēka dzīves ilgtspēju uz Zemes un tuvojas planētas robežām [34]. Lai veiktu pasākumus šajā virzienā, ir nepieciešams veidot cilpas, atkārtoti izmantojot atkritumus un resursus, kā arī palēnināt materiālu nolietošanos, izstrādājot ilgstoši un atkārtoti lietojamus produktus [35]. Aprites ekonomikas attīstība un ietekme joprojām turpinās, un nav vienotas aprites ekonomikas definīcijas tās starpdisciplinārā rakstura dēļ [36]. Neskatoties uz to, ka trūkst vispārpieņemtas aprites ekonomikas definīcijas, zinātnieki un praktiķi ir vienojušies, ka aprites ekonomika uzlabo sastāvdaļu, materiālu un izstrādājumu dzīves ciklu, tos atkārtoti izmantojot, remontējot, pārstrādājot, atkārtoti ražojot un atjaunojot [37]. J. Kirchherr kopa ar kolēģiem piedāvā aprites ekonomikas definīciju: “Ekonomiskā sistēma, kas aizstāj “aprites cikla beigu” koncepciju ar materiālu samazināšanu, alternatīvu atkārtotu izmantošanu, pārstrādi un reģenerāciju ražošanas/izplatišanas un patēriņa procesos” [38]. Tā darbojas mikro līmenī (produkti, uzņēmumi, patērētāji), mezo līmenī (eko industriālie parki) un makro līmenī (pilsēta, reģions, valsts un ne tikai), ar mērķi īstenot ilgtspējīgu attīstību, tādējādi vienlaikus radot vides kvalitāti, ekonomisku (skat. 1.5. att.) labklājību un sociālo vienlīdzību pašreizējo un nākamo paaudžu labā, ko nodrošina jauni biznesa modeļi un atbildīgi patērētāji. [39]



1.5. att. Aprites ekonomikas shēma [39].

Būvniecības nozare ir viena no visvairāk resursus patērijošām nozarēm visā pasaulei, skatoties no ieguves materiālu, energijas un ūdens patēriņu, kā arī atkritumu rašanās aspekta. 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, t. i., vietējo un viegli pieejamo resursu izmantošanu, energijas un ūdens samazināšanu to ražošanai, transportēšanas samazināšanu, atkritumu izmantošanu to ražošanā, kā arī to atbilstību klimatam, kurā tie tiek izmantoti.

Būvniecības nozare būtiski ietekmē ekonomiku un vidi [40]. Šī nozare sniedz ieguldījumu ekonomikā (apmēram 9% no ES iekšzemes kopprodukta), nodrošina tiešas un netiešas darba iespējas (18 miljoni tiešu darbavietu ES) un apmierina cilvēku vajadzības pēc ēkām un infrastruktūras būvēm [41]. Turklat būvniecības nozare ir viens no galvenajiem resursu patēriņājiem, t. i., aptuveni 50% no kopējā izejvielu patēriņa un 36% no pasaules energijas patēriņa, un būvniecības nozare rada vairāk nekā 35% no visiem ES radītajiem atkritumiem [10], [42].

Tā kā būvniecības (tai skaitā būvobjektu nojaukšanas) projekti rada arī aptuveni trešo daļu no kopējiem ES radītajiem atkritumiem, un ievērojama daļa tiek apglabāta poligonos, tas rada nopietnas vides problēmas visā ēku dzīves ciklā, īpaši ekspluatācijas laikā [43]. Turklat tiek prognozēts, ka ar pašreizējo iedzīvotāju skaita pieauguma tempu, vidusšķira pieaugums no 2 miljardiem līdz vairāk nekā 4 miljardiem cilvēku līdz 2030. gadam [44], līdz ar to jāveido daudz lielāka pilsētu kapacitāte, nekā ir uzbūvēts pēdējos 4000 gados.

Ne mazāk būtisks ir arī izejvielu cenu pieaugums, kas mudina būvniecības nozarē izmantot efektīvāk esošos resursu un radīt alternatīvus materiālus, atkārtoti izmantojot un pārstrādājot.[45] Būvniecības nozare vitāli svarīgi ir pāriet no pašreizējās paradigmas uz ilgtspējīgāku, koncentrējoties uz aprites ekonomikas pieejas pieņemšanu ilgtspējīgas būvniecības nozares nodrošināšanai [46].

Būvniecības nozare ir viena no trim nozarēm ar lielāko potenciālu īstenot aprites ekonomikas stratēģijas [47], jo īpaši izmantojot videi draudzīgus produktus un tehnoloģijas [48]. Aprites ekonomikas principa pieņemšana būvniecības nozare veicina ilgtspējīgu materiālu

izmantošanu, maksimāli palielinot materiālu reģenerāciju un izvairoties no nevajadzīgas atkritumu rašanās un atkritumu apglabāšanas poligonos [49], [50]. Paredzams, ka, piemērojot aprites ekonomikas principus Eiropas apbūvētajā vidē līdz 2030. gadam, ir iespējams ietaupīt 350 miljardus eiro [51]. Tomēr šai nozarei ir raksturīga spēcīga uz projektiem balstīta institucionalizēta prakse un tirgus mehānismi, kas daudzos aspektos neveicina aprites ekonomikas principu iekļaušanu [52]. Ēku projektiem to īstenošanas laikā ir nepieciešams ieguldījums no liela skaita ieinteresēto personu kompleksā piegādes kēdē, kur katrs kēdes posms rada noteiktu ietekmi uz vidi un ražošanas izmaksām [52], [53]. Šajā kontekstā ir skaidrs, ka valdībām ir jāpilda sava galvenā loma, diktējot attiecīgas vadlīnijas un politikas pasākumus, lai atbalstītu pāreju uz aprites ekonomiku būvniecības nozarē [54].

## 2. BŪVΝIECĪBAS SEKTORA IETEKME UZ VIDI

Eiropas normatīvie akti nosaka, ka būvniecības nozarē jāveicina neatjaunojamo dabas resursu racionāla un pārdomāta izmantošana, kā arī jāpalielina atkārtoti izmantojamo resursu izmantošana un jāveicina atjaunojamo dabas resursu izmantošana ražošanā. Līdz ar to ēku ilgtspējības novērtējums kļūst obligāts būvniecības sektora ilgtspējīgai attīstībai visā pasaulei. Ilgtspējības galvenie mērķi ir samazināt kritisko resursu, piemēram, enerģijas, ūdens un izejvielu, izsīkšanu, un novērst vides degradāciju, ko izraisa iekārtas un infrastruktūra visā to dzīves ciklā, un radīt apbūvētu vidi, kas ir droša, produktīva un kurā ir efektīva ūdens un saules enerģijas izmantošana. E. K. Burdova un S. Vilcekova ir izveidojušas vides novērtējuma sistēmas rīku, kas ir validēts Slovākijā (2.1. tabula), attiecībā uz visu resursu saglabāšanu. [55]

2.1. tabula

Ēku vides novērtējuma sistēma saskaņā ar Slovākijas likumdošanu [55]

<b>A.</b> <i>Vietas izvēle un projektu plānošana</i>	A1. Vetas izvēle	Augsti ekoloģiski jutīgas zemes izmantošana; zeme, kas ir neaizsargāta pret plūdiem; attālums līdz tirdzniecības un kultūras objektiem; attālums līdz publiskai zaļajai zonai utt.
	A2. Vetas attīstība	Apbūves blīvuma attīstība; ēkas pielietojuma mainas iespējas; dizaina ietekme uz esošajām ielām ainavām utt.
<b>B.</b> <i>Būvkonstrukcijas</i>	B1. Materiāli	Vietējo materiālu izmantošana; atkārtota materiālu izmantošana un pārstrāde utt.
	B2. Dzīves cikla analīze	Nepieciešamās enerģijas kopsumma; konstrukciju materiālu globālās sasilšanas potenciāls utt.
<b>C.</b> <i>Iekštelpu vide</i>		Termiskais komforts; mitrums; akustiska; dienas apgaismojums; iekštelpu gaisa kvalitāte; kopējie gaistošie organiskie savienojumi utt.
<b>D.</b> <i>Energoefektivitāte</i>	D1. Ekspluatācijas enerģija	Siltumenerģijas patēriņš; mājsaimniecību karstā ūdens energopatēriņš; gaisa apstrādes energopatēriņš; dzesēšanas energopatēriņš, apgaismojuma energopatēriņš utt.
	D2. Aktīvās sistēmas, kas izmanto atjaunojamos enerģijas avotus	Siltumsūknis; fotoelementu tehnoloģija; siltuma rekuperācija utt.
	D3. Energopārvadība	Apgaismojuma sistēmu vadība; lietotāja ierīču sensoru un tehniskā apkope utt.
<b>E.</b> <i>Ūdensapgāde</i>		Ūdens plūsmas optimizācija; virszemes ūdens notece; dzeramā ūdens apgāde; utt.
<b>F.</b> <i>Atkritumu apsaimniekošana</i>		Ekspluatācijas laikā saražoto atkritumu samazināšanas pasākumi; būvniecības, ekspluatācijas un nojaukšanas radīto emisiju samazināšanas pasākumi utt.

Visbiežāk izmantoto enerģiju, piemēram, oglu un naftas, izsīkuma iespēja ir novedusi cilvēci pie jauniem enerģijas avotiem. Kopumā atjaunojamo enerģijas avotu definē kā spēju atjaunoties tādā pašā ātrumā kā no enerģijas avota saņemtā enerģija vai ātrāk nekā avota izsīkšanas ātrums [56]. Ūdens enerģija, vēja enerģija, saules enerģija, vilņu un plūdmaiņu enerģija, bio (organiskā) degviela, ģeotermālā enerģija, ūdenraža enerģija un okeāna enerģija ir atjaunojami enerģijas avoti.

Dažāda veida atjaunojamie materiāli būvniecībā, piemēram, pārstrādāts betons, kaļķu javas, koksnes materiāli, dabisko šķiedru kompozīti, kokmateriālu betona kompozīti, zema oglekļa saturā materiāli u.c., tiek izmantoti dažādos gala patēriņa veidos, lai samazinātu negatīvo ietekmi uz vidi. Kā arī ir dažādi rūpniecības blakusprodukti, kurus var efektīvi izmantot būvmateriālu ražošanā. Šie blakusprodukti ne tikai palīdz samazināt atkritumu daudzumu, bet arī veicina ilgtspējīgu būvniecības praksi.

Elektrofiltru pelni, domnu sārni, amorfī silīcija dioksīda putekļi un dažādi pelni (piemēram, koksnes pelni, rīsu sēnalu pelni, kokosiekstu čaumalu pelni u.c.) tiek plaši izmanto kā mikro un nano piedevas betona izgatavošanā, tādējādi samazinot cementa patēriņu. Šos industriālos blakušproduktais plaši izmanto arī dažādu alternatīvo cementu izgatavošanā to ķīmiskā sastāva dēļ, piemēram, sārnu aktivizētu cementu un ģeopolimēra cementu ražošanā [57], [58].

Smalcinātu betonu un mūra atkritumus no būvju demolēšanas vietām var izmantot kā pārstrādātus pildvielas jaunā betonā vai kā materiālu ceļu un ietvju izbūvē [59].

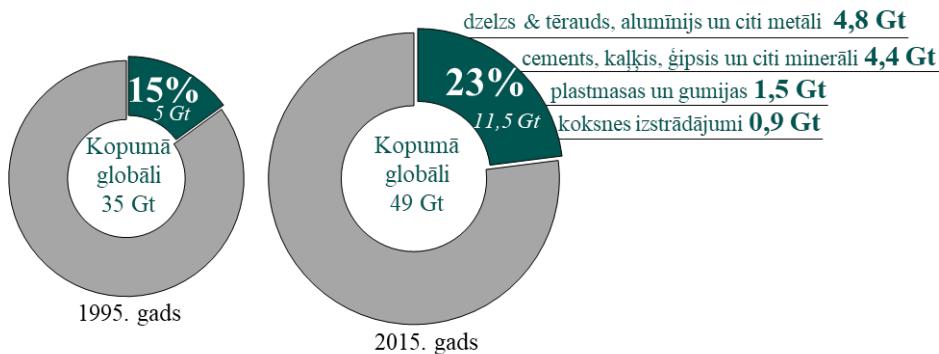
Globālā mērogā aplēses par koka ēku potenciālu klimata pārmaiņu risināšanā ir ļoti atšķirīgas. Piemēram, saskaņā ar C. D. Olivera pētījuma datiem, aizvietojot dzelzbetonu ēku un tiltu būvniecībā ar koksni, varētu panākt CO<sub>2</sub> emisiju samazinājumu pasaulē par 14% - 31% jeb aptuveni 4,7–10,3 Gt CO<sub>2</sub> gadā, pamatojoties uz 2019. gada emisijām [60], [61]. Tai pat laikā pētījumā par koka ēku potenciālu kalpot kā klimata pārmaiņu ierobežojošam risinājumam G. Churkina konstatēja, ka koka ēku būvniecība jaunajiem pilsētniekiem varētu nodrošināt ilgtermiņa oglekļa uzkrājumu 0,01–0,68 Gt CO<sub>2</sub> gadā pašās ēkās [62]. Novērtējumu atšķirības liecina par šiem pētījumiem piemītošo sarežģītību un uzsver konsekventu un sistemātisku metožu nozīmi, lai rezultātus varētu salīdzināt. Dzīves cikla novērtējuma pieejā jeb dzīves cikla analīze tiek plaši uzskatīta par vispiemērotāko ēku ietekmes uz vidi novērtējuma metodi, un tā ir guyusi atbalstu visā pasaulē, jo metode ir salīdzinoši standartizētas [60].

Būvmateriāli ir ļoti svarīgi mūsdienu sabiedrībai, bet to ražošana viennozīmīgi saistās ar siltumnīcas efektu izraisošo gāzu (SEG) emisiju palielināšanos. Dažādu būvmateriālu ražošanas rezultātā SEG ir palielinājušās no 5 Gt CO<sub>2</sub> ekvivalenta 1995. gadā līdz 11 Gt 2015. gadā, t. i., procentuālais pieaugums palielinājās 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 plastmasu un gumiju (13 %) u.c. (skat. 2.1. att.) Būvniecības un rūpniecības preču grupa katrā veido 40 % no globālās materiālu ražošanas SEG emisijām.

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 sekojošos stratēģiskos soļus:

- **izmantot ilgtspējīgus izejmateriālus**, kas ir atjaunojami, pārstrādājami vai biodegradējami;
- **samazināt radīto atkritumu daudzumu**, vides aizsardzības un finanšu taupības nolūkos ražošanas atkritumus pārstrādājot vai atkārtoti izmantojot ražošanā;
- **optimizēt enerģijas patēriņu**, veicot energoietilpīgu ražošanas procesu optimizāciju un izmantojot atjaunojamo energiju;
- **novērtēt materiālu dzīves ciklu**, apskatot materiālu ietekmi uz vidi visā to dzīves ciklā;
- **industriālajām ražošanas ēkām piemērot videi draudzīgus standartus**;

- izglītot sabiedrību, tai skaitā arī jomas speciālistus (piemēram, arhitektus, ražotājus, projektētājus, būvuzraugus).



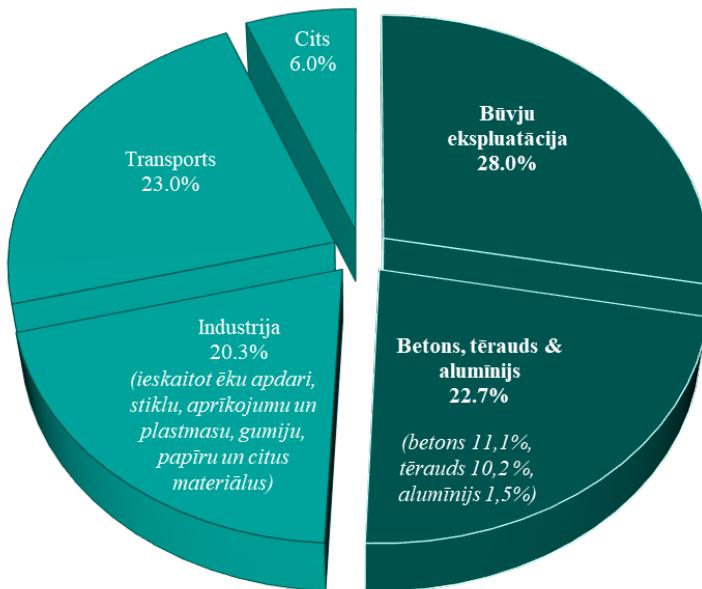
2.1. att. Būvmateriālu ražošanas procesu radītās emisijas salīdzinot ar kopējām periodā 1995.–2015. g. [9].

Ieviešot dažādas ilgtspējīgas izaugsmes stratēģijas, kas ļauj efektīvāk izmantot materiālus, tostarp produktus, kuru ražošanā nepieciešams pēc iespējas mazāks izejmateriālu apjoms, kuru kalpošanas laiks ir būtiski pagarināts, kuru uzstādīšana un apkope, t. i., pakalpojumu efektivitāte, ir augstāka, kuri ir otrreiz pārstrādājami, var veicināt materiālu izmantošanas apjomu samazināšanos un ar to saistīto SEG emisiju samazināšanos. Tomēr šis process var būt ilgstošs. Pozitīvā iezīme ir tā, ka šis process nekad nebūs atgriezenisks. Jau 2016. gadā otrreizējās pārstrādes rezultātā būvmateriālu ražošanas sektors samazināja SEG par 15–20 %. Optimistiski pieņemot, turpinot intensīvu otrreizējo izejvielu izmantošana SEG ir iespējams samazināt vēl par 14 - 18 %.

Saskaņā ar Starptautiskās enerģijas aģentūras 2017. gada datiem (skat. 2.2. att.) lielāko daļu Būvniecības sektora radītās emisijas sastāda tieši būvju ekspluatācijas radītās emisijas, t. i., 28,0%. Tikmēr 22,7% emisijas veido betona, tērauda un alumīnija izgatavošana, bet 20,3% – industrija (materiālu ražošana). [63]

Modelēšana parāda, [9] ka, ieviešot materiālu efektīvas izmantošanas stratēģijas, var radīt būtisku pieprasījuma samazināšanos pēc neapstrādātiem materiāliem un ar tiem saistīto SEG emisiju kritumu. Intensīvāko dzīvojamo ēku lietošana (piemēram, mazāka platība uz vienu cilvēku, kas iekļauta dažās no materiālu efektīvas izmantošanas stratēģijās) samazina arī siltumnīcas efektu izraisošo gāzu emisijas no apkures un ēku dzesēšana.

Dominējošās būvniecības metodes un dizains rada lielāku CO<sub>2</sub> pēdas nospiedumu nekā nepieciešams, jo pārmērīgi tiek izmantoti energoietilpīgi materiāli, piemēram, tērauds, cements un stikls. Ēkās, kas ir “vieglākas” un projektētas atbilstoši materiālu efektīvas izmantošanas stratēģijām, tiek izmantots mazāks materiālu apjoms un tas var radīt SEG samazinājumu par 8 – 10 % līdz 2050. gadam.



2.2. att. Būvniecības sektora radītās emisijas saskaņā ar Starptautiskās enerģijas aģentūras 2017. gada datiem [63].

Dzelzsbetona konstrukcijas aizstājot ar koka un mūra konstrukcijām, emisiju samazinājums var būt no 1 – 8 %. Šis samazinājums var būt vēl lielāks valstīs, kur ir ievērojami lieli būvniecības apjomi, bet kokmateriāli un citi atjaunojamie būvniecības izejmateriāli faktiski netiek izmantoti (piemēram, Indijā un Ķīnā). Tomēr šeit ir jābūt piesardzīgiem, jo kokmateriālu izmantošana daudzās vietās ir potenciāli ierobežota klimata pārmaiņu sekų mazināšanas politikas rezultātā. Tādēļ klimata ieguvumi attiecas tikai uz ilgtspējīgas izcelsmes koksnes izstrādājumiem.

Samazinot pieprasījumu pēc grīdas platības uz vienu lietoāju par 20 %, tiks radīts SEG emisiju samazinājums par 73 % līdz 2050. gadam. Tas saistīts ne tikai ar ēku būvniecībai izmantojamo materiālu samazinājumu, bet arī ar ekspluatācijas un apkures efektivitāti. Protams, ka svarīgs aspeks ir emisiju ietaupījums otrreizējo izejvielu izmantošanai jaunu būvmateriālu ražošanai. Intensīvāka ēku lietošana var tikt sasniegta, kad individuāli izvēlas dzīvot daudzgimēnu mājās, nevis viengimenes mājās – tās ir pārmaiņas, kas kļūst arvien populārāks pilsētu teritorijās. Intensīvāka lietošana var būt arī pievilcīga, ja tas ir saistīts ar pilsētas dzīvesveidu un vieglāku piekļuvi darba tirgiem un sabiedriskām ērtībām.

Būvniecības uzņēmumi lielāko negatīvo ietekmi uz vidi rada, izmantojot fosilo kurināmo, piemēram, gāzi un dīzeļdegvielu. Katrs būvniecības projekts rada oglekļa dioksīda, metāna un citu atkritumproduktu emisijas, kas piesārņo gaisu un līdz ar to arī veicina globālo sasilšanu. [64] Lai ierobežotu degvielas patēriņu būvniecības sektorā:

- jāsamazina transportlīdzekļu tukšgaitas laiku;
- maksimāli jāsamazina transportēšanas attālumus;
- jāizmanto zaļos/alternatīvos degvielas avotus;
- jāizmanto hibrīda transportlīdzekļus un aprīkojumu.

Būvniecībā ir daudz “zaļo” risinājumu, kas palīdz samazināt negatīvo ietekmi uz vidi, piemēram, piepūšamie ūdens aizsprosti palīdz cīnīties pret eroziju, ūdens noteci un novērš sedimentāciju. Lai gan smilšu maisi un tradicionālie atūdeņošanas risinājumi ir dārgi un laikietilpīgi, piepūšamie ūdens aizsprosti ir atkārtoti lietojami un aizņem maz vietas. Tos ir salīdzinoši vieglāk uzstādīt, un tie ir videi draudzīgi, izmantojot esošo ūdeni jūsu darba vietā. [64]

### **3. INOVATĪVI BŪVMATERIALI AR PAZEMINĀTU IETEKMI UZ VIDI**

Kopumā būvmateriālu izstrāde ar samazinātām CO<sub>2</sub> emisijām ir ļoti svarīga, lai mazinātu būvniecības nozares ietekmi uz vidi. Izmantojot zema oglēkļa saturu vai oglēkļa emisiju neitrālus materiālus, iekļaujot alternatīvus materiālus un izmantojot progresīvas tehnoloģijas, būvniecības nozare var panākt ievērojamu progresu, lai samazinātu oglēkļa emisiju un mazinātu klimata pārmaiņas.

Izstrādājot jaunus materiālus, ir nepieciešamība ņemt vērā vides aspektus un jaunradīto materiālu ietekmi uz vidi, iekļaujot būtiskos jautājumus par vides piesārņojuma ierobežošanu un dabas resursu saglabāšanu un lietderīgu izmantošanu [3], [4]. Tā kā katru gadu rūpnieciskajos procesos rodas arvien lielāks atkritumu materiālu un blakusproduktu daudzums, steidzami ir nepieciešami jauni risinājumi un tehnoloģijas šo otrreiz izmantojamo izejmateriālu pārstrādei, lai panāktu ilgtspējīgas ekonomikas attīstību [5]. Šobrīd pētnieki pastiprināti pēta rūpniecisko atkritumu un blakusprodukti pārstrādes iespējas ar mērķi radīt produktus ar augstu pievienoto vērtību, un pētījumu laiks ir gana plašs sākot no lauksaimniecības atkritumu materiāliem līdz pat plastmasas atkritumiem [6], [7].

Viens no veidiem, kā būvmateriālus padarīt ilgtspējīgākus, ir sintētisko šķiedru aizstāšana ar dabiskajām šķiedrām. Piemēram, jau vairākus gadus desmitus ar tradicionālajiem siltumizolācijas materiāliem (stikla un akmens vati) konkurē kokšķiedru vates siltumizolācijas materiāli (piem. *Gutex*, *Steico* un pēdējos gados ir arī citi ražotāji). Lai gan sākotnēji šo materiālu cena salīdzinoši šķiet augstāka, to izbūvei nav nepieciešamas dažādas tvaiku izolācijas plēves. Dabisko šķiedru siltumizolācijas materiāli un plāksnes spēj nodrošināt ne tikai konstrukciju noturību pret siltuma zudumiem, bet arī veicina cilvēka labsajūtai piemērotā mikroklimata veidošanos telpās, spēj absorbēt un desorbēt mitrumu, tādejādi nodrošinot optimālu iekštelpu gaisa relatīvo mitrumu. Papildus tam, šo materiālu ražošanas izejvielas (koks) ir ar pozitīvu CO<sub>2</sub> absorbcijas vērtību, tā ietekme uz vidi nav vērtējama kā negatīva, tas ir pārstrādājams un nerada atkritumus dzīves cikla beigās.

Lielākā dala tradicionālo būvmateriālu to dzīves cikla laikā rada paaugstināti negatīvu ietekme uz vidi. Piemēram, visiem pazīstamie siltumizolācijas materiāli kā stikla vai akmens vate, ekstrudētais putupolistirols, poliuretāna putas u.tml., rada būtisku kaitējumu videi gan ražošanas procesa laikā, gan atkritumu apglabāšanas posmā. To ražošanai ir nepieciešamas izejvielas, kas iegūtas no naftas produktiem (piemēram, ekstrudētais putupolistirols), ir nepieciešama ļoti augsta ražošanas temperatūra (piemēram, stikla/akmens vate) un daudzos gadījumos šie materiāli līdz šim nav otrreizēji pārstrādājami (piemēram, poliuretāna putas) [65]. Līdz ar to tādu jaunu siltumizolācijas materiālu izstrāde un lietošana, kuru ietekme uz vidi ir salīdzinoši zema, ir tiešā veidā saistīta ar Eiropas Zaļā kursa ieviešanu. Papildus tam, norobejošās ēku konstrukcijās, kuru siltināšanai tiek izmantoti dabisko šķiedru siltumizolācijas materiāli, nav nepieciešams integrēt tvaika izolācijas plēves, kas ir SEG ietilpīgs materiāls. Tas nozīmē, ka konstrukcijas no materiāla izmantošanas viedokļa klūst efektīvākas. Būvmateriālu tirgū ir pieejami arī citi dabisko šķiedru materiāli, kā kaņepju, linu, kokosa un citu šķiedru izolācijas.

A. Korjenic kopā ar kolēģiem veikuši pētījumu, lai izstrādātu jaunus siltumizolācijas materiāls no atjaunojamiem resursiem (džutas, linu un kaņepes) ar līdzvērtīgām būvfizikālajām un mehāniskajām īpašībām tradicionāli izmantotajiem izolācijas materiāliem. Pārbaužu rezultāti parādīja, ka šie siltumizolācijas materiāli, kas izgatavoti no dabiskajām šķiedrām ir

absolūti salīdzināmi ar tradicionāliem siltumizolācijas materiāliem pēc to siltumtehniskajām īpašībām. Savukārt dzīves cikla analīze norāda uz būtisku dabisko materiālu pārākumu. [66]

Ēku norobežojošo konstrukciju izbūves kompozītmateriāli ar paaugstinātām siltumizolācijas īpašībām un zemu tilpummasu daudzos gadījumos satur šķiedras, ka ne tikai stiegro materiālu, bet arī nodrošina prasītās siltumtehniskās īpašības. Šajos kompozītmateriālos neorganiskās šķiedras ir aizstātas ar dabīgajām. Dabisko šķiedru izmantošana būvniecībā tiek arvien vairāk pētīta, un tas ir viens no ekoloģiskās būvniecības pamatprincipiem. [66], [67]

Aktuāla kļūst tādu kompozītmateriālu izstrāde, kas satur dabiskās pildvielas un šķiedras no lauksaimniecības resursiem (piemēram, džutas, linu, kaņepju, kokvilna, celuloze), jo dabiskajām šķiedrām ir vairākas pozitīvas īpašības: zema siltumvadīspēja, zems blīvums un labas stiepes īpašības u.tml. [68]–[70] Turklāt, dabiskās šķiedras ir atjaunojamie dabas resursi, kas dabisko šķiedru kompozītmateriālu ietekmi uz vidi ievērojami samazina, salīdzinot ar tradicionālās izolācijas materiāli [66]. Viens no pētītākajiem dabiskajiem materiāliem ir kaņepju šķiedras un spaļi, jo kaņepes strauji aug (tikai 3,5 mēneši), tām piemīt augsta sausās biomasas ražība (4–5 reizes lielāka kā koksnei) un oglekļa uzglabāšanas potenciāls ir ievērojams [71]. Vairākos pētījumos ir pētīti kompozītmateriāli, kuru izgatavošanā ir izmantotas kaņepju šķiedras vai spaļi, kas savstarpēji saistītas ar organiskām vai neorganiskām saistvielām. Kaņepes šķiedras un spaļi ir ar mazu blīvumu un labas mehāniskās īpašībām, tāpēc tās ir piemērotas, lai uzlabotu vieglo kompozītmateriālu stiepes un citas mehāniskās īpašības [72].

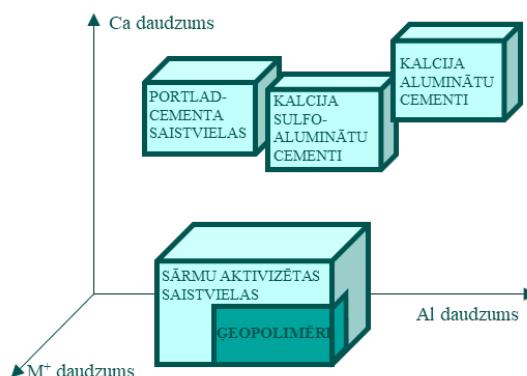
Šobrīd ir veikti atsevišķi pētījumi par dabisko šķiedru ietekmi uz ģeopolimēru struktūru, piemēram, par plaisu noturību, par noturību pret skābju un sārmu koroziju, par noturību pret hlorīda joniem vai pret ciklisku samitrināšanos, par noturību pret augstu temperatūru u.tml. Mikroskopiskā analīze parāda, ka ģeopolimēru matricā dabisko šķiedru ietekmē var veidoties necaurlaidīgi slāni, kas rada ģeopolimēra matricas struktūru kompaktāku [73]. Labā sakere starp šķiedru un matricu lāuj ģeopolimēra kompozītmateriālos novērst plaisu veidošanos, paaugstināt salizturību un uzlabot korozijas noturību.

### 3.1. Geopolimēri

Saistībā ar pieaugošajām vides problēmām un neatjaunojamo resursu samazināšanos, ģeopolimēru saistvielas tiek uzskatītas par vērtīgu portlandcementa alternatīvu. Salīdzinot ar pasaule visvairāk pielietoto saistvielu – portlandcementu gan ģeopolimēru saistvielu ieguves, gan ģeopolimerizācijas procesā radītais CO<sub>2</sub> izmešu daudzums ir līdz pat 80% mazāks [74]. Vairāki pētnieki ir uzsvēruši ģeopolimēru potenciālu ilgtspējīgu būvmateriālu ražošanā [75]–[78]. L. N. Assi kopā ar kolēģiem apkopojuši pieejamo literatūru par ģeopolimēriem kā ilgtspējīgiem materiāliem un potenciālu alternatīvu parastajam portlandcementam [77]. Ģeopolimērus var izgatavot no komerciāli pieejamām izejvielām (piemēram, kalcinētiem māliem un sārmu šķīdumiem), kā arī no zemākas kvalitātes materiāliem, rūpniecības atkritumiem un blakusproduktiem (piemēram, elektrofiltru pelnus, domnu sārņus u.c.), būvju nojaukšanas atkritumiem un cita veida atkritumiem. Ģeopolimēru saistviela ir relatīvi jauna neorganiskā saistviela, ko sintezē, sajaucot reaktīvu (t. i., amorfu vai stiklveida) alumīnija silikātu saturošu pulverveida sastāvu (piemēram, kalcinētus mālus vai elektrofiltru pelnus) ar sārmainu aktivizācijas šķīdumu un cietinot paaugstinātā temperatūrā (apmēram 60 °C līdz 90 °C) vai istabas temperatūrā noteiktu laika posmu. 3.1. att. redzams būvniecībā izplatītāko saistvielu iedalījuma shematisks attēlojums atkarībā no kalcija, alumīnija un sārmzemju metālu

daudzuma sastāvā [79]. Portlandcements līdz ar kalcija sulfoaluminātu cementiem un kalcija aluminātu cementiem ir augsta kalcija saturu saistvielas, kā arī to sastāvos ir salīdzinoši maz sārmzemju metālu. Taču saistvielu grupa ar zemāku kalcija saturu un lielāku sārmzemju metālu saturu – sārmu aktivizētas saistvielas ir salīdzinoši jauna un zinātnieku vidū diskusiju veicinoša saistvielu grupa.

20. gadsimtā franču zinātnieks J. Davidovits [80] izstrādāja un patentēja saistvielas, kas iegūtas no metakaolīna aktivācijas sārmainā vidē rezultātā, 1978. gadā nosaucot tās par “geopolimēru” un ieviešot jaunu terminoloģiju. J. Davidovits savos pētījumos norāda, ka ēģiptiešu piramīdas nav izgatavotas no dabīgā akmens, bet gan no cilvēka radītām saistvielām. Pamatojoties uz ķīmiskiem un mineralogiskiem pētījumiem, viņš norādīja, ka piramīdas bloki ir izgatavoti no maisījuma ar kaļķakmens smiltīm, kalcija hidroksīdu, nātrijs karbonātu un ūdeni. Piramīdu būvniecībā izmantoto paraugu rentgenogrammas (XRD) liecina, ka ( $\text{CaCO}_3$ ) ir galvenā kristāliskā fāze. Tomēr tika atrasts arī amorfās materiāls, kas sastāv no aluminosilikātiem un ceolītam līdzīga materiāla ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [81]. Kā redzams 3.1. att. attēlotajā shēmā, geopolimēri savā ziņā pārkājas ar daļu no sārmu aktivizētām saistvielām, tomēr zinātniskajās aprindās ir pieņemts šos materiālus izdalīt un saskaņā ar terminoloģiju tos uzskatīt par citu materiālu grupu. [81]



3.1. att. Saistvielu iedalījuma shematisks attēlojums attkarībā no Ca, Al un  $\text{M}^+$  (sārmzemju metālu) daudzuma sastāvā [79].

## Izejmateriāli

### *Alumīnija silikātu avoti*

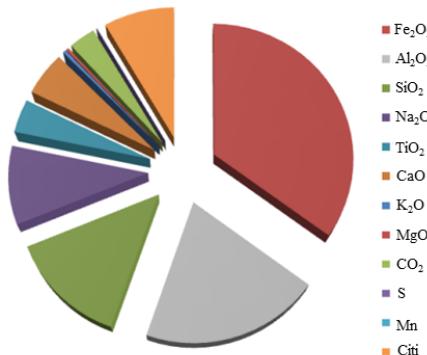
Geopolimēru saistvielu ražošanai ir piemēroti materiāli, kas satur silīcija un alumīnija oksīda amorfās fāzes. Galvenie izejvielu avoti ir dabīgie minerāli. Tā kā vairāk nekā 65% zemes garozas veido alumīniju un silīciju saturoši materiāli, pēdējo desmitgadu laikā ir pētīta dažādu alumīniju un silīciju saturošu minerālu [82]–[84] un mālu, galvenokārt kaolinīta [83], izmantošana kā izejvielas geopolimēru saistvielu izgatavošanā. Kaolinīta termiskā apstrādes laikā, aptuveni 600–800 °C temperatūrā attkarībā no kaolinīta tīrības un kristāliskuma, notiek sākotnējās māla struktūras sabrukšanas un metakaolīna veidošanās. Izmantojot metakaolīnu kā alumīnija silikāta avotu, tiek iegūts tūrāks, vieglāk raksturojams izejmateriāls geopolimerizācijai. Turklat tā konsekventā ķīmiskā sastāva un paredzamo īpašību dēļ geopolimēru saistvielas uz metakaolīna bāzes tiek plaši izmantotas gan rūpnieciskos, gan

pētniecības nolūkos. [85] Taču kaolīna reaktivitāti var uzlabot ne tikai ar termisko, bet arī mehānisko apstrādi. Mehāniski aktivizējot, tas ir, kaolīna gadījumā ilgstošu malšanu, var samazināt kristāliskuma pakāpi, bet virsmas enerģiju un līdz ar to arī ķīmisko reaktivitāti palielināt. Tā kā termiskās apstrādes laikā rodas siltumnīcas efektu izraisošās gāzes un gaisa piesārņotāji, piemēram, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> un SO<sub>x</sub> gāzes, kaolīna mehāniskā apstrāde ar optimizētiem parametriem var būt piemērota un vērtīga kaolīna aktivācijas metode [83].

Lai ģeopolimēru saistvielu ražošanu padarītu videi draudzīgāku un samazinātu dabas resursu patēriņu, par izejvielām var izmantot arī rūpnieciskos atkritumus un blakusproduktus, tostarp elektrofiltru pelnus, domnu izdedžus, boksīta atlikumus un stikla atkritumus. No otrreizējām izejvielām visplašāk tiek izmantoti un pārbaudīti elektrofiltru pelni un izdedži. Sekundārās izejvielas neizbēgami ir neviendabīgas, un piemaisījumu, piemēram, kalcija un dzelzs, klātbūtne elektrofiltru pelnos un domnas izdedžos ietekmē ģeopolimerizācijas procesu un saistvielas īpašības. Piemaisījumi var izmainīt svaigas saistvielas konsistenci un iestrādājamību, izraisīt izmaiņas cietēšanas procesā (t. i., laiku un optimālo cietēšanas temperatūru), ietekmēt sacietējušas saistvielas mehānisko stipribu un rukumu [19], [58], [86].

Elektrofiltru pelni ir rūpnieciskie atkritumi, ko rada ogļu spēkstacijas. Saskaņā ar ASTM C618 [87] standartu atkarībā no spēkstacijās izmantoto ogļu veida un iegūto elektrofiltru pelnu ķīmiskā sastāva tiek iedalīti C un F tipos. C tipa elektrofiltru pelni rodas, sadedzinot brūnogles vai subbitumena ogles, tie satur vairāk par 10% CaO, un tiem papildus puolāna īpašībām piemīt cementējošas īpašības. Savukārt, F tipa elektrofiltru pelnus parasti iegūst no bitumena un antracīta oglēm, un tie galvenokārt sastāv no stiklveida fāzes alumīnija silikātiem, kurā ir arī kvarcs, mullīts, hematīts un magnetīts. F tipa jeb zema kalcija saturu elektrofiltru pelni satur mazāk nekā 10 % CaO. Nēmot vērā, ka katru gadu ES tiek saražotas 1,5 miljoni tonnu elektrofiltru pelnu un to utilizācijas izmaksas variē no 150 līdz 500 EUR [88] elektrofiltru pelnu izmantošana būvmateriālu ražošanā ir aktuāla ne tikai no Eiropas Zalā kursa viedokļa, bet arī no finansiālā viedokļa. Ģeopolimēru saistvielu izgatavošanā piemēroti ir F tipa elektrofiltru pelni, tie var būt gan kā piedeva kalcinētiem māliem, gan kā galvenais alumīnija silikātu avots [82].

Boksīta atlikumi ir ļoti sārmaini ( $\text{pH} \geq 11$ ) atkritumi, kas rodas alumīnija ražotnēs boksīta rafinēšanas rezultātā, uz 1 tonnu alumīnija nogulsnējas 2 tonnas boksīta atlikumu. Lai arī šos atkritumus var izmantot atkārtoti alumīnija iegūšanai, atkārtotas izmantošanas kapacitātes līmenis ir ļoti zems, un šis atkritumu materiāls kļūst milzīga problēma videi [89]. Boksīta atlikumi ir minerālu maisījums ar sarežģītu ķīmisko sastāvu (skat. 3.2. att.), tie galvenokārt sastāv no dzelzs III oksīda, alumīnijss oksīda, silīcija dioksīds un nātrijs oksīda. To sastāvā ir arī zema retzemju ķīmisko elementu koncentrācija, piemēram: Dy, Er, Yd, Nd, Sm, Eu, Gd u.c.. Alumīnija iegūšana no boksīta notiek pēc Bajera metodes, t. i., boksītu šķīdināšana ar (NaOH) 175 °C temperatūrā, iegūstot alumīnija hidroksīdu Al(OH)<sub>3</sub> un 50–70% boksīta atlikumus. Boksīta atlikumi ir piemēroti ģeopolimēru saistvielu izgatavošanai, kas raksturojas ar zemu CO<sub>2</sub> emisiju un zemu cenu [90].



3.2. att. Tipisks boksīta atlikumu ķīmiskais sastāvs [90].

Saskaņā ar veiktajiem pētījumiem metakaolīna izmantošana betona ražošanā samazina kopējo ražošanas temperatūru un degvielas patēriņu tādējādi, samazinot CO<sub>2</sub> emisijas. Pētnieki prognozē, ka metakaolīna kā pucoleņa vai ģeopolimēra bāzes izejmateriāla iekļaušana betona ražošanā rada par aptuveni līdz 70 % mazākas CO<sub>2</sub> emisijas, salīdzinot ar klasisko betonu ar portlandcementa saistvielu [91], [92]. Lai arī metakaolīnu galvenokārt ražo, karsējot kaolīna mālus temperatūrā no 600 °C līdz 900 °C, to ieguve tomēr ir uzskatāma par energoītilpīgu. Tāpēc Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnieki pēta komerciālā metakaolīna aizstāšanu ar smalcinātiem keramiskajiem kieģeljiem un metakaolīnu, kas iegūts kā industriālais blakusprodukts ģeopolimēru ražošanā [93], [94].

### Aktivizācijas šķīdumi

Ģeopolimēru saistvielas sintēzei nepieciešamās sārmainās vides nodrošināšanai izmanto sārmzemju metālu savienojumu šķīdums jeb aktivizācijas šķīdums, ko pievieno sausajām izejvielām. Saskaņā ar V. Glukhovska teoriju, sārmu aktivizācijas šķīdumus var iedalīt sešas sekojošās grupās, kur M ir sārmu jons:

- bāzes, MOH [95];
- vājo skābju sāļi, M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, M<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, MF [96];
- silikāti, M<sub>2</sub>O·nSiO<sub>3</sub> [97];
- alumināti, M<sub>2</sub>O·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [98];
- aluminosilikāti, M<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(2–6) SiO<sub>2</sub> [79];
- stipro skābju sāļi, M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [79].

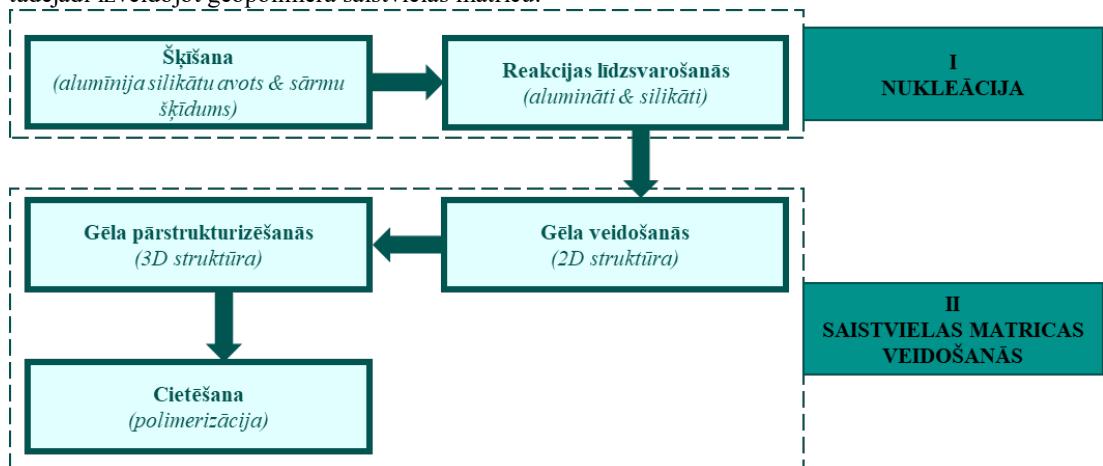
Aktivizācijas šķīdumos esošais ūdens neiesaistās ģeopolimerizācijas reakcijās, bet gan nodrošina izejmateriālos esošo jonu šķīšanu, izejmateriālu vienmērīgu iemaisīšanu un materiāla iestrādājamību. OH<sup>-</sup> grupa darbojas kā reaktivitātes katalizators, un metāla katjons kalpo, lai veidotu strukturālu elementu un līdzsvarotu negatīvo tetraedrisko alumīniju. Sākotnējo reakcijas mehānismu nosaka sārma šķīduma spēja izšķīdināt alumīnija silikāta saturošo materiālu un atrīvot reaktīvo (amorfo vai stiklveida) silīciju un alumīniju šķīdumā.

Vieni no visbiežāk izmantotajiem aktivizācijas šķīdumiem ir NaOH šķīdumi. To viena no priekšrocībām ir cena, kas, salīdzinot ar citu sārmu šķīdumu cenām, ir zemāka. Ģeopolimēru saistvielu izgatavošanai relatīvi bieži izmanto arī KOH un Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> šķīdumus. Kālīja hidroksīda saturošus aktivizācijas šķīdumus izmanto uguns izturības uzlabošanai, savukārt silikātu saturošus aktivizācijas šķīdumu, mehāniskās izturības uzlabošanai [99]. Ģeopolimerizācijas procesā nātrijs katjoni, salīdzinot ar kālīja katjoniem, var salīdzinoši vieglāk migrēt caur

geopolimerizācijas režģi, jo tie ir mazāka izmēra. Palielinot NaOH koncentrāciju aktivizācijas šķīdumā, ģeopolimēru saistvielas agrīnā spiedes stiprība pieaug, taču ar laiku šo saistvielu morfoloģija pārmērīga OH daudzuma dēļ kļūst neviendabīga. KOH saturošie aktivizācijas šķīdumi ilgtermiņā nodrošina blīvāku saistvielas struktūru, salīdzinot ar aktivizācijas šķīdumiem bez kālija joniem. [100], [101]

### Izgatavošana

Ģeopolimerizācijas procesu var iedalīt nukleācijas posmā un saistvielas matricas veidošanās posmā (skat. 3.3. att.). Nukleācijas laikā vispirms notiek aluminātu un silikātu šķīšana sārmainā aktivizācijas šķīduma ietekmē, kam seko aluminātu un silikātu līdzsvarošanās. Pēc nukleācijas vispirms veidojas divdimensjonāls gēls, kam pārstrukturizējoties izveidojas trīsdimensjonāls gēls, kas, notiekot polimerizācijai, sacietē, tādējādi izveidojot ģeopolimēra saistvielas matricu.



3.3. att. Ģeopolimerizācijas procesa shematisks attēlojums [102].

Lai gan nav standartizēta metode ne ģeopolimēru saistvielas, ne materiālu izgatavošanai, visbiežāk izgatavošanas process ir līdzīgs portlandcementa bāzes materiālu izgatavošanai. Vispirms tiek sagatavots šķīdums, tad tiek dozētas sausās izejvielas, t. i., alumīnija silikātu avots un pildvielas, ja tādas nepieciešamas. Sausās izejvielas tiek sajauktas kopā un homogenizētas, pēc tam sausajā masa tiek iemaisīts aktivizācijas šķīdums. Ja nepieciešams, var pievienot papildu ūdeni iestrādājamības nodrošināšanai. Parasti ģeopolimēru bāzes materiālus cietināt paaugstināta temperatūrā (60–90 °C), taču ir izņēmumi, kad, modifīcējot sastāvu, iespējams ģeopolimerizāciju nodrošināt istabas temperatūrā. [103], [104]

Atsevišķos gadījumos jāņem vērā ģeopolimēru specifika un jāpiemēro materiālu un izstrādājumu izgatavošanas tehnoloģijas. Piemēram, L. Lui savā pētījumā ir atspoguļojusi porainu ģeopolimēru biokompozītu sagatavošanas shēmu [105]. Ir ļoti svarīgi sākt ar saistvielu sajaukšanu, kas ietver akurātu aktivizācijas šķīduma samaisīšanu ar alumīnija silikāta avotu (metakaolīnu, elektrofiltru pelniem u.c.). Lai samazinātu biokompozītu materiāla blīvumu, ģeopolimēru saistvielai pievieno porainas struktūras veidojošās piedevas ( $H_2O_2$  vai Al pasta). Ja tiek izmantota porainā ģeopolimēra saistviela, bio

-pildviela (t. i., augu izcelsmes pildviela) ģeopolimēra saistvielai jāpievieno uzreiz pēc porainas struktūras veidojošās piedevas iemaisīšanas ģeopolimēra saistvielas pastā [106]. Izmantojot maza izmēra biopildvielas, piemēram, koksnes skaidas, ieteicams ģeopolimēru saistvielu uzsmidzināt uz pildvielām, lai samazinātu saistvielas patēriņu un nodrošinātu vienmērīgu daļiņu sadalījumu pa tilpumi [107].

## Ģeopolimēru īpašības

### *Svaiga materiāla īpašības*

Svaigas ģeopolimēru saistvielas īpašības ietekmē vairāki faktori, piemēram, aktivizācijas šķīdums [108], [109]. Būtiski, ka ar NaOH aktivizētas ģeopolimēru saistvielas darbojas kā Bingema šķīdrums [109], [110], savukārt ģeopolimēru saistvielas, kas aktivizētas, izmantojot aktivizācijas šķīdumu ar nātrijs silikātu, atbilst Heršels–Bulklijs modelim [109], [111]. Vairumā gadījumu aktivācijas šķīduma augstāka ūdens un sārma attiecība uzlabo saistvielas plūstamību un iestrādājamību [112]. Neatkarīgi no izmantotajiem sārmainajiem aktivācijas šķīdumiem (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vai nātrijs silikāta šķīdums), paaugstināta Na<sub>2</sub>O koncentrācija aktivācijas šķīdumā palielina maisījuma viskozitāti [113]. Turklāt, ja nātrijs silikāta šķīdumu izmanto kā aktivācijas šķīdumu, SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O attiecības palielināšanās samazina ģeopolimēra saistvielas iestrādājamību [109], [114], [115]. Lai arī pastāv uzskats, ka ūdens ģeopolimēru maisījumā nespēlē nekādu lomu ķīmiskajā reakcijā un tikai nodrošina saistvielas iestrādājamību [116], citos pētījumos tiek apskatīta cietēšanas laikā materiāla struktūrā esošā ūdens pozitīvā ietekme uz ģeopolimerizācijas procesu un uz sacietējušu metakaolīna bāzes un elektrofiltru pelnu bāzes ģeopolimēru īpašībām [117]–[119].

Lielāka ūdens un sārma attiecība aktivācijas šķīdumā var negatīvi ietekmēt ģeopolimēra struktūras veidošanos, poru struktūru, mehāniskās īpašības un izturību, kā arī elastības moduli, jo palielinās poru tilpums un poru izmērs [120], [121]. Ģeopolimēru mikrostruktūrā esošais ūdens uzkrājas porās, nodrošinot tikai sārmu pārneses funkcijas, un tas nav tieši iesaistīts ģeopolimerizācijas procesā [122], bet ietekmē materiāla reoloģijas īpašības [123], [124].

Lai gan viskozitāte ir svarīga īpašība, kas ietekmē ģeopolimēru saistvielas plūstamību, iestrādājamību un pielietojamību, ir publicēti salīdzinoši maz detalizētu pētījumu par ģeopolimēru viskozitāti. Ģeopolimēru saistvielas reoloģijas īpašības ir atkarīgas no ūdens un sārma attiecības aktivācijas šķīdumos. Tas ir svarīgi, lai ģeopolimēru kompozīcijas pielāgotu praktiskai lietošanai būvlaukumos apkārtējās vides temperatūrā, kas ir atkarīga no laika apstākļiem un gada laika. [115], [125], [126]

Ģeopolimēru saistvielas reoloģijas īpašības lielā mērā ir arī atkarīgas no sauso izejvielu (t. i., alumīnija silikātu avota) daļiņu izmēra, formas un citiem ģeometriskajiem rādītājiem [127]. Tāpat reoloģiju ietekmē arī saistvielas maisīšanas ātrums un ilgums. Aktīva izejvielu sajaukšana rada saistvielas viskozitātes palielināšanos, kas veicina mehāniskās stiprības pieaugumu [128]. Tas izskaidrojams ar to, ka daļa izejmateriālu daļiņu aglomerācijas rezultātā “salipušas” kopā, taču aktīva maisīšana tās atkal atdala vienu no otras, kā rezultātā reakcija notiek līdz galam.

Būtiska ietekme uz ģeopolimēru īpašībām ir arī telpas un izejmateriālu temperatūrai izejvielu sajaukšanas laikā, jo viskozitāte un ģeopolimerizācijas reakcijas ātrums ir atkarīgs no saistvielas temperatūras. Alumīnija šķīšanas ātrums samazinās zemākā temperatūrā, līdz ar ko samazinoties temperatūrai, ģeopolimerizācijas process var būt nepilnīgs un daļa izejvielu var palikt neizreagējuši [109], [128].

Ģeopolimēra javu viskozitāte un vēlāk arī paraugu spiedes stiprība ir atkarīga no sastāvā izmantotās pildvielas (piemēram, kvarca smilšu) veida un papildus pievienotā ūdens daudzuma. Palielinot ūdens daudzumu, samazinās viskozitāte un spiedes stiprība. Ja ūdens saturs kompozīcijā tiek samazināts no 45 % līdz 30 % (t. i., samazinās par trešdaļu), viskozitāte palielinās no 0,68 Pa·s līdz 0,81 Pa·s, t. i., viskozitāte pieaug 1,2 reizes), bet spiedes stiprība palielinās no 11 MPa līdz 85 MPa (t. i., spiedes stiprība pieaug astoņas reizes). [129]

Ģeopolimēru saistvielas saistīšanās sākuma un beigu laiks lielā mērā arī ir atkarīgs no izjēvielām. NaOH molaritātes palielināšanās aktivizācijas šķidumā var ievērojami samazināt ģeopolimēru saistvielas saistīšanās sākuma un beigu laiku [130]. Nātrijs saturis ir galvenais faktors, kas ietekmē saisvielas saistīšanās laiku. Nātrijs un silīcija attiecību var mainīt, mainot NaOH molaritāti [131]. Arī Ca saturam ir ievērojama ietekme uz ģeopolimēra saistvielas saistīšanās ātrumu, lielāks Ca saturs var saīsināt saistīšanās sākuma un beigu laiku [132]. Savukārt  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  pievienošana NaOH aktivizācijas šķidumam var pagarināt saistīšanās sākuma un beigu laiku [133].

### **Sacietējuša materiāla īpašības**

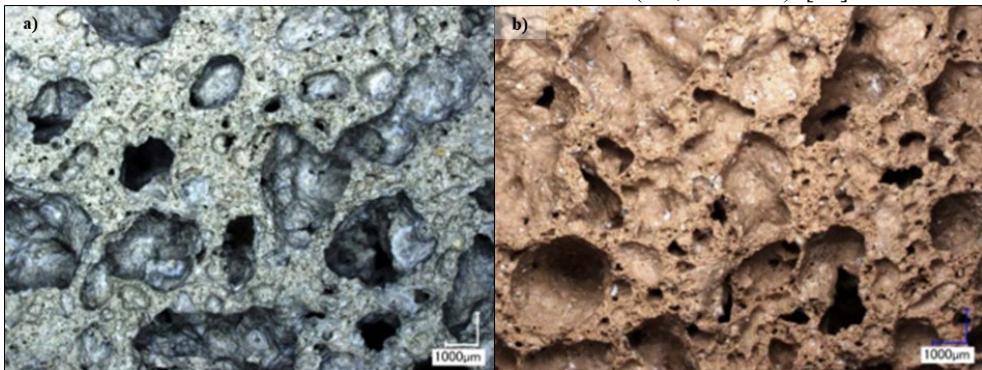
Ģeopolimēru saistvielām raksturīgs salīdzinoši zems rukums, t. i., par 80 % mazāks rukums nekā portlandcementam, kas izskaidrojams ar augstu agrīno stiprību jeb pirmajās 4 h pēc izgatavošanas ģeopolimēru saistviela var sasniegt pat 70 % no galīgās spiedes stiprības. Laika gaita ģeopolimēru saistvielas nenoārdās, bet gan saglabā savas īpašības, tam piemīt zema siltumvadītspēja (no 0,24 W/(m·K) līdz 0,3 W/(m·K)) un augsta ugunsizturība, ģeopolimēra saistviela spēj saglabāt savas īpašības pat 1000–1200 °C temperatūrā. [134]

Ja par alumīnija silikātu avotu izmanto stikla granulu ražošanas procesā iegūtu metakaolīnu un svina silikāta stikla atkritumu maisījumu dažādās attiecībās, to aktivizē ar modifīcētu nātrijs silikāta aktivizācijas šķidumu, iespējams iegūt ģeopolimēru saistvielu ar blīvumu līdz 1720 kg/m<sup>3</sup> un spiedes stiprību 30 MPa. Pievienojot ģeopolimēru saistvielai alumīnija metāllūžu pārstrādes atkritumus (alumīnija pastas alternatīvu), kā poru veidojošo piedevu, iespējams iegūt porainus ģeopolimērus ar blīvumu 380 kg/m<sup>3</sup> un spiedes stiprību 2 MPa. Alumīnija metāllūžu pārstrādes atkritumi uzlabo ģeopolimēru saistvielas izturību pret sulfātu iedarbību, bet svina silikāta stikla atkritumi ģeopolimēru sastāva palielina amorfā silīcija daudzumu, līdz ar ko spiedes stiprība un izturību pret sulfātu iedarbību samazinās. [135] Palielinot poru veidojošās piedevas daudzumu (šajā gadījumā alumīnija metāllūžu pārstrādes atkritumus), gāzēm aktīvāk izdaloties, palielinās materiāla atvērtā porainība, līdz ar ko izturību pret sulfātu iedarbību ir tieši saistīta ar Al/Si attiecību ģeopolimēru matricā.

Kalcīnētu mālu bāzes ģeopolimēru saistvielai pievienojot mikropildvielas (kvarca vai dolomīta miltus) un Al bāzes poru veidojošu piedevu iespējams iegūt zema blīvuma materiālu kā alternatīvu tradicionālajam gāzbetonam. Šāda materiāla blīvums ir 540–675 kg/m<sup>3</sup>, atvērto porainību sasniedz 29–33 % (kas ir zemāka nekā gāzbetonam), kopējā porainība ir 73–78 %, ūdens absorbciiju ir 41–55 % un spiedes stiprību līdz 2 MPa, bet siltumvadītspēja no 0,14 līdz 0,15 (W/(m · K)). Mikropildvielu izvēle neietekmē materiāla īpašības, taču tās ir tieši atkarīgas no izvēlētā alumīnija silikātu avota veida (t. i., kalcīnēto mālu veida) un poru veidojošās piedevas daudzuma sastāvā. [136]

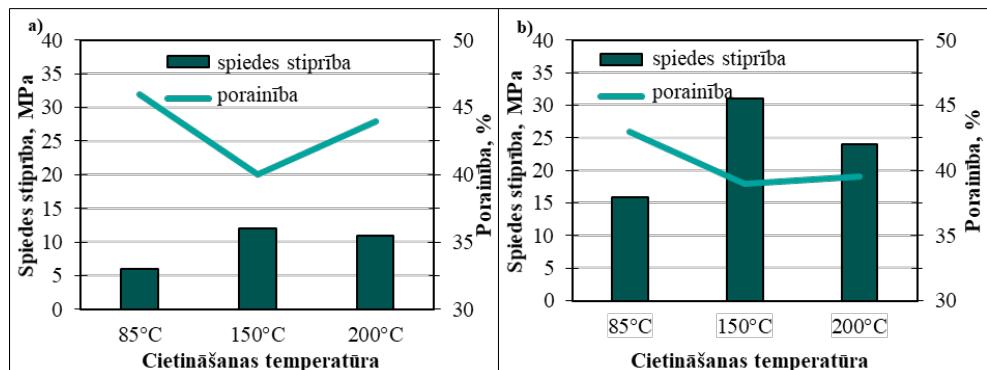
Kalcīnētu mālu (metakaolina un kalcīnētu illītu) bāzes ģeopolimēru java, kam pievienoti alumīnija metāllūžu pārstrādes atkritumi, apskatāma 3.4. att. Lielāko poru izmērs ir no 4000 līdz 4500  $\mu\text{m}$ , savukārt, lielākā daļa poru ir no 1000 līdz 1500  $\mu\text{m}$ . Paraugiem, kas izgatavoti uz kalcīnētu illītu mālu bāzes, raksturīga savienotu poru struktūru un makro poras var sasniegt līdz 10000  $\mu\text{m}$  diametru (skat. 3.4. att.).

Zema  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  attiecība saistvielas sastāvā nodrošina paaugstinātās metakaolīna bāzes poraino ģeopolimēru javas mehāniskās īpašības līdz pat 2 reizēm, salīdzinot ar kalcinēta illīta mālu bāzes poraino ģeopolimēru javām. Tāpat arī uzlabojas salīzītība, paraugi uz metakaolīna bāzes iztur 2 reizes vairāk sasaldēšanas – atkausēšanas ciklu (t. i., 50 ciklus). [94]



3.4. att. Porainu ģeopolimēru javu makrostruktūra; a) metakaolīna bāzes ģeopolimēru java; b) kalcinēta illīta māla bāzes ģeopolimēru java [94].

Lai arī saskaņā ar teoriju ir pieņemts, ka ģeopolimēru bāzes materiālus nepieciešams cietināt  $60\text{--}90^\circ\text{C}$  temperatūrā [103], [104], ir veikti pētījumi par cietināšanas temperatūras palielināšanu pat līdz  $200^\circ\text{C}$  [137]. Kā redzams 3.5. att., metakaolīna un elektrofiltru pelnu izejvielu maisījums nodrošina ģeopolimēriem augstāku spiedes stiprību un zemāku porainību, salīdzinot ar materiāliem, kuri izgatavoti tikai no metakaolīna. Cietināšanas procesam ir acīmredzama ieteikme uz ģeopolimēru paraugu strukturālajām un mehāniskajām īpašībām [188], [189]. Vairākos pētījumos norādīts, ka sacietēšana temperatūrā no  $40^\circ\text{C}$  līdz  $80^\circ\text{C}$  4 līdz 48 h esot viens no svarīgākajiem ģeopolimēru materiāļu sintēzes aspektiem [190]–[192].



3.5. att. Porainība un spiedes stiprība atkarībā no ģeopolimēru cietināšanas temperatūras; a) metakaolīna bāzes ģeopolimēriem; b) metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma bāzes ģeopolimēriem [137].

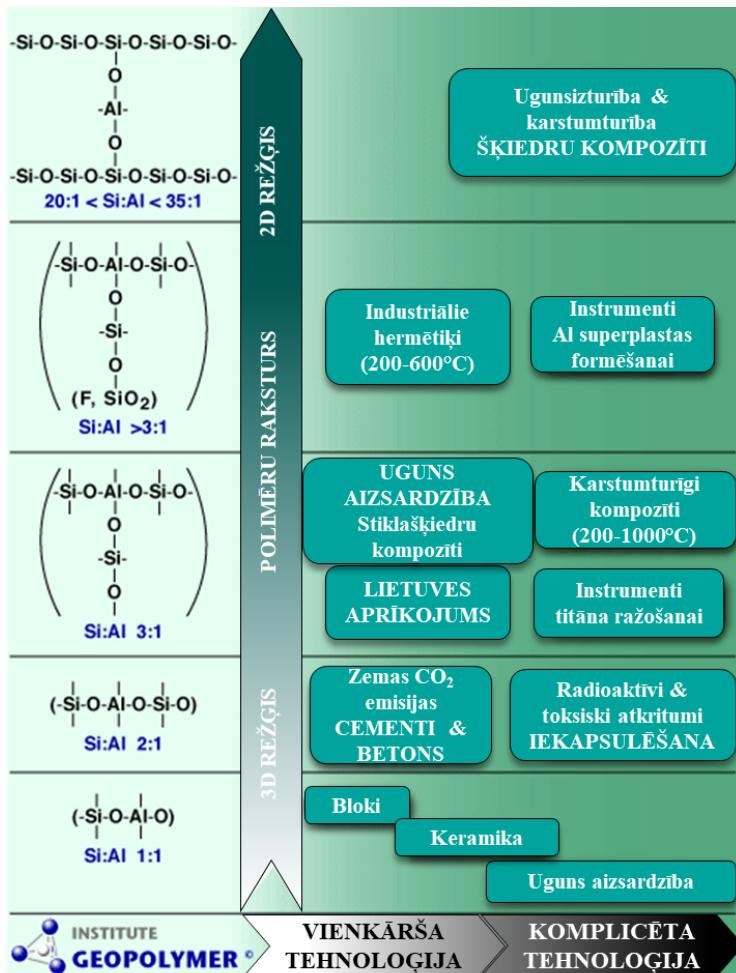
Zinātnieki no Ķīnas ir izstrādājuši un raksturojuši videi draudzīgus kompožītmateriālus, kas izgatavoti no putu ģeopolimēriem un kviešu salmiem. Iegūto materiālu spiedes stiprība ir no 0,5 līdz 5,5 MPa un siltumvadītspēja no 0,095 līdz 0,19 W/(m·K) [138].

Ģeopolimēri ir pakļauti izsālojumu veidošanās procesam uz paraugu virsmas, ja tie cikliski nonāk ūdens vidē. Tas savukārt var veicināt, pH samazināšanos materiāla struktūrā. poru šķīduma sārmi var izskaloties un kristalizēties uz ģeopolimēru virsmas, īpaši, ja ģeopolimēri ir pakļauti mitrināšanas – žāvēšanas vai mitruma pārneses cikliem. Ģeopolimēra pH samazinājums notiek trīs vienlaicīgi notiekošu mehānismu rezultātā: nepārtraukta alumīnija silikātu avota šķīdināšana, sārmu izskalošanās un NaOH karbonizācija poru šķīdumā [139], [140]. G. Ascensano kopā ar kolēģiem apskatījis boksīta pārstrādes atkritumu bāzes ģeopolimēru izskalošanos ūdens vidē [141]. Atkarībā no sākotnējā ķīmiskā sastāva pirmajās septiņās eksperimenta dienās ģeopolimēri uz boksīta pārstrādes atkritumu un metakaolīna maišījuma bāzes uzrādīja 0,020–0,055 mol/(1·g) OH<sup>-</sup> jonu izskalošanos. Savukārt R. M. Novais kopā ar kolēģiem pētījis metakaolīna un biomasas elektrofiltru pelnu bāzes ģeopolimērus, kas septiņās dienās uzrādīja OH<sup>-</sup> jonu izskalošanos 0,005–0,014 mol/(1·g) robežās [142].

Salīdzinājumā ar portlandcementa bāzes materiāliem ģeopolimēru bāzes materiāliem raksturīga četras reizes lielāka noturība pret baktēriju attīstību uz virsmas, t. i., salīdzinoši mazāka bioplēves veidošanās reālos sadzīves noteķudeņos [143]. Tai pašā laikā, lai nodrošinātu ģeopolimēra bāzes materiālu noturību pret sēnīšu attīstību uz virsmas, svarīgi izvēlēties alumīnija silikātu avotu, kas kavē sēnīšu attīstību, piemēram, perlītu. Elektrofiltru pelnu izmantošana ģeopolimēru izgatavošanā veicina *Paecilomyces* un *Penicillium cyclopium* attīstību uz materiāla virsmas, salīdzinot ģeopolimērus, kas izgatavoti no perlīta [144].

### Ģeopolimēru pielietojums

Atkarībā no Si/Al attiecības un strukturālā ķīmiskā režīga ģeopolimēru saistvielu izmanto dažādu materiālu un izstrādājumu izgatavošanā (skat. 3.6. att.). Zema CO<sub>2</sub> emisiju cementu un betonu izgatavošanai, kā arī radioaktīvo un toksisko atkritumu iekapsulēšanai izmanto ģeopolimēru saistvielas ar Si/Al attiecību 2:1 un 3D gēla struktūru. Taču būvniecības mūra bloku un ģeopolimēra keramisko izstrādājumu izgatavošanai – ģeopolimēra saistvielas ar Si/Al attiecību 1:1 un 3D gēla struktūru. Ugunsizturīgiem un karstumizturīgiem šķiedru kompozītiem tiek izmantotas ģeopolimēru saistvielas ar Si/Al attiecību 3:1 un 2D gēla struktūru. Rūpniecībā izmantojamiem hermetiskiem temperatūras robežās 200–600 °C tiek izmantotas ģeopolimēra saistvielas ar Si/Al attiecību 2:1 un 2D gēla struktūru, taču ugunsdrošības aizsargmateriālu, stikla šķiedru kompozītmateriālu, karstumizturīgo kompozītu (200–1000 °C) un titāna ražošanas instrumentu izgatavošanai – Si/Al attiecību 1:1 un 2D struktūru gēla struktūru. [134]



3.6. att. Geopolimēru pielietojums atkarībā no Si/Al attiecības [145].

### 3.2. Biokompozīti

Biokompozīti, kuru sastāvā ir augu izcelmes pildvielas, piemēram, kaņepju vai linu spaļi, ir plaši pētīti un arī izmantoti būvniecības sektorā. Šo materiālu īpašības varēj plašos diapazonos, jo augu izcelmes pildvielas iespējams kombinēt ar dažādām saistvielām. Pēdējo desmitgadu laikā biokompozīti ir kļuvuši arvien populārāki būvniecības sektorā kā primārie būvmateriāli, jo tie nodrošina videi un cilvēkiem labvēlīgu vidi [146], [147].

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 saistvielas. Augšanas laikā kaņepes fotosintēzes celā absorbē  $\text{CO}_2$ , un oglēklis karbonizējot tiek aizturēts kaļķos, kā rezultātā veidojas oglekļa neutrāls vai pat negatīvs materiāls, kas uzkrāj līdz 130 kg  $\text{CO}_2$  ekv/ $\text{m}^3$  [148]. Šiem materiāliem ir teicamas siltumizolācijas īpašības, t. i.,  $\lambda$  diapazonā no 0,05 līdz

0,12 W/(m·K) [149], lieliska mitruma buferizācija un akustiskās īpašības. Tiem ir mazāka ietekme uz vidi nekā tradicionālajiem būvmateriāliem. Tomēr materiāls galvenokārt tiek izmantots kā pašnesošs siltumizolācijas materiāls kopā ar nesošu koka konstrukciju.

Ir daudz dažādas augu izcelmes pildvielas, ko izmanto biokompozītu ražošanā (piemēram, kaņepju un linu šķiedras un spaļi, auzu un kviešu sēnalas utt.) [150], [151]. Augu izcelmes pildvielām ir dažādas fizikālās īpašības un ķīmiskais sastāvs, līdz ar to tās arī ietekmē biokompozītu īpašības [152]–[154]. Piemēram, izmantojot daudzslāņu sastāvu, kaņepju biokompozīti uzrāda vērā ņemamu skaņas absorbciju, t. i., līdz pat 90 % frekvenču diapazonā no 0 līdz 500 Hz [155].

Biokompozītiem, kas izgatavoti no saulespuķu stumbra daļiņām un hitozāna saistvielas [156] ar materiāla blīvumu 150 kg/m<sup>3</sup> uzrāda siltumvadītspēju 0,06 W/(m · K) un stiepes izturību 2 MPa. Šo materiālu īpašības ir atkarīgas tieši no biopildvielu īpašībām, t. i., saulespuķu stublāju ārējam slānim ir augstas mehāniskās īpašības, savukārt to iekšejai daļai ir labas siltumizolācijas īpašības augstās porainības dēļ [18] [20]. Līdz ar biopildvielu īpašībām arī to pirmssapstrāde un smalcināšanas veids pirms to iestrādes materiālā ir būtisks parametrs, kas ietekmē iegūto biokompozīta mehāniskās un termiskās īpašības [158]. Līdzīgus siltumtehniskās īpašības piemīt biokompozītiem, kas izgatavoti no kaņepju spaļiem un cietes pildvielas - siltumvadītspēja 0,06–0,07 W/(m·K) un īpatnējā siltumietilpība 1280 J/(kg·K) [159]. Palielinot kaņepju spaļu īpatsvaru biokompozīta sastāvā no 15 % līdz 30 %, bet saglabājot nemainīgu kaņepju spaļu un cietes attiecību, biokompozīta siltumvadītspēja ievērojami samazinājās. Tas tika skaidrots ar to, ka palielinās izolācijas materiāla kopējā porainība. Šāda hipotēze praktiski apstiprinājusies vairākos pētījumos [160], [161]. Pētījumos ir pierādījies, ka biokompozīti izgatavoti, kā biopildvielas izmantojot džutu, linus, kañepes, ir līdzvērtīgi tradicionālajiem siltumizolācijas materiāliem, t. i., to mehāniskās un siltumtehniskās īpašības ir atbilstošas tradicionālajiem siltumizolācijas materiāliem [162]. Arī salmus un olīvu atkritumus var izmantot energoefektīvu un rentablu biokompozītu ražošanā, turklāt šiem materiāliem iespējams pielāgot sastāvu tā, lai iegūtu lieliskas higrotermiskās īpašības [163]. Tomēr, izvēloties biokompozītus kā alternatīvu citiem tradicionālajiem būvmateriāliem, jāņem vērā, ka mitruma un mikroorganismu ietekmē biokompozīti var sākt degradēties, ka arī šo materiālu ūdens tvaiku caurlaidība, ugunsizturība [162].

Jauni augu izcelmes biokompozīti ar minerālajām saistvielām nodrošina potenciāli uzlabotas fizikālās, mehāniskās un termiskās īpašības, zemu ietekmi uz vidi, kā arī pārstrādājamību [151]. Piemēram, Rīgas Tehniskās universitātes kolēģu veiktie pētījumi liecina, ka no magnija oksihlorīda cementa un kaņepju spaļiem var izgatavot augsta blīvuma nesošus un zema blīvuma siltumizolācijas kompozītmateriālus ar blīvumu no 200 līdz 520 kg/m<sup>3</sup>, spiedes stiprību no 0,15 līdz 1,5 MPa un siltumvadītspēju no 0,062 līdz 0,13 W/(m·K) [164], [165].

Pelējuma sēnītēm ir galvenā loma būvmateriālu biodegradācijā, kas izriet no to fizioloģiskajām īpašībām un metabolisma. Pelējuma sēnītēm raksturīga augsta biodeteriorācijas aktivitāte, un tās galvenokārt pieder šādām ģintim: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Cladosporium*, *Paecilomyces* un *Chaetomium*. [166]. Materiāli, kas bagāti ar organiskajiem un neorganiskajiem savienojumiem, piemēram, celtniecības materiāli, ir lielisks substrāts pelējumu attīstībai. Pelējumu sēnīšu attīstību uz būvmateriāliem ietekmē dažādi faktori, piemēram, barības vielu un ūdens pieejamība, temperatūra, pH un mitrums [28]. Celulozi saturoši materiāli ir jutīgāki pret pelējuma sēņu attīstību nekā neorganiskie materiāli (gipsis, betons u. c.) [167].

Vēl viens būtisks trūkums, kas saistīts ar biokompozītu izmantošanu, ir šo materiālu degamība [168]. Tomēr antipirēnu un biocīdu pievienošana biokompozītu materiāliem var ievērojami palielināt to ietekmi uz vidi.

Biopildvielām pamatā ir šķiedraina vai poraina struktūra, kas nodrošina no tiem izgatavoto būvmateriālu zemu siltumvadītspēju un augstu skanas absorbciju. Tomēr siltumvadītspēja nav vienīgā īpašība, kas jāņem vērā, izvēloties izejvielas ekoloģisko siltumizolācijas materiālu ražošanai. Svarīga ir arī ūdens tvaiku caurlaidība, skanas absorbcijas koeficients, ūdenssizturība, izturība pret mikroorganismiem un sēnītēm, ugunsizturība. [169], [170]

Augu izcelsmes pildvielu bāzes biokompozītu dzīves cikla analīzes rezultāti liecina, ka šiem materiāliem ir mazāka ietekme uz vidi, salīdzinot ar citiem klasiskajiem būvmateriāliem. Atsevišķos gadījums tiem piemīt labāki tehniskie rādītāji, līdz ar to arī uzlabota energoefektivitāte un mazāk izmešu. [169], [171] Uzlabojot biokompozītu veikspēju, pievienojot to sastāvam dažādas piedevas, piemēram, ugunsizturības un/vai bionoturības uzlabošanai, materiāli kļūst mazāk videi draudzīgi [172].

[156][18] [20][158][159][160], [161][162][163][162] Izmantojot ģeopolimēru saistvielu biokompozītu izgatavošanā, iespējams variēt ar materiāla īpašībām atkarībā no izmantotā amorfā alumīnija silikāta avota veida un aktivizācijas šķīduma sastāva [173]. Inertu pildvielu (piemēram, kvarca smilšu) pievienošana ģeopolimēru saistvielai var novērst saistvielas plaisāšanu cietēšanas procesā [174].

G. Furtos kopā ar kolēģiem ir atklājuši, ka ierobežojošais koksnes šķiedru daudzums ģeopolimēra saistvielas cietās izejvielas (elektrofiltru pelnu) aizstāšanai ģeopolimēru kompozītmateriālu ražošanā ir 10 %, lai gan var arī aizstāt līdz 35 %, tādējādi iegūstot zemākas siltumvadītspējas materiālus ar pieņemamām mehāniskajām īpašībām [175].

Ģeopolimēru biokompozīti ar kaņepju šķiedrām mehānisko īpašību ziņā pārspēj ar elastīgo pildvielu pastiprinātos: ja tiek izmantotas kaņepes, tiek novērota lielāka spiedes un lieces izturība. Vislabākie rezultāti tiek sasniegti, izmantojot smalkas šķiedras (notīrītas kaņepju šķiedras un mikrošķiedras). Lai gan šķiedru pievienošana būtiski neuzlabo biokompozītu galīgo mehānisko izturību, kopumā tiek pozitīvi ietekmēti mehāniskie parametri. Šķiedru klātbūtnē maina materiāla mehānisma raksturu no trausla uz elastīgu. Arī ar bambusu pastiprināti ģeopolimēru biokompozīti ir atzīti par potenciālu un ilgtspējīgu “zaļo” materiālu būvniecībai [176].

Ir konstatēts, ka sārmu izskalošanās ir galvenais ģeopolimēru neutralizācijas cēlonis. Ģeopolimēru javas sārmainību ir daudz vieglāk samazināt neatkarīgi no ietekmējošiem faktoriem, salīdzinot ar portlandcementa javu [177]. Šāda parādība var rasties biokompozītu materiālos, kas var izraisīt sārmu izskalošanos no ģeopolimēra matricas un mijiedarbību ar biopildvielām. Tas var noārdīt hemicelulozi sārmainā vidē un negatīvi ietekmēt biopildvielu apstrādi ar sārniem pirms sajaukšanas, jo kaņepju spaļu virsmu sabojās noārdošie ekstraktīvie līdzekļi.

## 4. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Promocijas darba eksperimentālajā daļā izgatavotas ģeopolimēra saistvielas no industriālā ražošanā kā blakusprodukta iegūta metakaolīna. Atsevišķās pētījuma sadaļās metakaolīna izejvielai pievienoti elektrofiltru pelni un mākslīgi sintezētas ceolītu piedevas. Ir izpētītas ģeopolimēru saistvielas īpašības svaigā un sacietējušā stāvoklī. Veikta porainu augstas veikspējas saistvielu iegūšana ar poru veidojošu ķīmisko piedevu un izpētīta struktūras stabilitāte un OH<sup>-</sup> 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.

### 4.1. Materiāli un metodes

#### Izejmateriāli

##### *Alumīnija silikātu avots*

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, bet īpatnējā virsma ir 892 m<sup>2</sup>/kg. Ķīmiskais sastāvs dots 4.1. tabulā. MK sastāv no plānām plākšņu formas daļiņām, kuru izmērs ir no 1 μm līdz 20 μm.

4.1. tabula

Pētījumā izmantotā metakaolīna un elektrofiltru pelnu ķīmiskais sastāvs

Ķīmiskie savienojumi	MK	FA
SiO <sub>2</sub>	46,10–53,74 *34,07–38,55	39,03 *36,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,2–44,47 *28,72–33,49	27,06 *15,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45–1,10	19,50
CaO	0,20–0,21	6,40
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	0,55–0,70	1,20
TiO <sub>2</sub>	0,10–0,70	0,96
MgO	0,10–0,20	1,04
Citi	0,38–13,8	4,81
LOI, 1000 °C	0,20–1,00	2,25

\*amorfo oksīdu daudzums noteikts, izmantojot skābes testu [178]

Elektrofiltru pelni (FA) tika iegūti Spānijā no termoelektrostacijas Teruel, kur kā degmateriāls tiek izmantotas ogles. Pirms FA izmantošanas tie tika mali 30 min bumbu dzirnavās, 75 % no FA < 45 μm. Atbilstoši XRD, elektrofiltru pelni sastāv no stiklveida fāzes alumīnija silikātiem, kā arī to sastāvā ir neliels daudzums kristālisko fāžu – mullīts (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), hematīts (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) un kvarcs (SiO<sub>2</sub>). FA ķīmiskais sastāvs apskatāms 4.1. tabulā.

## Aktivizācijas šķīdums

Reakciju nodrošināšanai sārmainā vide tika iegūta, izmantojot aktivizācijas šķīdumus. Galvenā aktivizācijas šķīduma komponente ir nātrijs hidroksīda pārslas (Ltd. Tianye Chemicals), kas izšķīdinātas noteiktā ūdens daudzumā noteiktas molaritātes šķīduma iegūšanai.

Pirmajā pētījuma sadaļā ka bāzes aktivizācijas šķīdums ir izmantots 10M NaOH šķīdums, taču pārējās pētījuma daļās izmantoti 4 aktivizācijas šķīdumi, respektīvi A1 (8M NaOH šķīdums), A2 (8M NaOH šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar nātrijs metasilikātu šķīdumu), A3 (8M NaOH šķīdums, no kā 20 % aizstāts ar nātrijs metasilikātu šķīdumu) un A4 (nātrijs metasilikātu šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar NaOH pārslām).

## Ceolītu piedeva

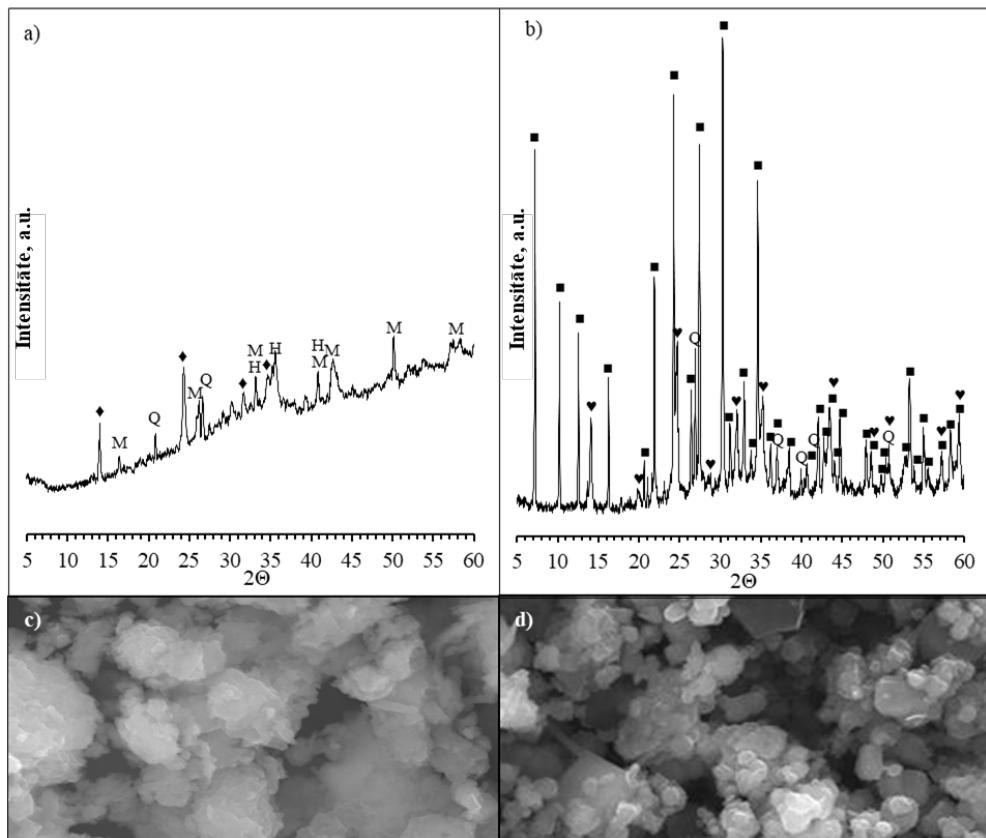
Kā piedeva ģeopolimēru saistvielai izmantoti laboratorijas apstākļos sintēzes ceļā iegūti ceolīti – C1, kas iegūti no elektrofiltru pelniem, un C2, kas iegūti no metakaolīna. Lai nodrošinātu ceolītu kristalizēšanos, metakaolīnam un elektrofiltru pelniem tika pievienots NaOH šķīdums. MK un FA esošais  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  un  $\text{CaO}$  netika nemts vērā, aprēķinot nepieciešamo sārma daudzumu uz izejmateriālos esošajiem alumīnija un silīcija oksīdu daudzumiem.

Veicot galveno oksīdu ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  un  $\text{Na}_2\text{O}$ ) attiecību noteikšanu MK un FA sastāvā, tika veikta molāro oksīdu korekcija ar NaOH (kā  $\text{Na}_2\text{O}$  avotu), lai nodrošinātu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  1/2. Saskaņā ar literatūru šādas oksīdu attiecības ir raksturīgas ceolītiem P1 (C1  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}=2,5:1:2$ ) un 4A (C2  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}=2:1:2$ ) [179]. Gan P1, gan 4A ir vieni no plašāk pielietotajiem ceolītiem [180]–[182], kā arī tie ir visbiežāk sastopamie ģeopolimerizācijas blakusprodukti [183]–[185]. Pamatā ceolīti 4A tiek izmantoti, lai nodrošinātu  $\text{Na}^{2+}$  apmaiņu ar  $\text{Ca}^{2+}$  ūdens vidē un gāzu piemaisījumu adsorbcijai reaktoros. Ceolītiem P1 piemīt salīdzinoši augsta jonu apmaiņas kapacitāte, tāpēc tos izmantot radioaktīvo elementu, smago metālu un citu videi nevēlamu savienojumu atgūšanai no noteikūdeņu atfritšanai.

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  $\text{H}_2\text{O}$  tika pievienotas NaOH pārslas un maisītas 1 h. Pēc maisīšanas NaOH šķīdums tika dzesēts aukstā ūdens peldē 3 h. Tiek mēr atlikušie 40 % nepieciešamā ūdens tika 5 min maisīti kopā ar elektrofiltru pelniem vai metakaolīnu, iegūtā suspensija tika atstāta nostāvēties istabas temperatūrā 3 h un 55 min. Atdzesētais NaOH šķīdums kopā ar iegūto suspensiju (metakaolīna un elektrofiltru pelnu suspensiju) tika maisīts 1 h istabas temperatūrā, pēc tam maisījumu ievietoja slēgtā traukā un atstāja 72 h 85°C. Pēc 72 h maisījums tika atdzēsts, ievietojot slēgto trauku aukstā ūdenī. Iegūtais ceolītu pulveris tika skalots, filtrēts un pēc tam žāvēts 45°C temperatūrā.

4.1. att. apskatāma šo ceolītu mikrostruktūra un to rentgenstaru difraktogrammas. C1 raksturīga nehomogēna struktūra ar nesimetriskas formas dažāda lieluma kristāliem, kuri saskaņā ar C1 rentgenstaru difraktogrammu, EDX elementu sadalījumu un literatūru [186] uzskatāmi par ceolīta P1 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot12\text{H}_2\text{O}$ ) kristāliem. C2 ceolītiem ir nehomogēna struktūra ar dažāda lieluma un formas kristāliem, to sastāvā ir pseido kubiskas formas kristāli ar izmēru, kuri saskaņā ar C2 rentgenstaru difraktogrammu, EDX elementu sadalījumu un literatūru [187] uzskatāmi par ceolīta 4A ( $\text{Na}_9\text{Al}_9\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot6\text{H}_2\text{O}$ , Si/Al=1) kristāliem, un kamola formas kristāli, kuri saskaņā ar C2 rentgenstaru difraktogrammu, EDX elementu

sadalījumu un literatūru uzskatāmi par hidroksilsodalīta ( $\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ , Si/Al=0,8) kristāliem [188].



4.1. att. Sintēze ceļā no elektrofiltru pelniem iegūtais ceolīta C1 un no metakaolīna iegūtais ceolīts C2; a) C1 rentgenstaru difraktogramma, Q – kvarcs (85–0335), M – mullīts (83–1881), H – hematīts (72–0469), ♦ – ceolīts P1 (84–0698); b) C2 rentgenstaru difraktogramma, Q – kvarcs (85–0335), ■ – ceolīts A (39–0222), ♥ – hidroksilsodalīts (11–0401); c) C1 mikrostruktūra, palielinājums 10000 reizes; d) C2 mikrostruktūra, palielinājums 3000 reizes.

### **Biopildvielas**

Biokompozītu izgatavošanai izmantotas komerciāli pieejamas biopildvielas – divu veidu kaņepju spaļi: HS-A (skat. 4.2.a att.) – komerciāli pieejamai kaņepju spaļi, kas audzēti un pārstrādāti Lietuvā un iegūti no SIA "Natural Fibre", un HS-B (skat. 4.2.b att.) – komerciāli pieejamai kaņepju spaļi, kas audzēti un pārstrādāti Latvijā un iegūti no SIA "Latgales Lauksaimniecības zinātnes centrs".

Kaņepju spaļu īpašības dotas 4.2. tabulā un 4.3. tabulā. HS-A sastāvā ir garāki spaļi (ar garāko izmēru līdz 40 mm), bet HS-B sastāvā galvenokārt ir daļīnas ar garāko izmēru 25 mm. Redzams, ka HS-B dominē (1–15 mm) frakcijas daļīnas (88,8 %), taču HS-A sastāvā 50,8 % veido (1–15 mm) frakcijas daļīnas, un lielākās daļīnas veido 33,4 % sastāva.



4.2. att. Kaņepju spaļi: a) HS-A; b) HS-B.

4.2. tabula

Pētījumā izmantoto kaņepju spaļu īpašības.

Īpašības	HS-A	HS-B
Maksimālais garums (mm)	40,0	25,0
Maksimālais platums (mm) mi	3,8 2,9	4,9 1,0
Garuma un platuma attiecība platuma max vidējais	16,3 7,0	7,8 2,9
Maksimālais biezums (mm)	1,4	1,7
Bēruma blīvums ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	80	81
Īpatnējā siltumieltpība $C_p$ ( $\text{J}/(\text{kg K})$ )	1270	1240
Siltumvadītspēja ( $\text{W}/(\text{m K})$ )	0,043	0,045
Mitums (%)	4,9	5,1
Ūdensuzsūce pēc 24 h (%)	456	584

4.3. tabula

Pētījumā izmantoto kaņepju spaļu daļiņu sadalījums

	Daļiņu izmēra (mm) sadalījums, masas daļas %									
	35–40	30–35	25–30	20–25	15–20	10–15	5–10	1–5	<1	Citi
HS-A	6,15	4,19	5,64	4,58	12,77	16,77	26,88	16,14	2,00	4,88
HS-B				3,60	7,59	26,67	42,68	16,67	0,33	2,46

### Testu metodes

#### Izejmateriālu izpētes metodes

Pulverveida izejmateriālu ķīmisko sastāvs tika noteikts, izmantojot rentgenstaru fluorescenci (XRF), kas noteikta ar *PHILIPS PW-1004* rentgenstaru spektrometru. To mineralogiskais sastāvs un kvalitatīvais fāžu sadalījums tika noteikts, izmantojot *BRUKER-AXS D8 ADVANCE* rentgenstaru difraktometru. Difraktogrammas uzņemtas ar  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  starojumu diapazonā no  $5\text{--}60^\circ$  ( $2\theta$ ).

Lai vizuāli novērtētu biopildvielas, tika izmantots digitālais mikroskops *Veho Discovery Dx-3 USB*. Biopildvielu bēruma blīvuma noteikšanai vispirms no 20 cm augstuma tika piepildīts 3 l tilpuma trauku (standarta trauku betona pildvielu testēšanai). Pēc tam tika izmērīta ieļejamā parauga masa un aprēķināts bēruma blīvums kā masas un tilpuma daļijums. Lai iegūtu biopildvielu daļiju izmēru sadalījumu jeb granulometrisko sastāvu, vispirms paņēma noteiktu daudzumu parauga (100 g) un izsijāja caur sietu, kura acs izmērs ir 1 mm. Atlikumu uz sieta manuāli sadalīja pa veidiem un izmēriem. Skaldāmo sēklu daļīnas iedalīja šādi: šķiedras, mizas un lapas, daļīnas < 1 mm un sēklas (ar garumu 1–5 mm, 5–10 mm, 10–15 mm, 15–20 mm, 20–25 mm, 25–30 mm, 30–35 mm, 35–40 mm). Auzu sēnalu daļīnas iedalīja kā kātiņus un graudus, daļīnas < 1 mm un sēnalas (ar garumu 1–5 mm un 5–10 mm). Koka mizas iedalīja mizās, daļīnās < 1 mm un koka mizās un koka vārpās (ar garumu 1–5 mm, 5–10 mm, 10–15 mm, 15–20 mm, 25–30 mm, 30–35 mm, 35–40 mm un > 40 mm).

#### **Svaigas saistvielas testēšanas metodes**

Svaigas saistvielas viskozitātē tika noteikta 35 ml saistvielai, izmantojot vibroviskozimetru SV-10 līdz 12 000 mPa/s ar precīzitāti 0,01 mPa/s. Saistvielas viskozitātes pretestību tika mērīta, izmantojot pastāvīgu mērplāķšņu vibrāciju ar 30 Hz frekvenci, kur viskozitātes pretestības spēks tika pārvērts elektriskā signālā un reģistrēts. Testi veikti istabas temperatūrā ( $20 \pm 1 ^\circ\text{C}$ ). Svaigas ģeopolimēra saistvielas dinamiskā viskozitāte tika mērīta uzreiz pēc saistvielas sajaukšanas.

Ģeopolimēru svaigas saistvielas plūstamību tika noteikta uzreiz un pēc 10 min un 20 min pēc sajaukšanas, izmantojot mini sablīvēšanas testu (anļu val. *mini-slump test*) saskaņā ar *ASTM C 1437*. Lai veiktu izplūdes diametra testu, saistviela tika ievietota konusā ar augstumu 80 mm, augšējo diametru 90 mm un apakšējo diametru 100 mm un novietota uz stikla plāksnes. Katram sastāvam mērījumi tika atkārtoti 5 reizes.

Elektrovadīspēja svaigai saistvielai tika noteikta, izmantojot *Mettler-Toledo* ražoto *MPC 227* mērinstrumentu (*EC elektrods InLab 730*, mērījumu diapazons 0 mS/cm–1000 mS/cm). Saistvielas saistviela tika testētas ar dažādām sākotnējām temperatūrām – 5 °C, 15 °C, 25 °C un 35 °C tūlīt pēc sajaukšanas standarta istabas temperatūrā ( $20 \pm 1 ^\circ\text{C}$ ).

#### **Sacietējušas saistvielas testēšanas metodes**

Ģeopolimēra saistvielas struktūras attīstība novērtēta ar Ultraskāņas impulsa ātruma (UPV) metodi, izmantojot *Pundit 7* mērierīci. Paraugus novietoja starp diviem ultraskāņas devējiem (raidītāju un uztvērēju), kas darbojas ar frekvenci 54 kHz. Devējus piespieda pie parauga virsmas divos pretējos punktos. Lai nodrošinātu labu kontaktu, tika izmantots tehniskais vazelīns. UPV izteikts kā attāluma starp devējiem un impulsa izplatīšanās laika daļijums.

Materiāla blīvums un spiedes izturība tika pārbaudīta saskaņā ar *EN 1097-6* un *EN 196-1*. Otrajā eksperimentālās daļas pētījuma sadaļā 3. un 28. dienā tika testēta katrā ģeopolimēra saistvielas sastāva 6 paralēlu paraugu (20 mm × 20 mm × 20 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. Spiedes stiprību aprēķināja pēc spēka, kas pielikts parauga konkrētajam laukumam. Ceturtais eksperimentālās daļas pētījuma sadaļā materiāla blīvums noteikts 10 mm × 10 mm × 60 mm lieliem prizmatiskiem paraugiem, bet mehānisko stiprību noteikta saskaņā ar *Koch-Steinegger* metodi [189], t. i., lieces stiprība noteikta trīspunktluiecē ar bāzes garumu 50 mm, bet spiedes stiprību laukumam 10x10 mm.

Ūdensuzsūce pēc masas tika noteikta kā procentuālās masas izmaiņas sausiem paraugiem pēc pilnīgas iemērkšanas ūdenī uz sepiņām dienām [94]. Atvērto porainību pēc tilpuma aprēķināja kā uzsūktā ūdens tilpuma un sausā parauga tilpuma procentos. Lai noteiku

materiāla cetas vielas blīvumu, izmantoja *le Šateljē* kolbu, un materiāla kopējo porainību aprēķināja saskaņā ar *ASTM C188*. Poru izmēru sadalījumu novērtēja, izmantojot porozimetru *Pore Master PM33-12*; testa paraugs tika ņemts no paraugu iekšējā slāņa.

Noteiktā paraugu vecumā tie tika saberzti pulverī un tiem tika noteikts mineralogiskais sastāvs un kvalitatīvais fāžu sadalījums tika noteikts, izmantojot *BRUKER-AXS D8 ADVANCE* rentgenstaru difraktometru. Difraktogrammas uzņemtas ar *CuKa1*,  $\alpha_2$  starojumu diapazonā no  $5\text{--}60^\circ$  ( $2\Theta$ ).

Kīmiskās saites iegūtajās saistvielās tika raksturotas pēc infrasarkanajiem Furjē (FTIR) spektriem, kas iegūti ar *ATIMATTSON FTIR-TM* spektrometru diapazonā  $2000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . 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).

Termogravimetisko-diferenciālo termisko analīze (TG/DTG) tika veikta, izmantojot *Stanton Redcroft STA 781* termisko analizatoru  $0\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūra ar karsēšanas ātrumu  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Ģeopolimēra saistvielu pH ūdens vidē un izskalošanās raksturošanai ģeopolimēru granulas ar  $2\text{--}4\text{ mm}$  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 dejonizētu ūdens devu (100 ml). Izskalojumu pH noteikšanai izmantoja portatīvo pH/mV mērītāju *HI 991003* ar sensora pārbaudi. Iegūtos izskalojumus titrēja, lai noteiku  $\text{OH}^-$  grupu ( $\text{OH}^- \text{ mol/(l·g)}$ ) ar  $0,01\text{ M HCl}$  šķīdumu līdz pH 7,0.

### ***Biokompožītu izpētes metodes***

Iegūto biokompožītu materiāla blīvums tika testēts saskaņā ar *EN 1602* prizmatiskiem paraugiem ar izmēriem  $350\text{ mm} \times 350\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ .

Spiedes stiprība pie 10% deformācijas tika testēta saskaņā ar *NE 826* metodi, izmantojot *Zwick Z100* universālo testēšanas iekārtu. Maksimālais slogošanas spēks  $10\text{ kN}$ , slogošanas precīzitāte  $\pm 0,5\text{ \%}$ , slogošanas ātruma precīzitāte  $\pm 0,05\text{ \%}$ . Katram sastāvam tika testēti seši paraugi ar izmēriem  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ .

Biokompožītu siltumvadīspēja tika noteikta, izmantojot siltuma plūsmas mērišanas ierīci *Fox 600*. Paraugus ar izmēriem  $350\text{ mm} \times 350\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  nostiprināja horizontāli. Testa laikā apakšējās virsmas temperatūra bija  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , bet augšējās virsmas –  $0\text{ }^\circ\text{C}$  (vidējā temperatūra  $+10\text{ }^\circ\text{C}$ ). Siltuma caurlaidības koeficientu noteica, ņemot vērā nemainīgu siltuma plūsmu starp divām parauga pusēm.

Biokompožītu struktūra raksturota, izmantojot rentgenstaru datormikrotomogrāfijas metodi (*ScancoµCT50*). Paraugi ( $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ ) testēti, izmantojot paraugu turētāju ar  $73\text{ mm}$  diametru un  $100\text{ mm}$  augstumu, skenējot ar  $70\text{ }\mu\text{A}$ .

### ***Materiālu ilgspējības novērtējums***

Lai aprēķinātu radīto SEG emisiju apjomu saistvielām un biokompožītiem ilgtspējības novērtējumam, kā pamats tika izmantoti dzīves cikla analīzes (LCA) pamatprincipi. Analīzei izmantots  $1\text{ kg}$  saistvielas (izvēlētās ģeopolimēra saistvielas un portlandements) un izstrādātie biokompožīti un komerciāli pieejamās alternatīvas – akmens vate un putustikls, 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 VI.03*, kas, atbilstoši *Product category rules* (PCR) ir atbilstoša metode, ko izmantot būvmateriālu analīzei.

## **4.2. 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 papildus ūdens pievienošana sastāvam var mainīt svaiga maisijuma iestrādājamību, kā rezultātā sacietējušo materiālu īpašības atšķirsies no plānotajām.

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

### **Paraugu izgatavošanas tehnoloģija**

Ģeopolimēra saistvielas paraugi izgatavoti no tabulā 4.4. norādītajiem sastāviem. Metakaolīns (MK) un aktivizācijas šķīdums (10 M NaOH) masas attiecība ir nemainīga visiem sastāviem (t. i., 1,00/0,25).

Aktivācijas šķīdumu (AS) pagatavo, no 10 M NaOH tam pievienojot destilētu ūdeni un 30 min maisot ar magnētisko maisītāju. Pirms lietošanas visas izejvielas 24 h izturētas 5 °C, 15 °C, 25 °C un 35 °C temperatūrā. Ģeopolimēru saistvielas izgatavotas istabas temperatūrā, t. i., 20±2 °C, maisot 3 min ar mehānisku rokas maisītāju ar 140 apgriezieniem minūtē. Trim izvēlētajiem sastāviem (MK0.6, MK1.0 un MK1.4) noteiktas fizikālās un mehāniskās īpašības. Visu trīs sastāvu paraugus izgatavo ar dažādām sākotnējām izejvielu temperatūrām (t. i., 5 °C, 15 °C, 25 °C un 35 °C).

4.4. tabula

#### **Izgatavoto paraugu sastāvi**

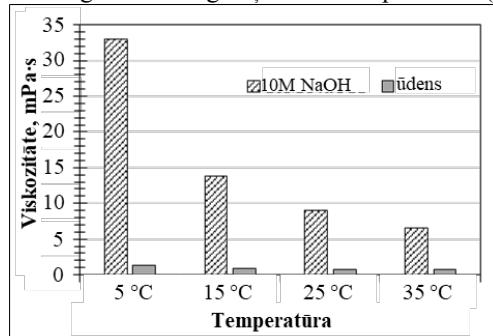
Sastāvs	Izejmateriāli, masas daļas metakaolīns (MK)	10M NaOH	Ūdens ūdens	Ūdens / 10M NaOH	Kopējā šķīduma molaritāte	Šķīdums/MK
MK0.6			0,15	0,6	8,7	0,40
MK0.8			0,20	0,8	8,3	0,45
MK1.0			0,25	1,0	8,0	0,50
MK1.2	1,00	0,25	0,30	1,2	7,7	0,55
MK1.4			0,35	1,4	7,4	0,60
MK1.6			0,40	1,6	7,1	0,65
MK1.8			0,45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

Izgatavotās saistvielas (MK0.6, MK1.0 un MK1.4) iepildītas metāla veidnos (70 mm × 70 mm × 70 mm), ko pārklāj ar polietilēna plēvi, lai nodrošinātu nepieciešamo mitruma. Paraugus ievieto iepriekš uzkarsētā klimata kamerā 80 °C temperatūrā uz 24 h. Cietēšanas laikā paraugiem noteikta ultraskaņas impulsa ātrumu (UPV) 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 22 h un 24 h pēc ievietošanas klimata kamerā. Pēc 24 h cietināšanas klimata kamerā, paraugus atveidīgo, nomarķē un nomēra, paraugu turpina cietināt istabas temperatūrā, t. i., 20 ± 2 °C.

Paraugiem noteikta materiāla blīvumu, UPV un spiedes stiprību 7., 14., 28. un 56. dienā pēc to izgatavošanas.

### NaOH šķiduma un ūdens viskozitāte dažādās temperatūrās

Viskoziitāte tika pētīta, lai novērtētu aktivizācijas šķiduma viskozitātes īpašības un tā ietekmi uz ģeopolimēru saistvielas iestrādājamību. Gan 10 M NaOH šķiduma, gan destilēta ūdens viskozitāte ir tieši atkarīga no attiecīgo šķidrumu temperatūras (skat. 4.3. att.).



4.3. att. 10 M NaOH šķiduma un destilēta ūdens viskozitāte dažādās temperatūrās.

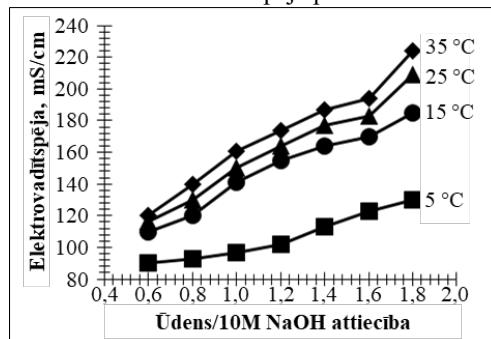
Temperatūras paaugstināšana no 5 °C līdz 35 °C izraisa 10 M NaOH šķiduma viskozitātes ievērojamu samazināšanos (t. i., pieckāršu). 10 M NaOH šķiduma viskozitāte 5°C temperatūrā ir 33 mPa·s, 15 °C temperatūrā – 13,1 mPa·s, 25 °C temperatūrā – 9,0 mPa·s, bet 35 °C temperatūrā viskozitāte samazinās līdz 6,5 mPa·s. Destilētam ūdenim viskozitāte samazinās divas reizes, paaugstinot temperatūru no 5 °C līdz 35 °C. Kā redzams 4.3. att., temperatūrai ir būtiska ietekme uz nātrijs hidroksīda šķiduma viskozitāti, bet uz ūdens viskozitāti tā ir ievērojami mazāka. Līdz ar to var apgalvot, ka materiāliem, kuru izgatavošanā tiek izmantoti augstas koncentrācijas nātrijs hidroksīds šķidums, vitāli svarīgi ir ievērot noteiktas temperatūras izgatavošanas apstākļus, lai nodrošinātu paredzēto materiāla iestrādājamību.

### Svaigas ģeopolimēru saistvielas elektrovadītspēja

Lai objektīvāk novērtētu temperatūras ietekmi uz ģeopolimēra saistvielas īpašībām, svāigām ģeopolimēra saistvielām tika noteikta elektrovadītspēja (skat. 4.4. att.). Ir zināms, ka elektrovadītspēja ir atkarīga no jonu koncentrācijas šķidumā. Sajaucot 10 M NaOH šķidumu ar destilētu ūdeni, samazinās aktivizācijas šķiduma koncentrācija, un palielinās disociācijas pakāpe, kas savukārt izraisa elektrovadītspējas palielināšanos. Specīga elektrolīta gadījumā, samazinoties koncentrācijai, jonu savstarpējā mijiedarbība klūst vājāka, tādējādi palielinās to kustības ātrums un līdz ar to arī pieaug šķiduma vadītspēja [190]. Samazinot aktivizācijas šķiduma koncentrāciju, palielinās ģeopolimēru saistvielas elektrovadītspēja. Vielu šķīšanas procesu ietekmē temperatūra, t. i., palielinot šķiduma temperatūru, palielinās jonu skaits šķidumā un palielinās disociācijas pakāpe, ko izraisa elektrolītu molekulu saišu aktivizācija [190]. Tā kā saites klūst kustīgākas, tās vieglāk jonizējas, kā rezultātā jonu koncentrācija šķidumā palielinās.

Iegūtie dati liecina, ka ģeopolimēra saistvielas elektrovadītspēju būtiski ietekmē sākotnējā izejvielu temperatūra. Viszemākā elektrovadītspēja ir ģeopolimēra saistvielām ar zemāko

sākotnējo izejvielu temperatūru (t. i., 5 °C). Samazinot aktivizācijas šķīduma koncentrāciju (t. i., palielinot ūdens/10 M NaOH šķīduma attiecību no 0,6 līdz 1,8), jonus saturus saistvielā samazinās par 30 %, un saistvielas elektrovadītspēja palielinās no 90 līdz 120 mS.

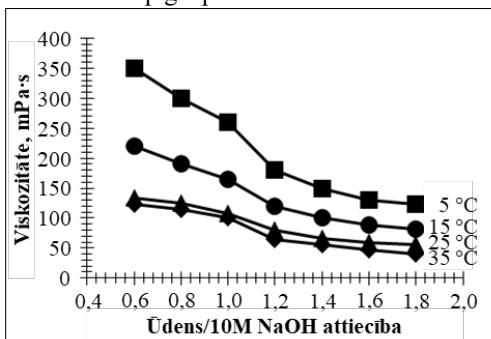


4.4. att. Aktivizācijas šķīduma koncentrācijas ietekme uz ģeopolimēra saistvielas elektrovadītspēju.

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 %, salīdzinot ar ģeopolimēra saistvielām, kuru sākotnējā izejvielu temperatūra ir 15 °C. Tendences saglabājās 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.

### Svaigas ģeopolimēra saistvielas viskozitāte

Ģeopolimēra saistvielas viskozitātes testa rezultāti apskatāmi 4.5. att. Kā redzams grafikā, samazinot aktivizācijas šķīduma koncentrāciju, ģeopolimēra saistvielas viskozitāte samazinās, līdz ar to ir novērojama sakarība starp ģeopolimēra saistvielas elektrovadītspēju un viskozitāti.



4.5. att. Aktivizācijas šķīduma koncentrācijas ietekme uz ģeopolimēra saistvielas viskozitāti.

Lielāka ģeopolimēra saistvielas viskozitāte izraisa mazāku jonu kustīgumu un 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 līdz 170 mPa·s) ir novērojams ģeopolimēra saistvielām ar ūdens/10 M NaOH šķīduma attiecību attiecīgi no 0,6 līdz 1,2. Geopolimēra saistvielas viskozitāte palielinās, palielinoties aktivizācijas šķīduma koncentrācijai, kas ir saistīts ar lielāku OH<sup>-</sup> 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 [191]. Ģeopolimēra saistvielas viskozitāte samazinās, palielinot saistvielas sākotnējo izejvielu temperatūru. Tā kā aktivizācijas šķīduma koncentrācija un saistvielas sākotnējā izejvielu temperatūra ietekmē jonu koncentrāciju un viskozitāti, šos parametrus var izmantot, lai kontrolētu ģeopolimēru saistvielas iestrādājamību.

### Svaigas ģeopolimēra saistvielas plūstamība

Mini sablīvēšanas tests tika veikts uzreiz pēc ģeopolimēra saistvielas iejaukšanas un pēc 10 min un 20 min. Svaigas saistvielas plūstamība, ko nosaka ar mini sablīvēšanas testu, ir saistīta ar saistvielas plūstamības spriegumu un plastisko viskozitāti [192], [193]. Aktivizācijas šķīduma koncentrācijas samazināšana izraisa izplūdes diametra palielināšanos, un šī tendence novērojama neatkarīgi no ģeopolimēra saistvielas sākotnējās izejvielu temperatūras (skat. 4.6. att.). Kā arī saistvielas sākotnējās izejvielu temperatūras paaugstināšanās ietekmē ģeopolimēra saistvielas izplūdes diametru.

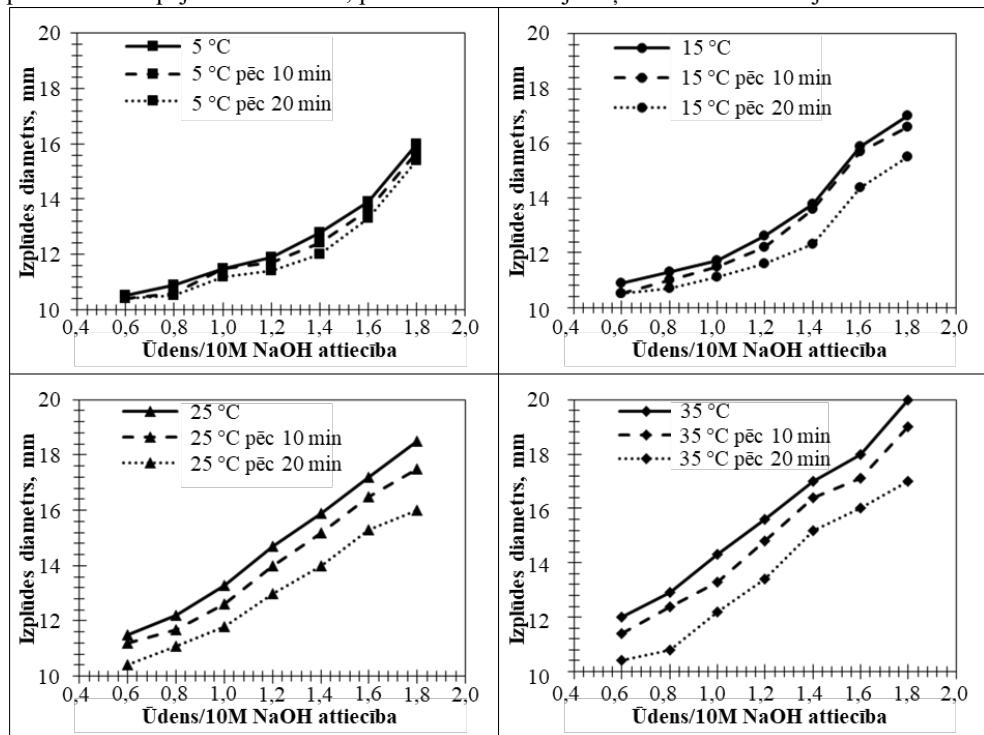
Ģeopolimēra saistvielas izplūdes diametra vērtības ir atkarīgas no saistvielas elektrovadītspējas un viskozitātes. Mazākais izplūdes diametrs (t. i., 10,4–16,0 mm atkarībā no aktivizācijas šķīduma koncentrācijas) novērojams ģeopolimēra saistvielai ar sākotnējo izejvielu temperatūru 5 °C (skat. 4.6. att.). 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 (4.6.c un d att.). Aktivizācijas šķīduma koncentrācijas samazināšana būtiski ietekmē ģeopolimēra saistvielas elektrovadītspējas un viskozitātes palielināšanos (4.4. att. un 4.5. att.), kā arī palielinā ģeopolimēra saistvielas izplūdes diametru. Pie ūdens/10 M NaOH šķīduma attiecības 1,8 ģeopolimēra saistvielas ar 25 °C un 35 °C temperatūru izplūdes diametrs sasniedza attiecīgi 16–20 cm, kas savukārt ir pārāk augsts optimālai iestrādājamībai, izgatavojot ģeopolimēra javas.

Optimāls ģeopolimēra saistvielas izplūdes diametrs kvalitatīvai iestrādājamībai veidītos ir 14 cm. Ģeopolimēra saistvielai ar zemāku sārmu koncentrāciju sastāvā var būt apgrūtināta iestrādājamība to saīdzinoši lielās plūstamības dēļ. Vērojama skaidra tendence – ģeopolimēra saistvielas izklieces diametrs laika gaitā (10 min un 20 min pēc saistvielas iejaukšanas) samazinās. Tas norāda, ka primāro ģeopolimēra gēla struktūru veidošanās notiek intensīvāk saistvielās ar augstāku sākotnējo izejvielu temperatūru (25 °C un 35 °C) un līdz ar to lielāku elektrovadītspēju pirmajās 20 min pēc sajaukšanas.

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) un optimālu plūstamību iespējams nodrošināt, palielinot aktivizācijas šķiduma koncentrāciju.



4.6. att. Aktivizācijas šķiduma 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;

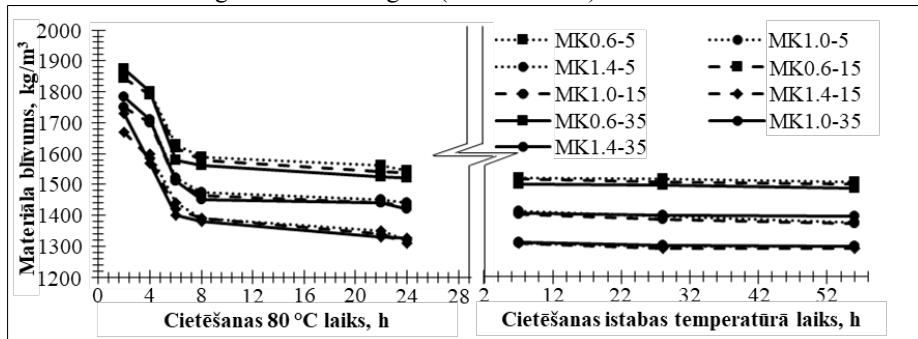
d) sākotnējā izejvielu temperatūra 35 °C.

### Materiāla blīvuma izmaiņas ģeopolimēra saistvielas cietēšanas laikā

Lai raksturotu ģeopolimēra saistvielas fizikāli-mehāniskās īpašības atkarībā no ģeopolimēra saistvielas sākotnējās izejvielu temperatūras, tika sagatavotas trīs ģeopolimēra saistvielas paraugu sērijas respektīvi MK0.6, MK1.0 un MK1.4 (skat. 4.4. tabulu). Paraugi, kas izgatavoti ar sākotnējo izejvielu temperatūru 5 °C, apzīmēja kā MK0.6-5, MK1.0-5 un MK1.4-5, paraugus, kas izgatavoti ar sākotnējo temperatūru 15 °C – MK0.6-15, MK1.0-15 un MK1.4-15, bet paraugus, kas izgatavoti no saistvielas ar sākotnējo izejvielu temperatūru 35 °C - MK0.6-35, MK1.0-35 un MK1.4-35. Paraugi tika cietināti 80 °C temperatūrā pirmās 24 st. un pēc tam tie tika turpināti cietināti standarta istabas temperatūrā 7, 28 un 56 dienas.

Ģeopolimēra saistvielas paraugi ar sākotnējo izejvielu temperatūru 5 °C (respektīvi, MK0.6-5, MK1.0-5 un MK1.4-5) pēc 2 h cietēšanas 80 °C temperatūrā vēl nav atveidnojami, līdz ar to šiem sastāvkiem materiāla blīvums un arī ultraskāgas impulsa ātruma pārbaude tika noteikta, sākot ar 4. h cietēšanas. MK0.6-15, MK1.0-15 un MK1.4-15 jeb ģeopolimēra saistvielas paraugi ar sākotnējo izejvielu temperatūru 15 °C, pēc pirmo 2 h cietināšanas

materiāla blīvums ir diapazonā 1844 kg/m<sup>3</sup> līdz 1670 kg/m<sup>3</sup>, bet MK0.6-35, MK1.0-35 un MK1.4-35 – no 1875 kg/m<sup>3</sup> līdz 1730 kg/m<sup>3</sup> (skatīt 4.7. att.).



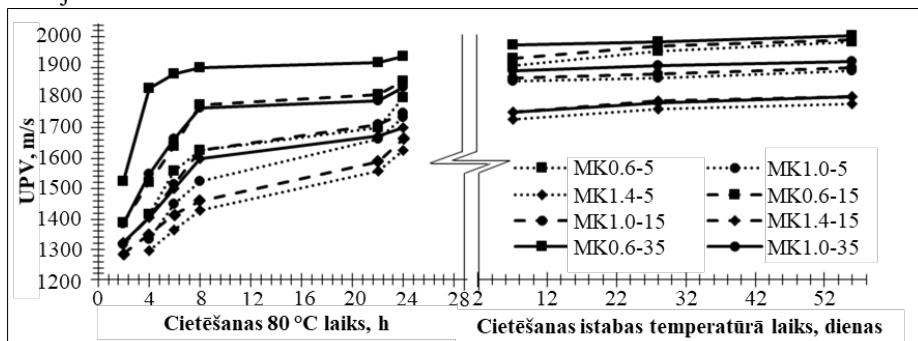
4.7. att. Aktivizācijas šķīduma koncentrācijas ietekme uz ģeopolimēra saistvielas materiāla blīvuma izmaiņām laikā.

Ģeopolimēru materiāla blīvums samazinās, palielinot ūdens daudzumu sastāvā izgatavošanas procesā, jo ūdens izdalās hidrofīzē, ģeopolimerizācijas, kā arī kondensācijas laikā [194]. Ievērojama materiāla blīvuma samazināšanās novērojama visiem paraugiem pēc 6 h cietināšanas paaugstinātā (t. i., 80 °C) temperatūrā. Pēc 24 h cietināšanas 80 °C temperatūrā materiāla blīvums samazinās par 14,9–24,7 % atkarībā no sastāva.

Pēc ilgstošas sacietēšanas (7, 28 un 56 dienas) istabas temperatūrā (t. i., 20 ± 2 °C) neatkarīgi no saistvielas sākotnējās izejvielu temperatūras paraugu materiāla blīvums galvenokārt samazinājās pirmo septiņu dienu laikā (1,7 %), bet pēc 56 dienām paraugu materiāla blīvums samazinājās par 0,5–0,6 %, kas ir skaidrojams ar paraugu žūšanu un liekā ūdens iztvaikošanu no materiāla struktūras.

#### Ultraskaņas impulsa ātruma izmaiņas ģeopolimēra saistvielā cietēšanas laikā

Ģeopolimēra saistvielas struktūras attīstība laikā ir atkarīga no aktivizācijas šķīduma koncentrācijas un saistvielas sākotnējās izejvielu temperatūras (skat. attēlu 4.8.). Palielinot aktivizācijas šķīduma koncentrāciju, ultraskaņas impulss ģeopolimēra saistvielas struktūrā pārvietojas ātrāk.



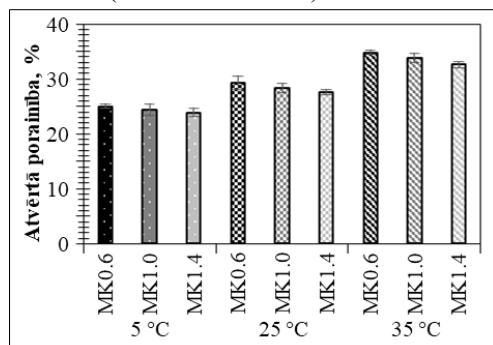
4.8. att. Aktivizācijas šķīduma koncentrācijas ietekme uz ultraskaņas impulsa ātruma (UPV) ģeopolimēra saistvielas struktūrā izmaiņām laikā.

Ģeopolimēra saistvielas sākotnējai izejvielu temperatūrai pieaugot no 15 °C līdz 35 °C pēc pirmo 2 h cietēšanas 80 °C temperatūrā, UPV vērtības pieaug 1,5–1,8 reizes. Acīmredzot to ietekmē augstāka elektrovadītspēja (skat. 4.4. att.), paātrinot ģeopolimerizācijas reakcijas. Pēc 4–6 h sacietēšanas paaugstinātā temperatūrā vērojamas izteiktas izmaiņas ģeopolimēra saistvielu, 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).

Ne tikai samazināta sārmu koncentrācija aktivizācijas šķīdumā, kas izmantots ģeopolimēra saistvielas izgatavošanā, bet arī zema sākotnējā ģeopolimēra saistvielas izejvielu temperatūra negatīvi ietekmē struktūras veidošanos, paildzinot struktūras veidošanos un izraisot zemākas UPV vērtības. Kā redzams attēlā 4.8., 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.

### Sacietējušas ģeopolimēra saistvielas porainība un poru izmēra sadalījums

Atvērtās porainības rezultāti apskatāmi 4.9. att.. Ģeopolimēra saistviela ar augstāku aktivizācijas šķīduma koncentrāciju (respektīvi, ūdens/10 M NaOH šķīduma attiecību 0,6) uzrāda augstāku atvērto porainību, t. i., 25,0 % (MK0.6-5), 29,3 % (MK0.6-15) un 34,8 % (MK0.6-35). Ģeopolimēra saistvielām ar zemāku aktivizācijas šķīduma koncentrāciju atvērtā porainība ir zemāka, respektīvi, 23,5 % (MK1.4-5), 27,2 % (MK1.4-15) un 32,8 % (MK1.4-35). Ūdens daudzums aktivizācijas šķīdumā ir dominējošais faktors, kas ietekmē ģeopolimēru blīvumu un atvērto porainību pēc sacietēšanas paaugstinātā un istabas temperatūrā [195], kas atspoguļojas iegūtajos rezultātos (4.7. att. un 4.9. att.).

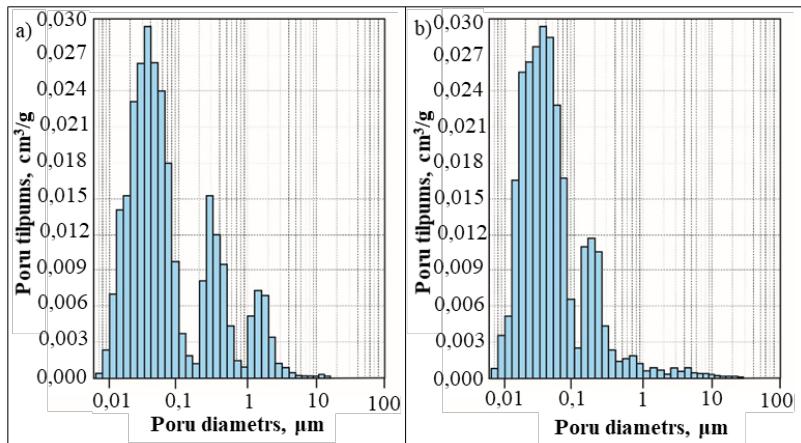


4.9. att. Ģeopolimēra saistvielas atvērtā porainība.

Ģeopolimēra saistvielas pilnvērtīgākai porainības raksturošanai tika pielietota dzīvsudraba porozimetrija. Poru izmēru sadalījums tika noteikts četriem sastāviem: MK0.6-5 un MK0.6-35, kā arī MK1.4-5 un MK1.4-35.

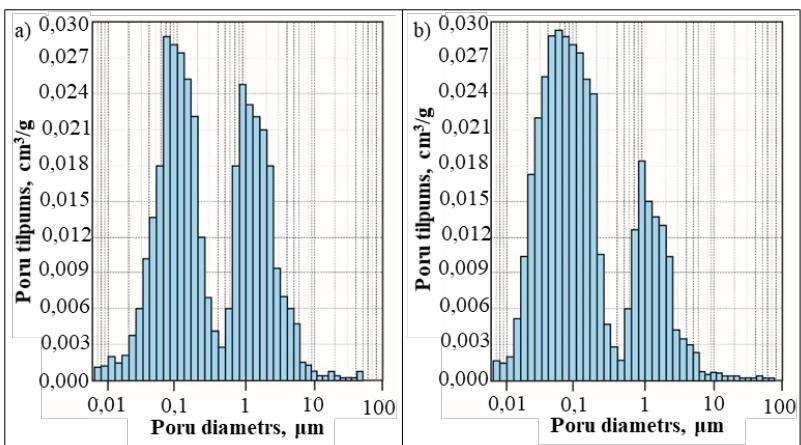
Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem (4.10. att.) MK0.6-5 poras galvenokārt ir trīs diametra intervālos: no 0,01 µm līdz 0,1 µm, no 0,3 µm līdz 0,1 µm un no 1,0 µm līdz 4,0 µm. MK0.6-5 poru kopējais tilpums sasniedz 0,280 cm<sup>3</sup>/g. Turpretī MK0.6-35 ir tikai divi dominējošo poru

diametra intervāli: no 0,01  $\mu\text{m}$  līdz 0,1  $\mu\text{m}$  un no 0,3  $\mu\text{m}$  līdz 0,5  $\mu\text{m}$ . MK0.6-35 poru kopējais tilpums sasniedz 0,267  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Līdz ar to var secināt, ka, palielinot ģeopolimēra saistvielas sākotnējo izejvietu temperatūru, kopējā porainība samazinās, kā arī samazinās poru ar diametru  $>1 \mu\text{m}$  īpatsvars.



4.10. att. Ģeopolimēra saistvielas poru izmēru sadalījums ; a) MK0.6-5; b) MK0.6-35.

MK1.4-5 un MK1.4-35 poru sadalījums apskatāms 4.11. att. Kā redzams grafikos, tad M1.4-5 dominējošo poru izmēru diapazonus iespējams iedalīt sekojoši: no 0,05  $\mu\text{m}$  līdz 0,5  $\mu\text{m}$  un no 0,8  $\mu\text{m}$  līdz 8  $\mu\text{m}$ . Ģeopolimēra saistvielas MK1.4-5 poru kopējais tilpums sasniedz 0,381  $\text{cm}^3/\text{g}$ , kas ir par 36 % lielāks kā MK0.6-5 kopējais poru tilpums. Taču MK1.4-35 kopējais poru tilpums sasniedz 0,358  $\text{cm}^3/\text{g}$ , kas ir par 44 % lielāks kā MK1.4-5 kopējais poru tilpums.

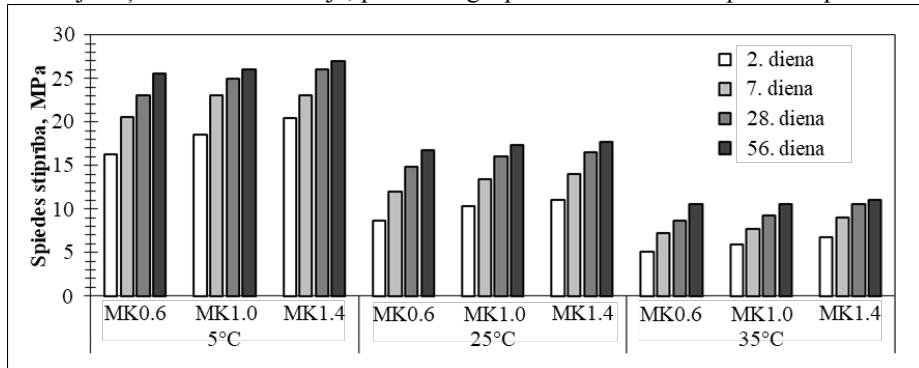


4.11. att. Ģeopolimēra saistvielas poru izmēru sadalījums; a) MK1.4-5; b) MK1.4-35.

Tā tad 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.

## Sacietējušas ģeopolimēra saistvielas spiedes stiprība

Spiedes stiprība tika noteikta ģeopolimēru saistvielas paraugiem 2., 7., 28. un 56. dienā pēc to izgatavošanas, iegūtie rezultāti apskatāmi 4.12. att. Saskaņā ar rezultātiem, paaugstinot aktivizācijas šķīduma koncentrāciju, palielinās ģeopolimēru saistvielas spiedes stiprība.



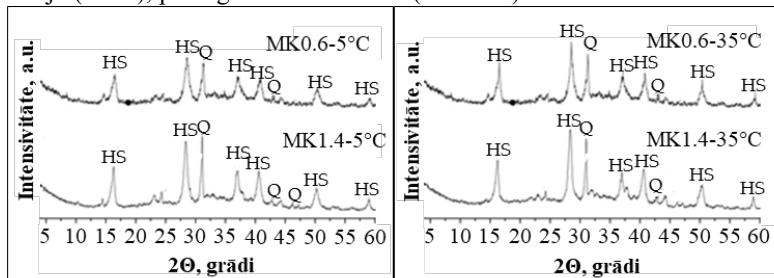
4.12. att. Ģeopolimēra saistvielas spiedes stiprība

Zemākā spiedes stiprība novērojama ģeopolimēra saistvielai ar paaugstinātu sākotnējo izejvielu temperatūru (35 °C), t. i., 16,3 MPa (MK0.6-35), 8,6 MPa (MK1.0-35) un 5,1 MPa (MK1.4-35) 28. dienā. Samazinot ģeopolimēra saistvielai sākotnējo izejvielu temperatūru līdz 15 °C, spiedes stiprība pieaug attiecīgi par 12,1 % (MK0.6), 15,4 % (MK1.0) un 15,9 % (MK1.4), bet samazinot līdz 5 °C – par 22,5 % (MK0.6), 22,8 % (MK1.0) un 29,7 % (MK1.4).

Mehāniskā izturība spiedē acīmredzami korelē ar sacietējušas ģeopolimēru saistvielas kopējo porainību un struktūras veidošanos, kas liecina, ka ģeopolimēra saistvielas zemāka sākotnējā izejvielu temperatūra (t. i., 5 °C) palēnina struktūras veidošanos un samazina porainību, tādējādi palielinot spiedes stiprību.

## Sacietējušas ģeopolimēra saistvielas mineraloģiskais sastāvs

Ģeopolimēra saistvielas mineraloģiskais sastāvs raksturots, izmantojot rentgenstaru difraktometriju (XRD), paraugi testēti 28. dienā (4.13. att.).



4.13. att. Ģeopolimēru saistvielas difraktogrammas, HS – hidroksilsodalīts (11–0401) un Q – kvarcs (85–0335)

Saskaņā ar iegūtajiem rentgenstaru difraktometrijas rezultātiem (4.13. att.), visās difraktogrammās ir redzams semi amorfās fāzes izliekums pie 10–30°, kas, salīdzinot ar sastāvā

esošā metakaolīna amorfās fāzes izliekumu, ir nobīdījies augstāku grādu virzienā. Līdz ar to tas liecina, ka visos apskatītajos sastāvos ir notikusi ģeopolimerizācija [124], [196]–[198].

Visās četrās difraktogrammās redzams, ka sastāvā dominē divas kristāliskās fāzes – kvarcs jeb  $\text{SiO}_2$ , kas ir sastāvā saglabājies no metakaolīna, un hidroksilsodalīta jeb  $1,08\text{Na}_2\text{O} \text{--} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{--} 1,68\text{SiO}_2 \text{--} 1,8\text{H}_2\text{O}$ , kas ir veidojies kā ģeopolimerizācijas blakusprodukts [112]. Augstāka aktivizācijas šķīduma koncentrācija palielina ģeopolimerizācijas reakcijas ātrumu un līdz ar to arī intensīvāku hidroksilsodalīta kristālu veidošanos.

## Secinājumi

Ģeopolimēra saistvielas izejvielu sākotnējā temperatūra un papildus pievienotais ūdens aktivizācijas šķīdumā, kas izteikts kā ūdens / 10 M NaOH attiecība, būtiski ietekmē ģeopolimēra saistvielas elektrovadītspēju, viskozitāti un plūstamību, līdz ar to arī paraugu struktūras attīstību, materiāla blīvumu, porainību un spiedes stiprību pēc sacietēšanas.

Saistvielu sākotnējās temperatūras paaugstināšana no 5 °C līdz 35 °C izraisīja saistvielas īpašību izmaiņas, t. i., elektrovadītspējas pieaugumu no 33,0 % (saistvielām ar ūdens/10 M NaOH attiecību jeb 0,6) līdz 73,0 % (saistvielām ar augstu ūdens/10 M NaOH attiecību jeb 1,4), kā arī plūstamības palielināšanos no 14,3 % (saistvielām ar ūdens/10 M NaOH attiecību jeb 0,6) līdz 28,2 % (saistvielām ar augstu ūdens/10 M NaOH attiecību jeb 1,4). Turpretī ģeopolimēra saistvielu sākotnējās temperatūras paaugstināšana no 5 °C līdz 35 °C izraisa viskozitātes samazināšanos par 2,6 līdz 3,0 reizēm.

Ģeopolimēra struktūras veidošanās paraugiem ar zemāku ūdens / 10 M NaOH attiecību (t. i., 0,6) aktivācijas šķīdumā un ar sākotnējo saistvielas izejvielu temperatūru 35 °C notiek pirmo 4 h laikā, bet ar sākotnējo saistvielas izejvielu temperatūru 15 °C pirmo 8 laikā, bet ar sākotnējo saistvielas izejvielu temperatūru 5 °C–24 h laikā. Struktūras veidošanās aizkavējas līdz 22 – 24 h ģeopolimēra saistvielām ar augstāko ūdens / 10 M NaOH attiecību (t. i., 1,4) aktivācijas šķīdumā.

Samazinot ūdens daudzumu aktivācijas šķīdumā, metakaolīna bāzes ģeopolimēra saistvielas materiāla blīvums pieaug (t. i., no  $1510 \text{ kg/m}^3$  līdz  $1530 \text{ kg/m}^3$ ), kā arī spiedes stiprība pieaug trīs reizes (t. i., no  $5,1\text{--}6,7 \text{ MPa}$  līdz  $16,3\text{--}20 \text{ MPa}$ ). Ģeopolimēra saistvielām, cietējot līdz 56 dienām, stiprība palielinās no 1,7 līdz 2,0 reizēm, ja tās izgatavotas ar sākotnējo izejvielu temperatūru 5 °C; izgatavojot ģeopolimēra saistvielas ar augstāku izejvielu temperatūras, t. i., 15 °C un 35 °C, stiprība palielinās no 1,3 līdz 1,7 reizēm. Pēc 56 dienu cietēšanas dažādās temperatūrās (izejvielu temperatūras) izgatavoto paraugu ar tādu pašu ūdens / 10 M NaOH attiecību aktivācijas šķīdumā stiprības un materiāla blīvums rādītāji ir praktiski izlīdzinājušies.

Zemāka ūdens / 10 M NaOH attiecība aktivācijas šķīdumā un augstāka sākotnējā saistvielas izejvielu temperatūra izraisa intensīvāku ģeopolimēra gēla un ģeopolimerizācijas blakusprodukta – hidroksilsodalīta veidošanos.

## 4.3. Saistvielas maisišanas ilguma ietekme uz ģeopolimēru saistvielas īpašībām

Dažādās nozarēs atšķiras ģeopolimēra materiāliem uzstādītās 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,

mehāniskas iedarbes un ķīmiskās iedarbes). Ģeopolimēra bāzes materiāliem un izstrādājumiem kļūstot ar vien populārākiem un pievilkīgākiem no industriālās ražošanas viedokļa, ir būtiski padziļinātāka izprast galvenos šī materiāla īpašību ietekmējošos faktorus tā ražošanas procesā. Tā kā ģeopolimēru struktūra un sintēze būtiski atšķiras no tradicionālo būvmateriālu (piemēram, portlandcementa un keramikas ražošanas tehnoloģijas), nepieciešams izpētīt dažādu faktoru, piemēram, aktivizācijas šķiduma veida, ietekmi uz materiāla gala īpašībām. Viens no tipiskākajiem un biežāk izmantotajiem ģeopolimēru aktivizācijas šķidumiem ir NaOH bāzes aktivizācijas šķidumi. Modificējot NaOH šķidumus ar nātrijs metasilikāta šķidumu, iespējams ietekmēt materiāla iestrādājamību un sacietējuša materiāla īpašības.

Sajā pētījuma sadaļā pētīta aktivizācijas šķiduma veida (t. i., nātrijs hidroksīda šķiduma un ar nātrijs metasilikātu šķidumu modificētu nātrijs hidroksīda šķidumu) un svaigas saistvielas maišanas ilguma ietekme uz svaigu un sacietējušu ģeopolimēru saistvielu īpašībām.

### Paraugu izgatavošanas tehnoloģija

Šajā pētījumā pētītas 3 ģeopolimēru saistvielu sērijas (3 maišījumi no katras sērijas) (4.5. tabula).

Aktivācijas šķidumus sagatavo un 3 h iztur istabas temperatūrā ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) pirms ģeopolimēra saistvielas izgatavošanas. Pulverveida MK dozē un saauc ar noteiktu daudzumu izvēlētā aktivācijas šķiduma saskaņā ar 4.5. tabulu. Paraugs maisa 1 min, 3 min, 5 min un 7 min, lai novērtētu maišanas ilguma ietekmi. Tūlīt pēc maišanas veidnes (20 mm × 20 mm × 20 mm) piepilda ar sagatavoto ģeopolimēru saistvielu pastu un paralēli nosaka ģeopolimēra saistvielas plūstamību. Paraugs ievieto noslēgtos plastikāta maiņos, un iztur istabas temperatūrā ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 1 h, pēc tam 24 h tos cietina  $85^\circ\text{C}$  temperatūrā. Pēc atveidlošanas paraugs turpina cietināt istabas temperatūrā ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) līdz 3. dienai, kad daļu paraugu testē, bet pārējos paraugus – turpina cietināt gaisā un ūdens vidē istabas temperatūrā ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) līdz 28. dienai.

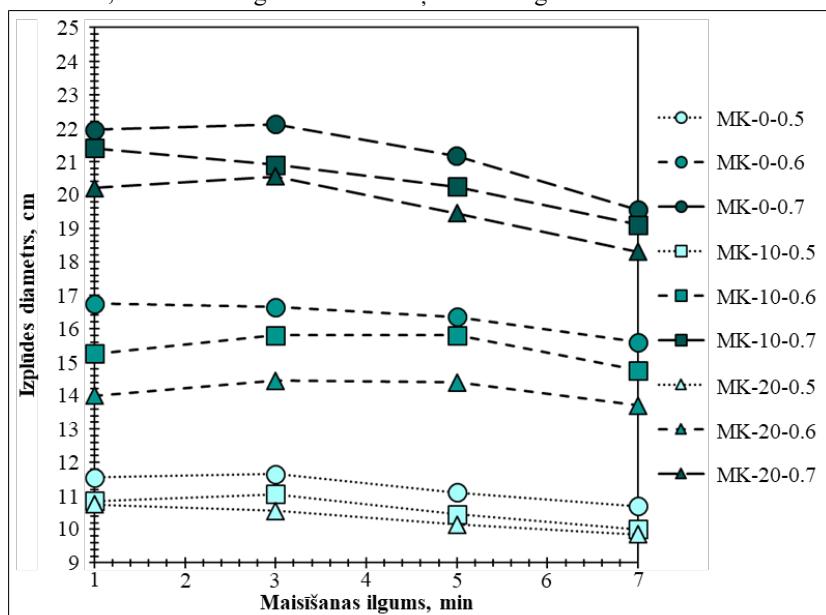
4.5. tabula

#### Izgatavoto paraugu sastāvi un galveno oksīdu attiecības

Sastāvs	metakaolīns (MK)	Izejmateriāli, masas daļas			Galvenie oksīdi, %			Galveno oksīdu attiecības, masas %		
		Aktivizācijas šķidums (AS)			AS/MK	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> / Na <sub>2</sub> 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	1,8
MK-0-0,7	1,0	0,7		0,7	33,7	21,0	11,8			
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	1,7
MK-10-0,7	1,0		0,7	0,7	35,4	21,0	12,4			
MK-20-0,5	1,0			0,5	42,1	23,8	14,7			
MK-20-0,6	1,0			0,6	39,5	22,3	13,8	1,8	2,9	1,6
MK-20-0,7	1,0			0,7	37,2	21,0	13,0			

## Svaigas ģeopolimēra saistvielas plūstamība

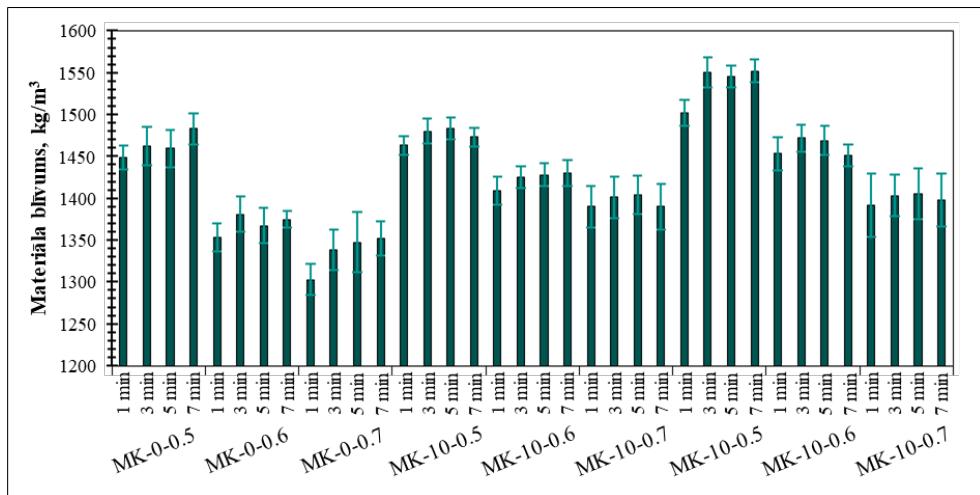
Ģeopolimēra saistvielas plūstamības raksturošanai tika noteikta svaigas saistvielas izplūdes diametrs, iegūtie rezultāti apskatāmi 4.14. att. Kā redzams grafikā, būtiskāk izplūdes diametru ietekmē AS/MK attiecība (4.5. tabula, 4.14. att.). Izplūdes diametrs ģeopolimēru saistvielām ar AS/MK attiecību 0,5 ir no 9,85 līdz 11,65 cm, ar AS/MK attiecību 0,6 – 13,70–16,65 cm, bet ar AS/MK attiecību – 0,7 18,30–22,10 cm atkarībā no aktivācijas šķīduma veida un maisīšanas ilguma. Tā kā aktivācijas šķīdumi A2 un A3 ir iegūti, modifcējot 8 M NaOH šķīdumu ar nātrijs metasilikāta šķīdumu, gan A2, gan A3 ir augstāka viskozitāte salīdzinājumā ar aktivācijas šķīdumu A1. Tas veicina atšķirīgu plūstamību starp saistvielām ar vienādu AS/MK vielu attiecību, bet dažadiem aktivācijas šķīdumiem. Papildu metasilikāta šķīdums aktivācijas šķīdumā samazina svaigas saistvielas plūstamību. Maisīšanas ilguma ietekme uz ģeopolimēra saistvielas plūstamību ir atkarīga no AS/MK attiecības (4.5. tabula): palielinot AS/MK attiecību, maisīšanas ilguma ietekme kļūst nozīmīgāka.



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

## Sacietējušas ģeopolimēra saistvielas materiāla blīvums

Iegūtās ģeopolimēra saistvielas materiāla blīvums ir no  $1303 \pm 19 \text{ kg/m}^3$  līdz  $1552 \pm 14 \text{ kg/m}^3$  atkarībā no sastāva un svaigas saistvielas maisīšanas ilguma (skat. 4.15. att.). Kā redzams grafikā materiāla blīvums ir atkarīgs no AS/MK attiecības, kā arī no izmantotā aktivācijas šķīduma veida. Maisīšanas laika ietekmei uz materiāla blīvumu nav vienādas tendences visām ģeopolimēra saistvielas sērijām.

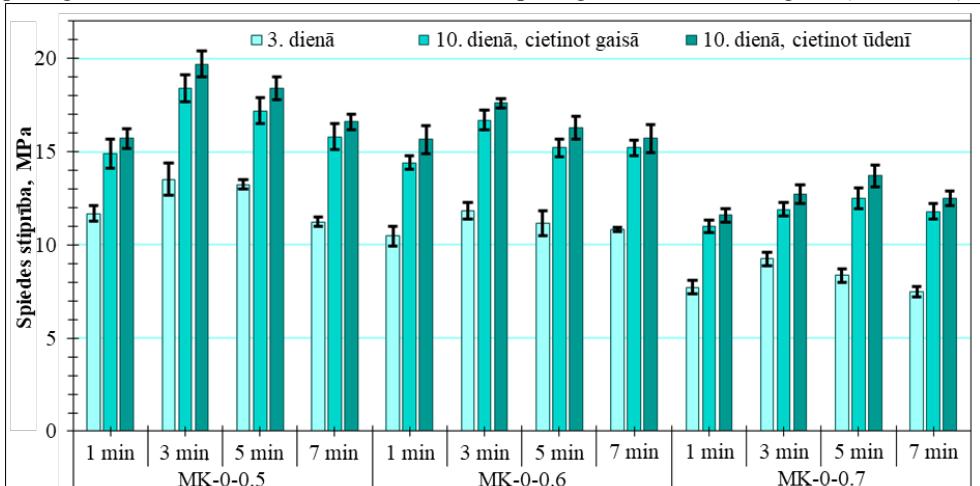


4.15. att. Geopolimēra saistvielas materiāla blīvums atkarībā no saistvielas maisīšanas ilguma un sastāva.

### Sacietējušas geopolimēra saistvielas spiedes stiprība

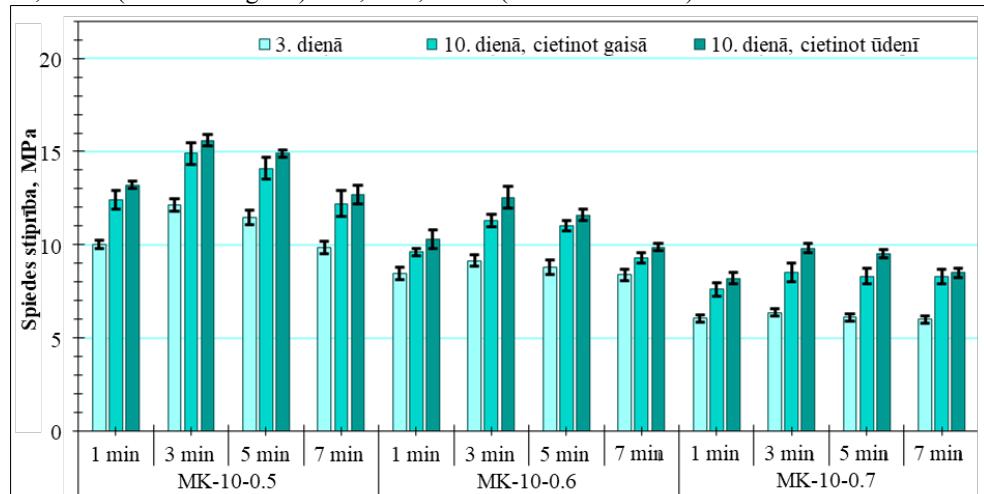
Geopolimēra saistvielas spiedes stiprības rezultāti apskatāmi 4.16. att., 4.17. att., 4.18. att. Katra sastāva paraugi (4.5. tabula) tika testēti 3. dienā (pēc cietēšanas gaisā) un 28. dienā (pēc cietēšanas gaisā un pēc cietēšanas ūdenī). Tika iegūta geopolimēra saistvielas ar spiedes stiprību 3. dienā no 3,6 līdz 13,5 MPa.

Geopolimēra saistviela, kas satur aktivācijas šķīdumu A1 (attiecīgi 8 M NaOH šķīdumu), 3. dienā uzrāda spiedes stiprību no 7,5 līdz 13,5 MPa atkarībā no AS/MK attiecības un svaigas saistvielas maisīšanas ilguma. Savukārt 28. dienā spiedes stiprība palielinās līdz 19,7 MPa paraugiem ar cietināšanu ūdenī un līdz 18,4 MPa paraugiem ar cietināšanu gaisā (attēls 4.16).



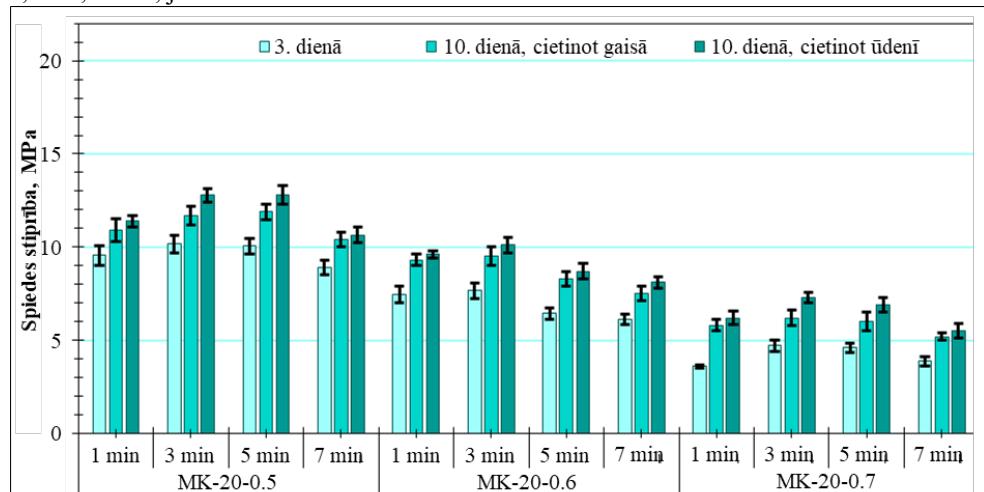
4.16. att. Geopolimēra saistvielas, kas izgatavota ar aktivizācijas šķīdumu A1 (8M NaOH šķīdumu) spiedes stiprība.

Kā redzams 4.17. att., ģeopolimēra saistviela, kas izgatavota ar aktivācijas šķīdumu A2 (8 M NaOH šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar nātrija metasilikāta šķīdumu), uzrāda mazāku spiedes stiprību salīdzinājumā ar ģeopolimēra saistvielām, kas iegūtas ar aktivācijas šķīdumu A1. Attiecīgi 3. dienā spiedes stiprība ir robežas no 6,0 līdz 12,1 MPa, bet 28. dienā 7,6–14,9 MPa (cietināšana gaisā) un 8,2–15,6 MPa (cietināšana ūdenī).



4.17. att. Ģeopolimēra saistvielas, kas izgatavota ar aktivizācijas šķīdumu A2 (8M NaOH šķīdumu, kam 10% aizstāti ar nātrija metasilikāta šķīdumu) spiedes stiprība.

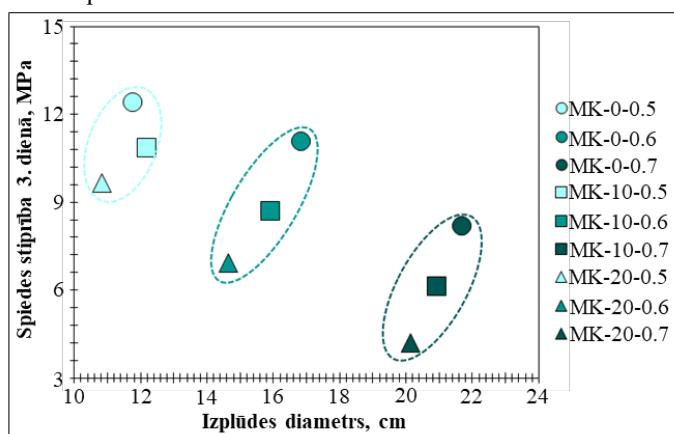
Ģeopolimēra saistvielas, kas izgatavotas ar aktivācijas šķīdumu A3 (8 M NaOH šķīdums, no kā 20 % aizstāts ar nātrija metasilikāta šķīdumu), 3. dienā uzrāda spiedes stiprību no 3,6 līdz 10,2 MPa (4.18. att.) atkarībā no AS/MK un svaigas saistvielas maisīšanas ilguma. Līdz 28. dienai spiedes stiprība ģeopolimēriem pieauga līdz 5,2–11,9 MPa, ja cietina gaisā, un līdz 5,5–12,8 MPa, ja cietina ūdenī.



4.18. att. Ģeopolimēra saistvielas, kas izgatavota ar aktivizācijas šķīdumu A3 (8M NaOH šķīdumu, kam 20% aizstāti ar nātrija metasilikāta šķīdumu) spiedes stiprība.

Salīdzinot visas trīs sērijas, var apgalvot, ka nātrija metasilikāta pievienošana 8M NaOH šķīdumam samazina spiedes stiprību 3. dienā līdz 22,7 %, ja 10 % 8M NaOH šķīduma aizstāj ar nātrija metasilikāta šķīdumu, un pat līdz 53,4 %, ja 20 % 8M NaOH aizstāj ar nātrija metasilikāta šķīdumu. Līdzīga tendence novērojama arī 28. dienā. Nātrija metasilikāta šķīdums sastāv no  $\text{Na}_2\text{O}$ , reaktīvā (jeb amorfā)  $\text{SiO}_2$  un  $\text{H}_2\text{O}$ , visi šie trīs ķīmiskie savienojumi ir nepieciešami, lai nodrošinātu ģeopolimerizācijas reakciju. Kā redzams 4.5. 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 tie paši galvenie oksīdi, un ceolīti var veidoties ātrāk nekā ģeopolimēra gēls, tad ģeopolimerizācijas reakcijai ir piejems mazāks galveno oksīdu daudzums.

Attiecība starp svaigas ģeopolimēra saistvielas plūstamību un spiedes stiprību pēc cietināšanas 3. dienā apskatāms 4.19. att.



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

Saskaņā ar iegūtajiem plūstamības (4.14. att.) un materiāla blīvuma (4.15. att.) rezultātiem svaigas ģeopolimēra saistvielas jāmaisa vismaz 3 min. Tā kā visaugstāko spiedes stiprību uzrāda ģeopolimēra saistviela, kas izgatavota ar aktivācijas šķīdumu A1 (8M NaOH), un augstāku plūstamību, kas ir svarīga iestrādājamībai, piemēram, biokompozītu izgatavošanas laikā, uzrāda ģeopolimēra saistvielas ar AS/MK attiecību 0,7.

### Secinājumi

Palielinot aktivizācijas šķīduma/metakaolīna attiecību (no 0,5 līdz 0,7), svaigas ģeopolimēra saistvielas izplūdes diametrs pieaug (no 9,85 līdz 22,10 cm), atkarībā no aktivizācijas šķīduma tipa un ģeopolimēra saistvielas maisīšana ilguma.

Aktivizācijas šķīduma/metakaolīna attiecības izmaiņas no 0,5 līdz 0,7 ģeopolimēra saistvielas materiāla blīvumu ietekmē salīdzinoši minimāli jeb no 5,3 – 9,0 %. Taču spiedes stiprība 3. diena pēc izgatavošanas samazinās par 31,6 %, ja kā aktivizācijas šķīdums izmantots 8 M NaOH, līdz pat 53,7 %, ja aktivizācijas šķīdumā 20 % 8 M NaOH aizstāts ar nātrija metasilikāta šķīduma. Cietinot ģeopolimēra saistvielas paraugus no 3. līdz 10. dienai ūdens

vidē, iespējams palielināt ģeopolimēra saistvielas spiedes stiprību līdz pat 15,1 %, salīdzinot ar ģeopolimēra saistvielu, kas cietināta gaisā.

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 iespējams nodrošināt svaigai ģeopolimēra saistvielai plūstamību ar izplūdes diametru  $> 180 \text{ mm}$  un spiedes stiprību 3. dienā  $> 7 \text{ MPa}$ . Trīs minūšu ilga metakaolīna bāzes ģeopolimēra saistvielas maisīšana ir optimālais maisīšanas ilgums ģeopolimēra saistvielas plūstamības un sacietējušas ģeopolimēra saistvielas spiedes stiprības viedokļa.

#### 4.4. 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, tie var izsāloties uz materiāla virsmas. Materiālu uzvedībai ilgtermiņā jābūt skaidri prognozējamai, lai tos varētu izmantot būvniecībā.

Šajā pētījuma sadaļā pētīta ģeopolimēru saistvielas izskalošanās ūdens vidē ilgākā laika periodā, un izstrādātas rekomendācijas izskalošanās ierobežošanai. Tā kā saistviela ir salīdzinoši blīva, tad izsālošanās raksturošanai ģeopolimēra saistvielām palielināts virsmas laukums, pievienojot tām poru veidojošo piedevu ūdeņraža peroksīdu ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Palielinot virsmas laukumu, brīvie sārmi vieglāk izķķūst no materiāla struktūras un ir iespējams precīzāk noteikt mainīgo faktoru ietekmi uz brīvo sāļu izsālošanos, minimizējot mēraparātu un cilvēciskās kļūdas ietekmi uz rezultātiem.

#### Paraugu izgatavošanas tehnoloģija

Izgatavoto paraugu sastāvi doti 4.6. att. Izgatavoti divi sastāvi – uz metakaolīna bāzes un uz metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma bāzes. Visas izejvielas pirms paraugu sagatavošanas 24 h izturētas  $5^\circ\text{C}$  temperatūrā, lai palēninātu reakciju starp  $\text{H}_2\text{O}_2$  un aktivizācijas šķīdumu un iegūtu papildu laiku saistvielas sajaukšanai un ievietošanai veidīgos. Aktivizācijas šķīduma un sauso izejvielu attiecība (AS/S) izvēlēta saskaņā ar iepriekšējo pētījumu rezultātiem, lai atrastu optimālu svaigas saistvielas konsistenci, kas nodrošinātu pilnvērtīgu  $\text{H}_2\text{O}_2$  pievienošanu sastāvam un maksimālu porainību iegūstamajam materiālam. Lai nodrošinātu optimālu saistvielas iestrādājamību, alumīnija silikātu avotam (t. i., metakaolīnam vai metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījumam) pievienots atšķirīgs aktivizācijas šķīduma daudzums. Kā redzams 4.6. att. AS/S attiecība metakaolīna bāzes ģeopolimēra saistvielai ir 0,92, bet ģeopolimēra saistvielai uz metakaolīna un elektrofiltru pelnu bāzes – 0,57, kas ir izskaidrojams ar atšķirīgo izejmateriālu daļīnu granulometriju un morfoloģiju.

4.6. tabula

## Izgatavoto paraugu sastāvi un galveno oksīdu attiecības

Sastāvs	Galvenie oksidi, masas %							
	Izejmateriāli, masas daļas		no alumīnija silikāta avots		no aktivizācijas šķiduma		attiecības	
	metakaolīns (MK)	elektrofiltru pēlni (FA)	aktivizācijas šķidums (AZ)	poru veidojoša piedeva P	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
MK_0	1.0	0.0	0.92	0.015	<sup>a</sup> 27.77 <sup>c</sup> 19.92	<sup>a</sup> 22.98 <sup>c</sup> 17.31	<sup>b</sup> 8.73 <sup>b</sup> 1.28 <sup>c</sup> 1.23	<sup>a</sup> 1.26 <sup>c</sup> 2.43 <sup>c</sup> 1.98
MK+FA_0	0.4	0.6	0.57	0.015	<sup>a</sup> 28.43 <sup>c</sup> 23.60	<sup>a</sup> 21.58 <sup>c</sup> 14.42	<sup>b</sup> 6.60 <sup>b</sup> 0.97 <sup>c</sup> 1.70	<sup>a</sup> 1.36 <sup>c</sup> 3.72 <sup>c</sup> 2.18

a – no kopējā sastāva; b – no aktivizācijas šķiduma; c – reaktīvā oksīda koncentrācija, kas noteikta ar skābes iedarbību [178]

Vispirms pulverveida izejvielas dozē un homogenizē, tad tām pievieno attiecīgu daudzumu aktivizācijas šķiduma. Maisijumu maisa ar mehānisko rokas mikseris 1,5 min lēni un 1,5 min ātri. Pēc viendabīgas saistvielas pastas iegūšanas tai pievieno poru veidojošo piedevu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> un masu maisa vēl 10 sekundes ar lēniem apgriezieniem. Uzreiz iegūto saistvielu pilda veidņos (40 mm × 160 mm × 160 mm), veidnes pārklāj ar polietilēna plēvi un atstāj istabas temperatūrā (20±2 °C) uz 30 min, kamēr H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> izreāgē un materiālam izveidojas poraina struktūra.

Paraugs cietina 20 h 85 °C temperatūrā. Pēc atveidñošanas pusi no paraugiem termiski apstrādā (t. i., 3 h karsē 200 °C), lai noskaidrotu paaugstinātas temperatūras ietekmi uz paraugu izsālošanos. Konkrētā temperatūra (200 °C) izvēlēta, balstoties uz iepriekšējo pētījumu rezultātiem. No iegūtajiem paraugiem pirms un pēc termiskās pecapstrādes sagatavo monolītiskus kubus (40 mm × 40 mm × 40 mm) un granulas (2–4 mm) (4.20. att.). Kubiskas formas paraugus iegūst, izmantojot zāgmašīnu, un granulas iegūst, mehāniski sasmalcinot un sijājot caur 2 mm un 4 mm sietiem. Pēc mehāniskā testa paraugus sasmalcina pulverī priekš nākamajiem testiem (t. i., cietas vielas blīvuma, XRD, FTIR un DTA/TG testiem).



4.20. att. Izgatavotie poraina ģeopolimēra paraugi (monolītiski un granulas); a) MK-0;  
b) MK+FA-0

## Poraina ģeopolimēra fizikālās un mehāniskās īpašības

Šajā pētījuma sadaļā iegūti poraini ģeopolimēri ar materiāla blīvumu  $460\text{--}550 \text{ kg/m}^3$ , ūdensuzsūci līdz 60 %, un kopējo porainību 76–79 % robežās. Kā redzams 4.7. tabulā, termiskās pēcapstrādes ietekmē iegūtā ģeopolimēra materiāla blīvums samazinās, lai gan tilpuma izmaiņas paraugiem netika novērotas. Materiāla blīvuma izmaiņas termiskās apstrādes rezultātā ir saistīmas ar materiāla struktūrā esošā brīvā ūdens iztvaikošanos vai hidratācijas produktu noārdīšanos, kas apskatīts pētījuma turpinājumā pie termogravimetrijas diferenciālās termiskās analīzes jeb DTA/TG rezultātiem.

4.7. tabula

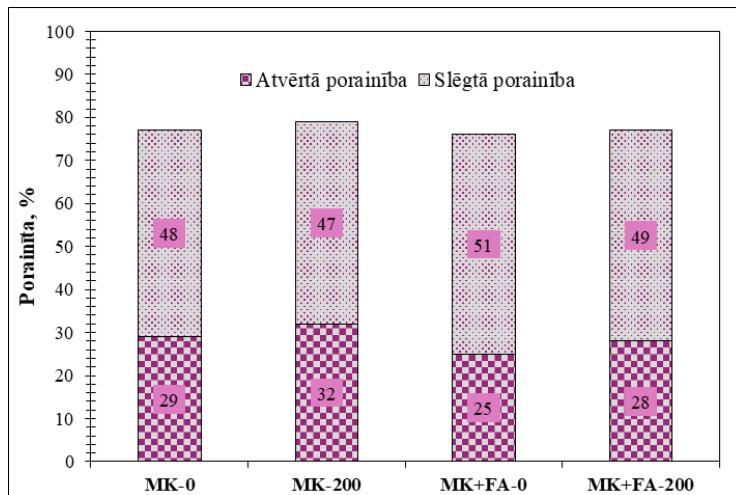
Izgatavoto paraugu fizikālās īpašības

Sastāvs	Materiāla blīvums, kg/m <sup>3</sup>	Cietas vielas blīvums, kg/m <sup>3</sup>	Ūdensuzsūce, %	Kopējā porainība, %	Atvērtā porainība, %	Slēgtā porainība, %
MK-0	$490 \pm 15$	2160	$58 \pm 1$	$77 \pm 2$	$29 \pm 2$	$48 \pm 2$
MK-200	$460 \pm 8$	2160	$60 \pm 1$	$79 \pm 1$	$32 \pm 1$	$47 \pm 1$
MK+FA-0	$550 \pm 17$	2270	$53 \pm 4$	$76 \pm 1$	$25 \pm 1$	$51 \pm 1$
MK+FA-200	$520 \pm 15$	2270	$59 \pm 3$	$77 \pm 1$	$28 \pm 1$	$49 \pm 1$

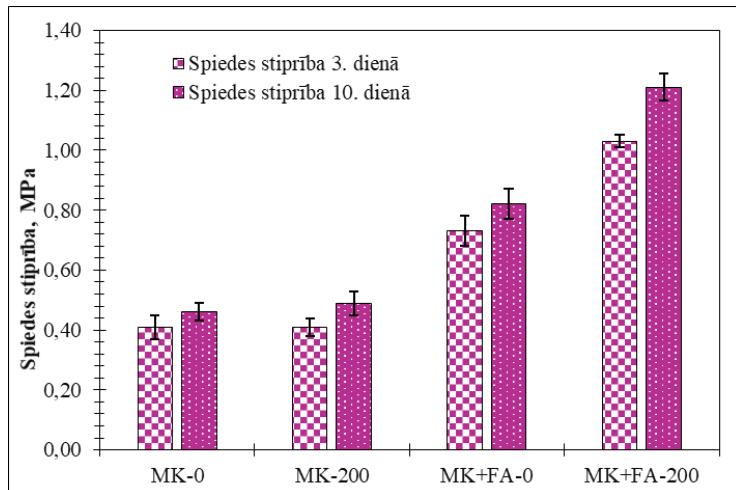
Ģeopolimēra uz metakaolīna bāzes (MK-0) ūdensuzsūce ir 58 %, bet paraugiem, kuru sastāvā kā alumīnija silikātu avots izmantots metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma (MK+FA-0) tā ir tuvu 53 %. Termiskā pēcapstrāde (t. i., karsēšana 3 h 200 °C temperatūrā) palielina ģeopolimēra paraugu ūdensuzsūci. Paraugiem, kas izgatavoti uz metakaolīna bāzes, ūdensuzsūce palielinās par 3%, taču paraugiem, kas izgatavoti uz metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma bāzes, par 11% (4.7. tabula). Ūdensuzsūces izmaiņas ir tieši saistītas ar atvērtās porainības izmaiņām. Atvērtās porainības palielināšanos termiskās pēcapstrādes rezultātā var izskaidrot ar ķīmiski nesaistītā ūdens iztvaikošanu no materiāla struktūras (4.21. att.).

Kā redzams 4.22. att., izgatavotajiem porainajiem ģeopolimēriem spiedes stiprība 3. dienā ir no 0,4 līdz 1,0 MPa atkarībā no alumīnija silikātu avota veida un termiskās apstrādes. Termiskā pēcapstrāde neietekmē metakaolīna bāzes poraino ģeopolimēru paraugu spiedes stiprību 3. dienā. Gan MK-0, gan MK-200 spiedes stiprība 3. dienā ir 0,4 MPa.

Desmit dienu vecu paraugu, kas pēdējās septiņas dienas cietināti ūdenī, spiedes stiprība palielinās par 12–20 %. Tā kā iegūtie rezultāti liecina par stiprības palielināšanos, var secināt, ka ģeopolimēra struktūra ūdens vidē turpina attīstīties, ūdenim šķēdinot struktūrā esošos brīvos sārmus un tādējādi veicinot to reakciju ar neizreagējušajiem  $\text{AlO}_4^-$  un  $\text{SiO}_4^{2-}$  [199].



4.21. att. Porainu ģeopolimēru porainība.



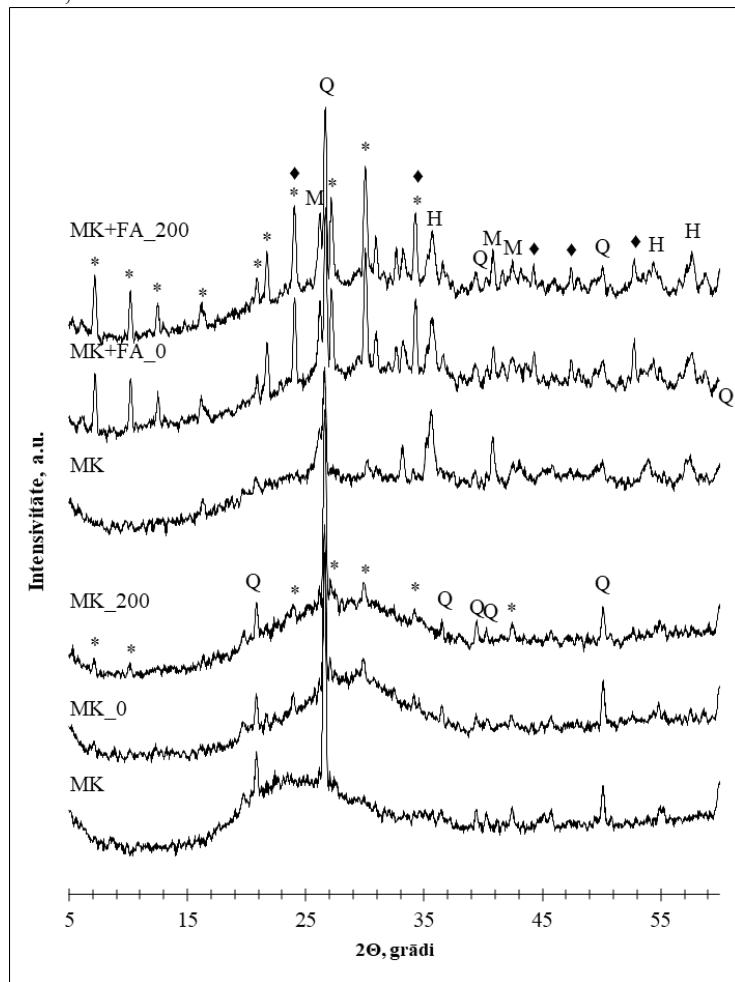
4.22. att. Porainu ģeopolimēru spiedes stipriņa 3. un 10. dienā (pēdējās 7 dienas cietināt ūdenī).

### **Poraina ģeopolimēra mineraloģiskais sastāvs**

Iegūto ģeopolimēru mineraloģiskais sastāvs raksturots, izmantojot rentgenstaru difraktometriju (XRD), paraugi testēti 3. dienā. Attēlā 4.23. apskatāmas izgatavoto ģeopolimēru paraugu rentgenstaru difraktogrammas. Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem, visās difraktogrammās ir redzams semi amorfās fāzes izliekums pie  $20\text{--}40^\circ$ , kas, salīdzinot ar atbilstošo izejmateriālu (t. i., metakaolīna vai metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma) amorfās fāzes izliekumu ( $15\text{--}25^\circ$ ), ir nobidījies augstāku grādu virzienā. Līdz ar to tas liecina, ka visos apskatītajos paraugos ir notikusi ģeopolimerizācija [124], [196]–[198].

Ģeopolimēra, kas izgatavots no metakaolīna (MK-0), sastāvā novērojams kvarcs ( $\text{SiO}_2$ ) un neliels daudzums ceolīts 4A ( $(\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Si}/\text{Al}=1)$ ) (skat. 4.23. att.). No FA un MK maisījuma (MK+FA-0) izgatavotā porainā ģeopolimēra difraktogrammā redzams kvarcs, mullīts ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) un hematīts ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), kā arī ceolīts 4A un šabazīts ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Si}/\text{Al}=2$ ). Kvarcs un mullīts paraugos ir saglabājies no izejmateriāliem (metakaolīna un elektrofiltru pelniem), tā kā šie savienojumi ir kristāliski ģeopolimerizācijas laikā tie neiesaistās ģeopolimēra gēla veidošanā, kā arī tie nav iesaistīti ceolītu veidošanās procesā. Ceolīti 4A un šabazīts paraugu sastāvā veidojušies kā ģeopolimerizācijas blakusprodukti [112].

Termiskās pēcapstrādes būtiska ieteikme uz ģeopolimēra mineraloģisko sastāvu, saskaņā ar XRD rezultātiem, nav novērota.



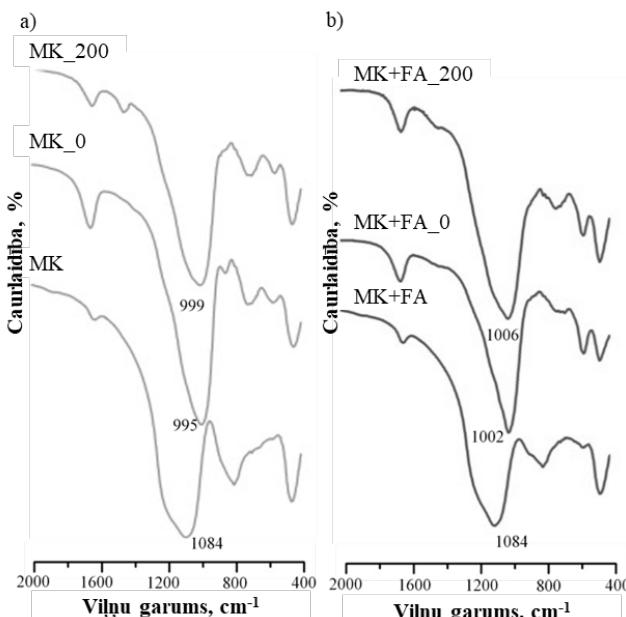
4.23. att. Ģeopolimēru difraktogrammas; Q – kvarces (87–2096), M – mullīts (83–1881), H – hematīts (85–0599), \* – ceolīts 4A (39–0222), ♦ – šabazīts (19–1178).

## Poraina ģeopolimēra ķīmiskā struktūra

Lai varētu raksturot izejmateriālu strukturālās izmaiņas ģeopolimerizācijas procesā, ir uzņemtas FTIR spektrālās līknes gan izejmateriāliem (metakaolīnam un metakaolīna un elektrofiltru pelnū maisījumam), gan izgatavotajiem porainajiem ģeopolimēriem (4.24. att.).

Metakaolīna viļņu caurlaidības spektrām raksturīgi trīs intensīvi galvenie maksimumi – pie  $1084\text{ cm}^{-1}$ , kas raksturīgs T–O (T ir Si vai Al) saīšu asimetriskām stiepšanās vibrācijām, pie  $799\text{ cm}^{-1}$ , kas atbilst Si–O saīšu stiepšanās vibrācijām un pie  $456\text{ cm}^{-1}$ , kas liecina par iekšējo T–O saīšu liekšanās vibrācijām [200]. Līdzīgs FTIR līknes raksturs novērojams metakaolīna un elektrofiltru maisījumam ar attiecīgiem maksimumi pie  $1089\text{ cm}^{-1}$ ,  $801\text{ cm}^{-1}$  un pie  $458\text{ cm}^{-1}$ .

Ģeopolimerizācijas procesa ietekmē galvenie maksimumi pie  $1084\text{ cm}^{-1}$  (metakaolīna gadījumā) un pie  $1089\text{ cm}^{-1}$  (elektrofiltru pelnū gadījumā) pārvietojušies attiecīgu uz  $995\text{ cm}^{-1}$  un  $1002\text{ cm}^{-1}$  [200], [201]. Samazinoties Si/Al attiecībai ģeopolimēra gēlā, šo viļņu garums samazinās [201], [202].



4.24. att. Ģeopolimēru FTIR viļņu caurlaidības spektrs.

Maksimumi pie  $553\text{--}571\text{ cm}^{-1}$  ir raksturīgi tetraedrālā alumīnija stiepšanās vibrācijām [202], [203], ģeopolimerizācijas rezultātā šie maksimumi kļuvuši intensīvāki ceļotū režģī esošo dubulto četrvielīgo gredzenu vibrācijas dēļ [204]. C–O saites asimetriska stiepšanās vibrācija novērojama pie  $1420\text{--}1451\text{ cm}^{-1}$  [205] novērojama paraugiem tikai pēc termiskās pēcapstrādes (t. i., MK-200 un MK+FA-200). Saites pie  $1624\text{--}16450\text{ cm}^{-1}$  liecina par O–H saīšu liekšanās vibrācijām  $\text{H}_2\text{O}$  molekulās [206], [207].

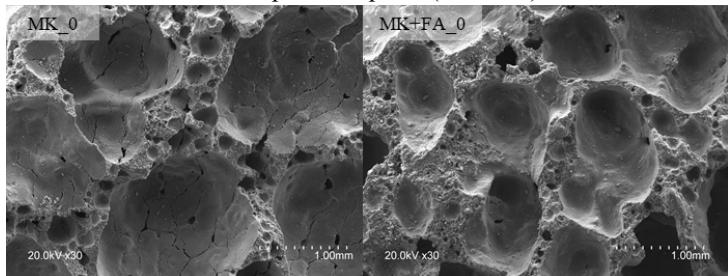
Termiskās pēcapstrādes rezultātā FTIR spektros netika konstatētas būtiskas izmaiņas. Galvenie maksimumi pārvietojās no  $995\text{ cm}^{-1}$  uz  $999\text{ cm}^{-1}$  (MK gadījumā) un no  $1002\text{ cm}^{-1}$  uz  $1006\text{ cm}^{-1}$  (MK+FA gadījumā), kas izskaidrojams ar  $\text{SiO}_2$  (no neizreagējušā metakaolīna)

transformāciju no kristāliskās/semi-kristāliskās fāzes uz amorfo fāzi, kā arī papildus ģeopolimēra gēla veidošanos termiskās apstrādes rezultātā.

### **Poraina ģeopolimēra struktūra**

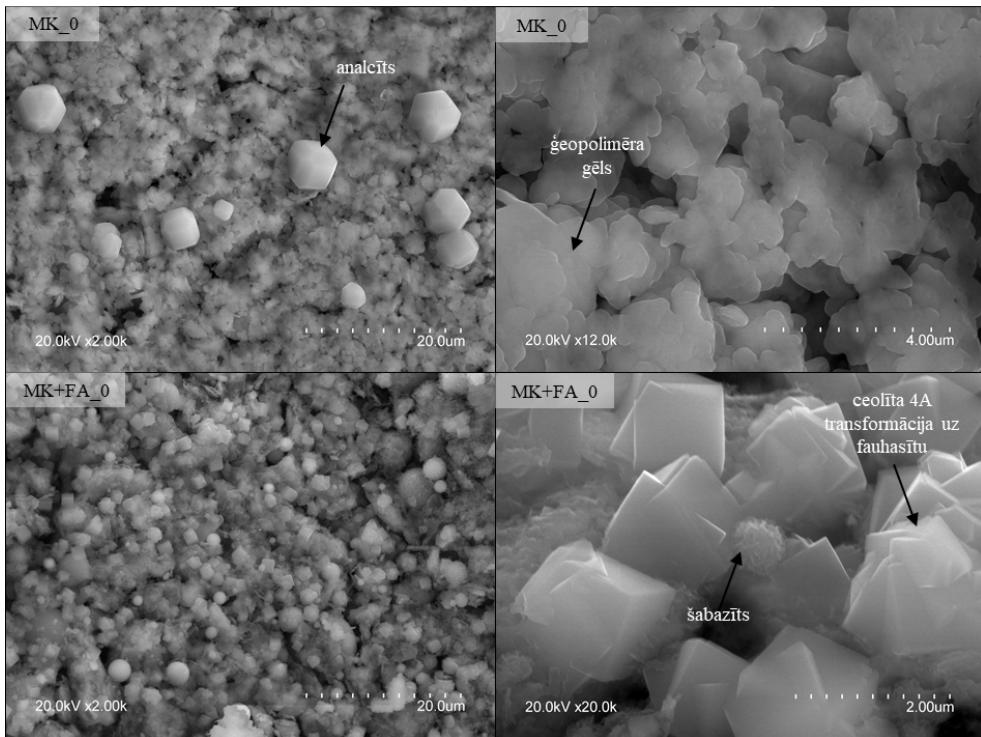
Iegūto ģeopolimēru makrostruktūra pirms termiskās apstrādes redzama 4.25. att., bet mikrostruktūra 4.26. att. Termiskās apstrādes izraisītās strukturālās izmaiņas nav konstatētas.

Kā redzams attēlā 4.35. paraugiem raksturīga nehomogēna poraina struktūra ar maksimālo diametru līdz 2,00 mm. Uz parauga MK-0 poru virsmas novērojamas mikroplaisas, kas izskaidro materiāla salīdzinoši zemo spiedes stiprību (4.22. att.).



4.25. att. Porainu ģeopolimēru makrostruktūra, pētīta ar SEM 30 reižu palielinājumā.

Kā redzams attēlā 2.26., paraugu mikrostruktūrā var konstatēt dažādus kristālu veidus. MK\_0 parauga poru virsmā tika konstatēti neregulāri dodekaedra formas kristāli ar diametru no 3,0 līdz 7,0  $\mu\text{m}$ . Šo kristālu mineraloģisko sastāvu nebija iespējams noteikt ar XRD metodi, iespējams, to mazo izmēru un zemās koncentrācijas dēļ. Saskaņā ar literatūras datiem [208] šie kristāli definējami kā analcīta kristāli. MK+FA-0 poras virsmu klāj deformēti kubveida kristāli ar diametru 1,5 – 2,0  $\mu\text{m}$  (ceolīts 4A) un lodveida kristāli ar diametru 1,0–3,0  $\mu\text{m}$ , kas saskaņā ar XRD rezultātiem definējami kā šabazīts.

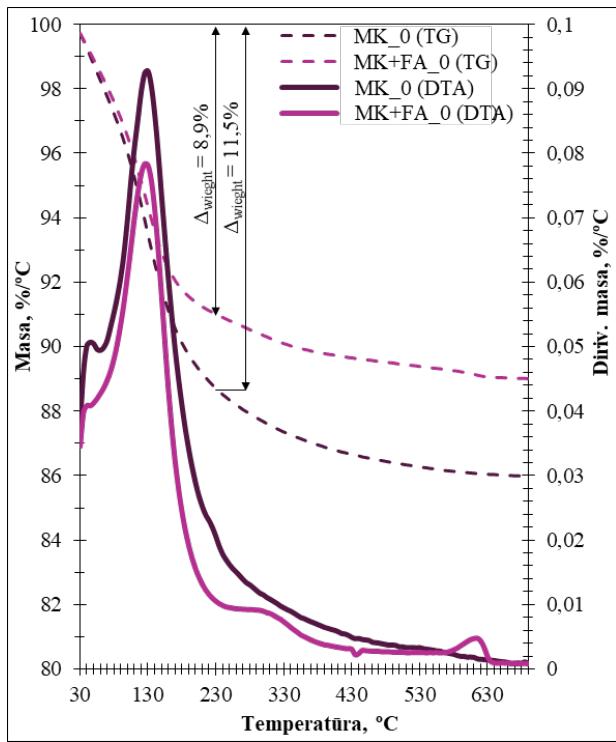


4.26. att. Porainu ģeopolimēru poru virsmas mikrofotogrāfijas.

Saskaņā ar iegūtajiem EDX rezultātiem parauga ar MK+FA-0 sastāvā ir mazāk nātrijs un silīcija dioksīda, salīdzinot ar MK-0; nātrijs daudzuma atšķirību var izskaidrot ar atšķirīgo aktivizācijas šķīduma daudzumu sastāvā (4.6. tabula). MK-0 metakaolīna un aktivizācijas šķīduma attiecība ir 0,92, bet MK+FA-0 - 0,57. Atšķirīgais silīcija dioksīda daudzums ir atkarīgs, ne tikai no aktivizācijas šķīduma daudzuma, bet arī no pagatavošanā izmantoto izejvielu ķīmiskā sastāva (tabula 4.1.). Elektrofiltru pelnos ir mazāk silīcija oksīda nekā metakaolīnā (39,03 % pret 53,74 %) un vairāk Fe (t. i., 19,05 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), savukārt metakaolīnā  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ir mazāk par 1 %.

### **Poraina ģeopolimēra termogravimetrija un diferenciālā termiskā analīze**

Lai raksturotu termiskās pēcapstrādes ietekmi uz izgatavotajiem porainajiem ģeopolimēriem, veikta termogravimetrijas un diferenciālā termiskā analīze jeb TG/DTG. Iegūtā ģeopolimēru TG/DTG līknes apskatāmas 4.27 att. Grafikā galvenā uzmanība pievērsta izmaiņām, kas konstatētas posmā no 25 °C līdz 200 °C; DTG līknes maksimālais 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 [209], 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.

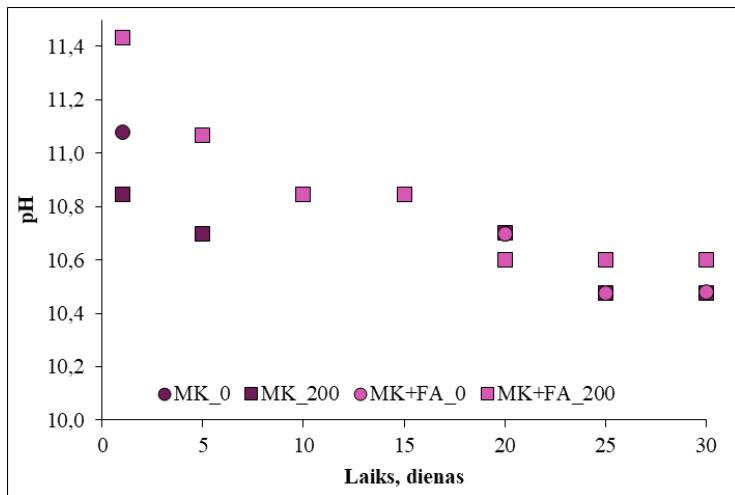


4.27. att. Porainu ģeopolimēru TG/DTG analīze.

### **Poraina ģeopolimēra izskalošanās**

Izskalošanas testa rezultāti liecina, ka apskatītie ģeopolimēra paraugai paaugstina ūdens vidi līdz  $\text{pH} \geq 10$  vismaz 30 dienu ilgā laika periodā. (skat. 4.28. att.). No metakaolīna bāzes izgatavotiem ģeopolimēru paraugiem raksturīga izsālojumu intensitātes samazināšanās ūdens vidē. To apliecinā tas, ka ūdens vides pH 30 diena laikā samazināšanās no pH 11,1 līdz 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. Termiskai pēcapstrādei testa periodā (30 dienu periodā) nav novērota ietekme ūdens vides pH izmaiņām.

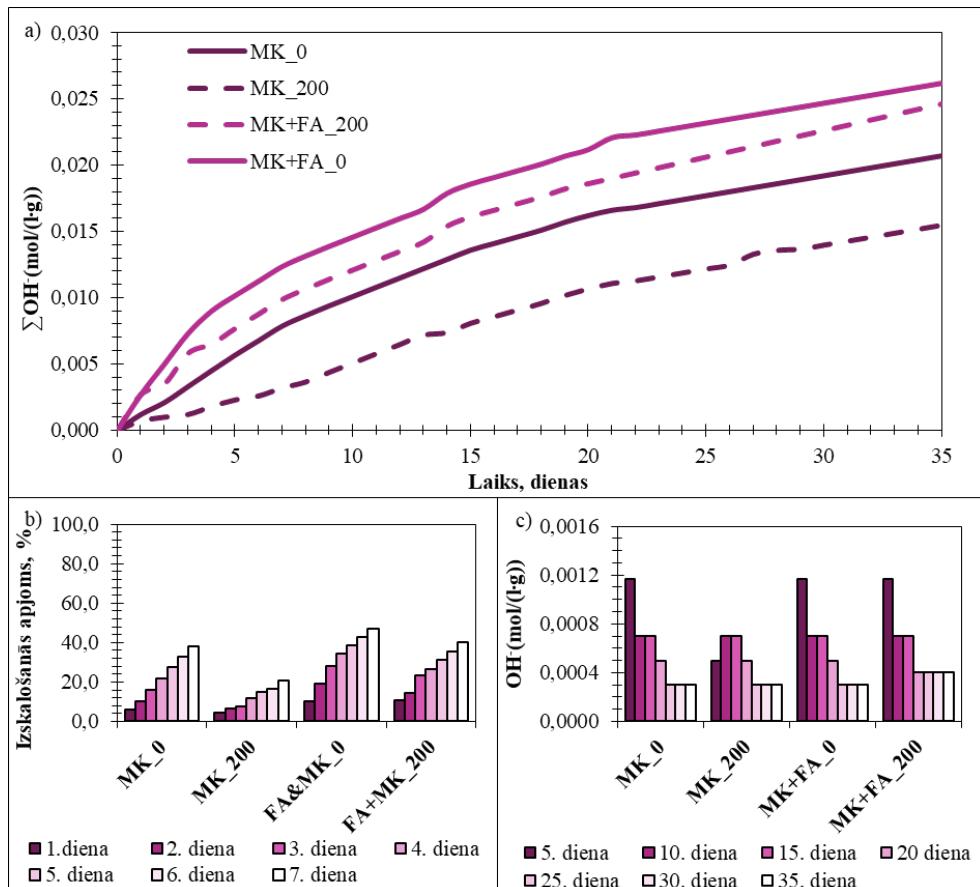
Saskaņā ar 4.6. tabulu var secināt, ka paraugos, kas izgatavoti uz metakaolīna bāzes, ir 1,5 reizes mazāk sārmu nekā paraugiem uz metakaolīna un elektrofiltru maisījuma bāzes, kā arī paraugos novērojami atšķirīga veida un daudzuma ceolītu klātbūtne (4.23. att. un 4.26. att.). Pirmajās testa dienās ūdens vides paaugstināto pH līmeni nodrošina poru šķīdumā esošie brīvie sārmi, kas materiāla struktūrā veidojas no reakcijas 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 to, ka ģeopolimēru struktūrā esošie ceolīti un ģeopolimēra gēls lēnām sadalās un izskalojas, tādējādi nodrošinot sārmu pakāpenisku izdalīšanos no materiāla struktūras.



4.28. att. Porainu ģeopolimēru pH izmaiņas ūdens vidē laikā.

Kā redzams 4.29. att., termiskā apstrāde atkarībā no sastāva (4.6. tabula) ietekmē ģeopolimēra paraugu izskalošanas īpašības. Izskaloto OH<sup>-</sup> 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. Pēc 30 dienu izskalošanas testa metakaolīna bāzes ģeopolimēri (MK\_0) izskaloja 0,019 OH<sup>-</sup> mol/(l·g), savukārt metakaolīna un elektrofiltru pelnu bāzes ģeopolimēri (MK+FA\_0) – 0,025 OH<sup>-</sup> mol/(l·g) (4.29.a att.). Alumīnija silikātu avotu ķīmiskais sastāvs nodrošina atšķirīgu SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> attiecību (4.6. att.), kas var ietekmēt ģeopolimēra matricu un līdz ar to arī OH<sup>-</sup> izskalošanos no materiāla struktūras.

Ievērojama termiskās apstrādes ietekme uz izskalošanas īpašībām (4.29. att.) konstatēta paraugiem uz metakaolīna bāzes. Salīdzinot izskalotā OH<sup>-</sup> 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 (4.28. att.). Tas nozīmē, ka termiski apstrādāto paraugu pH korekcijas efektivitāte ir augstāka, un, nemot vērā to, ka paraugu sagatavošanā izmantoto sārmu daudzums ir vienāds, korekcija būs ilglaičīgāka salīdzinājumā ar paraugiem, kas netika apstrādāti. MK+FA\_0 un MK+FA\_200 uzrādīja OH<sup>-</sup> jonu kopējā izskalotā daudzuma samazināšanos par 8 % – 0,025 (MK+FA\_0) – 0,023 (MK+FA\_200) mol/(l·g) pēc 30 dienām ūdens vidē.



4.29. att. a)  $\text{OH}^-$  jonu kumulatīvais izskalošanās ātrums; b)  $\text{OH}^-$  jonu izskalošanās pirmajā testa nedēļā salīdzinājumā ar kopējo izskaloto  $\text{OH}^-$  jonu daudzumu 35 dienu laikā; c) kopējais  $\text{OH}^-$  daudzums ik katrās piecās testa dienās.

Pirmajā nedēļā no ģeopolimēra paraugu struktūras, kas izgatavoti uz metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma bāzes, izskalojas  $0,012 \text{ mol/(l·g)}$  (MK+FA\_0) un  $0,010 \text{ mol/(l·g)}$  (MK+FA\_200)  $\text{OH}^-$  jonu, bet nākamajās trīs nedēļās izskaloto jonu daudzums abos gadījumos ir no  $0,0020 \text{ mol/(l·g)}$  līdz  $0,0056 \text{ mol/(l·g)}$ . Līdzīgs  $\text{OH}^-$  jonu izskalošanās daudzums no MK+FA\_0 un MK+FA\_200 struktūras tika konstatēts eksperimenta pēdējo divu nedēļu laikā, t. i., no  $0,0020 \text{ mol/(l·g)}$  līdz  $0,0033 \text{ mol/(l·g)}$ .

Metakaolīna bāzes ģeopolimēra paraugi (MK\_0 un MK\_200) uzrāda salīdzinoši līdzīgu  $\text{OH}^-$  jonu izskalošanās uzvedību 30 dienu periodā. Tomēr pēc termiskās apstrādes pirmajā nedēļā jonu izskalošanās no materiāla struktūras nav tik strauja un intensīva, salīdzinot ar paraugiem, kas izgatavoti uz metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma bāzes. Izskaloto jonu daudzums no MK\_0 pirmajā nedēļā sasniedz  $0,0079 \text{ mol/(l·g)}$ , bet termiskās apstrādes rezultātā tas samazinās līdz  $0,0032 \text{ mol/(l·g)}$  (MK\_200).

Pirmajās septiņās dienās no metakaolīna bāzes paraugiem bez termiskās apstrādes (MK\_0) izskalojas līdz 41 %, kamēr no paraugiem uz metakaolīna un elektrofiltru pelnu maisījuma bāzes līdz 50 % (4.29.c att.). Kā minēts iepriekš, termiskā apstrāde ietekmē izskalošanās

intensitāti metakaolīna bāzes ģeopolimēriem. Visstabilākā OH<sup>-</sup> izskalošanās novērojama MK\_200 pirmajā nedēļā (4.29.c att.) un arī visā testēšanas periodā (4.29.b att.).

OH<sup>-</sup> izskalošanās no ģeopolimēra struktūras pēc termiskās apstrādes 200 °C temperatūrā pirmās nedēļas laikā ir mazāk intensīva; tā ir vienmērīga un ilgst ilgāk. Saskaņā ar 4.29.a att. un 4.29.c att. metakaolīna bāzes ģeopolimēru izskalošanās process var turpināties pēc 30 dienu perioda, un tās raksturs ir tuvs lineārajam raksturam.

Izskaloto OH<sup>-</sup> jonus palielinātais daudzums ir atkarīgs ne tikai no brīvo sārmu (t. i., Na<sup>+</sup>) klātbūtnes materiāla struktūrā, bet arī no ceolītiem un ģeopolimēra gēla, kas veidojas ģeopolimerizācijas procesā. Testu rezultāti liecina, ka ceolītu 4A un analcīts var palēlināt un nostabilizēt OH<sup>-</sup> jonus izskalošanos laika gaitā. Papildus kīmiskajam sastāvam ceolīta veidošanās procesu var kontrolēt arī ar spiedienu, temperatūru, sintēzes procesa laiku un aktivizācijas šķīduma pH [210]. Šajā gadījumā laiks, temperatūra un spiediens visiem paraugiem ir nemainīgs, bet nātrijs silikāta daudzums ir atšķirīgs, tā tad ģeopolimēra izskalošanos nosaka izejmateriāli (kīmiskais un mineraloģiskais sastāvs) un termiskā pēcapstrāde 200 °C. Lai nodrošinātu stabilāku ģeopolimēra saistvielas struktūru, no kurās, nonākot kontaktā ar ūdeni, strauji neizdalītos sārmi un neveidotos izsāļojumi, kā alumīnija silikāta avotu ieteicams izmantot metakaolīnu, neaizstājot to daļēji vai pilnība ar elektrofiltru pelniem, un kā papildus metode struktūras stabilizēšanai iespējama termiskā pēcapstrāde 200 °C.

## Secinājumi

Palielinot ģeopolimēru saistvielas virsmas laukumu, pievienojot poru veidojošo piedevu ( $H_2O_2$ ) iegūti poraini materiāli ar kopējo porainību robežās no 76 līdz 77 % un spiedes stiprību 3. dienā vidēji 0,72 MPa. Termiski apstrādājot porainos ģeopolimēra paraugus 200 °C, materiāla kopējā porainība būtiski nemainās (t. i., pieaug par 1–2 %), taču spiedes stiprība 3. dienā pieaug par 30 – 40 %.

Sacietējušu ģeopolimēra saistvielu paraugu blīvums ir atkarīgs no izmantota alumīnija silikātu avota, metakaolīna aizstāšana ģeopolimēru sastāvā ar elektrofiltru pelniem paaugstina ģeopolimēru blīvumu. Ģeopolimēru spiedes stiprība ir galvenokārt atkarīga no to materiāla blīvuma un mineraloģiskā sastāva, t.sk., ģeopolimēra gēla daudzuma sastāvā. Izturot ģeopolimērus 7 dienas ūdens vidē, to mehāniskā stiprība turpina attīstīties.

Izejvielu (alumīnija silikātu avotu) kīmiskais sastāvs, kā arī SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O un Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O attiecība uzskatāma par vienu no ietekmējošajiem faktoriem ceolītu veidošanās ātruma, veida, lieluma un daudzuma ģeopolimēru struktūrā.

OH<sup>-</sup> jonus izskalošanās no ģeopolimēru struktūra atkarīga no alumīnija silikāta avota veida (metakaolīna vai metakaolīna un elektrofiltru pelnu maišījuma), aktivizācijas šķīduma un cieto izejvielu attiecība, kas tieši ietekmē Na<sup>+</sup> daudzumu ģeopolimēra porās, kā arī no ģeopolimēru struktūrā esošajiem ceolītiem.

Lai arī termiskā apstrāde būtiski neietekmē ģeopolimēru mineraloģisko sastāvu un strukturālās īpašības, tā maina sārmu izskalošanās spēju no materiāla struktūras. Termiskā apstrāde veicina lēnāku un pakāpeniskāku OH<sup>-</sup> jonus izskalošanos. Izvēloties metakaolīnu kā alumīnija silikātu avotu ģeopolimēra saistvielas izstrādē, un termiski apstrādājot iegūtos ģeopolimēra saistvielas bāzes materiālus 200 °C 3 h, iespējams samazināt OH<sup>-</sup> jonus izskalošanos kontaktā ar ūdeni pirmo 24 h laikā līdz 42,0 %.

## 4.5. Ceolītu veidošanās un attīstība ģeopolimēra struktūrā

Ģeopolimēri pēc to īpašībām ir līdzīgi dabīgajiem ceolītu minerāliem – atšķirībā no ceolīta minerāliem, ģeopolimēru gēls ir semi amorfis. Ja ģeopolimēru gēlā pie noteiktiem apstākļiem 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, un var tik vājināta vai pat sagrauta ģeopolimēra materiālu struktūra. Ceolītu veidošanās ģeopolimēra materiālu struktūrā ir samērā plaši pētīta, taču mazāk ir pētījumi par to, kādi apstākļiem ierobežo ceolītu veidošanos. Zināms ir tas, 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 sadaļā iniciēta 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 izgatavošanas tehnoloģija

Šajā pētījuma sadaļā izgatavotie ģeopolimēru sastāvi apskatāmi 4.8. tabulā. Visi izmantotie izejmateriāli pirms paraugu izgatavošanas 24 h tika turēti +5°C. Aktivizācijas šķīduma un sauso izejmateriālu attiecība 0,92 izvēlēta saskaņā ar iepriekš veiktajiem pētījumiem, lai nodrošinātu optimālo konsistenci un svaigas ģeopolimēra saistvielas iestrādājamību. Kā redzams 4.8. tabulā, izgatavotas divas paraugu sērijas – ar zema silīcija saturu aktivizācijas šķīdumu A2 (8 M NaOH šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar nātrijs metasilikātu šķīdumu) un ar augsta silīcija saturu aktivizācijas šķīdumu A4 (nātrijs metasilikātu šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar NaOH pārslām). Kā ceolītu kristalizācijas centri tika izmantoti laboratorijas apstākļos sintezēti ceolīti C1, kas iegūti no elektrofiltru pelniem, un C2, kas iegūti no metakaolīna (skat. attēlu 4.1.).

4.8. tabula

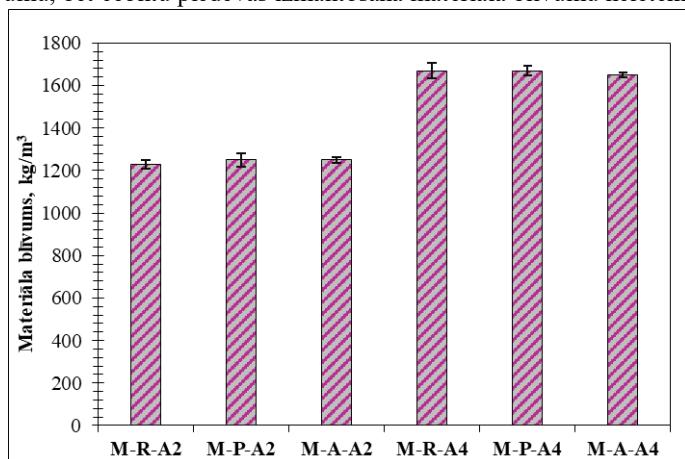
### Izgatavoto paraugu sastāvi

Sastāvs	metakaolīns (MK)	Sastāvdalas, masas daļas			
		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 dozē sausās izejvielas un pulveru maisījumus homogenizē. Tad pievieno atbilstošo aktivizācijas šķīdumu un maisījumu maisa lēni 1,5 min un 1,5 min ātri ar mehānisku rokas mikseri. Pēc homogēnas pastas iegūšanas to ievietoto formās ( $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ ), ko pēc piepildīšanas pārklāj ar polietilēna plēvi un atstāj istabas temperatūrā ( $20\pm2^\circ\text{C}$ ) uz 30 min. Tad formas novieto uz 2 cm augsti distanceriem slēgtos traukos, kuros ieliepts ūdens 100% gaisa mitruma nodrošināšanai. Slēgtos traukus 20 h iztur žāvskapī  $85^\circ\text{C}$ , lai nodrošinātu ģeopolimēra saistvielu cietināšanu bez straujas ūdens iztvaikošanas no struktūras un radītu ceolītu kristālu augšanai labvēlīgus apstākļus. Pēc cietināšanas, traukus izņem no žāvskapja, atver un atdzesē līdz tie ir sasniegusi istabas temperatūru  $20\pm2^\circ\text{C}$  ( $\sim 1$  h). Tad izgatavotos paraugus atveidno un nomarķē. Izgatavotos ģeopolimēra saistvielu paraugus uzglabā klimatiskajā kamерā ( $+20^\circ\text{C}$  un 100 % mitrumā).

### **Ceolītu ietekme uz ģeopolimēru saistvielas materiāla blīvumu un mehānisko stiprību**

Iegūti ģeopolimēru saistvielas paraugi ar materiāla blīvumu no  $1230$  līdz  $1670\text{ kg/m}^3$  (skatīt 4.30. att.). Kā redzams grafikā, silīcija daudzumam aktivizācijas šķīdumā ir ietekme uz materiāla blīvumu, bet ceolītu piedevas izmantošana materiāla blīvumu neietekmē.

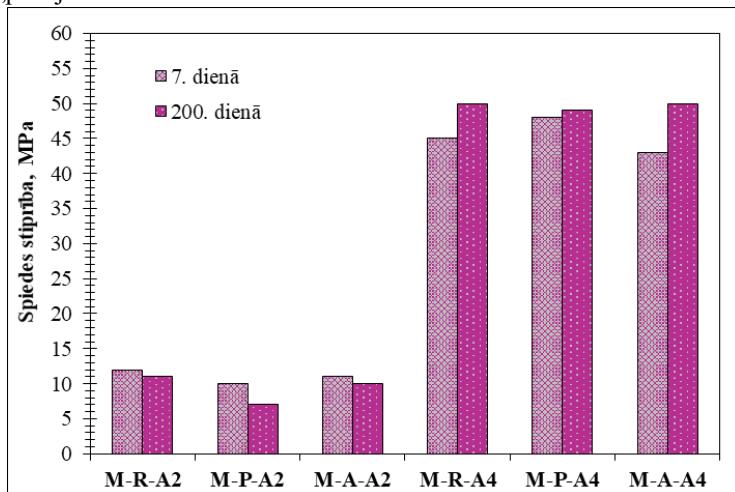


4.30. att. Izgatavoto ģeopolimēru saistvielu materiāla blīvums.

Paraugiem, kas izgatavoti ar augsta silīcija saturu aktivizācijas šķīdumu (A4) raksturīgs augstāks materiāla blīvums (no  $1650$ – $1670\text{ kg/m}^3$ ) nekā paraugiem, kas izgatavoti, izmantojot aktivizācijas šķīdumu ar zema silīcija saturu (A2) (no  $1230$ – $1250\text{ kg/m}^3$ ).

Līdzīgi kā materiāla blīvumu, tā arī stiprības rādītājus ietekmē aktivizācijas šķīduma veids. Izgatavotajiem paraugiem spiedes stiprība ir no  $10$  līdz  $48\text{ MPa}$  (4.31. att.), bet lieces stiprība ir robežās no  $3$  līdz  $18\text{ MPa}$  (4.32. att.). Lai arī C1 un C2 pievienošanai nav vērā nemamas ietekmes uz iegūtās ģeopolimēru saistvielas materiāla blīvumu, ir novērojama ietekme uz spiedes stiprības rādītājiem. Kā redzams 4.31. att., 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 to, ka C1 M-P-A2 un

M-P-A4 gadījumā darbojas arī kā pildviela, līdz ar to MK un C1 daļīņas var veidot blīvāku struktūras „pakojumu”.



4.31. att. Izgatavoto ģeopolimēru saistvielu spiedes stiprība.

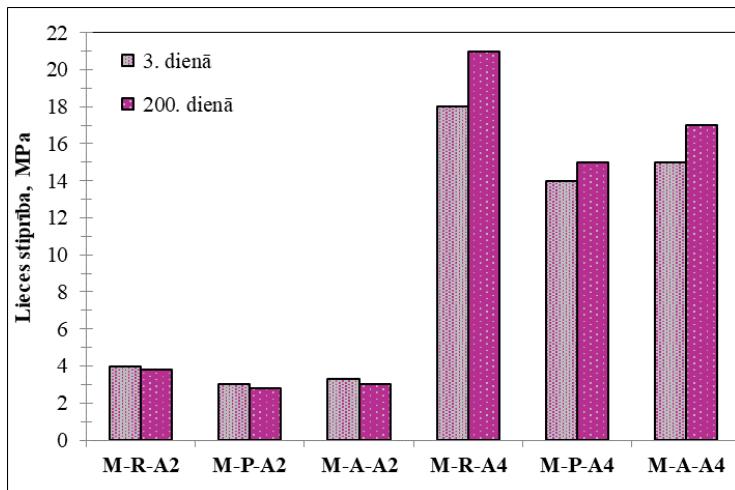
Kā redzams 4.31. att., izmantojot aktivizācijas šķīdumu A2, paraugu spiedes stiprība 3. dienā sasniedz no 10 līdz 12 MPa, bet izmantojot A4 – 43 spiedes stiprība var sasniegt 48 MPa. Šajā gadījumā ceolītu piedevas ietekme uz agrīno paraugu spiedes stiprību nav būtiska. Būtiskāka nozīme ir aktivizācijas šķīduma izvēle, jo izvēloties pareizo aktivizācijas šķīdumu spiedes stiprību iespējams palielināt par četrām reizēm.

Saskaņā ar spiedes stiprības rezultātiem pēc 7. dienas materiāla struktūra turpina attīstīties. Ģeopolimēra saistvielu paraugiem, kuri izgatavoti ar aktivizācijas šķīdumu A2, vēlīnā spiedes stiprība (pēc 200 dienām) samazinās par 8,3 % (references saistvielai (M-R-A2)), savukārt saistvielas paraugiem ar ceolīta piedevu C1 vēlīnā stiprība samazinās par 30,0 % bet par 9,1 % samazinās saistvielas paraugiem ar ceolīta piedevu C2. Paraugiem nav konstatētas ar aci redzamas mikroplaisas, līdz ar ko stiprības izmaiņas izskaidrojamas ar iespējamu ceolītu kristālu veidošanos un struktūras bojājumiem. Tas atbilst iepriekš veiktajiem pētījumiem, kuros tika noteikts, ka ģeopolimerizācijas procesā kā blakusprodukti nelielā daudzumā veidojas ceolīti, kuri var negatīvi ietekmēt mehāniskās īpašības ilgtermiņa. Lai šo hipotēzi apstiprinātu, diviem no minētajiem saistvielu sastāviem tika pievienotas ceolītu piedevas, lai nodrošinātu to, ka ceolītu kristāli darbojas kā kristalizācijas centri un laika gaitā pastiprina ceolītu veidošanos, pat ja materiāls atrodas 20 °C temperatūrā.

Ģeopolimēra saistvielām ar aktivizācijas šķīdumu A2 sastāvā, spiedes stiprība laikā pieaug, references sastāvam M-R-A4 par 11,1 %, bet M-P-A4 par 2,1 % un M-A-A4 par 16,3 %. Augstais silīcija saturs aktivizācijas šķīdumā A4 var kavēt ceolītu veidošanos, tādējādi nodrošinot ģeopolimēra gēla attīstību materiāla struktūrā līdz pat 200. dienai.

Lieces stiprība līdzīgi kā spiedes stiprība ir galvenokārt atkarīga no izmantotā aktivizācijas šķīduma. Kā redzams 4.32. att., lieces stiprība ģeopolimēra saistvielai ar aktivizācijas šķīdumu A2 ir no 3 līdz 4 MPa, bet 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, saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem, lieces stiprība tomēr nedaudz samazinās.



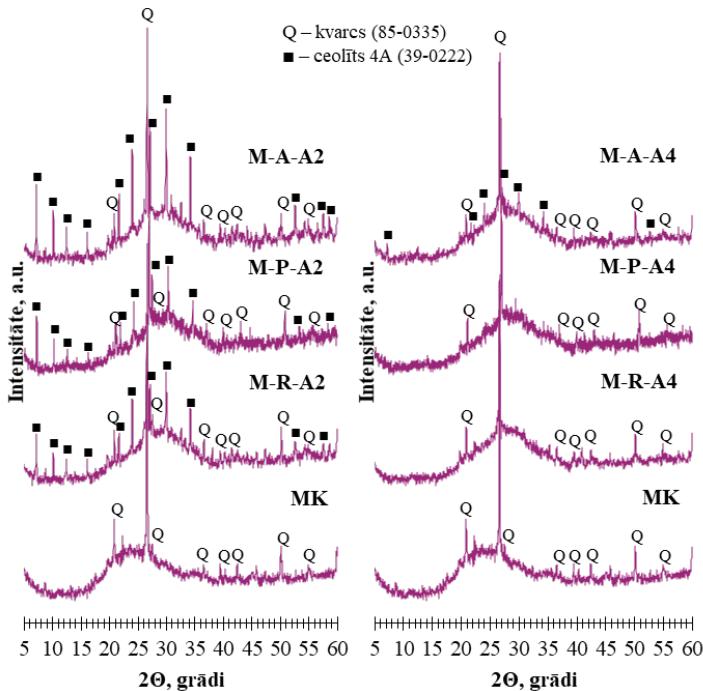
4.32. att. Izgatavoto ģeopolimēru saistvielu lieces stiprība.

### Ceolītu ietekme uz ģeopolimēru saistvielas mineraloģisko sastāvu

Visās rentgenstaru difraktogrammās novērojami pacēlumi no 20–30 grādiem  $2\Theta$  skalā (4.33. att.). Pacēlums metakaolīna difraktogrammā no 15 – 25 grādiem raksturīgs amorfajiem alumīnija silikātiem. Tas pārvietojas uz kreiso pusī ģeopolimēra gēla veidošanās rezultātā [215]. Saskaņā ar iegūtajām difraktogrammām, ģeopolimerizācija ir notikusi visos ģeopolimēra saistvielu sastāvos.

Metakaolīnam raksturīga amorfā fāze un kristāliskais  $\text{SiO}_2$  jeb kvarcs (4.33. att.). Kā redzams difraktogrammās mineraloģiskais sastāvs ir atkarīgs no izmantotā aktivizācijas šķīduma veida. References sastāvā M-R-A2 ir konstatēti ceolīti 4A ( $\text{Na}_9\text{Al}_9\text{Si}_{16}\text{O}_{384} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), taču references sastāvā M-R-A4 ģeopolimerizācijas procesā neveidojas jauni kristāliski savienojumi saskaņā ar rentgenstaru difraktometriju.

M-P-A2 sastāvā novēroti ceolīti 4A, bet P1 ietekme uz mineraloģisko sastāvu nav novērota. Taču A4 ir ietekme uz mineraloģisko sastāvu. Kā redzams 4.33. att., ģeopolimēra saistvielas ar pievienotu 4A (t. i., M-A-A2) sastāvā ģeopolimerizācijas procesā ceolīti 4A veidojas intensīvāk, kā references paraugā M-R-A2. Šajā gadījumā 4A esošie ceolīti darbojas kā kristalizācijas centri un 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.



4.33. att. Izgatavoto ģeopolimēra saistvielu rentgenstaru difraktoogrammas; a) ar zema silīcija saturu aktivizācijas šķīdumu (aktivizācijas šķīdums A2); b) ar augsta silīcija saturu aktivizācijas šķīdumu (aktivizācijas šķīdums A4).

Ceoļtu klātbūtne sastāvā var ietekmēt ģeopolimēra saistvielas mehānisko stiprību. Intensīva ceoļtu kristalizācija, homogēnā semi amorfā ģeopolimēra gēla struktūrā, īpaši ilgstošā laikā, var būtiski vājināt ģeopolimēra struktūru, un tādejādi var notikt stiprības samazinājums. Ceoļtu kristalizācijai turpinoties ģeopolimēru javas vēlēnās cietēšanas laikā starp 7. un 200. dienu, novērojams būtisks stiprības samazinājums. Aktivizācijas šķīdumā esošā silīcija ietekmi uz ceoļtu veidošanos savā pētījumā ir aprakstījusi A. Fernandeza [216], silīcijis aktivizācijas šķīdumā samazina ceoļtu veidošanās intensitāti ģeopolimēru sastāvā.

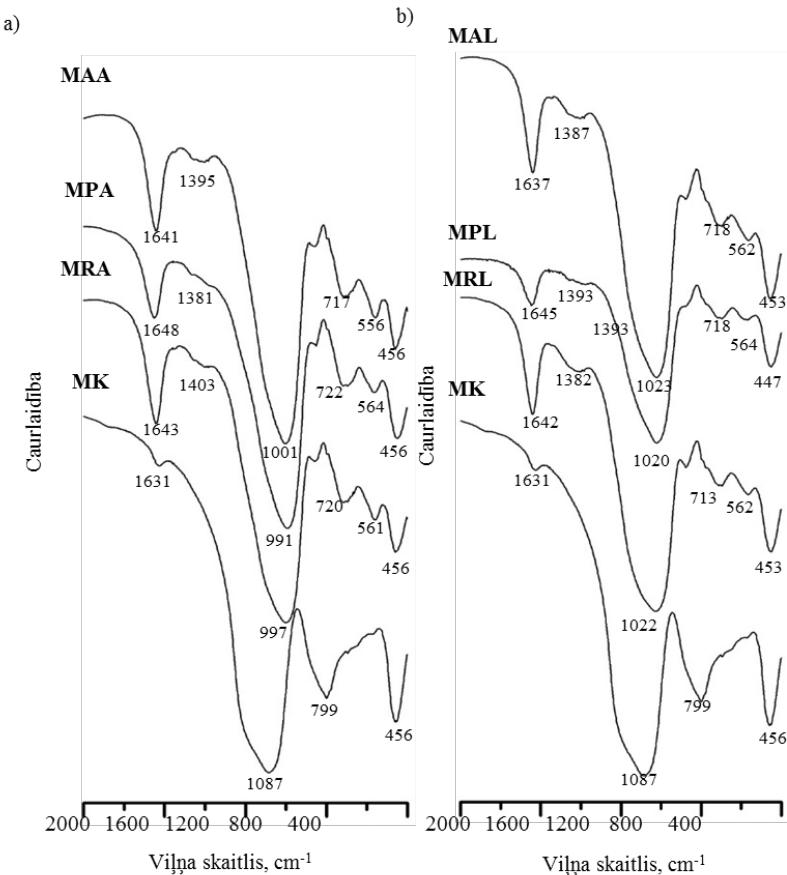
### **Ceoļtu ietekme uz ķīmisko saišu veidošanos ģeopolimēra saistvielās**

Lai varētu raksturot izejmateriālu strukturālās izmaiņas ģeopolimerizācijas procesā, ir uzņemtas FTIR spektrālās līknes gan metakaolīnam, gan iegūtajām saistvielām (4.34. att.).

Pētījumā izmantotā metakaolīna un iegūto paraugu FTIR vilņu caurlaidības spektri un to interpretācija apskatāmi 4.34. att. un 4.9. tabulā. Metakaolīna vilņu caurlaidības spektram raksturīgi divi intensīvi galvenie maksimumi – pie  $1087\text{ cm}^{-1}$ , kas raksturīgs T–O (T ir Si vai Al) saišu asimetriskām stiepšanās vibrācijām, un pie  $456\text{ cm}^{-1}$ , kas liecina par iekšējo T–O saišu liekšanās vibrācijām [200].

Pēc ģeopolimerizācijas procesa maksimums pie  $1087\text{ cm}^{-1}$  pārvietojas uz  $991\text{--}1023\text{ cm}^{-1}$  ģeopolimēra gēla formēšanās dēļ [200], [201]. Šis maksimums paraugiem, kuru izgatavošanā izmantots aktivizācijas šķīdums A4, pēc ģeopolimerizācijas procesa atbilst lielākam vilņu

skaitlim ( $1020\text{--}1023\text{ cm}^{-1}$ ) nekā paraugiem, kuru izgatavošanā izmantots aktivizācijas šķīdums A2 ( $991\text{--}1001\text{ cm}^{-1}$ ). Tas ir izskaidrojams ar to, ka, samazinoties Si/Al attiecībai, ģeopolimēra gēlā šo viļņu garums samazinās [201], [202].



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

Maksimumi pie  $558\text{--}564\text{ cm}^{-1}$  ir raksturīgi tetraedrālā alumīnija stiepšanās vibrācijām [202], [203]. Kā redzams 4.34. att., 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). Nemot vērā, ka M-R-A2, M-P-A2 un M-A-A2 sastāvā ir vērā ņemams daudz ceolīta 4A, bet M-A-A4 sastāvā ir neliels daudzums ceolīta 4A, bet M-R-A4 un M-A-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 četrivetīgo gredzenu vibrācijas dēļ [204].

Visiem paraugiem pēc ģeopolimerizācijas procesa novērotas iekšējās T–O saišu liekšanās vibrācijas pie  $453\text{--}457\text{ cm}^{-1}$ . C–O saišu asimetriskā stiepšanās vibrācija, kas pēc spektra līknes

rakstura un novietojuma raksturīga nātrijs karbonātam, parādās pie 1381–1464 cm<sup>-1</sup>[200], bet C–O saīšu liekšanās plaknē parādās pie 852–877 cm<sup>-1</sup> [217].

Saites pie 1631–1645 cm<sup>-1</sup> liecina par O–H saīšu liekšanās vibrācijām H<sub>2</sub>O molekulās [206], [207].

#### 4.9. tabula

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

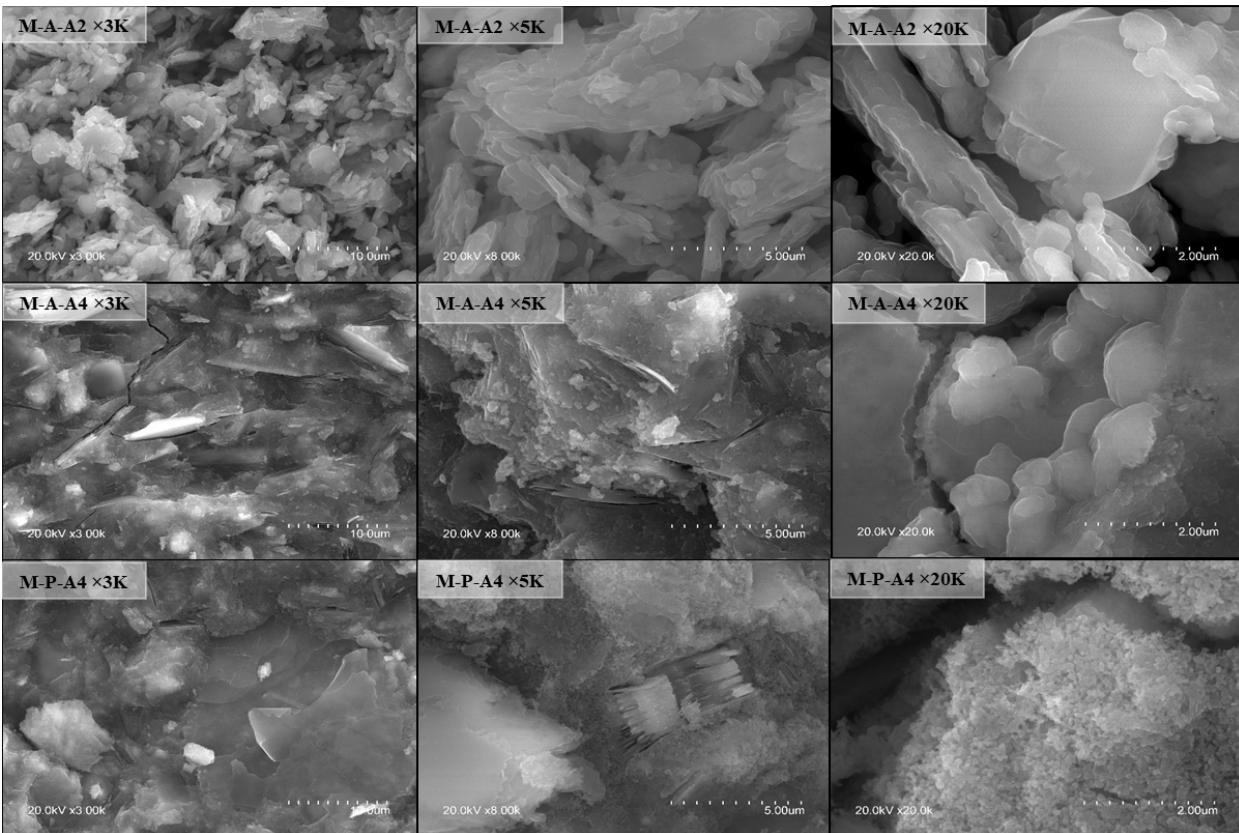
Nosaukums							Interpretācija	Lit. av.
MK	M-R-A2	M-P-A2	M-A-A2	M-R-A4	M-P-A4	M-A-A4		
1631 <sup>b</sup>	1643 <sup>a</sup>	1639 <sup>a</sup>	1639 <sup>a</sup>	1642 <sup>a</sup>	1645 <sup>a</sup>	1637 <sup>a</sup>	v <sub>4</sub> O–H (H <sub>2</sub> O)	[206], [207]
—	1403—	1381—	1395—	1382—	1393—	1387—	v <sub>3</sub> C–O (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	[200]
1087 <sup>a</sup>	1459 <sup>c</sup>	1464 <sup>c</sup>	1459 <sup>b</sup>	1455 <sup>b</sup>	1455 <sup>b</sup>	1457 <sup>b</sup>	v <sub>3</sub> T–O	[201], [202]
—	997 <sup>a</sup>	991 <sup>a</sup>	1001 <sup>a</sup>	1022 <sup>a</sup>	1020 <sup>a</sup>	1023 <sup>a</sup>	v <sub>2</sub> C–O (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	[217]
799 <sup>a</sup>	799 <sup>c</sup>	799 <sup>c</sup>	799 <sup>c</sup>	799 <sup>c</sup>	799 <sup>c</sup>	799 <sup>c</sup>	v <sub>1</sub> Si–O	[200]
693 <sup>c</sup>	696–720 <sup>a</sup>	698–722 <sup>a</sup>	699–717 <sup>a</sup>	695—	696—	696—	v <sub>4</sub> Si–O–Si	[200]
566 <sup>c</sup>	558 <sup>a</sup>	561 <sup>a</sup>	559 <sup>a</sup>	562 <sup>b</sup>	564 <sup>b</sup>	562 <sup>b</sup>	v <sub>4</sub> Al–O–Al	[204],[202], [203]
456 <sup>a</sup>	457 <sup>a</sup>	457 <sup>a</sup>	457 <sup>a</sup>	453 <sup>a</sup>	457 <sup>a</sup>	453 <sup>a</sup>	v <sub>4</sub> Si–O	[200], [201]

a – augsta intensitāte; b – zema intensitāte; c – ļoti zema intensitāte

#### Ceoļu ietekme uz ģeopolimēru saistvielas mikrostruktūru

No izgatavotajiem paraugiem (4.8. tabula) tika izvēlēti trīs sastāvi (respektīvi, M-A-A2, M-P-A4 un M-A-A4), lai izpētītu to mikrostruktūru ar skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM) (4.35. att.) un analizētu ķīmiskos elementus tajos ar enerģijas dispersīvo rentgenstaru spektroskopiju (EDX) (4.36. att.).

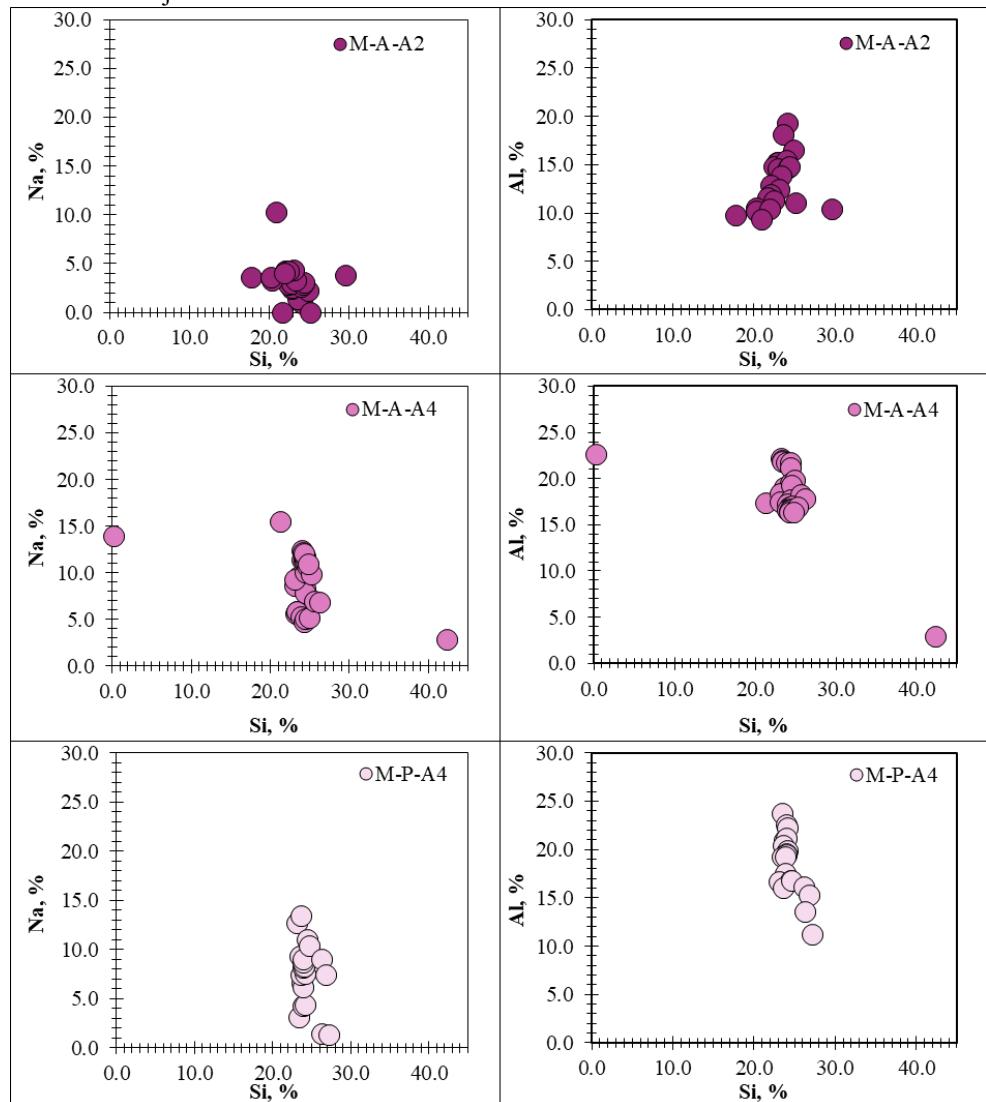
Ģeopolimēra saistvielai M-A-A2 no visiem trīs 4.35. att. attēlotajām saistvielām ir vismazākais materiāla blīvums. Tā kā tās sastāvā ir aktivizācijas šķīdums ar zemu silīcija saturu (t. i., A2), M-A-A2 sastāvā nav pietiekami daudz reaktīvā SiO<sub>2</sub>, kas sistēmā nokļūst no nātrijs metasilikāta saturošā aktivizācijas šķīduma, bet paraugu izgatavošanai izmantots palielināts ūdens daudzums, kam cietēšanas procesā iztvaikot. Šī iemesla dēļ M-A-A2 mikrostruktūra nav monolītiska un starp daļiņām ir tukšumi, līdz ar to materiāla blīvums ir zemāks (4.29. att.). Materiāla mikrostruktūra ar 3000, 5000 un 20000 reižu lielu palielinājumu atspoguļota 4.35. att. M-A-A2 sastāvā ar SEM palīdzību 3000 reižu palielinājumā novērota nehomogēna struktūra. Metakaolīna plāksnītes ģeopolimerizācijas procesā nav pilnībā izreāģējušas ar aktivizācijas šķīdumu un nav pilnībā izveidojušas monolītisku ģeopolimēra gēlu, bet gan ir reakcijas procesā ieguvušas tādu kā gēla pārklājumu un saglabājušas savu plākšņveidīgo morfoloģiju.



4.35. att. Ģeopolimēru saistvielas struktūras mikrofotogrāfijas.

M-A-A4 struktūra pamatā sastāv no homogēna ģeopolimēra gēla. Atsevišķās vietās ir konstatētas neizreagējušās metakaolīna plāksnītes. Parauga M-P-A4 struktūrā novērotas pseidoheksagonālu plāksnīšu kopas, kas saskaņā ar literatūru atbilst kaolīna minerāla kristāliem [218].

EDX rezultāti attēloti 4.36. att. alumīnija un silīcija un nātrijs un silīcija procentuālais sadalījums katrā apskatītajā spektra punktā. Kā redzams 4.37. att., spektra punktos pārsvarā konstatēts silīcījs, kura daudzums sastāda 20–26% un alumīnījs – 10–24%, bet spektra punktos noteiktais nātrijs daudzums sastāda no 2 līdz 14 %.



4.36. att. Ģeopolimēru saistvielas EDX analīze, katra apskatītā spektra punkta Na&Si un Al&Si procentuālais sadalījums.

## **Secinājumi**

Izgatavotas ģeopolimēra saistvielas ar materiāla blīvumu no 1230 līdz 1670 kg/m<sup>3</sup>, spiedes stiprību no 10 līdz 48 MPa un lieces stiprību no 3 līdz 18 MPa.

Iegūto ģeopolimēra saistvielu materiāla blīvums, mehāniskā stiprība, mineraloģiskās un strukturālās īpašības ir atkarīgas no izgatavošanā izmantotā aktivizācijas šķīduma veida (zema vai augsta silīcija saturā). Aktivizācijas šķīdumā esošais silīcījs uzlabo ģeopolimēru saistvielas mehānisko izturību, jo ilgtermiņā tiek ierobežota ceolītu kristālu veidošanās un attīstība ģeopolimēru struktūrā. Izmantojot izgatavošanā aktivizācijas šķīdumu ar augstu silīcija saturu, ģeopolimēra references sastāvos (bez papildus pievienotiem ceolītiem) neveidojas jauni kristāliski savienojumi, bet tikai ģeopolimēra gēls. Lai kontrolētu ceolītu (gan ceolītu 4A, gan P1) daudzumu ģeopolimēru sastāvā, piemērotāks ir aktivizācijas šķīdums ar paaugstinātu silīcija saturu jeb NaOH šķīdums modificēts ar nātrijs metasilikāta šķīdumu.

## **4.6. Ģeopolimēra saistvielas un biopildvielu saderība**

Lai ģeopolimēru bāzes materiāliem uzlabotu to ilgtspējību un termiskās īpašības, 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 sēnalas un koksnes skaidas, kas iegūtas kā ražošanas blakusprodukti, tiek uzskatītas par ilgtspējīgām pildvielām alternatīvu materiālu izgatavošanā. Kaņepju spaļi to porainās struktūras un piemēroto siltumtehnisko īpašību dēļ ir kļuvuši izplatītu pildvielu biokompozītu izgatavošanai. Šajā pētījuma sadaļā pētīta ģeopolimēra saistvielas piemērotība biokompozītu izgatavošanai.

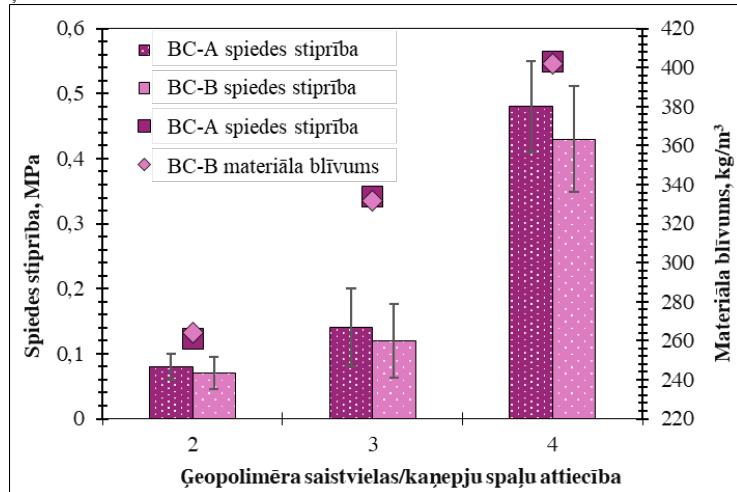
### **Paraugu izgatavošanas tehnoloģija**

Biokompozītu izgatavošanai izvēlēta metakaolīna bāzes ģeopolimēra saistviela, kuras izgatavošanā izmantots 8M NaOH šķīdums (jeb aktivizācijas šķīdums A1). Lai izgatavotu bikompozīta paraugus, vispirms samaisa ģeopolimēra saistvielu un pēc tam to pārklāj ar polietilēna plēvi un atstāja uz 1 h. Konkrētu ģeopolimēra saistvielas daudzumu (respektīvi, 2,0, 3,0 vai 4,0 masas daļas) pievieno mitrajām kaņepju spaļiem (1,0 masas daļa sauso kaņepju spaļu sajauca ar 1,0 masas daļu ūdens) un manuāli sajauca līdz viendabīgas struktūras iegūšanai (~ 5 min). Iegūtu svāigo materiālu sablīvē veidnēs un pārklāj ar polietilēna plēvi, pēc tam paraugu noblietē līdz vajadzīgajam augstumam (50 mm) ar vītēstieņu, uzgriežņu un starplikas palīdzību. Materiālu 30 min presē zem spiediena un pēc tam uz 24 h novieto 85 °C temperatūrā.

### **Ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītu īpašības**

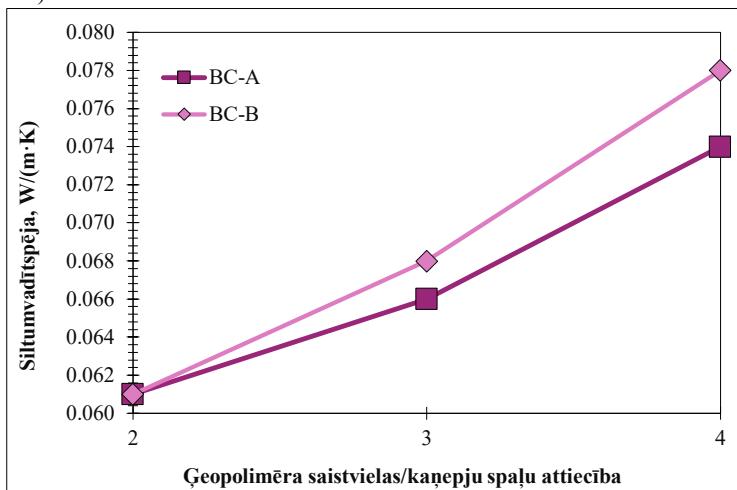
Izgatavoto ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītu materiāla blīvums un spiedes stiprības rezultāti apskatāmi 4.37. att. Iegūti biokompozīti ar materiāla blīvums robežas no 261 līdz 403 kg/m<sup>3</sup>. Kā redzams 4.37. att., materiāla blīvums ir atkarīgs no ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu 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 %, bet kaņepju spaļu B gadījumā – par 52,3 %.

Iegūtie biokompozīti 28. dienā uzrāda spiedes stiprību līdz 0,48 MPa. Kā redzams 4.37. att., biokompozītiem ar ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecību 2,0 spiedes stiprība ir mazāka par 0,10 MPa. 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.



4.37. att. Izgatavoto biokompozītu materiāla blīvums un spiedes stiprība.

Iegūto biokompozītu siltumvadīspēja atkarībā no ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecības ir parādīta 4.38. att. Iegūti biokompozīti ar siltumvadīspēju robežas no 0,061 līdz 0,077 W/(m·K).



4.38. att. Izgatavoto biokompozītu siltumvadīspēja

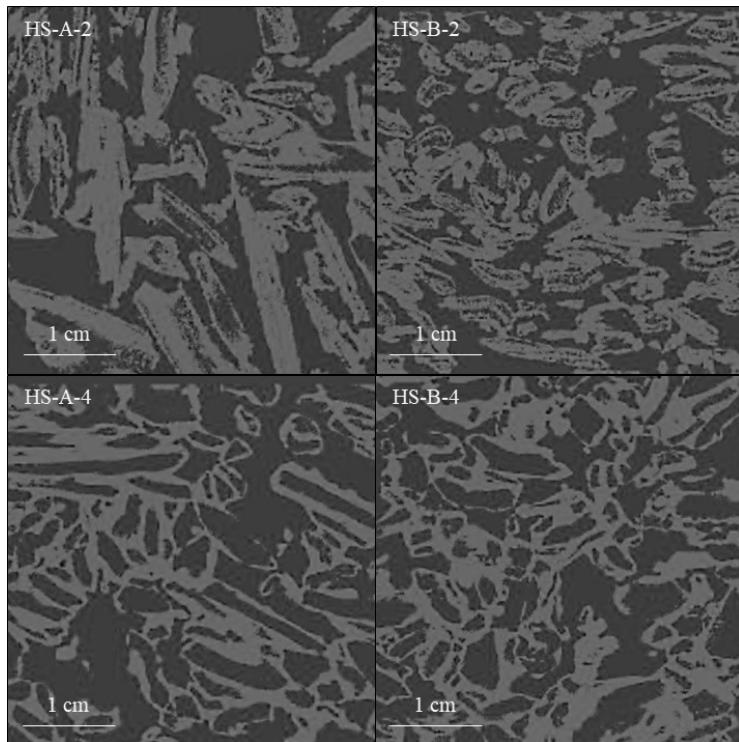
Samazinot ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecību, samazinās atšķirība starp biokompozītiem ar dažādiem kaņepju spaļiem (attiecīgi kaņepju spaļi A un kaņepju spaļi B).

Savukārt, izmantojot augstāko ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecību (4,0), starpība ir 0,003 W/(m·K) (0,074 W/(m·K) BC-A-4 un 0,077 W/(m·K) BC-B-4), kas ietilpst mērīerīces pieļaujamajā kļūdā.

Izmantojot kaņepju spaļu A ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītu izgatavošanai, to siltumvadītspēja palielinās par 42 % pie ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecības 2,0, bet pie divreiz lielākas ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecības siltumvadītspēja pieaug par 72 % (4.37. att., 4.2. tabula). Savukārt izmantojot kaņepju spaļu B, biokompozītu siltumvadītspēja pieaug par 36–71 % (4.37. att., 4.2. tabula).

L. Liu ar kolēgiem izstrādājis ģeopolimēra bāzes biokompozītus, kam materiāla blīvums ir robežas no 290 līdz 320 kg/m<sup>3</sup>, bet spiedes stiprība 0,07–1,7 MPa, taču siltumvadītspēja 0,099–0,120 W/(m·K). Citu alternatīvo biokompozītu risinājumu ir piedāvājis N. Belayachi ar kolēgiem – ķīpsa bāzes biokompozītus ar materiāla blīvumu no 184 līdz 456 kg/m<sup>3</sup>, spiedes stiprību no 0,004 līdz 0,071 MPa un siltumvadītspēju no 0,058 līdz 0,086 W/(m·K). Salīdzinot iegūtos rezultātus ar literatūra pieejamajiem citu pētījumu rezultātiem, redzams, ka disertācijā izstrādātajiem biokompozītiem ir labāki siltumvadītspējas rādītāji pie līdzvērtīgam materiāla blīvumam.

Izgatavoto 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 apskatāma 4.39. att.



4.39. att. Izgatavoto biokompozītu struktūra

Kā redzams *micro-CT* attēlos, kaņepju spaļi materiālā nav orientēti vienā virzienā. Kaņepju spaļu daļas ir vienmērīgi pārkļatas ar ģeopolimēra saistvielu, kas nodrošina materiāla

mehānisko izturību, un starp tām ir tukšumi, kas apvienojumā ar kaņepju spaļu daļiņu poraino struktūru, nodrošina zemo siltumvadītspēju.

Dabisko pildvielu, kas iegūtas kā lauksaimniecības blakusprodukti, ekoloģiskās priekšrocības ir bioloģiskā noārdīšanās spēja, atjaunojamība un pārstrādājamība. Tās ir piemērotas kompozītmateriālu ar samazinātu ietekmi uz vidi izgatavošanai. Izmantojot kaņepju spaļus, ir iespējams samazināt saražotās CO<sub>2</sub> emisijas, izmantojot izolācijas materiālus, kas šobrīd ir pieejami tirgū, kā arī samazināt lauksaimniecības atkritumus un padarīt tos par daļu no aprites ekonomikas. [219]

### **Secinājumi**

Lai nodrošinātu ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītu spiedes stiprību  $> 0,05 \text{ MPa}$ , ģeopolimēra saistviela/kaņepju spaļu attiecībai jābūt vismaz 3,0, bet, lai nodrošinātu  $> 0,25 \text{ MPa}$  – attiecīgi vismaz 4,0.

Izmantoto kaņepju spaļu veids būtiski neietekmē izgatavoto ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītu īpašības.

Ģeopolimēra saistviela var tikt izmantota apvienojumā ar kaņepju spaljiem biokompozītu izgatavošanai, kā rezultātā iespējams iegūt pašesošu būvmateriālu ar materiāla blīvumu 260–400 kg/m<sup>3</sup>, spiedes stiprību līdz 0,26 MPa un siltumvadītspēju 0,061–0,077 W/(m·K). Alternatīvas saistvielas – ģeopolimēra saistvielas izmantošanai biokompozītu izgatavošanā ir potenciāls būvmateriālu ražošanā.

## **4.7. Izstrādāto būvmateriālu ilgtspējības novērtējums**

Ilgspējības nodrošināšanai būvniecības sektorā nepieciešams samazināt siltumnīcas efektu izraisošo gāzu emisijas un to ražošanas enerģijas patēriņu, kā arī rast alternatīvus risinājumus neatjaunojamo resursu un atkritumu un ražošanas blakusprodukta atkārtotai izmantošanai.

Šajā pētījuma sadaļā novērtēta iegūto ģeopolimēra saistvielu un izstrādāto biokompozītu ilgtspējība salīdzinājumā ar klasiskajiem būvmateriāliem (portlandcementu, akmens vati un putu stiklu).

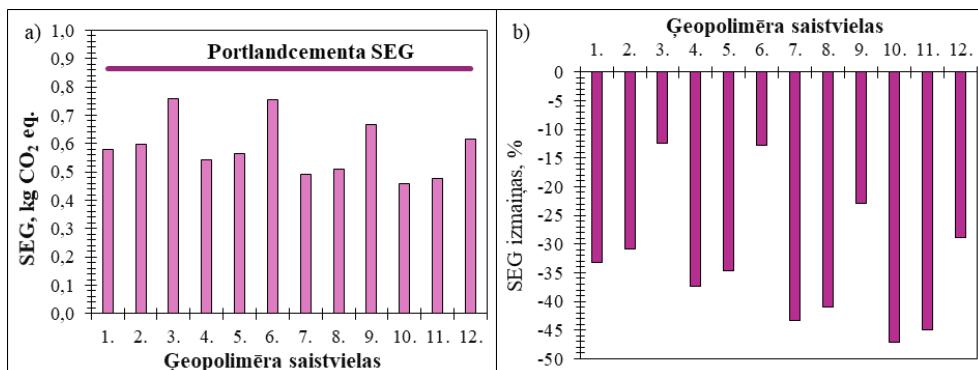
Tiek salīdzināts 1 kg sausa portlandcemneta un 1 kg ģeopolimēra saistvielas (bez ūdens), salīdzinātās ģeopolimēra saistvielas apskatāmas 4.10. tabulā.

4.10. tabula

## Salīdzināmo ģeopolimēra saistvielu izvēlētie sastāvi

Nr. p. k.	Sastāvdalas, masas daļas			
	metakaolīns	elektrofiltru pelni	A1: 8M NaOH	A2: 90% 8M NaOH + 10% Wg
1.	1,00		0,70	
2.	1,00			0,70
3.	1,00			0,70
4.	1,00		0,92	
5.	1,00			0,92
6.	1,00			0,92
7.	0,60	0,40	0,68	
8.	0,60	0,40		0,68
9.	0,60	0,40		0,68
10.	0,40	0,60	0,57	
11.	0,40	0,60		0,57
12.	0,40	0,60		0,57

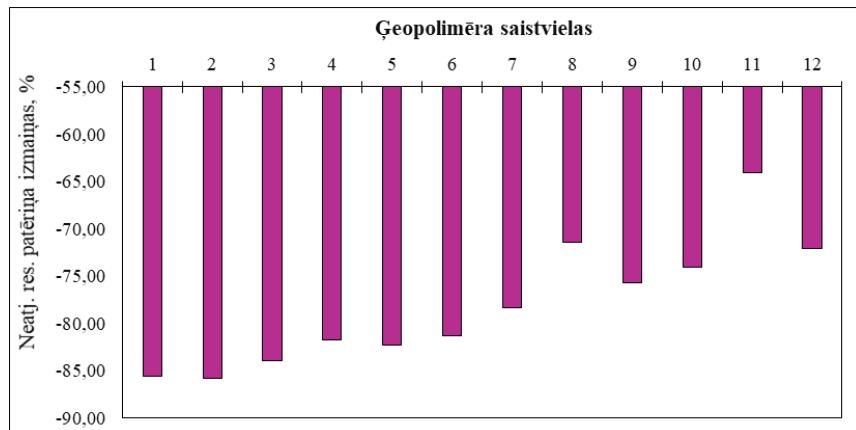
Kā redzams 4.40.a att., uz 1 kg būvniecībā visvairāk izmantotās saistvielas – portlandcementa SEG emisijas ir 0,866 kg CO<sub>2</sub> eq, bet pētījuma rezultātā izstrādāto ģeopolimēra saistvielu SEG emisijas ir robežas no 0,458–0,759 kg CO<sub>2</sub> eq. Saskaņā ar iegūtajiem datiem Aktivizācijas šķiduma veidam ir vērā ņemama ietekme uz ģeopolimēra saistvielu SEG emisiju apjomu. Izvēloties 8 M NaOH kā aktivizācijas šķidumu, iespējams iegūt ģeopolimēra saistvielas ar SEG emisiju samazinājumu no 37–43 %. Taču aizstājot 10 % 8 M NaOH ar nātrijs metasilikāta šķidumu SEG emisiju samazinājumu samazinās par 2 %, t. i., no 35–41 %.



4.40. att. Izgatavoto saistvielu SEG emisijas; a) radīto SEG emisiju apjoms saistvielām un salīdzinājums ar portlandcementu; b) procentuālais SEG samazinājums, aizstājot portlandcementu.

Nātrijs metasilikāta šķīdums, no kā 10 % aizstāts ar NaOH pārslām, augstā amorfā silīcija satura dēļ nodrošina augstāku saistvielas mehānisko izturību un ierobežo ceolītu veidošanos materiāla struktūrā. Kā redzams 4.40. att., izvēloties šo aktivizācijas šķīdumu ģeopolimēra saistvielu izgatavošanā, tiek saražots lielāks daudzums SEG emisiju, salīdzinot ar pārējām izstrādātajām ģeopolimēra saistvielām, tomēr aizvien SEG emisijas ir zemākas kā portlandcementam.

Procentuālās neatjaunojamo resursu patēriņa izmaiņas, aizstājot portlandcementu ar izstrādātajām ģeopolimēra saistvielām atspoguļotas 4.41. att. Izvēloties alternatīvās saistvielas, iespējams samazināt neatjaunojamo resursu patēriņu par 64 – 86 % atkarībā no izvēlētā ģeopolimēra saistvielas sastāva.



4.41. att. Procentuālas neatjaunojamo resursu patēriņa izmaiņas, aizstājot portlandcementu ar izgatavotajām ģeopolimēra saistvielām.

Neatjaunojamo resursu patēriņu ģeopolimēra saistvielu ražošanā primāri nosaka izmantotie alumīnija silikātu avoti. Tie var būt komerciāli ražotie izejmateriāli vai industriālie atkritumi un blakusprodukti. Kā arī būtiskas ir šo izejmateriālu īpašības, īpaši daļīnu morfoloģija, kas tiesi ietekmē svaijas saistvielas reoloģiju un līdz ar to arī nepieciešamo aktivizācijas šķīduma daudzumu nepieciešamās iestrādājamības nodrošināšanai. Kā redzams grafikā (skat. 4.41. att.), daļēji aizstājot metakaolīnu, kas iegūts kā industriālais blakusprodukts, ar elektrofiltru pelniem, neatjaunojamo resursu samazinājums samazinās. Izvēloties kā portlandcementa alternatīvu ģeopolimēra saistvielas uz pētījuma izmantotā metakaolīna bāzes ar aktivizācijas šķīduma/sauso izejvielu attiecību 0,92, iespējams samazināt neatjaunojamo resursu patēriņu par 81–82 %. Taču, aizstājot 40–60 % metakaolīna ar elektrofiltru pelniem, neatjaunojamo resursu patēriņš samazinās par attiecīgi 71–78 % un 64–74 %. To nosaka elektrofiltru pelnu un metakaolīna daļīnu atšķirīgās morfoloģijas, kas, savukārt, ietekmē nepieciešamo aktivizācijas šķīduma daudzumu.

Apakšnodalā 4.6. izstrādātie un izpētītie biokompozīti ar materiāla blīvumu  $260 \text{ kg/m}^3$  salīdzināti ar komerciāli pieejamajiem būvmateriāliem – cieto akmens vati un putu stiklu. Lai savstarpējais materiālu salīdzinājums būtu pēc iespējas objektīvāks, tie salīdzināti ar vienādu U vērtību  $0,105 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ .

4.11. tabula

Izgatavoto biokompožītu un komerciāli pieejamo materiālu SEG emisiju apjoms

Materiāls	Radīto SEG emisiju apjoms, kg CO <sub>2</sub> eq.	Fosilo resursu patēriņš, MJ
Izstrādātie biokompožīts	42,0	918
Akmens vate	17,3	199
Putu stikls	102,0	1420

\* visi materiāli salīdzināti ar vienādu  $U$  vērtību  $0,105\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$

Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem pētījumā izstrādāto biokompožītu ražošana 4,6 reizes vairāk fosilo resursu kā 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), bet putu stikla ražošana rada 2,4 reizes lielākas SEG emisijas, salīdzinot ar izstrādātajiem biokompožītiem.

## 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  $5^{\circ}\text{C}$  līdz  $35^{\circ}$  izraisa saistvielas iestrādājamības un cietēšanas procesa izmaiņas. Svaigas ģeopolimēra saistvielas plūstamība palielināšanās par 14,3 % saistvielām ar ūdens/10 M NaOH attiecību 0,6, bet saistvielām ar ūdens/10 M NaOH attiecību 1,4 par 28,2 %. Spiedes stiprība ģeopolimēra saistvielām, kas izgatavotas no izejvielām ar sākotnējo temperatūru  $5^{\circ}\text{C}$  un aktivizācijas šķīdumu ar ūdens/10 M NaOH attiecību 1,4 pieaug 1,7 reizes, bet ar 0,6 – līdz 2,0 reizēm (pēc 56 dienām). Paaugstinot sākotnējo izejvielu temperatūru līdz  $15^{\circ}\text{C}$  un  $35^{\circ}\text{C}$ , ieteikme uz stiprību 56 dienu periodā ir mazāka, t. i., ģeopolimēra saistvielām ar aktivizācijas šķīdumu ar ūdens/10 M NaOH attiecību 1,4 – 1,3, bet ar 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 iespējams nodrošināt svajai ģeopolimēra saistvielai izplūdes diametru  $> 180 \text{ mm}$  un spiedes stiprību  $> 7 \text{ MPa}$  (pēc 3 dienu cietēšana). Trīs minūšu ilga metakaolīna bāzes ģeopolimēra saistvielas maisīšana ir optimālais maisīšanas ilgums ģeopolimēra saistvielas plūstamības un sacietējušas ģeopolimēra saistvielas spiedes stiprības viedokļa.

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

Lai nodrošinātu stabili ģeopolimēra saistvielas struktūru un maksimāli samazinātu izsālošanos, materiālam nonākot kontaktā ar ūdeni, ģeopolimēra saistvielas izgatavošanai ieteicams izmantot metakaolīna bāzes izejvielas. Termiskā pēcapstrāde  $200^{\circ}\text{C}$  būtiski samazina izsālošanās risku.

Iegūto ģeopolimēra saistvielu materiāla blīvums, mehāniskā stiprība, mineraloģiskās un strukturālās īpašības ir atkarīgas no izgatavošanā izmantotā aktivizācijas šķīduma veida (zema vai augsta silīcija saturu) 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 ģeopolimēra struktūrā ierobežošanai 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 alternatīvam ģeopolimēra saistvielām, ir iespējams samazināt SEG emisijas par 12 – 47 %, bet neatjaunojamo resursu patēriņu – par 64 – 86 %.

Lai nodrošinātu ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītu spiedes stiprību  $> 0,05 \text{ MPa}$ , ģeopolimēra saistvielas/kaņepju spaļu attiecībai jābūt vismaz 3,0, bet, lai nodrošinātu  $> 0,25 \text{ MPa}$  – attiecīgi vismaz 4,0. Rezultātā iespējams iegūt biokompozītus ar blīvumu no  $260$  līdz  $400 \text{ kg/m}^3$ , spiedes stiprību līdz  $0,26 \text{ MPa}$  un siltumvadīspēju no  $0,061$  līdz

0,077 W/(m·K). Izmantoto kaņepju spaļu veids neietekmē izgatavoto ģeopolimēra saistvielas bāzes biokompozītu īpašības.

## IZMANATOTIE 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 changemitigation, 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.JBEN.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. Gencel, 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] Adapting to climate change: Towards a European framework for action, Commission of the European Communities, 2009.
- [25] S. Amziane, L. Arnaud, Bio-aggregate-based Building Materials, 2017, doi: 10.1007/978-94-024-1031-0
- [26] Alliance HQE-GBC – Alliance des professionnels pour un cadre de vie durable. Pieejams: <http://www.hqegbc.org/home/> [skatīts 16.03.2023].
- [27] 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.

- [28] 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].
- [29] Global Material Resources Outlook to 2060, Global Material Resources Outlook to 2060, 2019, doi: 10.1787/9789264307452-EN.
- [30] COM (2019) 640 - The European Green Deal - EU monitor. Pieejams: <https://www.eumonitor.eu/9353000/1/j9vvik7m1c3gyxp/vl4cnhyp1ort> [skatīts 30.03.2022]
- [31] 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].
- [31] 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].
- [32] H. Li, W. Bao, C. Xiu, Y. Zhang, H. Xu, Energy conservation and circular economy in China's process industries, *Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 4273–4281, 2010, doi: 10.1016/J.ENERGY.2009.04.021.
- [33] A. Pont, A. Robles, J. A. Gil, E-WASTE: Everything an ICT Scientist and Developer Should Know, *IEEE Access*, vol. 7, pp. 169614–169635, 2019, doi: 10.1109/ACCESS.2019.2955008.
- [34] Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity. Pieejams: [https://www.researchgate.net/publication/284146060\\_Planetary\\_Boundaries\\_Exploring\\_the\\_Safe\\_Operating\\_Space\\_for\\_Humanity\\_Internet](https://www.researchgate.net/publication/284146060_Planetary_Boundaries_Exploring_the_Safe_Operating_Space_for_Humanity_Internet) [skatīts 16.03.2022].
- [35] E. Leising, J. Quist, N. Bocken, Circular Economy in the building sector: Three cases and a collaboration tool, *J Clean Prod*, vol. 176, pp. 976–989, 2018, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2017.12.010.
- [36] J. Hart, K. Adams, J. Gieseckam, D. D. Tingley, F. Pomponi, “Barriers and drivers in a circular economy: the case of the built environment,” *Procedia CIRP*, vol. 80, pp. 619–624, 2019, doi: 10.1016/J.PROCIR.2018.12.015.
- [37] K. O. Zacho, M. Mosgaard, H. Riisgaard, “Capturing uncaptured values — A Danish case study on municipal preparation for reuse and recycling of waste,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 136, pp. 297–305, 2018, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2018.04.031.
- [38] J. Kirchherr, D. Reike, M. Hekkert, “Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 127, pp. 221–232, 2017, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2017.09.005.
- [39] B. Huang, A Life Cycle Thinking Framework to Mitigate the Environmental Impact of Building Materials, *One Earth*, vol. 3, no. 5, pp. 564–573, 2020, doi: 10.1016/J.ONEEAR.2020.10.010.
- [40] 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.

- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] S. H. Ghaffar, M. Burman, N. Braimah, Pathways to circular construction: An integrated management of construction and demolition waste for resource recovery, *J Clean Prod.*, vol. 244, p. 118710, 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.118710.
- [44] H. Kharas, THE UNPRECEDENTED EXPANSION OF THE GLOBAL MIDDLE CLASS AN UPDATE, Pieejams: <https://www.brookings.edu/about-us/annual-report/> [skatīts 16.03.2022.].
- [45] L. C. M. Eberhardt, H. Birgisdottir, M. Birkved, Potential of Circular Economy in Sustainable Buildings, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.*, vol. 471, no. 9, p. 092051, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/471/9/092051.
- [46] M. R. Munaro, S. F. Tavares, L. Bragança, “Towards circular and more sustainable buildings: A systematic literature review on the circular economy in the built environment,” *J Clean Prod.*, vol. 260, p. 121134, 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.121134.
- [47] F. Pomponi and A. Moncaster, “Circular economy for the built environment: A research framework,” *J Clean Prod.*, vol. 143, pp. 710–718, 2017, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2016.12.055.
- [48] M. Smol, J. Kulczycka, A. Henclik, K. Gorazda, Z. Wzorek, The possible use of sewage sludge ash (SSA) in the construction industry as a way towards a circular economy, *J Clean Prod.*, vol. 95, pp. 45–54, 2015, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2015.02.051.
- [49] L. A. Akanbi, Salvaging building materials in a circular economy: A BIM-based whole-life performance estimator, *Resour Conserv Recycl.*, vol. 129, pp. 175–186, 2018, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2017.10.026.
- [50] P. Ghisellini, M. Ripa, S. Ulgiati, Exploring environmental and economic costs and benefits of a circular economy approach to the construction and demolition sector. A literature review, *J Clean Prod.*, vol. 178, pp. 618–643, 2018, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2017.11.207.
- [51] Growth within: A circular economy vision for a competitive Europe. McKinsey. Pieejams: <https://www.mckinsey.com/business-functions/sustainability/our-insights/growth-within-a-circular-economy-vision-for-a-competitive-europe> [skatīts 16.03.2022.].
- [52] L. C. M. Eberhardt, H. Birgisdottir, M. Birkved, “Potential of Circular Economy in Sustainable Buildings,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.*, vol. 471, no. 9, p. 092051, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/471/9/092051.
- [53] M. H. A. Nasir, A. Genovese, A. A. Acquaye, S. C. L. Koh, F. Yamoah, Comparing linear and circular supply chains: A case study from the construction industry, *Int J Prod Econ.*, vol. 183, pp. 443–457, 2017, doi: 10.1016/J.IJPE.2016.06.008.
- [54] M. U. Hossain, S. T. Ng, P. Antwi-Afari, B. Amor, “Circular economy and the construction industry: Existing trends, challenges and prospective framework for sustainable construction,”

Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 130, p. 109948, 2020, doi: 10.1016/J.RSER.2020.109948.

[55] E. K. Burdova, S. Vilcekova, Sustainable Building Assessment Tool in Slovakia, Energy Procedia, vol. 78, pp. 1829–1834, 2015, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2015.11.323.

[56] Renewable Energy: Technologies and Applications - Google Books. Pieejams: <https://shorturl.at/gisGQ> [skatīts 17.03.2022.].

[57] J. L. Provis, J. S. J. Van Deventer, Alkali Activated Materials : State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. Springer, 2014.

[58] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. Van Deventer, Geopolymer technology: The current state of the art, J Mater Sci, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0637-z.

[59] P. Sormunen, T. Karki, Recycled construction and demolition waste as a possible source of materials for composite manufacturing, Journal of Building Engineering, vol. 24, p. 100742, 2019, doi: 10.1016/J.JBEN.2019.100742.

[60] A. Himes, G. Busby, Wood buildings as a climate solution, Developments in the Built Environment, vol. 4, p. 100030, 2020, doi: 10.1016/J.DIBE.2020.100030.

[61] C. D. Oliver, N. T. Nassar, B. R. Lippke, J. B. McCarter, “Carbon, Fossil Fuel, and Biodiversity Mitigation With Wood and Forests,” <http://dx.doi.org/10.1080/10549811.2013.839386>, vol. 33, no. 3, pp. 248–275, 2014, doi: 10.1080/10549811.2013.839386.

[62] G. Churkina, Buildings as a global carbon sink, Nat Sustain, vol. 3, no. 4, pp. 269–276, 2020, doi: 10.1038/S41893-019-0462-4.

[63] Why The Building Sector? – Architecture 2030. Pieejams: <https://architecture2030.org/why-the-building-sector/> [skatīts 16.03.2022.].

[64] How to Decrease the Environmental Impact of Construction – Aqua-Barrier from HSI Services. Pieejams: <https://aquabarrier.com/blog/information/decrease-environmental-impact-construction/> [skatīts 20.02.2023.].

[65] L. Verdolotti, S. Colini, G. Porta, S. Iannace, Effects of the addition of LiCl, LiClO<sub>4</sub>, and LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 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.

[66] A. Korjenic, V. Petranek, J. Zach, and J. Hroudová, Development and performance evaluation of natural thermal-insulation materials composed of renewable resources, Energy Build, vol. 43, no. 9, pp. 2518–2523, 2011, doi: 10.1016/J.ENBUILD.2011.06.012.

[67] F. P. La Mantia, M. Morreale, Green composites: A brief review, Compos Part A Appl Sci Manuf, vol. 42, no. 6, pp. 579–588, 2011, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2011.01.017.

[68] M. Lawrence, Reducing the environmental impact of construction by using renewable materials, J Renew Mater, vol. 3, no. 3, pp. 163–174, 2015, doi: 10.7569/JRM.2015.634105.

[69] F. Iucolano, D. Caputo, F. Leboffe, B. Liguori, “Mechanical behavior of plaster reinforced with abaca fibers,” Constr Build Mater, vol. 99, pp. 184–191, 2015, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.09.020.

- [70] J. Zach, J. Hroudová, J. Brozovsky, Z. Krejza, A. Gailius, "Development of Thermal Insulating Materials on Natural Base for Thermal Insulation Systems," *Procedia Eng*, vol. 57, pp. 1288–1294, 2013, doi: 10.1016/J.PROENG.2013.04.162.
- [71] L. Zampori, G. Dotelli, V. Vernelli, "Life cycle assessment of hemp cultivation and use of hemp-based thermal insulator materials in buildings," *Environ Sci Technol*, vol. 47, no. 13, pp. 7413–7420, Jul. 2013, doi: 10.1021/ES401326A/SUPPL\_FILE/ES401326A\_SI\_001.PDF.
- [72] F. Ahmad, H. S. Choi, M. K. Park, "A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties," *Macromol Mater Eng*, vol. 300, no. 1, pp. 10–24, Jan. 2015, doi: 10.1002/MAME.201400089.
- [73] A. A. Arslan, Influence of wetting-drying curing system on the performance of fiber reinforced metakaolin-based geopolymers composites, *Constr Build Mater*, vol. 225, pp. 909–926, 2019, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.07.235.
- [74] L. K. Turner, F. G. Collins, Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: A comparison between geopolymers and OPC cement concrete," *Constr Build Mater*, vol. 43, pp. 125–130, 2013, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.01.023.
- [75] B. Panda, S. C. Paul, L. J. Hui, Y. W. D. Tay, M. J. Tan, "Additive manufacturing of geopolymers for sustainable built environment," *J Clean Prod*, vol. 167, pp. 281–288, 2017, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2017.08.165.
- [76] A. Hassan, M. Arif, M. Shariq, "Use of geopolymers 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.
- [77] L. N. Assi, K. Carter, E. Deaver, P. Ziehl, "Review of availability of source materials for geopolymers/sustainable concrete," *J Clean Prod*, vol. 263, p. 121477, 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.121477.
- [78] K. A. Komnitsas, Potential of geopolymers technology towards green buildings and sustainable cities, *Procedia Eng*, vol. 21, pp. 1023–1032, 2011, doi: 10.1016/J.PROENG.2011.11.2108.
- [79] 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.
- [80] C. Phetchuay, Soil stabilization by calcium carbide residue and fly ash based geopolymers, 2015, Pieejams: <http://sutir.sut.ac.th:8080/sutir/bitstream/123456789/5979/2/Fulltext.pdf> [skatīts 30.03.2023.].
- [81] 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, no. 7, pp. 1305–1314, 2008, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2007.10.015.
- [82] G. Mucsi and M. Ambrus, Raw Materials for Geopolymerisation, International Multidisciplinary Scientific Conference, University of Miskolc, Hungary, 2017, doi: 10.26649/musci.2017.008.

- [83] I. Balczar, T. Korim, A. Kovacs, and E. Mako, Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymers – Comparative study, *Ceram Int*, vol. 42, no. 14, pp. 15367–15375, 2016, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2016.06.182.
- [84] H. Xu, J. S. J. Van Deventer, The effect of alkali metals on the formation of geopolymers from alkali-feldspars, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 216, no. 1–3, pp. 27–44, 2003, doi: 10.1016/S0927-7757(02)00499-5.
- [85] A. M. Rashad, Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview, *Constr Build Mater*, vol. 41, pp. 303–318, 2013, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.12.001.
- [86] K. Komnitsas and D. Zaharaki, “Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry,” *Miner Eng*, vol. 20, no. 14, pp. 1261–1277, Nov. 2007, doi: 10.1016/J.MINENG.2007.07.011.
- [87] C618 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. <https://www.astm.org/c0618-22.html>, [skatīts 4.08.2023.].
- [88] A cleaner, greener Europe LIFE and the European Union waste policy, Pieejams: <http://europa.eu.int>, [skatīts 17.03.2023.].
- [89] S. Rai, K. L. Wasewar, J. Mukhopadhyay, C. K. Yoo, H. Uslu, Neutralization and utilization of red mud for its better waste management, vol. 6, pp. 13–33, 2012, doi: 10.1088/1742-6596/1759/1/012004.
- [90] Y. Liu, C. Lin, Y. Wu, Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method, *J Hazard Mater*, vol. 146, no. 1–2, pp. 255–261, 2007, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2006.12.015.
- [91] Y. O. Abiodun, O. A. Olanrewaju, O. P. Gbenebor, E. F. Ochulor, D. V. Obasa, S. O. Adeosun, Cutting Cement Industry CO<sub>2</sub> Emissions through Metakaolin Use in Construction, *Atmosphere* 2022, Vol. 13, Page 1494, vol. 13, no. 9, p. 1494, 2022, doi: 10.3390/ATMOS13091494.
- [92] A. Ababneh, F. Matalkah, R. Aqel, Synthesis of kaolin-based alkali-activated cement: carbon footprint, cost and energy assessment, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 4, pp. 8367–8378, 2020, doi: 10.1016/J.JMRT.2020.05.116.
- [93] D. Bajare, L. Vitola, L. Dembovska, G. Bumanis, Waste stream porous alkali activated materials for high temperature application, *Front Mater*, vol. 6, 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00092.
- [94] G. Bumanis, L. Vitola, D. Bajare, L. Dembovska, I. Pundiene, Impact of reactive SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.
- [95] M. Irfan Khan, K. Azizli, S. Sufian, Z. Man, Sodium silicate-free geopolymers as coating materials: Effects of Na/Al and water/solid ratios on adhesion strength, *Ceram Int*, vol. 41, no. 2, pp. 2794–2805, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.10.099.
- [96] J. Paya, M. V. Borrachero, J. Monzo, L. Soriano, M. M. Tashima, A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement, *Mater Lett*, vol. 74, pp. 223–225, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.01.132.

- [97] G. Bumanis, L. Vitola, D. Bajare, L. Dembovska, I. Pundiene, Impact of reactive SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.
- [98] A. Hajimohammadi, J. L. Provis, J. S. J. Van Deventer, One-part geopolymers from geothermal silica and sodium aluminate, *Ind Eng Chem Res*, vol. 47, no. 23, pp. 9396–9405, 2008, doi: 10.1021/ie8006825.
- [99] C. Shi, A. F. Jimenez, A. Palomo, Cement and Concrete Research New cements for the 21st century : The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cem Concr Res*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.016.
- [100] M. H. Fasihnikoutalab, S. Pourakbar, R. J. Ball, B. K. Huat, The Effect of Olivine Content and Curing Time on the Strength of Treated Soil in Presence of Potassium Hydroxide, *International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering*, vol. 3, no. 2, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1007/S40891-017-0089-3/METRICS.
- [101] K. El Hafid, M. Hajjaji, Geopolymerization of glass- and silicate-containing heated clay, *Constr Build Mater*, vol. 159, pp. 598–609, 2018, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.11.018.
- [102] M. Nawaz, A. Heitor, M. Sivakumar, Geopolymers in construction - recent developments, *Constr Build Mater*, vol. 260, p. 120472, 2020, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.120472.
- [103] P. Wattanachai, T. Suwan, Strength of Geopolymer Cement Curing at Ambient Temperature by Non-Oven Curing Approaches: An Overview, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 212, no. 1, p. 012014, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/212/1/012014.
- [104] S. K. Saxena, M. Kumar, Influence of alkali solutions on properties of pond fly ash-based geopolymers cured under different conditions, <https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00038>, vol. 30, no. 1, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1680/JADCR.17.00038.
- [105] L. Liu, Experimental physical properties of an eco-friendly bio-insulation material based on wheat straw for buildings, *Energy Build*, 2019, doi: 10.1016/j.enbuild.2019.07.037.
- [106] A. Hussain, J. Calabria-Holley, M. Lawrence, Y. Jiang, Hygrothermal and mechanical characterisation of novel hemp shiv based thermal insulation composites, *Constr Build Mater*, vol. 212, pp. 561–568, 2019, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.04.029.
- [107] A. Berzins, A. Morozovs, U. Gross, J. Iejavs, Mechanical properties of wood-geopolymer composite, *Engineering for Rural Development*, vol. 16, pp. 1167–1173, 2017, doi: 10.22616/ERDev2017.16.N251.
- [108] M. Palacios, M. M. Alonso, C. Varga, F. Puertas, Influence of the alkaline solution and temperature on the rheology and reactivity of alkali-activated fly ash pastes, *Cem Concr Compos*, vol. 95, pp. 277–284, 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.08.010.
- [109] S. Lee, A. van Riessen, C. M. Chon, Benefits of sealed-curing on compressive strength of fly ash-based geopolymers, *Materials*, vol. 9, no. 7, 2016, doi: 10.3390/MA9070598.
- [110] N. Murayama, H. Yamamoto, J. Shibata, Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction, *Int J Miner Process*, vol. 64, no. 1, pp. 1–17, 2002, doi: 10.1016/S0301-7516(01)00046-1.

- [111] M. Palacios, M. M. Alonso, C. Varga, F. Puertas, Influence of the alkaline solution and temperature on the rheology and reactivity of alkali-activated fly ash pastes, *Cem Concr Compos*, vol. 95, pp. 277–284, 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.08.010.
- [112] K. Juengsuwattananon, F. Winnefeld, P. Chindaprasirt, K. Pimraksa, Correlation between initial SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratios on phase and microstructure of reaction products of metakaolin-rice husk ash geopolymer, *Constr Build Mater*, vol. 226, pp. 406–417, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.146.
- [113] M. Palacios, F. Puertas, Effectiveness of mixing time on hardened properties of waterglass-activated slag pastes and mortars, *ACI Mater J*, vol. 108, no. 1, pp. 73–78, 2011, doi: 10.14359/51664218.
- [114] M. Palacios, F. Puertas, Effectiveness of mixing time on hardened properties of waterglass-activated slag pastes and mortars, *ACI Mater J*, vol. 108, no. 1, pp. 73–78, 2011, doi: 10.14359/51664218.
- [115] R. Pouhet, M. Cyr, R. Bucher, Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer, *Constr Build Mater*, vol. 201, pp. 421–429, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.201.
- [116] L. Hou, J. Li, Z. Yuan Lu, “Effect of Na/Al on formation, structures and properties of metakaolin based Na-geopolymer,” *Constr Build Mater*, vol. 226, pp. 250–258, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.171.
- [117] M. Lizcano, A. Gonzalez, S. Basu, K. Lozano, M. Radovic, Effects of water content and chemical composition on structural properties of alkaline activated metakaolin-based geopolymers, *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05184.x.
- [118] P. Steins, A. Poulesquen, O. Diat, F. Frizon, Structural evolution during geopolymerization from an early age to consolidated material, *Langmuir*, 2012, doi: 10.1021/la300868v.
- [119] M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description, *Fuel*, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.03.051.
- [120] J. L. Provis, P. Duxson, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey, The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology, *Chemical Engineering Research and Design*, 2005, doi: 10.1205/cherd.04329.
- [121] P. Koutník, A. Soukup, P. Bezucha, J. Safar, J. Kohout, Low viscosity metakaolinite based geopolymer binders, *Constr Build Mater*, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116978.
- [122] F. Puertas, C. Varga, M. M. Alonso, Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution, *Cem Concr Compos*, 2014, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.012.
- [123] A. M. Rashad, A comprehensive overview about the influence of different admixtures and additives on the properties of alkali-activated fly ash, *Materials and Design*. 2014. doi: 10.1016/j.matdes.2013.07.074.

- [124] A. Poulesquen, F. Frizon, D. Lambertin, Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization, *J Non Cryst Solids*, vol. 357, no. 21, pp. 3565–3571, 2011, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.07.013.
- [125] S. Lee, A. van Riessen, C. M. Chon, Benefits of sealed-curing on compressive strength of fly ash-based geopolymers, *Materials*, vol. 9, no. 7, 2016, doi: 10.3390/MA9070598.
- [126] M. Lizcano, A. Gonzalez, S. Basu, K. Lozano, M. Radovic, “Effects of water content and chemical composition on structural properties of alkaline activated metakaolin-based geopolymers,” *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05184.x.
- [127] M. Kaur, J. Singh, M. Kaur, Microstructure and strength development of fly ash-based geopolymer mortar: Role of nano-metakaolin, *Constr Build Mater*, vol. 190, pp. 672–679, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.157.
- [128] M. Kaur, J. Singh, M. Kaur, Microstructure and strength development of fly ash-based geopolymer mortar: Role of nano-metakaolin, *Constr Build Mater*, vol. 190, pp. 672–679, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.157.
- [129] P. Koutnik, A. Soukup, P. Bezucha, J. Safar, J. Kohout, Low viscosity metakaolinite based geopolymer binders, *Constr Build Mater*, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116978.
- [130] Saloma, A. Saggaff, Hanafiah, A. Mawarni, Geopolymer Mortar with Fly Ash, *MATEC Web of Conferences*, vol. 78, 2016, doi: 10.1051/MATECCONF/20167801026.
- [131] A. B. Malkawi, M. F. Nuruddin, A. Fauzi, H. Almattarneh, B. S. Mohammed, Effects of Alkaline Solution on Properties of the HCFA Geopolymer Mortars, *Procedia Eng*, vol. 148, pp. 710–717, 2016, doi: 10.1016/J.PROENG.2016.06.581.
- [132] G. F. Huseien, J. Mirza, M. Ismail, M. W. Hussin, Influence of different curing temperatures and alkali activators on properties of GBFS geopolymer mortars containing fly ash and palm-oil fuel ash, *Constr Build Mater*, vol. 125, pp. 1229–1240, 2016, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.08.153.
- [133] S. M. Laskar, S. Talukdar, Development of Ultrafine Slag-Based Geopolymer Mortar for Use as Repairing Mortar, *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 29, no. 5, p. 04016292, 2016, doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001824.
- [134] J. Won S. Kang, Dependence of alkali activator coating on aggregates upon mechanical strength of geopolymer/aggregates composites, *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 18, no. 2, 2017.
- [135] L. Sele, D. Bajare, G. Bumanis, L. Dembovska, Alkali activated binders based on metakaolin,” in *Vide. Tehnologija. Resursi - Environment, Technology, Resources*, 2015, doi: 10.17770/etr2015vol1.204.
- [136] D. Bajare, G. Bumanis, A. Korjaksins, L. Sele, Reuse of Non-Metallic Residues from Aluminium Recycling Industry in Production of Porous Building Materials, *Construction Materials and Structures*, vol. Vol.1, no. January, pp. 136–144, 2014, doi: 10.3233/978-1-61499-466-4-136.

- [137] D. D. Burduhos Nergis, M. M. A. B. Abdullah, P. Vizureanu, M. F. Mohd Tahir, Geopolymers and Their Uses: Review, IOP Conf Ser Mater Sci Eng, vol. 374, no. 1, p. 012019, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/374/1/012019.
- [138] J. C. Benezet, A. Stanojlovic-Davidovic, A. Bergeret, L. Ferry, A. Crespy, Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres, Ind Crops Prod, vol. 37, no. 1, pp. 435–440, 2012, doi: 10.1016/j.indcrop.2011.07.001.
- [139] S. A. Bernal, J. L. Provis, D. G. Brice, A. Kilcullen, P. Duxson, J. S. J. van Deventer, Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry, Cem Concr Res, vol. 42, no. 10, pp. 1317–1326, 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.07.002.
- [140] M. Nedeljkovic, B. Ghiassi, S. van der Laan, Z. Li, G. Ye, Effect of curing conditions on the pore solution and carbonation resistance of alkali-activated fly ash and slag pastes, Cem Concr Res, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.11.011.
- [141] G. Ascensano, M. P. Seabra, J. B. Aguiar, J. A. Labrincha, Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability, Journal of Cleaner Production journal, vol. 148, pp. 23–30, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.01.150.
- [142] R. M. Novais, L. H. Buruberri, M. P. Seabra, D. Bajare, J. A. Labrincha, Novel porous fly ash-containing geopolymers for pH buffering applications, J Clean Prod, vol. 124, pp. 395–404, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.02.114.
- [143] Y. Xiong, A fungal transcription factor essential for starch degradation affects integration of carbon and nitrogen metabolism, PLoS Genet, vol. 13, no. 5, 2017, doi: 10.1371/journal.pgen.1006737.
- [144] D. F. Birt, Resistant Starch: Promise for Improving Human Health, Advances in Nutrition, vol. 4, no. 6, pp. 587–601, 2013, doi: 10.3945/an.113.004325.
- [145] N. Djobo, Synthesis factors, characteristics and durability of volcanic ash-based geopolymer cement, 2017, doi: 10.13140/RG.2.2.33024.74247
- [146] N. N. Shalobya, V. V. Tur, T. P. Shalobya, V. I. Rakuba, ENERGY EFFICIENT COMPOSITES USING NATURAL ORGANIC MATERIALS, in E3S Web of Conferences, 2019, doi: 10.1051/e3sconf/201913602027.
- [147] F. Asdrubali, F. D'Alessandro, S. Schiavoni, A review of unconventional sustainable building insulation materials, Sustainable Materials and Technologies, vol. 4, pp. 1–17, 2015, doi: 10.1016/j.susmat.2015.05.002.
- [148] 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.
- [149] R. Walker, S. Pavia, R. Mitchell, Mechanical properties and durability of hemp-lime concretes, Constr Build Mater, vol. 61, pp. 340–348, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.02.065.
- [150] M. Lagouin, C. Magniont, P. Senechal, P. Moonen, J. E. Aubert, A. Laborel-Preneron, Influence of types of binder and plant aggregates on hygrothermal and mechanical properties

of vegetal concretes, *Constr Build Mater*, vol. 222, pp. 852–871, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.004.

[151] 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.

[152] E. Elsacker, S. Vandelook, J. Brancart, E. Peeters, L. De Laet, Mechanical, physical and chemical characterisation of mycelium-based composites with different types of lignocellulosic substrates, *PLoS One*, vol. 14, no. 7, p. e0213954, 2019.

[153] N. Stevulova, Properties characterization of chemically modified hemp hurds, *Materials*, 2014, doi: 10.3390/ma7128131.

[154] M. Sinka, L. Radina, G. Sahmenko, A. Korjakin, D. Bajare, ENHANCEMENT OF LIME-HEMP CONCRETE PROPERTIES USING DIFFERENT, *Proceedings of the 1st International Conference on Bio-based Building Materials*, pp. 301–308, 2015, doi: ISBN PRO 99: 978-2-35158-154-4.

[155] D. Cuthbertson, U. Berardi, C. Briens, F. Berruti, Biochar from residual biomass as a concrete filler for improved thermal and acoustic properties, *Biomass Bioenergy*, vol. 120, pp. 77–83, 2019, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2018.11.007.

[156] N. Mati-Baouche, Mechanical, thermal and acoustical characterizations of an insulating bio-based composite made from sunflower stalks particles and chitosan, *Ind Crops Prod*, vol. 58, pp. 244–250, 2014, doi: 10.1016/J.INDCROP.2014.04.022.

[157] S. Sun, J. D. Mathias, E. Toussaint, M. Grediac, Hygromechanical characterization of sunflower stems, *Ind Crops Prod*, vol. 46, pp. 50–59, 2013, doi: 10.1016/J.INDCROP.2013.01.009.

[158] U. Benitha Sandrine, V. Isabelle, M. Ton Hoang, C. Maalouf, Influence of chemical modification on hemp–starch concrete, *Constr Build Mater*, vol. 81, pp. 208–215, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.02.045.

[159] A. Bourdot, Characterization of a hemp-based agro-material: Influence of starch ratio and hemp shive size on physical, mechanical, and hydrothermal properties, *Energy Build*, vol. 153, pp. 501–512, 2017, doi: 10.1016/J.ENBUILD.2017.08.022.

[160] T. Moussa, C. Maalouf, M. Lachi, S. Umurigirwa, T. H. Mai, J.-F. Henry, Development and performance evaluation of a hemp–starch composite, *J Build Phys*, vol. 40, no. 3, pp. 278–295, 2016, doi: 10.1177/1744259116637860.

[161] C. Maalouf, B. Umurigirwa, N. Viens, M. Lachi, T. Mai, Study of the Hygric Behaviour and Moisture Buffering Performance of a Hemp–Starch Composite Panel for Buildings, *Bioresources*, vol. 10, no. 1, pp. 336–347, 2014.

[162] A. Korjenic, V. Petranek, J. Zach, J. Hroudova, Development and performance evaluation of natural thermal-insulation materials composed of renewable resources, *Energy Build*, vol. 43, no. 9, pp. 2518–2523, 2011, doi: 10.1016/J.ENBUILD.2011.06.012.

[163] S. Liuzzi, S. Sanarica, P. Stefanizzi, Use of agro-wastes in building materials in the Mediterranean area: a review, *Energy Procedia*, vol. 126, pp. 242–249, 2017, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2017.08.147.

- [164] M. Sinka, P. Van Den Heede, N. De Belie, D. Bajare, G. Sahmenko, A. Korjakins, Comparative life cycle assessment of magnesium binders as an alternative for hemp concrete, Resour Conserv Recycl, vol. 133C, pp. 288–299, 2018.
- [165] M. Sinka, V. Obuka, D. Bajare, A. Jakovics, Durability and Hygrothermal Performance Of Bio-Based Materials In Northern European Climate, 3rd International Conference on Bio-Based Building Materials ICBBM 2019, RILEM Publications, 2019.
- [166] B. Gutarowska, Moulds in biodeterioration of technical materials, Folia Biologica et Oecologica, 2014, doi: 10.2478/fobio-2014-0012.
- [167] T. Verdier, M. Coutand, A. Bertron, C. Roques, A review of indoor microbial growth across building materials and sampling and analysis methods, Building and Environment, vol. 80, pp. 136–149, 2014. doi: 10.1016/j.buildenv.2014.05.030.
- [168] G. Bumanis, M. Andzs, M. Sinka, D. Bajare, Fire Resistance of Phosphogypsum- and Hemp-Based Bio-Aggregate Composite with Variable Amount of Binder, Journal of Composites Science 2023, Vol. 7, Page 118, vol. 7, no. 3, p. 118, 2023, doi: 10.3390/JCS7030118.
- [169] S. Schiavoni, F. D'Alessandro, F. Bianchi, F. Asdrubali, Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 62, pp. 988–1011, 2016, doi: 10.1016/J.RSER.2016.05.045.
- [170] S. Benfratello, C. Capitano, G. Peri, G. Rizzo, G. Scaccianoce, G. Sorrentino, Thermal and structural properties of a hemp–lime biocomposite, Constr Build Mater, vol. 48, pp. 745–754, 2013, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.07.096.
- [171] M. Sinka, P. Van Den Heede, N. De Belie, D. Bajare, G. Sahmenko, A. Korjakins, Comparative life cycle assessment of magnesium binders as an alternative for hemp concrete, Resour Conserv Recycl, vol. 133C, pp. 288–299, 2018.
- [172] S. Schiavoni, F. D'Alessandro, F. Bianchi, F. Asdrubali, Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 62, pp. 988–1011, 2016, doi: 10.1016/J.RSER.2016.05.045.
- [173] G. Furtos, L. Silaghi-Dumitrescu, P. Pascuta, C. Sarosi, K. Kornienko, 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.
- [174] G. Balciunas, S. Vejelis, L. Lekunaite, A. Kremensas, Assessment of structure influence on thermal conductivity of hemp shives composite, Environ Eng Manag J, vol. 15, no. 3, pp. 699–705, 2016, doi: 10.30638/eemj.2016.075.
- [175] R. A. Sa Ribeiro, M. G. Sa Ribeiro, K. Sankar, W. M. Kriven, Geopolymer-bamboo composite – A novel sustainable construction material, Constr Build Mater, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.037.
- [176] H. Ye, Y. Zhang, Z. Yu, J. Mu, Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the morphology and mechanical properties of metakaolin-based geopolymer, Constr Build Mater, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.028.

- [177] 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.
- [178] 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.
- [179] 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.
- [180] J. Wang, W. Jin, H. Guo, X. Wang, J. Liu, Experimental Study on Ammonia Nitrogen Adsorption Performance of Zeolite Powder, *vol. 46*, pp. 79–84, 2015, doi: 10.3303/CET1546014.
- [181] 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.
- [182] F. Plana, Synthesis of zeolites from ash at pilot plant scale . Examples of potential applications, *vol. 80*, 2001.
- [183] 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 Na<sub>2</sub>O–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O, *Cem Concr Res*, vol. 41, no. 9, pp. 923–931, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.05.006.
- [184] A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, M. Criado, A. Ferna, Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 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.
- [185] 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.
- [186] A. M. Cardoso, A. Paprocki, L. S. Ferret, C. M. N. Azevedo, M. Pires, Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment, *Fuel*, vol. 139, pp. 59–67, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.08.016.
- [187] 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.
- [188] 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.
- [189] 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.
- [190] 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.

- [191] 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/je990160u.
- [192] D. W. Zhang, D. Min Wang, Z. Liu, F. Zhu Xie, Rheology, agglomerate structure, and particle shape of fresh geopolymmer pastes with different NaOH activators content, *Constr Build Mater*, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.205.
- [193] G. Ishwarya, B. Singh, S. K. Bhattacharyya, Effect of sodium carbonate/sodium silicate activator on the rheology, geopolymmerization and strength of fly ash/slag geopolymers pastes, *Cem Concr Compos*, vol. 97, pp. 226–238, 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.12.007.
- [194] I. Tekin, Properties of NaOH activated geopolymers with marble, travertine and volcanic tuff wastes, *Constr Build Mater*, vol. 127, pp. 607–617, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.10.038.
- [195] B. Siva Konda Reddy, J. Varaprasad, K. Naveen Kumar Reddy, Strength and workability of low lime fly-ash based geopolymers concrete, *Indian J Sci Technol*, vol. 3, no. 10, 2010.
- [196] 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.
- [197] Q. Wan, Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios, *Cem Concr Compos*, 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.01.014.
- [198] R. Wang, J. Wang, T. Dong, G. Ouyang, Structural and mechanical properties of geopolymers made of aluminosilicate powder with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio: Molecular dynamics simulation and microstructural experimental study, *Constr Build Mater*, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117935.
- [199] F. Pacheco-Torgal, J. A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasirt, *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. 2014. doi: 10.1016/C2013-0-16511-7.
- [200] 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.
- [201] 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.
- [202] 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.
- [203] 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.

- [204] 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.
- [205] 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.
- [206] J. Minkiewicz, W. Mozgawa, 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.
- [207] A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, M. L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M. W. Grutzeck, “Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin,” vol. 29, pp. 997–1004, 1999.
- [208] 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.
- [209] 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.
- [210] 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.
- [211] 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.
- [212] M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A. G. de la Torre, M. A. G. Aranda, A. Palomo, An XRD study of the effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash, *Cem Concr Res*, vol. 37, no. 5, pp. 671–679, 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.01.013.
- [213] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, Geopolymer technology: The current state of the art, *J Mater Sci*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0637-z.
- [214] J. Pablo, K. M. Campbell, T. J. Kane, R. K. Shoemaker, W. V. Stribar, Cement and Concrete Research Mineralization dynamics of metakaolin-based alkali-activated cements, *Cem Concr Res*, vol. 94, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.01.001.
- [215] 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.
- [216] 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.
- [217] 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.

- [218] 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.
- [219] 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** dzimus 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 Viljandas Gedimina tehniskās universitātes Betona tehnoloģiju laboratorijā (Viljā, 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".