

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Būvniecības inženierzinātņu fakultāte

Materiālu un konstrukciju institūts

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY

Faculty of Civil Engineering

Institute of Materials and Structures

Ģirts Būmanis

Doktora studiju programmas «Būvniecība» doktorants

Doctoral student of the study program “Construction”

SĀRMU AKTIVIZĒTAS SAISTVIELAS UN TO PIELIETOJUMS

Promocijas darba KOPSAVILKUMS

Dr. sc. ing. zinātniskā grāda iegūšanai Būvzinātnes nozarē,

Apakšnozare: Būvmateriāli un būvtechnoloģijas (RTU P-06)

ALKALI ACTIVATED BINDERS AND THEIR APPLICATION

SUMMARY of the Doctoral Thesis

to be awarded the Degree of *Dr. sc. ing.* in Construction Science,

Building Materials and Technologies (RTU P-06)

Zinātniskais vadītājs/Scientific supervisor:

Dr. sc. ing. Diāna Bajāre

RTU Izdevniecība

Rīga 2015

Būmanis Ģ. Sārnu aktivizētas saistvielas un to pielietojums.
Promocijas darba kopsavilkums.
— R.: RTU Izdevniecība, 2015. — 91 lpp.

Bumanis G. Alkali Activated Binders and Their Application.
Summary of the doctoral thesis.
R.: RTU Press, 2015. — 91 p.

Iespiests saskaņā ar RTU Būvmateriālu un būvizstrādājumu
katedras paplašinātās sēdes 2015. gada 20. februāra lēmumu,
protokols Nr. 2.

Printed according to the Resolution of the Council of RTU
Department of Building Materials and Products as of February
20, 2015, Minutes No. 2.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā
Nr. 2013/0014/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/026
«Cilvēkresursu piesaiste integrētas atjaunojamo energoresursu enerģijas ražoša-
nas sistēmas izstrādē»

The present research has been supported by the European Social Fund within
project No. 2013/0014/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/026
“Involvement of Human Resources for Development of Integrated Renewable
Energy Resources Energy Production System”

ISBN 978-9934-10-709-2

Promocijas darbs izstrādāts Rīgas Tehniskās universitātes Būvniecības inženierzinātņu fakultātes Materiālu un konstrukciju institūta Būvmateriālu un būvizstrādājumu katedrā laika posmā no 2013. līdz 2015. gadam.

Oficiālie recenzenti:

Dr. sc. ing. Ina PUNDIENE, Viļņas Ģedimina Tehniskās universitātes Būvniecības produktu tehnoloģijas laboratorijas doktore;

Dr. habil. sc. ing. Danute VAIČUKINIENE (*Danutė VAIČIUKYNIENĖ*), Kauņas Tehnoloģiskās universitātes Būvmateriālu katedras profesore;

Dr. sc. ing. Juris SMIRNOVS, Rīgas Tehniskās universitātes Ceļu un tiltu katedras profesors.

Promocijas padomes RTU P-06 sastāvs:

Dr. sc. ing. Diāna BAJĀRE, promocijas padomes sekretāre;

Dr. sc. ing. Jevgēņijs BARKANOVŠ;

Dr. habil. sc. ing. Jānis BRAUNS;

Dr. sc. ing. Andris ČATE;

Dr. sc. ing. Modris DOBELIS;

Dr. sc. ing. Jānis KAMINSKIS;

Dr. sc. ing. Ainars PAEGLĪTIS;

Dr. sc. ing. Leonīds PAKRASTIŅŠ;

Dr. sc. ing. Ivars RADIŅŠ;

Dr. habil. sc. ing. Kārlis ROCĒNS, promocijas padomes priekšsēdētājs;

Dr. sc. ing. Dmitrijs SERDJUKS;

Dr. sc. ing. Juris SMIRNOVS;

Dr. sc. ing. Mārtiņš ZAUMANIS.

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 3. jūlijā plkst. 14.15 Rīgas Tehniskās universitātes Būvniecības inženierzinātņu fakultātē, Āzenes ielā 16, 213. kab.

Ar promocijas darbu un kopsavilkumu iespējams iepazīties RTU Zinātniskajā bibliotēkā, P. Valdena ielā 5, un tiešsaistē [http://www.rtu.lv/sadaļa «Zinātne»](http://www.rtu.lv/sadaļa/Zinatne).

GENERAL INFORMATION

The Doctoral Thesis has been developed at the Department of Building Materials and Products, Institute of Materials and Structures, Riga Technical University from 2013 to 2015.

Official Reviewers:

Dr. sc. ing., Senior Researcher **Ina PUNDIENE**, the Laboratory of Building Products Technology, Vilnius Gediminas Technical University;

Dr. habil. sc. ing., professor **Danutė VAIČIUKYNIENĖ**, the Department of Building Materials, Kaunas University of Technology;

Dr. sc. ing., professor **Juris SMIRNOVS**, the Department of Roads and Bridges, Riga Technical University.

Members of the Promotion Board of RTU P-06:

Dr. sc. ing. Diana BAJARE, Secretary;

Dr. sc. ing. Jevgenijs BARKANOVŠ;

Dr. habil. sc. ing. Janis BRAUNS;

Dr. sc. ing. Andris CATE;

Dr. sc. ing. Modris DOBELIS;

Dr. sc. ing. Janis KAMINSKIS;

Dr. sc. ing. Ainars PAEGLITIS;

Dr. sc. ing. Leonids PAKRASTINS;

Dr. sc. ing. Ivars RADINS;

Dr. habil. sc. ing. Kārlis ROCENS, Chairman;

Dr. sc. ing. Dmitrijs SERDJUKS;

Dr. sc. ing. Juris SMIRNOVS;

Dr. sc. ing. Martins ZAUMANIS.

To be awarded the scientific degree of Doctor of Civil Engineering, the Doctoral Thesis will be defended at the open meeting on July 3, 2015 at 2:15 p.m., at the Faculty of Civil Engineering of Riga Technical University, 16 Azenes Street, Room No. 213.

The Doctoral Thesis and the Summary are available at the Scientific Library of Riga Technical University, Paula Valdena Street 5, Riga as well as online at <http://www.rtu.lv/> under the Section "Research".

KOPSAVILKUMA SATURS/TABLE OF CONTENTS

GENERAL INFORMATION	4
DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS	7
Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne	7
Darba mērķis	8
Darba uzdevumi	9
Pētījuma zinātniskā novitāte	9
Promocijas darba praktiskais nozīmīgums.....	10
Pētīšanas metodika	11
Pētījuma diapazons un iegūto rezultātu pielietojuma robežas	11
Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes	12
Promocijas darba sastāvs un apjoms	12
Darbā iegūto rezultātu aprobācija starptautiskās konferencēs	12
Publikāciju saraksts	13
PROMOCIJAS DARBA SATURS	15
1. Literatūras apskats/pētījuma teorētiskais un eksperimentālais pamatojums	15
2. Izejmateriālu un sārmu aktivizētu saistvielu izpētes metodes.....	17
3. Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts	18
4. Sārmu aktivizētu saistvielu izpētes rezultāti	21
5. Poraini būvmateriāli no sārmu aktivizētas saistvielas	24
6. Sārmu aktivizētas saistvielas izmantošana ūdens attīrīšanas sistēmās ...	29
7. Porainu sārmu aktivizētu saistvielu izmantošana biogāzes reaktoros	35
8. Secinājumi	43
GENERAL DESCRIPTION OF THE DOCTORAL THESIS.....	45
Topicality of the Research and Formulation of the Problem.....	45
The Aim of the Doctoral Thesis.....	46
The Tasks of the Doctoral Thesis	47
Scientific Novelty of the Research.....	47
Practical Application of the Research Results	48

The Methodology of the Research	49
The Scope of the Research and Research Limitations	50
Thesis Statements to Be Defended	50
The Structure and Volume of the Doctoral Thesis	51
The Approbation of the Results – List of Relevant International Conferences	51
List of the Author’s Scientific Publications on the Topic of the Doctoral Thesis.....	52
contents OF THE DOCTORAL THESIS	53
1. Literature Review	53
2. Testing Methods of Raw Materials and Alkali Activated Materials.....	55
3. Raw Materials.....	56
4. Structural Investigation of Alkali Activated Materials	58
5. Porous Alkali Activated Construction Material	61
6. The Use of Alkali Activated Binders in Water Treating Systems	66
7. Porous Alkali Activated Binders in Biogas Reactors.....	71
8. Conclusions.....	79
PROMOCIJAS DARBA LITERATŪRAS ATSAUCES /	81
LIST OF REFERENCES OF THE THESIS.....	81
Par promocijas darba autoru.....	90
About the Author.....	90

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte un problēmas nostādne

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

Lai noteiktu un pamatotu SAS pielietojumu dažādās tautsaimniecības nozarēs, ir nepieciešami padziļināti pētījumi par sārnu aktivizācijas procesu, izejvielu un to proporciju ietekmi uz saistvielas īpašībām. Tautsaimniecības nozares — būvniecība, enerģētika, ūdens saimniecība u. c. — ir ieinteresētas SAS un to materiālu izmantošanā, lai atrisinātu specifiskas nozares problēmas.

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

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

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

SAS materiāliem ir potenciāls pielietojums ūdens attīrīšanas tehnoloģijās, kuras procesos jānodrošina augsts pH līmenis, pie kura notiek efektīvs flokulācijas process, kas nodrošina efektīvu daļiņu, koloīdu un noteiktu izšķīdušu elementu atdalīšanu no notekūdeņiem. SAS tiek ražotas, izmantojot aktivācijas šķīdumus ar augstu pH (pH 12,6–14,0, atkarībā no izmantotā aktivācijas šķīduma), un daļa sārmaino savienojumu kristalizējas uz poru virsmām, saglabājoties struktūrā ūdenī šķīstošu savienojumu veidā, tāpēc šķīšanas procesu laikā tiek paaugstināts vides pH līmenis. Šāda SAS izmantošanas pieeja nav aprakstīta zinātniskajā literatūrā.

Darba mērķis

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

1. būvniecības nozarē — iegūt būvmateriālus, kas pēc īpašībām ir analogi vieglbetonam;
2. ūdenssaimniecībā — iegūt porainus materiālus, kas nodrošina paaugstinātu vides pH (9,5–10,5) ūdens attīrīšanas sistēmās mangāna piemaisījumu atdalīšanai;
3. enerģētikā — iegūt porainus materiālus, kas nodrošina augstu substrāta buferkapacitāti bioreaktoros un paaugstina biogāzes ražošanas efektivitāti.

Darba uzdevumi

Lai sasniegtu pētījuma mērķi, ir izvirzīti šādi uzdevumi.

1. Noteikt sārmu aktivizētu saistvielu izejmateriālu ķīmisko un mineralogisko sastāvu, kā arī fizikālās un ķīmiskās īpašības.
2. Izpētīt izejvielu pārstrukturizēšanos augsti sārmainā vidē un jaunu minerālu veidošanās procesus, izmantojot instrumentālās metodes *XRD*, *FTIR*, *DTA*, *SEM*.
3. Izpētīt dažādu faktoru ietekmi (izejvielas kompozīcijas, aktivizācijas šķīduma koncentrācijas u. c.) uz iegūto materiālu ķīmiskajām, mehāniskajām un fizikālajām īpašībām.
4. Izstrādāt porainus būvmateriālus ar tilpummasu no 550–675 kg/m³, spiedes stiprību no 1,4–3,8 MPa, salturības klasi F25, siltumvadāmību 0,1–0,2 W/(m·K).
5. Izstrādāt porainus materiālus ūdens attīrīšanas sistēmām ar vienmērīgu sārmu izdalīšanos ūdens vidē 25 dienu periodā, nodrošinot paaugstinātu vides pH no 9,5 līdz 10,5.
6. Izstrādāt porainus materiālus ar spēju ilgstoši (70 dienas) nodrošināt paaugstinātu šķīduma buferkapacitāti un vides pH no 6,0 līdz 7,0 biogāzes reaktoros.

Pētījuma zinātniskā novitāte

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

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

Atkarībā no izejvielu ķīmiskā sastāva un proporcijām (SiO₂/Al₂O₃ masas attiecība no 0,7 līdz 7,5 un Na₂O/Al₂O₃ — no 0,2 līdz 1,6) var tikt iegūti materiāli, kas piemēroti izmantošanai enerģētikā un ūdenssaimniecībā. Pierādīts, ka, pievienojot izejmateriālu kompozīcijai stiklu ar augstu Na daudzumu (21 %) sa-

stāvā, tiek veicināta sārmo savienojumu izskalošanās no SAS struktūras un tiek nodrošināta augsta apkārtējās vides buferkapacitāte līdz pat 30 dienu ilgam laika periodam. Līdz ar to šis materiāls ir efektīvi izmantojams pH līmeņa paaugstināšanai (pH 6,0–6,5) bioreaktoros, kur biogāzes iegūšanai tiek izmantoti skābi substrāti, piemēram, skābās piena sūkalas.

Pirmo reizi ir pierādīts, ka, termiski apstrādājot SAS, iespējams nodrošināt vienmērīgu sārmaino savienojumu izdalīšanās intensitāti no SAS struktūras līdz pat 25 dienu ilgam periodam un ūdens vides pH paaugstināšanu līdz 9,5–10,5. Līdz ar to termiski apstrādāti SAS paaugstina mangāna savienojumu izdalīšanas efektivitāti ūdens attīrīšanas sistēmās.

Promocijas darba praktiskais nozīmīgums

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

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

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

Termiski apstrādāts SAS nodrošina vienmērīgu sārmaino savienojumu izdalīšanās intensitāti no SAS struktūras līdz pat 70 dienu ilgam periodam un ūdens vides pH paaugstināšanu līdz 9,5–10,5. Flokulācijas process augstas vides pH apstākļos nodrošina efektīvu daļiņu, koloīdu un noteiktu izšķīdušu elementu atdalīšanu no notekūdeņiem, paaugstinot ūdens attīrīšanas efektivitāti. Līdz ar to termiski apstrādāti SAS ievērojami paaugstina mangāna savienojumu izdalīša-

nas efektivitāti ūdens attīrīšanas sistēmās. Šāda SAS izmantošanas ūdens attīrīšanas sistēmās līdz šim nav aprakstīta zinātniskajā literatūrā.

Izpratne par SAS ieguvī un pielietojamību dažādās tautsaimniecības nozarēs papildina topošo būvspeciālistu un materiālzinātnieku zināšanas par jaunām alternatīvām saistvielām. Padziļināta izpratne par jauno saistvielu izmantošanas iespējām un iegūšanas priekšrocībām var veicināt jauno materiālu izmantošanas popularitātes pieaugumu speciālistu vidū. Promocijas darbā veiktajos pētījumos aprakstīti rezultāti par jaunu saistvielu un produktu ieguvī no vietējiem izejmateriāliem, izmantojot sārnu aktivizēšanas tehnoloģiju, kas ļauj efektīvi utilizēt atkritumproduktus. Promocijas darbā iegūtie rezultāti izmantojami tādos pedagoģiskos nolūkos, kas saistās ar būvniecības, ķīmijas un biokīmijas sfērām.

Pētīšanas metodika

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

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

Hidroksīdu jonu izskalošanās tests veikts ar titrēšanas metodi, izmantojot 0,01M HCl, un rezultātā tika aprēķināts OH⁻ jonu daudzums kā mol/l/g_{SAS}. pH līmenis noteikts ar pH/mV mērītāju HI 991003. Materiāla spēja uzturēt šķīdumam buferkapacitāti tika noteikta, titrējot ūdens šķīduma izvilkumus, kuros SAS tika turēts 24 h. Šķīduma buferkapacitāte izteikta kā CaCO₃ ekvivalents uz 1 g SAS (CaCO₃ ekv. mg/l/g_{SAS}).

Pētījuma diapazons un iegūto rezultātu pielietojuma robežas

Promocijas darbā pētījumi veikti par porainām zema kalcija satura sārnu aktivizētām saistvielām, kas izgatavotas uz kalcinētu illīta un kaolīna mālu bāzes, kuriem kopējais aktīvā SiO₂ un R₂O₃ saturs ir no 8 līdz 34 %. Mālu ķīmisko saišu pārstrukturizēšanos un jaunu saišu veidošanos nodrošina sārnu aktivācijas šķīdums ar silikāta moduli Ms no 1,47 līdz 1,93. Poraini sārnu aktivizēti materiāli ar tilpummasu < 700 kg/m³ iegūti, sastāvā iekļaujot poru veidojošos reaģen-

tus — alumīnija pārstrādes atkritumus no 5 līdz 50 % vai komerciālu alumīnija hidroksīda pastu no 0,2 līdz 0,4 % no sauso izejvielu masas.

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

Aizstāvēšanai izvirzītās tēzes

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

Promocijas darba sastāvs un apjoms

Promocijas darbā ir anotācija, ievads, sešas galvenās nodaļas, kas sadalītas apakšnodaļās, secinājumi un literatūras saraksts. Pirmajā nodaļā ir veikts literatūras apskats, uz kā pamata formulēts disertācijas mērķis un izvirzīti uzdevumi tā sasniegšanai, 2. nodaļā ir izklāstītas pētījuma metodes un izmantotie materiāli, 3.–6. nodaļā izklāstīts uzdevumu izpildes un mērķa sasniegšanas process.

Darbā ir 139 lappuses, 76 attēli, 24 tabulas un literatūras saraksts ar 166 nosaukumiem. Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā.

Darbā iegūto rezultātu aprobācija starptautiskās konferencēs

1. Ruģele, K., Būmanis, G., Bajāre, D., Mežule, L., Pitk, P., Effect of glass additive in alkaline granules in anaerobic treatment of whey, Fifth

- International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venēcija, Itālija, 17–20.11.2014.
2. Būmanis, Ģ., Bajāre, D. Porainie ģeopolimēri būvniecībai, Latvijas Betona savienības XXIII zinātniski tehniskā konference, Rīga, Latvija, 06.11.2014.
 3. Būmanis, Ģ., Bajāre, D. The Effect of Porous Alkali Activated Material Composition on Buffer Capacity in Bioreactors, ICWRRED 2014 :XII International Conference on Water Resources and Renewable Energy Development, Parīze, Francija. 30.–31. oktobris 2014.
 4. Būmanis, Ģ., Bajāre, D. The Effect of Alkaline Material Particle Size on Adjustment Ability of Buffer Capacity, 23rd International Baltic Conference Materials Engineering 2014, Kauņa, Lietuva. 23.–24.oktobris, 2014.
 5. Būmanis, Ģ., Bajāre, D. «Obtaining Porous Construction Material Using Alkali Activation Technology» Riga Technical University 55th International Scientific Conference, Section «Construction Science», Rīga, Latvija, 17. oktobris, 2014.
 6. Bajāre, D., Būmanis, Ģ. Alkali Diffusion in Porous Alkali Activated Materials. In: Non-Traditional Cement & Concrete V: Proceedings of the International Conference organized by Brno University of Technology & ŽPSV, a. s., Lithuania, Brno, 16–19 June, 2014. Brno: 2014.
 7. Būmanis, Ģ., Bajāre, D., Ločs J. The Effect of Activator on the Properties of Low-Calcium Alkali-Activated Mortars, The 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology, BALTMATTRIB 2013, Rīga, 14.–15.11.2013.
 8. Bajāre, D., Šahmenko, G., Justs, J., Būmanis, Ģ. Obtaining Composition of Geopolymers from Local Industrial Wastes. In: Civil Engineering '11: International Scientific Conference: Proceedings, Latvia, Jelgava, 12–13 May, 2011. Jelgava: Latvia University of Agriculture, Faculty of Rural Engineering, 2011, pp. 50–56. ISSN 2255-7776.

Publikāciju saraksts

1. Bajāre, D., Būmanis, Ģ. Porous Alkali Activated Materials with Slow Alkali Release Kinetics – Part 1: Role of Composition. Environmental Engineering and Management Journal, 2015 (Akceptēts publicēšanai).
2. Būmanis, Ģ., Ruģele, K., Bajāre, D. The Effect of Alkaline Material Particle Size on Adjustment Ability of Buffer Capacity. Materials Science (Medžiagotyra), 2015 (Akceptēts publicēšanai).

3. Bajāre, D., Būmanis, Ģ., Korjaks, A., New porous material made from industrial and municipal waste for building application, 2014, *Medziagotyra* 20 (3), pp. 333–338.
4. Ruģele, K., Būmanis, Ģ., Bajāre, D., Lakevičs, V., Rubulis, J., Alkaline activated material for pH Control in Biotechnologies, *Key Engineering Materials* Vol. 604, 2014, pp. 223–226.
5. Būmanis, Ģ., Bajāre, D., Ločs, J. The Effect of Activator on the Properties of Low-Calcium Alkali-Activated Mortars, *Key Engineering Materials* Vol. 604, 2014, pp. 169–172.
6. Ruģele, K., Būmanis, Ģ., Eriņa, L., Erdmane, D. Composite Material for Effective Cheese Whey Anaerobic Digestion. *Key Engineering Materials*, Vol. 604, 2014, pp. 236–239.
7. Būmanis, Ģ., Bajāre, D., The Effect of Porous Alkali Activated Material Composition on Buffer Capacity in Bioreactors, *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering* Vol:8 No:10, 2014. pp. 1040–1046.
8. Bajāre, D., Būmanis, Ģ. Alkali Diffusion in Porous Alkali Activated Materials, *Non-Traditional Cement & Concrete V: Proceedings of the International Conference organized by Brno University of Technology & ŽPSV, a. s., Lietuva, Brno, 16.–19. jūnijs, 2014. Brno: 2014, pp. 9–12.*
9. Bajāre, D., Būmanis, Ģ., Korjaks, A., Šēle, L. Reuse of Non-metallic Residues from Aluminium Recycling Industry in Production of Porous Building Materials, *Proceedings of the First International Conference on Construction Materials and Structures, Dienvidāfrikas Republika, Johannesburg, 24.–26. novembris, 2014, pp. 136–144.*
10. Bajāre, D., Būmanis, Ģ., Šahmenko, G., Justs, J., Obtaining composition of geopolymers (alkali activated binders) from local industrial wastes, *Civil Engineering '11 — 3rd International Scientific Conference, 2011, Proceedings 3, 2011, pp. 50–56.*

PROMOCIJAS DARBA SATURS

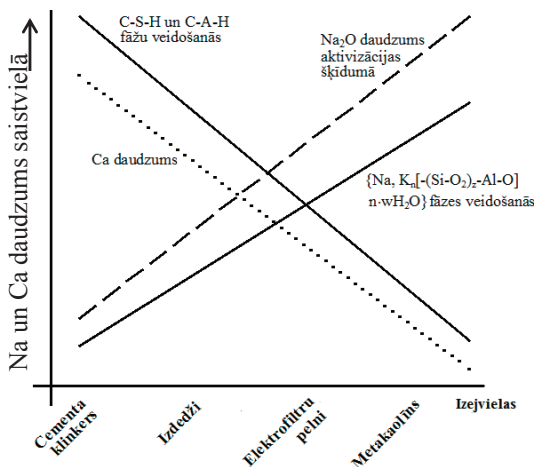
Promocijas darba ievada daļā ir formulēta pētījuma problēma, izvirzītais mērķis un galvenie uzdevumi tā sasniegšanai, kā arī izcelta pētījuma zinātniskā novitāte un praktiskā nozīme, definētas pētījuma robežas, pētījuma teorētiskā un metodoloģiskā bāze.

1. Literatūras apskats/pētījuma teorētiskais un eksperimentālais pamatojums

Mūsdienās neorganiskās saistvielas tiek iedalītas vairākās principiāli atšķirīgās grupās atkarībā no to ķīmiskā sastāva. Galvenie noteicošie parametri ir Ca, Al un Na oksīdu daudzums sistēmā. Portlandcementam (PC) raksturīgs augsts Ca saturs un zems Na daudzums, bet augsts Al saturs raksturīgs karstumizturīgiem kalcija alumināta cementiem. Sārnu aktivizētām saistvielām (SAS) ķīmiskais sastāvs būtiski atšķiras no tradicionālajām cementa saistvielām. Tās var būt zema vai augsta kalcija (Ca) satura saistvielas, ko noteiks izejvielu ķīmiskais sastāvs. Augsta Ca satura SAS noteicošās fāzes ir C-S-H (kalcija silikātu hidratī) un C-A-S-H (kalcija aluminātu silikātu hidratī), savukārt zema Ca sistēmās veidojas N-A-S-H (nātrija aluminātu silikātu hidratu) fāzes. Zema Ca satura sistēmu izejvielas (piem., elektrofiltru pelni vai kalcinēti māli) tiek aktivizētas ar stipri bāzisku šķīdumu (Na vai K hidroksīda šķīdumu (6–10 M) vai silikātu šķīdumiem) [14], [17].

SAS īpašības galvenokārt ietekmē izejmateriālu ķīmiskais sastāvs un proporcijas kompozīcijā, kā arī izmantotais aktivizācijas šķīdums. Publicētie dati liecina, ka ir iespējams izgatavot SAS no izejvielām, kuru galveno komponentu attiecība ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si/Al)) ir plašā diapazonā: no $0,5 < \text{Si}/\text{Al} < 300$ [18]. Tomēr, lai iegūtu saistvielu ar augstiem mehāniskajiem un ilgmūžības rādītājiem, nepieciešams kompozīcijas ķīmisko sastāvu veidot tā, lai elementu attiecība būtu robežās $1 < \text{Si}/\text{Al} < 5$ un $\text{Na}/\text{Al} \sim 1$ [14]. SAS, kas izgatavoti no izejvielu kompozīcijas ar zemu Si saturu ($\text{Si}/\text{Al} < 1$) vai ar ļoti augstu Si saturu ($\text{Si}/\text{Al} > 5$), parasti ir ar zemām mehāniskajām īpašībām un zemu ķīmisko noturību, kā arī tās ir ūdenī nestabilas. Ja Na/Al attiecība kompozīcijā ir augsta, atsevišķos gadījumos sārnu aktivizēta materiāla struktūrā var veidoties karbonātu kristāli, kas norāda uz brīvo sārnu savienojumiem materiālā. Tādējādi, mainot kompozīcijas ķīmisko sastāvu, iespējams iegūt SAS ar atšķirīgām īpašībām. Tomēr pēc kompozīcijas vien nav iespējams viennozīmīgi prognozēt materiālu īpašībām, tādēļ SAS īpašības un pielietojumu nepieciešams noteikt eksperimentāli.

Saistvielu veidošanās atkarībā no izejvielu sastāva shematiski dota 1. attēlā. PC klinkers tiek raksturots ar augstu Ca un zemu Na saturu, savukārt SAS sistēmās pieaug Na saturs, bet Ca saturs nosaka, vai tā ir augsta vai zema Ca SAS.



Att. 1. Saistvielu ķīmiskais sastāvs atkarībā no to ražošanas izejvielām [19]

SAS kompozīcijas sastāvam ir nozīmīga ietekme uz sārmaino savienojumu izskalošanās intensitāti no SAS struktūras. Samazinot Al saturu saistvielā, poru šķīdumā palielinās ķīmiski nesaistītā sārma apjoms [84]. Ir pierādīts, ka pazemināts Al un paaugstināts Si daudzums SAS sastāvā var ietekmēt sārma šķīšanu, savukārt izšķīdušā sārma daudzums ir noteicošais faktors vides buferkapacitātes paaugstināšanai. Ūdens vides buferkapacitāti var aprakstīt ar brīvo sārma difūziju no materiāla struktūras. Na^+ , K^+ joni veido stipri bāzisku vidi, kas veicina amorfās fāzes šķīšanu sārma aktivācijas procesā, tomēr šie joni ir vāji saistīti (N,K)-A-S-H fāzē, un tie viegli var pāriet ūdens vidē. (Na,K)OH difūzijas ceļā viegli spēj nokļūt uz SAS virsmas un reaģēt ar atmosfēras CO_2 , veidojot kristāliskus sāļus: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 [85]. Sārma daudzums poru šķīdumā palielinās, ja sārma koncentrācija aktivācijas šķīdumā tiek palielināta [84]. Ali ir konstatējis, ka poru šķīduma pāreja uz apkārtējo vidi istabas temperatūrā nebūs liela un tā notiks tikai kontaktzonā starp materiāla robežvirsmu un apkārtējo vidi. Tādējādi var secināt, ka no augsti poraina materiāla sārma izdalīšanās būs intensīvāka, jo īpatnējās virsmas laukums ir lielāks [87].

Sārmaino savienojumu izšķīšana no SAS materiāla struktūras ūdens vidē ir negatīva īpašība būvmateriāliem, tomēr biotehnoloģiskos procesos ilglaicīga sārma šķīšana no materiāla struktūras ir priekšrocība, jo ilgstoši tiek nodrošināts

augsts pH līmenis ūdens vidē. Tādējādi, lai radītu materiālu ar mērķi paaugstināt pH līmeni ūdens vidē un nodrošināt augstu vides buferkapacitāti, ieteicams izvēlēties zema Ca saturs SAS, kam ir pazemināts Al un paaugstināts Si daudzums sastāvā. Savukārt SAS, kas izmantotas būvmateriālu ražošanai, ieteicams izvēlēties izejvielas ar maksimāli augstu Al saturu.

Promocijas darbā pirmo reizi tiks pētītas porainas zema Ca sistēmas SAS un noteikti izejmateriālu izvēles pamatprincipi, kas balstīti uz ķīmiskā sastāva ietekmi uz materiālu īpašībām: mehāniskām, fizikālajām un ilgmūžības īpašībām, kā arī sārmu izdalīšanās īpašībām, šķīduma pH regulēšanas spējām un spēju nodrošināt augstu vides buferkapacitāti.

2. Izejmateriālu un sārmu aktivizētu saistvielu izpētes metodes

Mineraloģiskais sastāvs izejvielām un SAS noteikts ar rentgenstaru difrakcijas metodi (*XRD*) (*PAN analytical X'Pert PRO*) un ķīmiskais sastāvs izejvielām noteikts saskaņā ar LVS EN 196-2 ar precizitāti $\pm 0,5$ %. Rentgena fluorescences analīze (*EDX — energy dispersive X-ray spectrometry — EDS, Oxford instruments 7378*) veikta elementu sadalījuma noteikšanai. Elementu analīze Al un Si daudzuma noteikšanai alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumiem (*ASRW*) veikta ar induktīvi sapāroto plazmas emisijas optisko spektrometru, bet atomu absorbcijas spektrometrs izmantots Na, Mg, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Pb elementu daudzuma noteikšanai. Potenciometriskā titrēšanas analīze izmantota, lai noteiktu Cl saturu, bet termogravimetriskā analīze — lai noteiktu S daudzumu.

Izejvielu un SAS funkcionālo grupu strukturālā analīze veikta ar infrasarkanā Furjē spektroskopijas metodi (*FTIR*) (*VARIAN 800 FT-IR*) spektra intervālā no $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Daļiņu izmērs izejmateriāliem noteikts ar lāzergranulometrijas iekārtu *Analysette 22 Nano Tec*. *BET* metode (*QuadraSorb*) tika izmantota, lai noteiktu īpatnējās virsmas laukumu, kopējo poru tilpumu un poru vidējo rādiusu pulverveida SAS izejmateriāliem. SAS termogravimetriskā analīze veikta ar augsttemperatūras *DTA/DSC Baehr DTA 703*. SEM (*Tescan Mira/LMU*) izmantots SAS mikrostruktūras pētījumiem. *XRD*, *FTIR*, *SEM*, *DTA* pētījumi veikti 28 dienas veciem paraugiem. Skenējošais elektronu mikroskops (SEM) (*Tescan Mira/LMU*) izmantots materiālu struktūras pētīšanai.

Lieces un spiedes stiprība noteikta saskaņā ar LVS EN 1015-11, izmantojot prizmas formas paraugus ar izmēriem $40\times 40\times 160\text{ mm}$. Blīvums noteikts saskaņā ar EN 1097-7, ūdensuzsūce — saskaņā ar EN 1097-6. Atvērtā porainība noteikta saskaņā ar LVS EN 1097-6, paraugus iemērcot ūdenī uz 72 h. Kopējā porainība aprēķināta pēc īpatnējā blīvuma noteikšanas, izmantojot Le Šateljē trauku (*ASTM C188*). Siltumvadāmība noteikta, izmantojot siltuma plūsmas mērītāju *LaserComp FOX 660*, pārbaudot gaissausus paraugus ar dimensijām

300x300x50 mm. Temperatūras starpība starp plātnēm — 20 °C (0 °C augšējā un 20 °C apakšējā).

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

Hidroksīdu jonu izskalošanās tests jeb sārmainības tests tika veikts 28 dienas veciem SAS, iemērcot kubiskas formas paraugus (masa $3,5 \pm 0,2$ g) dejonizētā ūdenī un mērot izšķīdušo OH⁻ jonu koncentrāciju laikā. Paraugi tika pārvietoti jaunā traukā ar dejonizētu ūdeni (100 ml) ar intervālu 24 h 20 līdz 50 dienu periodā. Titrēšana ar 0,01 M HCl tika veikta paraugu šķīdumam līdz pH 7,0. pH līmenis noteikts ar pH/mV mērītāju HI 991003, un rezultātā tika aprēķināts OH⁻ jonu daudzums kā mol/l/gSAS.

Materiāla spēja uzturēt šķīdumam buferkapacitāti tika noteikta 3 dienas veciem paraugiem, kas izturēti dejonizētā ūdenī (100 ml), paraugus ik pēc 24 h ievietojot jaunā ūdens tilpumā. Pārbaudīti kubiski paraugi ar masu $3,5 \pm 0,2$ g. Pēc paraugu izņemšanas no ūdens šķīdumam noteikts pH līmenis un izrēķināta šķīduma buferkapacitāte, kas izteikta kā CaCO₃ ekvivalents uz 1 g sārmainā materiāla (CaCO₃ eq. mg/l/gAAM). Lai noteiktu šķīduma buferkapacitāti, 50 ml šķīdums tika titrēts ar 0,01 M sālsskābi. Titrēšana veikta līdz noteiktam pH līmenim — pH 8,3 pH, 7,0 un pH 4,5 kopējās sārmainības, karbonātu sārmainības un bikarbonātu sārmainības noteikšanai. SEM tika izmantots mikrostruktūras pētījumiem un BET metode – materiāla virsmas laukuma noteikšanai pirms un pēc izskalošanās testa veikšanas.

3. Pētījumos izmantoto izejmateriālu apraksts

Promocijas darba izstrādes laikā iegūtos materiālus var uzskatīt par tipiskiem zema kalcija satura SAS, kas veidoti uz kalcinētu mālu bāzes. Pētījumos izmantoti trīs veidu māli: 2 veidu kalcinēti kaolīna māli (komerciāli pieejami kaolīna māli (MK), kas termiski apstrādāti laboratorijā rotācijas krāsnī 800 °C temperatūrā, un metakaolīnu saturoši atkritumprodukti no «JSC Stikloporas» (Lietuva) (MKw)), un mazkarbonātu illīta māli (IC) no SIA «Lode» (Latvija) Liepas atradnes, kas termiski apstrādāti analogiski kā MK.

Lai iegūtu porainu SAS, izmantoti alumīnija pārstrādes atkritumi (ASRW) no alumīnija metāllūžņu pārstrādes uzņēmuma SIA «Dīlers» (Latvija) un alumīnija pasta DEG 4507 (T), kas ir komerciāli pieejams produkts. Pētījumos izmantotas 2 veidu stikla piederības: stikla atkritumi (G) iegūti no fluorescento lampu

demerkurizācijas pārstrādes rūpnīcas SIA «Lampu Demerkurizācijas Centrs» (Latvija) un nātrija silikāta stikls (SG) no AS «Valmieras stikla šķiedra» rūpnīcas (Latvija). Stikla piedevas izmantotas, lai koriģētu sārna izdalīšanās intensitāti ūdens vidē. Izejvielu ķīmiskais sastāvs dots 1. tabulā. Lai nodrošinātu izejvielu homogenitāti un nepieciešamo daļiņu smalkumu, tās tika maltas 20 vai 30 minūtes (atkarībā no veikto pētījumu mērķa) planetārajās bumbu dzirnavās *Retch PM440* ar 300 apgr./min.

1. tabula

SAS izejvielu ķīmiskais sastāvs (masas %)

Ķīmiskais sastāvs	ASRW	IC	MK	G	SG	Q	D
Al ₂ O ₃	63,2	14,6	34,2	1,0	2,8	1,4	0,6
SiO ₂	7,9	73,8	51,8	68,1	76,0	96,8	4,5
CaO	2,6	0,9	0,1	1,4	—	—	28,6
SO ₃	0,4	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	0,5	0,6	0,6	—	—	—	—
MgO	4,4	1,1	0,1	—	—	—	20,2
Fe ₂ O ₃	4,5	4,1	0,5	0,2	0,1	0,3	0,6
PbO	—	—	—	20,0	—	—	—
Na ₂ O	3,8	0,1	0,6	8,0	21,0	—	0,4
K ₂ O	3,8	2,8	—	1,2	—	—	0,2
CaCO ₃ *MgCO ₃	—	—	—	—	—	—	97,0
Citi	2,6	1,1	0,5	0,1	—	0,5	—
Karsēšanas zudumi, 1000 °C	6,21	0,98	0,2	—	—	—	45,5

Atbilstoši *XRD* analīzei kalcinētos IC mālos pārsvarā dominē kristāliskās fāzes (kvarcs (SiO₂), illīta minerāli (K(AlFe)₂AlSiO₃O₁₀(OH)₂·H₂O) un laukšpati (KAlSiO₈)), kaut gan ir konstatējams arī neliels daudzums amorfās fāzes.

Kalcinētiem kaolīna māliem jeb metakaolīnam (MK) piemīt amorfa struktūra, ko raksturo *XRD* spektrā konstatējama pacēlums 2θ reģionā no 18–33°. Metakaolīns (MKw), kas izmantots vairākos promocijas darba pētījumos, ir ražošanas blakusprodukts no stikla granulu ražošanas procesa. Izgatavojot putu stikla granulas, kaolīna māli tiek izmantoti kā pretsalipšanas viela stikla granulām to veidošanās procesa laikā, rezultātā kaolīna māli tiek apdedzināti aptuveni 800–850 °C temperatūrā 40–50 minūtes, kas atbilst stikla granulu ražošanas tehnoloģijai.

Alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (*ASRW*) ir gala atkritumprodukts, kas rodas, pārstrādājot alumīnija metāllūžņus. ICP-OES elementu analīze *ASRW* uzrāda šādus elementus: Al — 34,4 %, Si — 4,4 %, Mg — 2,4 %, Ca — 1,3 %, Na — 1,7 %, K — 2,3 %, S — 0,1 %, Cl — 4,2 %, Fe — 3,6 %, Cu — 1,0 %, Pb — 0,1 %, Zn — 0,6 %. Saskaņā ar *XRD* analīzēm *ASRW* satur metā-

lisko alumīniju (Al), dzelzs sulfītu (FeSO_3), alumīnija nitrīdu (AlN), korundu (Al_2O_3), alumīnija dzelzs oksīdu (FeAlO_3), magnija dialumīniju (MgAl_2O_4), kvarcu (SiO_2), alumīnija hlorīdu (AlCl_3), alumīnija hidroksīdu ($\text{Al}(\text{OH})_3$). AlN savienojums izskaidro īpatnējo smaku, kas jūtama SAS saistīšanās laikā, kad, veidojoties poru sistēmai, izdalās gāze.

Alumīnija pasta *DEG 4507* (T) ir komerciāli pieejams materiāls. Saskaņā ar ražotāja norādīto informāciju negaistošais vielu saturs — 69,0–69,4 masas %, vidējais daļiņu izmērs (d_{50}) — 57,4–64,2 μm , kas atbilst SEM rezultātiem. H_2 reaktivitāte gāzes masas plūsmas mērītājā ir 157–301 ml/min; maksimālās reakcijas laiks — 1:28–1:40 min; H_2 tilpums līdz 16. minūtei: no 643–682 ml.

Samalta stikla piedeva izmantota SAS īpašību modificēšanai atbilstoši iecerētajam SAS izmantošanas virzienam. Stikla (G) virsmas īpatnējais laukums ir 1,126 m^2/g . Stikla daļiņu vidējais diametrs atbilstoši SEM nepārsniedz 26 μm , daļiņu izmēra diapazons ir no 8 μm līdz 30 μm . Stikla sietu analīžu rezultāti uzrāda daļiņas ar izmēriem diapazonā no 0,063–0,180 mm. Pētījumos izmantots arī nātrija silikāta stikls (SG), kas ir komerciāli pieejams produkts. Stikla piedevu (G un SG) ķīmiskie sastāvi doti 1. tabulā.

Sārnu aktivizācijas šķīdums iegūts modificējot komerciāli pieejamu nātrija silikāta šķīdumu (ražots SIA «*Vincent's Polyline*», Latvija) ar silikāta moduli Ms 3,22, pievienojot tam komerciālas nātrija hidroksīda pārslas (ražots «*Tianye Chemicals*», Ķīna) ar 99 % tīrību. Mainot izejvielu attiecību, iespējams iegūt nātrija silikāta aktivizācijas šķīdumu ar silikāta moduli Ms no 1,3 (ar 15 % NaOH saturu) līdz 3,22 (ar 0 % NaOH). Nātrija silikāta šķīdumam ar Ms 3,22 pH ir 10,7–11,23, pieaugot NaOH daudzumam, samazinās šķīduma Ms un pH līmenis pieaug līdz pH 13,5 (Ms 1,3). Izejvielu aktivizēšanai, lai iegūtu zema Ca satura SAS, piemērotākie ir aktivizācijas šķīdumi ar pH >13.

Promocijas darbā porainu būvmateriālu iegūšanai izmantotas smalki samaltas kvarca (Q) un dolomīta (D) minerālas pildvielas (ražots SIA «*Saulkalne-S*», Latvija). Minerālās piedevas izmantotas, lai uzlabotu materiāla iestrādājamību, samazinātu deformatīvos procesus cietēšanas laikā. Kvarca pildviela iegūta maļot kvarca smiltis ar frakciju 0/1 mm 30 minūtes planetārajās bumbu dzirnavās (Q). Par dolomīta pildvielām izmantots gatavs komerciāls produkts — dolomīta milti (D).

SAS izgatavotas, izmantojot iepriekš aprakstītās izejvielas dažādās attiecībās un sārnu aktivizācijas šķīdumus ar dažādiem silikāta moduļiem. Mainot *ASRW* vai alumīnija pastas daudzumu, tiek iegūtas SAS ar dažādu tilpummasu. Iegūtais maisījums formēts 40x40x160 mm veidņos un iepildītais apjoms aprēķināts tā, lai pēc uzpūšanās paraugs aizņemtu visu formas tilpumu, vienlaikus saglabājot maksimāli zemu tilpummasu. Paraugi cietināti veidņos 24 h 80 °C

temperatūrā. Pēc cietināšanas paraugi atveidnoti un uzglabāti istabas temperatūrā līdz pārbaudes dienai.

4. Sārnu aktivizētu saistvielu izpētes rezultāti

Lai konstatētu jaunu minerālu veidošanos sārnu aktivizācijas procesa laikā, tika izmantotas *XRD*, *FTIR* un *DTA* instrumentālās metodes. Paraugi izgatavoti no MK vai IC un *ASRW* ar vai bez stikla (G) piedevas. Izmantotā aktivizācijas šķīduma silikāta modulis Ms 1,63. Aktivizācijas šķīduma un cieto izejvielu attiecība visiem saistvielu sastāviem ir konstanta – 0,75. Izejmateriālu kompozīcijas dotas 2. tabulā.

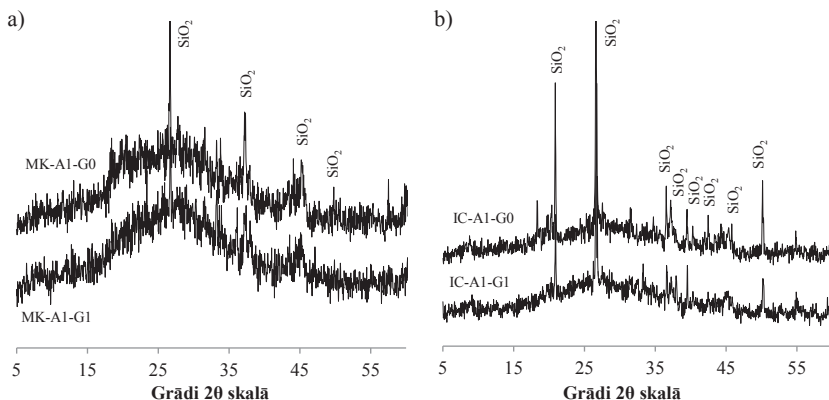
2. tabula

Sārnu aktivizētu materiālu izejmateriālu attiecības *XRD* un *FTIR* pētījumiem

Sastāvs	MK	IC	ASRW	G	Aktivizācijas šķīduma un cieto izejvielu attiecība
MK-A1-G0	1	–	1	–	0,75
MK-A1-G1	1	–	1	1	
IC-A1-G0	–	1	1	–	
IC-A1-G1	–	1	1	1	

Saskaņā ar *XRD* difraktogrammām SAS ir amorfi materiāli, un tas atbilst zinātniskajā literatūrā publicētajiem pētījumiem [66]. *XRD* difraktogrammā var konstatēt pacēlumu 2θ skalā $15\text{--}40^\circ$ reģionā, kas raksturīgs amorfiem savienojumiem (att. 2). Plašais *XRD* difraktogrammas pacēlums reģionā 2θ skalā pie $20\text{--}30^\circ$, kas ir raksturīgs MK (att. 2a), pēc sārnu aktivizācijas tiek pārvirzīts uz $20\text{--}40^\circ$ (MK-A1-G0 un MK-A1-G1). Pacēluma pārvirzīšanās norāda uz jaunu amorfu savienojumu veidošanos, kurus bieži apzīmē ar terminu «ģeopolimēra gēls» [156–158]. Pacēlums rodas sārnu alumosilikātu saistvielas formēšanas procesā kā primārais reakcijas produkts, aktivizējot MK. Vienīgā kristāliskā fāze, ko var konstatēt saistvielā, ir kristāliskais kvarcs SiO_2 .

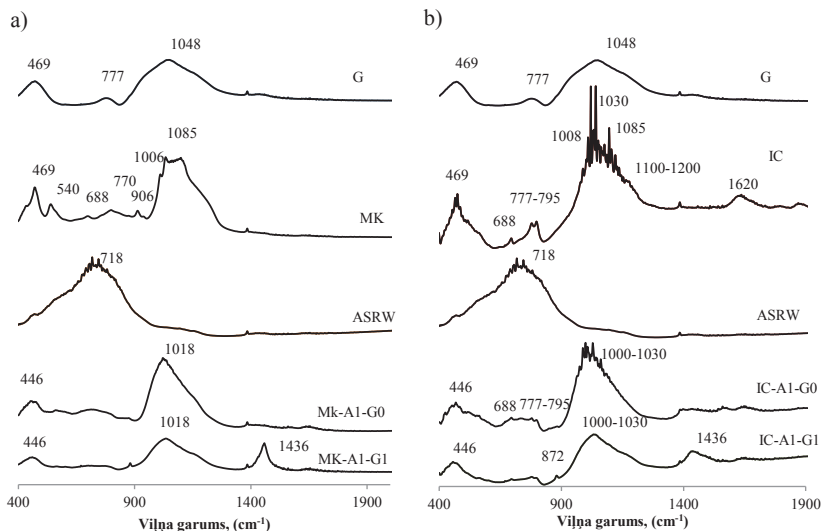
XRD difraktogrammas SAS, veidoti no IC, uzrāda mazāk izteiktu amorfās fāzes pacēlumu reģionā 2θ $15\text{--}40^\circ$, salīdzinot ar SAS, kas izgatavoti uz MK bāzes (Att. 2.b). Tas ir izskaidrojams ar kalcinētu IC mineralogisko un ķīmisko sastāvu, kurā ir konstatēts zemāks Al_2O_3 saturs un mazāks amorfo savienojumu daudzums, kas varētu piedalīties sārnu aktivizācijas reakcijā. Vienīgā kristāliskā fāze, kas tika konstatēta pēc sārnu aktivizācijas, ir kvarcs.



Att. 2. SAS difraktogrammas 28 dienas veciem paraugiem. a) SAS, veidota no MK, b) SAS, kas veidotas no IC

Salīdzinot iegūtos rezultātus, var secināt, ka SAS, kas izgatavoti uz MK bāzes, ir ģeopolimēriem raksturīgāka *XRD* difraktogramma ar izteiktāku amorfām fāzēm raksturīgu pacēlumu definētā reģionā, savukārt IC aktivizācijas rezultātā veido vāji amorfu struktūru, kas noteiks materiāla mehāniskās īpašības. Tomēr var secināt, ka arī IC ir piemērots SAS izgatavošanai.

Sārnu aktivizēšanas procesā notiek izejmateriālos esošo minerālu pārstrukturizēšanās un jaunu savienojumu veidošanās, ko var konstatēt, izmantojot *FTIR* analīzi. Lai gūtu pārliecinošu priekšstatu par jaunu ķīmisko saišu rašanos augsti sārmainā vidē, *FTIR* spektrālās līknes uzņemtas gan izejmateriāliem, gan SAS (att. 3). Visiem SAS sastāviem, kas izgatavoti gan uz MK bāzes, gan uz IC bāzes, ir konstatēta absorbcijas josla ar maksimumu pie 446 cm^{-1} , kas raksturīga Si-O-Si vai Al-O-Si saišu svārstībām [158], [159]. Šīs saites nav raksturīgas izejmateriāliem un norāda uz jaunu savienojumu veidošanos. Viļņu absorbcijas maksimums pie 540 cm^{-1} ir raksturīgs MK un vāji izteikts IC. Tas ir saistīts ar Si-O-Al saišu deformācijām, kur Al ir iekļauts oktaedrālā koordinātu sistēmā. Šīs saites pēc izejmateriālu kompozīcijas aktivizēšanas augsti sārmainā izzūd. Absorbcijas josla ar maksimumu pie 688 cm^{-1} ir attiecināma uz simetrisku Si-O-Si vai Al-O-Si saišu deformācijām (Att. 3.a) [159], tā ir raksturīga kalcinētiem māliem, bet mazāk izteiktas deformācijas kļūst pēc mālu aktivizācijas sārmainā vidē.

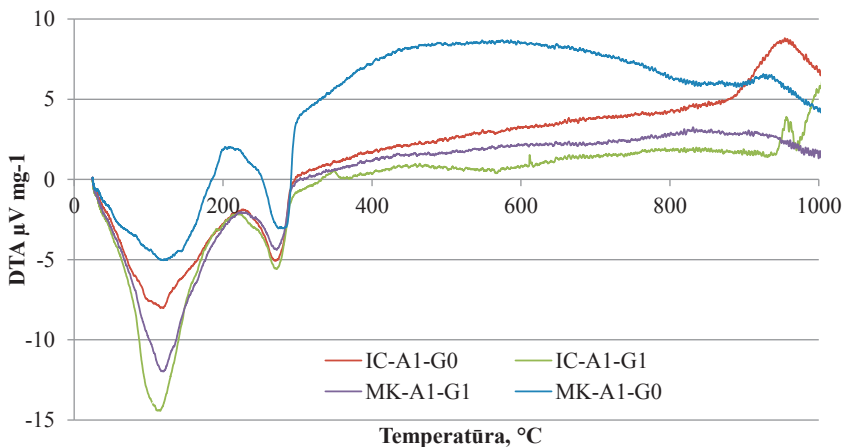


Att. 3. FTIR spektrālās analīzes līknes izejmateriāliem un SAS, izgatavotam no MK (a) un IC (b).

Absorbcijas josla ar maksimumu 1085 cm^{-1} , kas raksturīga MK un IC izejvielām, SAS paraugiem pārvietojās uz augstākām frekvencēm, savukārt absorbcijas spektrs pie 770 cm^{-1} ir izzudis pēc sārmu aktivizācijas. Absorbcijas spektru pārbīde un jaunu saišu absorbcijas spektru parādīšanās liecina par materiāla struktūras izmaiņām aktivizācijas šķīduma iedarbības rezultātā. Absorbcijas intervāls $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ir attiecināms uz amorfo SiO_2 , kas liecina, ka struktūras veidošanās process jeb polimerizācija nav pilnībā notikusi un noteikts daudzums amorfā SiO_2 ir saglabājies neizreaģējis SAS struktūrā. Šis amorfās grupas viļņu absorbcijas līknes plecs ir īpaši izteikts MK-A1-G1 un IC-A1-G1 jeb kompozīcijām ar stiklu (G) piedevu, kas nodrošina sākotnēji lielāku amorfā SiO_2 daudzumu materiālā.

Paraugu DTA pārbaudes rada priekšstatu par mineraloģiskā sastāva izmaiņām temperatūras ietekmē un sniedz papildu informāciju par SAS mineraloģisko sastāvu. DTA analīzes noteiktas SAS, kas izgatavotas uz IC vai MK bāzes un ASRW ar un bez stikla piedevas (att. 4) un aktivizācijas šķīdumu ar Ms 1,68. DTA līknes uzrāda endotermisku efektu intervālā $110\text{--}150\text{ °C}$ (att. 4), kas tiek saistīts ar brīvā ūdens iztvaikošanu un raksturojas ar paraugu masas samazinājumu [162], [163]. $250\text{--}300\text{ °C}$ diapazonā novērojams otrs endoeffekts, kas tiek saistīts ar nātrija hidroksīda un nātrija hidroģēnkarbonāta maisījuma (poru šķī-

duma) sadalīšanos [164]. SAS karsēšanas laikā kristāli zaudē ķīmiski saistīto ūdeni, bet SAS īpatnējās virsmas laukums samazinās. Stikla piedeva jaunus endo vai eksotermiskos efektus materiāla struktūrā neveido, bet endoeфекtu intensitāte ievērojami pieaug, kas liecina par lielu ūdens daudzuma atdalīšanos no poru šķīduma.



Att. 4. DTA analīzes rezultāti SAS, izgatavotiem no IC un MK ar un bez stikla piedevas, ar aktivizācijas šķīduma silikāta moduli Ms 1,68.

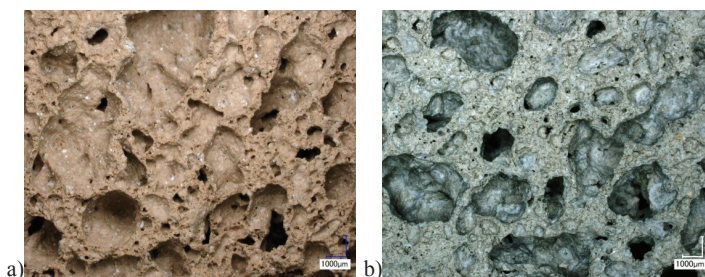
5. Poraini būvmateriāli no sārnu aktivizētas saistvielas

Izmantojot sārnu aktivizācijas tehnoloģiju, pirmo reizi ir izstrādāti sastāvi porainu būvmateriālu (BM) izgatavošanai no kalcinētiem illīta māliem (IC) vai metakaolīna atkritumprodukta (MKw), izmantojot alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumus (*ASRW*) kā poru veidojošo reaģentu dažādās attiecībās. Izejvielas aktivizētas ar nātrija silikāta aktivizācijas šķīdumu (Ms 1,68). BM iegūts, izmantojot 2 veidu pildvielas — kvarcu (Q) un dolomītu (D). Maisījuma sastāvs dots 3. tabulā. Paraugi cietināti veidņos 24 h 80 °C temperatūrā. Pēc cietināšanas paraugi atveidņoti un uzglabāti istabas temperatūrā līdz pārbaudes dienai.

Izgatavoto poraino materiālu raksturīgās makrostruktūras fotogrāfijas parādītas 5. attēlā. Aplūkojot iegūto materiālu mikrostruktūras, var secināt, ka BM ir augsti poraina makrostruktūra un nav novērojamas būtiskas atšķirības starp paraugiem, kuru izgatavošanai izmantoti IC vai MKw.

Sārnu aktivizēta būvmateriāla maisījuma sastāva proporcijas

Maisījuma sastāvs	Izejviela (masas vienības)			Pildvielas-pastas attiecība		Sārnu aktivizācijas šķīduma-pastas attiecība
	IC	MKw	ASRW	Pildviela Q	Pildviela D	
IC-0.1A-Q	1,0	—	0,1	—	1,0	0,75
IC-0.5A-Q	1,0	—	0,5	—	1,0	
IC-1.0A-Q	1,0	—	1,0	—	1,0	
IC-0.1A-D	1,0	—	0,1	1,0	—	
IC-0.5A-D	1,0	—	0,5	1,0	—	
IC-1.0A-D	1,0	—	1,0	1,0	—	
MKw-0.1A-Q	—	1,0	0,1	—	1,0	
MKw -0.5A-Q	—	1,0	0,5	—	1,0	
MKw -1.0A-Q	—	1,0	1,0	—	1,0	
MKw -0.1A-D	—	1,0	0,1	1,0	—	
MKw -0.5A-D	—	1,0	0,5	1,0	—	
MKw -1.0A-D	—	1,0	1,0	1,0	—	



Att. 5. Iegūtā būvmateriāla (BM) virsmas mikrofotogrāfija: a) IC-0.1A-Q, b) MKw-0.1A-Q

BM fizikālās īpašības ir atkarīgas no izmantotā *ASRW* daudzuma sastāvā, kā arī izmantoto mālu un pildvielas veida (4. tabula). Zemākā tilpummasa iegūta paraugiem, kas izgatavoti uz IC mālu bāzes ar augstāko *ASRW* masas vienības daļu neatkarīgi no pievienotās pildvielas veida — 540–550 kg/m³ (IC-1.0A-Q, IC-1.0A-D). Samazinot *ASRW* daudzumu līdz 0,1 masas vienības daļai (IC-0.1A-Q un IC-0.1A-D), tilpummasa palielinās, sasniedzot 655–675 kg/m³. Atvērto porainību *ASRW* daudzums un izmantotās pildvielas veids neietekmē.

No MKw izejvielas izgatavotiem BM raksturīga augstāka tilpummasa, salīdzinot ar BM, kas izgatavoti no IC. Paraugiem ar maksimālo poru veidojošās piedevas *ASRW* masas daļu (MKw-1.0A-D un MKw-1.0A-Q) tilpummasa ir robežās no 580 līdz 600 kg/m³. Samazinot *ASRW* masas daļu līdz 0,1 (MKw-0.1A-D un MKw-0.1A-Q), tilpummasa pieaug un sasniedz 670–675 kg/m³ (MKw-0.1A-D un MKw-0.1A-Q). Pētītajiem BM raksturīga augsta kopējā porainība — 71,4–76,0 %. Atvērtā porainība BM uz MKw bāzes ir no 21,2–33,4 %, bet

ūdenssuzsūce no 31,7 līdz 56,3 %. BM fizikālās īpašības (tilpummasa, ūdenssuzsūce, porainība) nav būtiski atkarīgas no pildvielas veida, kas izmantota BM izgatavošanai. Daudz nozīmīgāka ir BM sauso izejmateriālu attiecība — *ASRW* daudzums kompozīcijā un izvēlētajā kalcinētā māla veids.

4. tabula

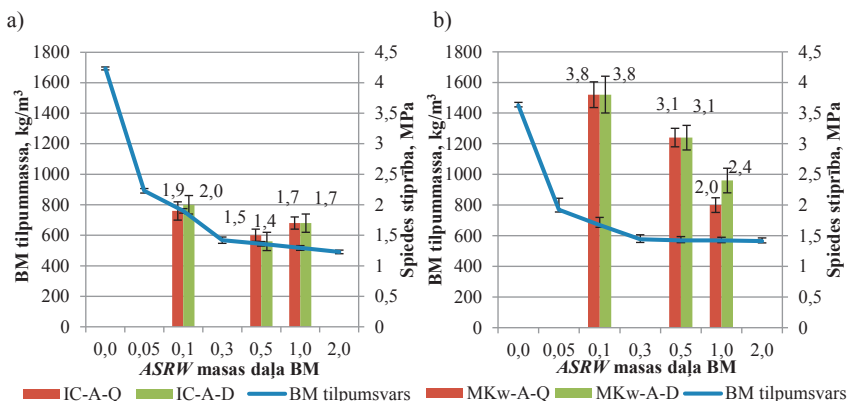
Sārmu aktivizētu porainu materiālu fizikālās un mehāniskās īpašības

Maisījuma sastāvs	Tilpummasa kg/m ³	Ūdenssuzsūce, W _m , %	Atvērtā porainība, %	Kopējā porainība, %	Spiedes pretestība f _c , MPa	Lieces pretestība f _m , MPa
IC-0.1A-Q	655 ± 16	41,5 ± 2,5	33,4 ± 0,8	73,6 ± 1,2	1,9 ± 0,1	1,0 ± 0,08
IC-0.5A-Q	585 ± 12	49,0 ± 3,7	31,0 ± 2,8	76,8 ± 1,5	1,5 ± 0,1	0,7 ± 0,03
IC-1.0A-Q	540 ± 27	52,8 ± 2,7	29,7 ± 1,6	78,6 ± 1,8	1,7 ± 0,1	0,6 ± 0,05
IC-0.1A-D	675 ± 17	41,5 ± 1,7	30,3 ± 1,3	73,0 ± 1,3	2,0 ± 0,1	0,9 ± 0,02
IC-0.5A-D	555 ± 16	55,2 ± 3,2	33,0 ± 0,7	78,0 ± 2,0	1,4 ± 0,1	0,6 ± 0,03
IC-1.0A-D	550 ± 16	54,4 ± 4,7	29,4 ± 0,8	78,4 ± 1,5	1,7 ± 0,1	0,6 ± 0,02
MKw-0.1A-Q	675 ± 13	31,9 ± 2,3	21,7 ± 1,2	71,4 ± 0,5	3,8 ± 0,2	2,1 ± 0,16
MKw -0.5A-Q	610 ± 13	41,1 ± 2,1	25,0 ± 1,1	74,9 ± 0,5	3,1 ± 0,2	1,7 ± 0,06
MKw -1.0A-Q	600 ± 14	52,5 ± 2,8	30,7 ± 2,1	75,9 ± 0,6	2,0 ± 0,1	1,4 ± 0,14
MKw -0.1A-D	670 ± 12	31,7 ± 1,2	21,2 ± 0,6	72,0 ± 0,5	3,8 ± 0,3	2,1 ± 0,11
MKw -0.5A-D	620 ± 14	47,3 ± 1,9	29,5 ± 1,0	74,5 ± 0,6	3,1 ± 0,2	1,5 ± 0,13
MKw -1.0A-D	580 ± 10	56,3 ± 2,9	33,4 ± 2,4	76,0 ± 1,0	2,4 ± 0,2	1,4 ± 0,07

Materiālu mehāniskās īpašības būtiski ietekmē materiāla augstā porainība. Spiedes pretestība BM, kas izgatavoti uz IC bāzes, ir robežās no 1,4 līdz 2,0 MPa (att. 6.a). Lieces stiprība ir no 0,6–0,9 (4. tabula). Spiedes pretestība BM, kas izgatavoti uz MKw bāzes, ir no 2,0 līdz 3,8 MPa, lieces pretestība no 1,4 līdz 2,1 MPa (att. 6.b).

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

Iegūtā BM siltumvadītspējas koeficients ir robežās no 0,14 līdz 0,15 W/m·K, un tas nav atkarīgs ne no izmantotā māla veida (MKw vai IC) vai pildvielas veida (Q vai D), ne no *ASRW* daudzuma sastāvā, ja tas ir robežās no 0,5 līdz 1,0 masas vienības daļai. Galvenais parametrs, kas nosaka siltumvadītspējas koeficientu, ir materiāla augstā porainība, kas ir līdzvērtīga visiem sastāviem (4. tabula).



Att. 6. a) uz kalcinētu illīta mālu (IC) un b) uz metakaolīna blakusprodukta MKw mālu bāzes veidotā porainā BM tilpummasa un spiedes pretestība atkarībā no *ASRW* masas daļas BM.

BM saturību būtiski ietekmē izmantotā māla (IC vai MKw) un pildvielas (Q vai D) veids. Paraugi, kas izgatavoti no IC, uzrāda ievērojamus masas zudumus (6,9 līdz 39,7 %) pēc 25 sasalšanas-atkušanas cikliem, kas liecina par būtiskiem struktūras izdrupumiem. Uz MKw bāzes veidotiem BM pretestība sasalšanas-atkušanas ciklu graujošajai iedarbībai ir ievērojami augstāka, salīdzinot ar BM, kas izgatavoti no IC. Pēc 25 cikliem paraugiem masas zudumi ir 3,3–6,5 %, bet pēc 50 cikliem — 6,2–15,5 %.

Paraugiem tika noteikti spiedes stiprības zudumi pēc 25 un 50 sasalšanas-atkušanas cikliem (5. tabula). Uz IC bāzes izgatavotiem BM pēc 25 sasalšanas-atkušanas cikliem spiedes stiprība samazinājās par 13,3–45,0 % un var secināt, ka uz IC bāzes veidotie BM nav salizturīgi. Uz MKw bāzes izgatavotiem BM stiprības zudumi pēc 25 cikliem bija 3,3–6,5 %, bet pēc 50 sasalšanas atkušanas cikliem — 22,6–65,8 % no sākotnējās stiprības.

Sulfātu noturība noteikta 28 dienas veciem BM paraugiem. Pēc paraugu izturēšanas sulfātu šķīdumā paraugu masa sākotnēji samazinās, kas izskaidrojams ar poru šķīduma izskalošanos no materiāla struktūras, cikliski to piesūcinot ar sulfāta šķīdumu un izžāvējot. Pēc poru šķīduma izskalošanās sulfāta šķīdumā esošie sāļi iekļūst dziļākos materiāla slāņos, kristalizējas uz materiāla poru sienām un veicina paraugu masas pieaugumu. Šāda tendence novērojama BM, kas izgatavoti gan no IC, gan no MKw. Līdz 21. dienai samazinās materiāla masa, bet pēc tam novērojama masas palielināšanās visiem paraugiem.

5. tabula

Porainu būvmateriālu salturības rezultāti

Sastāvs	Δm, %		Sākotnējā stiprība, MPa	Stiprība pēc salturības, MPa		Stiprības izmaiņas, %	
	Ciklu skaits			Ciklu skaits		Ciklu skaits	
	25	50		25	50	25	50
IC-0.1A-Q	-8,0	—	1,9 ± 0,1	1,2 ± 0,2	—	36,8	—
IC-0.5A-Q	-6,9	—	1,5 ± 0,1	1,3 ± 0,2	—	13,3	—
IC-1.0A-Q	-14,4	—	1,7 ± 0,1	1,1 ± 0,2	—	35,3	—
IC-0.1A-D	-9,3	—	2,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	—	45,0	—
IC-0.5A-D	-39,7	—	1,4 ± 0,1	1,0 ± 0,2	—	28,6	—
IC-1.0A-D	-11,6	—	1,7 ± 0,1	1,1 ± 0,2	—	35,3	—
MKw-0.1A-Q	-6,5	-15,5	3,8 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,3 ± 0,1	55,3	65,8
MKw -0.5A-Q	-3,5	-6,2	3,1 ± 0,2	2,4 ± 0,2	2,2 ± 0,4	22,6	29,0
MKw -1.0A-Q	-3,3	-8,4	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,2	1,5 ± 0,2	10,0	25,0
MKw -0.1A-D	-3,6	-8,8	3,8 ± 0,3	2,6 ± 0,3	1,9 ± 0,2	31,6	50,0
MKw -0.5A-D	-3,7	-6,6	3,1 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,4 ± 0,3	16,1	22,6
MKw -1.0A-D	-3,6	-9,9	2,4 ± 0,2	2,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	16,7	54,2

Spiedes pretestības izmaiņas paraugiem pēc sulfātu iedarbības dotas 6. tabulā. No IC veidotiem BM testa laikā novērojami būtiski izdrupumi, kas veicina paraugu spiedes pretestības samazināšanos — spiedes pretestība samazinās no 21,4 līdz 57,9 %.

6. tabula

Spiedes pretestības izmaiņas pēc sulfātu iedarbības

Sastāvs	Masas izmaiņas, %	Sākotnējā spiedes pretestība, MPa	Spiedes pretestība pēc pārbaudes, MPa	Spiedes pretestības izmaiņas, %
IC-0.1A-Q	-5,5	$1,9 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	-57,9
IC-0.5A-Q	0,9	$1,5 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	-33,3
IC-1.0A-Q	-1,6	$1,7 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	-35,3
IC-0.1A-D	2,9	$2,0 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,4$	-10,0
IC-0.5A-D	0,6	$1,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$	-21,4
IC-1.0A-D	-9,3	$1,7 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	-29,4
MKw-0.1A-Q	2,1	$3,8 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	-44,7
MKw -0.5A-Q	4,2	$3,1 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	-16,1
MKw -1.0A-Q	2,2	$2,0 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,3$	-5,0
MKw -0.1A-D	1,2	$3,8 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$	-26,3
MKw -0.5A-D	0,1	$3,1 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,3$	-12,9
MKw -1.0A-D	0,2	$2,4 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	0,0

Uz MKw bāzes izgatavotiem BM masa testa laikā nemainījās (MKw — 0,5A-D un MKw -1,0A-D) vai pieauga par 1,2–4,2 %. Sastāvam MKw-1,0A-D spiedes stiprība pēc testa nemainījās, bet pārējiem sastāviem tā samazinājās no

5,0 līdz 44,7 %. No rezultātiem var secināt, ka augstāka pretestība sulfātu iedarbībai ir no MKw izgatavotam BM ar ASRW masas vienības daļu no 0,5 līdz 1,0.

6. Sārmu aktivizētas saistvielas izmantošana ūdens attīrīšanas sistēmās

Pēdējo gadu laikā RTU Ūdens inženierijas un tehnoloģijas katedrā veikti pētījumi par kalcija, magnija un mangāna izdalīšanos un ūdens attīrīšanu. Flokulācijas process augstas vides pH (10,0–10,5) apstākļos nodrošina efektīvu daļiņu, koloīdu un mangāna atdalīšanu no notekūdeņiem, paaugstinot ūdens attīrīšanas efektivitāti.

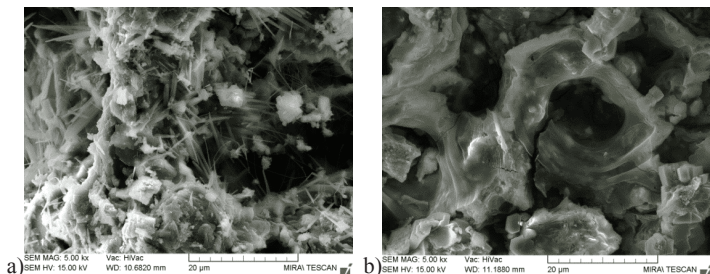
Ūdens vides pH regulēšanas spējas noteiktas SAS, kas izgatavoti uz IC un MK bāzes. IC raksturīgs zems Al un augsts Si saturs, kas nosaka paaugstinātu Si/Al attiecību, kā rezultātā prognozējama paaugstināta poru šķīduma jeb sārmains savienojumu (OH^- jonu) izskalošanās no materiāla struktūras. MK ir ar augstāku Al saturu nekā IC, tādējādi prognozējams, ka OH^- jonu izskalošanās no SAS būs zemāka. Atkarībā no SAS izgatavošanai izvēlēta māla veida, iespējams iegūt filtrveida materiālu ar dažādu OH^- izdalīšanās intensitāti. SAS sastāvi doti 7. tabulā.

7. tabula

Izejvielu attiecības un SAS fizikālās īpašības

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

Iegūtā materiāla SEM mikrofotogrāfijas pirms un pēc sārmainības noteikšanas testa veikšanas doti 7. attēlā. Attēlos ir redzams, ka pirms sārmainības testa veikšanas uz parauga MK-A1-G1 poru sienīnām ir kristalizējušies dažādu formu kristāli, kas ir ūdenī šķīstošie sārmainie savienojumi, jo pēc 20 dienu ilga sārmainības testa veikšanas uz SAS poru virsmām kristāli vairs netika konstatēti. Līdzīga tendence poru struktūras izmaiņām pēc sārmainības testa veikšanas ir vērojama arī pārējiem sastāviem.

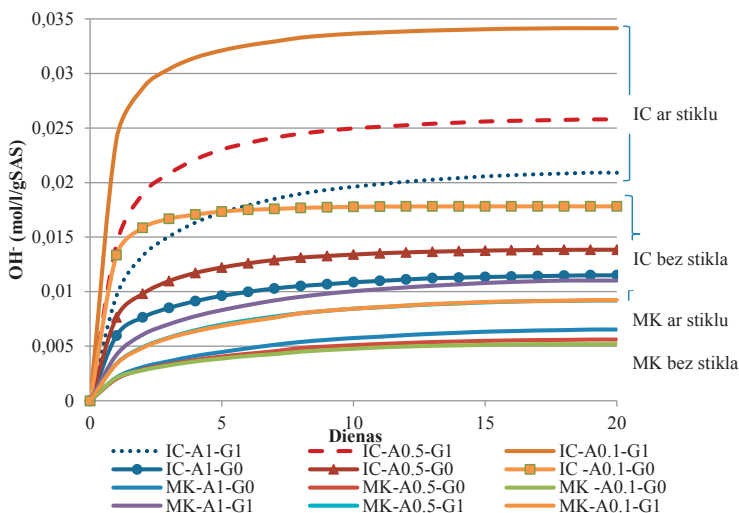


Att. 7. Mikrofotogrāfijas MK-A1-G1 28 dienas veciem paraugiem: pirms sārmainības testa veikšanas (a) pēc izskalošanas testa (b)

OH^- izskalošanās intensitāte no SAS struktūras teorētiski var tikt mainīta, mainot kādu no četriem galvenajiem parametriem: SAS izgatavošanā izmantoto māla veidu (i), $ASRW$ daudzumu materiāla kompozīcijā (ii), stikla (G) daudzumu materiāla kompozīcijā (iii), SAS porainību (iv). Katra no šīm izvirzītajām hipotēzēm ir pārbaudīta.

Palielinot $ASRW$ daudzumu sastāvā, pieaug materiāla porainība, bet kopējais izskalotais OH^- jonu daudzums samazinās. Līdzīga tendence tika novērota arī SAS sastāviem bez stikla piedevas. SAS, kas izgatavoti uz MK mālu bāzes bez stikla piedevas, uzskatāmi parāda, ka materiāla porainībai nav būtiskas ietekmes uz sārmu izdalīšanās intensitāti no materiāla struktūras (att. 8). Līdzīgi rezultāti iegūti, pētot SAS, kas izgatavots uz MK bāzes ar stikla piedevu.

Palielinot $ASRW$ masas daļu SAS kompozīcijā, pieaug Al daudzums. Samazinot $ASRW$ daudzumu sastāvā ar stiklu (IC-0.1A-G1), OH^- jonu izskalošanās intensitāte pieaug no 0,0268 līdz 0,0371 mol/l/ g_{SAS} . Savukārt SAS, kas izgatavots no MK, pievienotā $ASRW$ daudzums būtiski neietekmē OH^- jonu izskalošanos no SAS, kas izskaidrojams ar jau sākotnēji augsto Al daudzumu MK izejvielā.



Att. 8. OH^- jonu izskalošanās dinamika no sārmu aktivizētājām saistvielām, kas izgatavotas uz kalcinētu illīta (IC) un metakaolīna (MK) bāzes

Pievienojot stikla piedevu (G) SAS kompozīcijai, tiek ievērojami palielināta OH^- jonu izskalošanās intensitāte visiem SAS sastāviem. Lai veicinātu OH^- jonu izskalošanos no materiāla struktūras, ir ievērojami jāpalielina SiO_2 un jāsamazina Al_2O_3 daudzums sastāvā (jāpaaugstina $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecība), to var izdarīt, izvēloties IC mālus un izmantojot stikla (G) piedevu, bet *ASRW* ieteicams pievienot pēc iespējas mazākā apjomā.

8. tabula

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

Maisījuma sastāvs	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Kopējais izšķīdušais OH^- daudzums (mol/l/gSAs)	pH līmenis šķīdumam (dienas)		
			1	5	20
IC-A1-G0	1,4	0,0123	11,6	10,2	8,1
IC-A0.5-G0	2,0	0,0135	11,6	9,9	7,3
IC-A0.1-G0	3,9	0,0172	11,8	9,2	6,2
IC-A1-G1	2,5	0,0268	11,8	10,4	8,6
IC-A0.5-G1	3,8	0,0323	11,9	10,2	8,0
IC-A0.1-G1	7,6	0,0371	11,8	9,8	7,8
MK-A1-G0	0,9	0,0077	11,1	9,8	7,8
MK-A0.5-G0	1,2	0,0061	10,6	9,4	7,6
MK-A0.1-G0	1,6	0,0052	10,8	9,4	7,4
MK-A1-G1	1,8	0,0110	11,2	10,1	8,4
MK-A0.5-G1	2,4	0,0095	11,1	10,0	8,4
MK-A0.1-G1	3,4	0,0090	11,2	9,9	8,5

Iegūtais SAS materiāls raksturojas ar augstu OH⁻ jonu izdalīšanos īsā laika periodā, bet, lai izveidotu efektīvu materiālu mangāna atdalīšanai ūdens attīrīšanas sistēmās, jānodrošina materiāla ilglaicīgu spēju paaugstināt ūdens vides pH. DTA analīzes uzrāda struktūras pārmaiņas materiālā, kas var ietekmēt sārmaino savienojumu izdalīšanos no materiāla struktūras ūdens vidē. Lai novērstu potenciālo risku, kas saistīts ar iespējamo kaitīgo savienojumu izdalīšanos no SAS ūdens attīrīšanas sistēmās, atsevišķu paraugu izgatavošanai līdz šim promocijas darbā izmantotais *ASRW* aizvietots ar komerciāli pieejamu alumīnija pastu (T). Izejmateriāli tika sagatavoti atbilstoši izvēlētajiem sastāviem, kas doti 9. tabulā. Nātrija silikāta aktivācijas šķīduma (Ms 1,47) attiecība pret sauso izejmateriālu maisījumu visiem sastāviem – 0,75.

9. tabula

Sārnu aktivizētu saistvielu maisījuma sastāvs

Sastāvs	IC	ASRW	G	T (% no cietās izejvielu masas)	Termiskā apstrāde
IC-A-SG0	1	1	–	–	–
IC-A-SG1	1	1	1	–	–
IC-A-SG1-200	1	1	1	–	200°C
IC-A-SG1-400	1	1	1	–	400°C
IC-T-SG0	1	–	–	0,35	–
IC-T-SG1	1	–	1	0,35	–
IC-T-SG1-200	1	–	1	0,35	200°C
IC-T-SG1-400	1	–	1	0,35	400°C

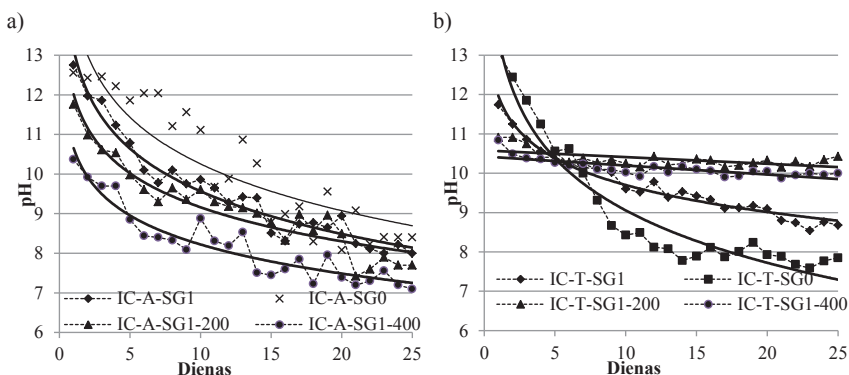
Pēc atveidošanas 3 dienas veci paraugi ar stikla piedevu termiski apstrādāti 200 un 400 °C 1 h. Piecas dienas veciem paraugiem noteikta OH⁻ jonu izskalošanās dinamika laika posmam līdz 25 dienām. Visiem SAS īpatnējās virsmas laukums pirms termiskās apstrādes ir robežās no 4–6 m²/g ± 1,3 m²/g. Pēc termiskās apstrādes īpatnējās virsmas laukums samazinājās līdz 0,7 ± 0,2 m²/g SAS paraugiem, kas izgatavoti ar T poru veidojošos reaģentu, bet paraugiem, kas izgatavoti ar *ASRW*, īpatnējās virsmas laukums nemainījās. Pēc iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka OH⁻ jonu izskalošanās ūdens vidē ir atkarīga no SAS izgatavošanai izmantotās poru veidojošās piedevas, termiskās apstrādes, virsmas laukuma un SAS sastāva (10. tabula).

Izskalotais sārnu daudzums pirmajā dienā (% no kopējā) dots 10. tabulā. SAS, kas izgatavoti ar *ASRW* (ar un bez stikla piedevas), izdala 57–59 % no kopējā izdalītā sārnu daudzuma, savukārt SAS, kas izgatavoti ar T, izdala 91,2 % (bez stikla), bet SAS ar stiklu sastāvā – 72,2 %.

Termiski apstrādātiem paraugiem, izgatavotiem ar T, pH līmenis ir stabils līdz pat 25. pārbaudes dienai. pH līmenis samazinās no pH 10,9 līdz pH 10,4 pH (IC-T-SG1-200) un no 0,8 līdz pH 10,0 (IC-T-SG1-400) (att. 9).

**Izskalotais OH^- jonu daudzums un SAS virsmas laukums pēc 25 dienu
ilga sārmainības testa veikšanas**

Sastāvs	pH pēc izskaloša- nas testa 1.dienas	pH pēc izska- lošanas testa 25.dienas	Izskalotais OH^- dau- dzums (mol/(l·g _{SAS}))	Izskalotais OH^- daudzums pēc 1 dienas (%)	Īpatnējais virsmas pēc izskalošanas testa (m ² /g)
IC-A-SG0	12,6	8,4	0,0162	42,9	43,02
IC-A-SG1	12,7	8,0	0,0213	44,0	82,23
IC-A-SG1-200	11,8	7,7	0,0072	80,6	7,36
IC-A-SG1-400	10,4	7,1	0,0038	72,7	1,02
IC-T-SG0	13,1	7,8	0,0252	79,5	86,12
IC-T-SG1	11,7	8,7	0,0270	56,9	118,09
IC-T-SG1-200	10,9	10,4	0,0097	8,4	10,12
IC-T-SG1-400	10,8	10,0	0,0091	11,2	10,16

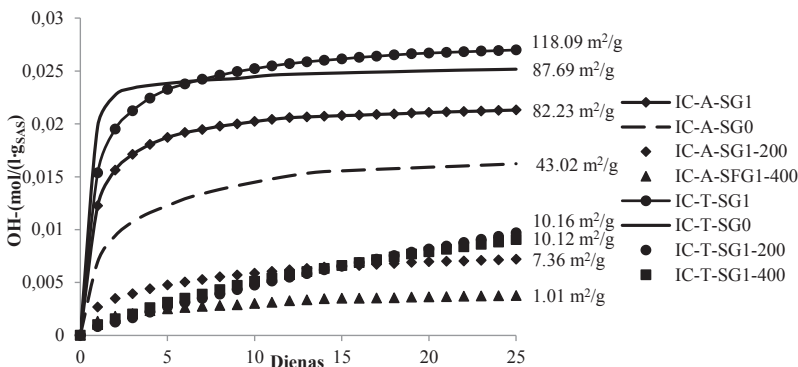


Att. 9. Vides pH līmenis pēc SAS izturēšanas dejonizētā ūdenī 25 dienas: a) izgatavoti ar T un b) izgatavoti ar ASRW

Visi paraugi ar stikla piedevu sastāvā izskalo lielāku OH^- jonu daudzumu 25 dienu periodā (

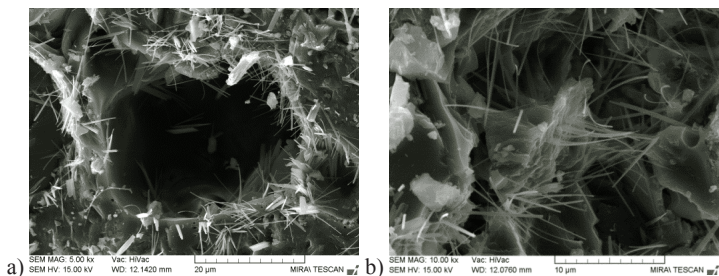
10. tabula). Kopējais OH^- jonu daudzums, kas izskalojies no SAS 25 dienu periodā, ir atkarīgs no izmantotā poru veidojošā reaģenta veida (T vai ASRW).

Materiālam pēc termiskās apstrādes OH^- šķīdība samazinājās; tā ir vienmērīga un ilgstoša (10. tabula). Kopējais izšķīdušais OH^- jonu daudzums termiski apstrādātiem paraugiem sasniedza 25 % no kopējā iespējamā, kas novērojams paraugiem bez termiskās apstrādes. Kā redzams attēlā 10., šķīšanas process ilgst līdz pat 25 dienām, un tas pieaug lineāri.



Att. 10. OH^- jonu šķīdība no sārmu aktivizētām saistvielām

pH līmenis visā sārmainības testa veikšanas periodā (25 dienas) ūdens šķīdumiem, kuros 24 h tika izturēti termiski apstrādāti paraugi ar T piedevu, saglabājās nemainīgās robežās pH 9,5–10,5 ar nelielu tendenci samazināties (att. 9).



Att. 11. Mikrostruktūra IC-T-SG1-200 pēc sārmainības testa veikšanas 25 dienu garumā. Palielinājums: a) 5 000 reizes, b) 10 000 reizes

Pēc sārmainības testa veikšanas SAS īpatnējās virsmas laukums ir būtiski palielinājies. Palielinoties izšķīdušajam OH^- daudzumam no SAS, pieaug arī materiāla īpatnējais virsmas laukums (att. 10 un

10. tabula). Tas ir izskaidrojams ar materiāla struktūras noārdīšanos ūdens ietekmē. BET rezultāti apliecina, ka paraugiem pieaug īpatnējās virsmas laukums no 4–6 m^2/g līdz 82 m^2/g (IC-A-SG1) un 118 m^2/g (IC-T-SG1) pēc 25 dienas ilga sārmainības testa veikšanas.

Arī termiski apstrādātiem SAS, kas izgatavoti ar T (IC-T-SG1-200), īpatnējais virsmas laukums pēc testu veikšanas pieaug no 0,7 līdz 10,0 m^2/g .

Iegūtie rezultāti parādīja, kā (1) zema kalcija SAS sastāvā palielinātais SiO_2 daudzums veicina sārmu difūziju; (2) izejvielu aktivizācija augsti sārmainā vidē tiek ierobežota ar stikla piedevu, kas nozīmē palielinātu OH^- jonu difūziju no SAS struktūras; (3) materiāla termiskā apstrāde uzlabo materiāla spējas efektīvi uzturēt pH līmeni konstantu, kas palielina materiāla darbības efektivitāti ūdens attīrīšanas sistēmās.

Pētījumi apstiprina to, ka ir iespējams izmantot termiski apstrādātus SAS kā pasīvo sistēmu pH līmeņa stabilizēšanai, nodrošinot ūdens attīrīšanas sistēmās vides pH robežas no 9,5 līdz 10,5. Līdz ar to var uzskatīt, ka zema kalcija satura SAS ar augstu sārmu izdalīšanās spēju ir potenciāli efektīvs materiāls ilgstošai paaugstināta pH nodrošināšanai un mangāna efektīvai atdalīšanai ūdens attīrīšanas sistēmās.

7. Porainu sārmu aktivizētu saistvielu izmantošana biogāzes reaktoros

SAS struktūrā jau materiāla veidošanās procesā tiek ieslēgts noteikts daudzums sārma, kas netiek patērēts materiāla sintēzes (aktivēšanas) procesa laikā. Pēc struktūras izveides sārmainie savienojumi izgulsnējas uz poru virsmām materiāla struktūrā, bet ūdens iedarbības rezultātā tie šķīst un pārvietojas uz apkārtējo vidi. Pateicoties materiāla daļēji slēgtajai poru struktūrai, sārmu izdalīšanas notiek pakāpeniski. Šādu materiālu var definēt kā alternatīvu un perspektīvu pasīvās pH stabilizēšanas sistēmu biotehnoloģiskajos procesos. Izejvielu masas attiecība, kas ir atkarīga no SAS izgatavošanai izmantoto izejvielu kompozīcijas, nosaka oksīdu $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecības, tādējādi ir iespējams mainīt materiāla sārmu izdalīšanas intensitāti un pH regulēšanas spēju.

Pētījumā izmantots metakaolīns MKw, alumīnija metāllūžņu pārstrādes atkritumi (*ASRW*) un stikla atkritumi (G), kā arī aktivācijas šķīdums ar Ms 1,68. Katram no sauso izejvielu sastāviem tika pievienots sārmu aktivizācijas šķīdums 4 dažādos apjomos attiecībā pret sauso izejvielu maisījumu (R) — 0,30; 0,45; 0,60 un 0,75. Mainot aktivācijas šķīduma attiecību, sastāvā izmainās SiO_2 un Na_2O daudzums. Visiem sastāviem tika aprēķināta $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ un $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ attiecība, un tā ir dota 11. tabulā.

Materiāla fizikālās īpašības dotas 12. tabulā. Materiāliem, kuru izgatavošanai izmantotais aktivatora apjoms ir vislielākais (0,75), ir vismazākā tilpummasa (no 346 ± 17 līdz $410 \pm 15 \text{ kg/m}^3$). Samazinoties aktivatora šķīduma apjomam (R) no 0,75 līdz 0,30, materiāla tilpummasa palielinās no 9 līdz 21 %. Ūdensuzsūce visiem paraugiem samazinās, palielinoties izmantotā aktivatora apjomam R. Atvērtā porainība ir robežās no 21–31 %, bet kopējā porainība no 73 līdz 86 %.

11. tabula

Sārmu aktivizētu saistvielu sastāvi

Sastāvs	SAS kompozīcijas proporcijas			
	MKw	ASRW	G	R
MKw-A1-G0-0.30	1	1	0	0,30
MKw-A1-G0-0.45	1	1	0	0,45
MKw-A1-G0-0.60	1	1	0	0,60
MKw-A1-G0-0.75	1	1	0	0,75
MKw-A2-G1-0.30	1	2	1	0,30
MKw-A2-G1-0.45	1	2	1	0,45
MKw-A2-G1-0.60	1	2	1	0,60
MKw-A2-G1-0.75	1	2	1	0,75
MKw-A1-G1-0.30	1	1	1	0,30
MKw-A1-G1-0.45	1	1	1	0,45
MKw-A1-G1-0.60	1	1	1	0,60
MKw-A1-G1-0.75	1	1	1	0,75

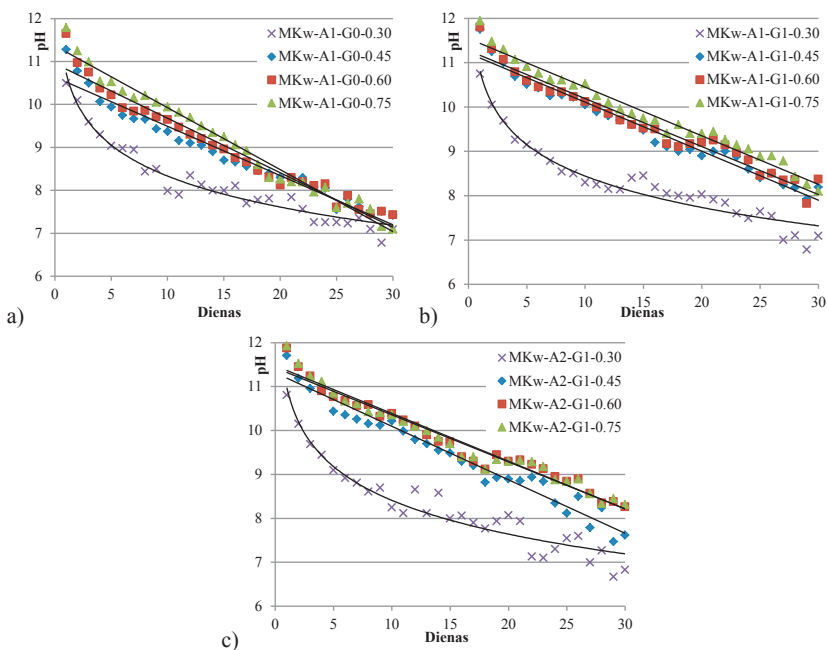
12. tabula

SAS fizikālās īpašības un sārmainības testa rezultāti

Īpašības	Rezultāti											
	MKw-A1-G0-R				MKw-A1-G1-R				MKw-A2-G1-R			
	0,3	0,45	0,6	0,75	0,3	0,45	0,6	0,75	0,3	0,45	0,6	0,75
Tilpummasa, kg/m ³	700	418	408	346	797	453	433	410	675	484	404	383
Ūdensuzsūce, masas %	45	67	67	77	58	58	52	51	42	58	66	69
Atvērtā porainība, %	31	28	28	27	29	26	23	21	28	27	27	27
Kopējā porainība, %	73	84	84	86	80	82	83	84	74	81	84	85
Karbonātu sārmainība, CaCO ₃ eq ml/L/g	134	307	371	526	182	532	761	932	178	477	819	899
Bikarbonātu sārmainība, CaCO ₃ eq ml/L/g	298	311	315	270	329	219	210	200	276	227	237	218
Kopējā sārmainība, CaCO ₃ eq ml/L/g	433	618	686	796	511	751	971	1132	454	704	1056	1117
Masas zudumi pēc testa (30 d), %	13,7	1,4	8,1	5,6	7,9	9,5	14,1	20,3	7,1	8	1,3	12,7

Katru dienu ik pēc 24 h ilgās paraugu izturēšanas dejonizēta ūdenī 30 dienu periodā tika noteikta materiālu sārma izdalīšanas ātrums un daudzums (kinētika), kā arī izrēķināta šķīduma buferkapacitāte.

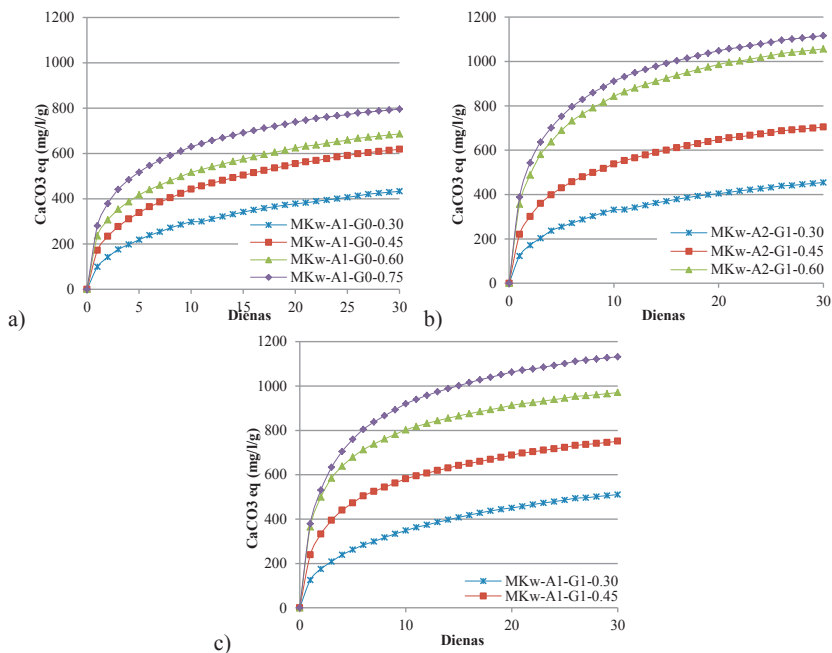
Lielāks SAS izgatavošanai izmantotā aktivatora apjoms nodrošina augstāku pH līmeni ūdens vidē pēc paraugu izturēšanas 24 h laikā. Ūdens maksimālais pH līmenis tiek sasniegts, ja SAS izgatavošanai izmantotā aktivatora apjoms attiecībā pret sauso izejmateriālu maisījumu ir 0,45, bet, palielinot to līdz 0,75, ūdens vides pH līmenis būtiski nemainās. Ūdens vides pH līmenis pēc 30 dienu ilga buferkapacitātes testa veikšanas samazinājās līdz pH 7,1 un 7,4 (att. 12).



Att. 12. pH līmeņa izmaiņas ūdens videi pēc buferkapacitātes testa veikšanas laikā

Kopējā sārma šķīduma buferkapacitātes kinētika 30 dienu ilgam testa periodam dota 13. attēlā. Līknes uzrāda nepārtrauktu sārma izdalīšanos laikā. Kopējo šķīduma buferkapacitāti būtiski ietekmē SAS izejvielu kompozīcija un izmantotā aktivācijas šķīduma apjoms. Intensīvāka sārma izdalīšanās konstatēta paraugiem, kuru izgatavošanai izmantots aktivators ar apjomu $R = 0,75$. Paraugiem MKw-A1-G0-R pirmajā dienā izdalījās 23–35 % no kopējā iespējamā buferkapacitātes šķīdumā esošā sārma daudzuma, kas noteikts 30 dienas ilgā testā.

Otrajā un turpmākajās eksperimenta dienās sārmu izdalīšanās stabilizējas vienmērīga ar tendenci samazināties laikā (att. 13.a). Paraugi ar stikla piedevu (MKw-A1-G1-R un MKw-A2-G1-R) uzrāda lielāku izdalītā sārna daudzumu, kas var izdalīties 30 dienu laikā, salīdzinot ar paraugiem bez stikla — MKw-A1-G0-R.

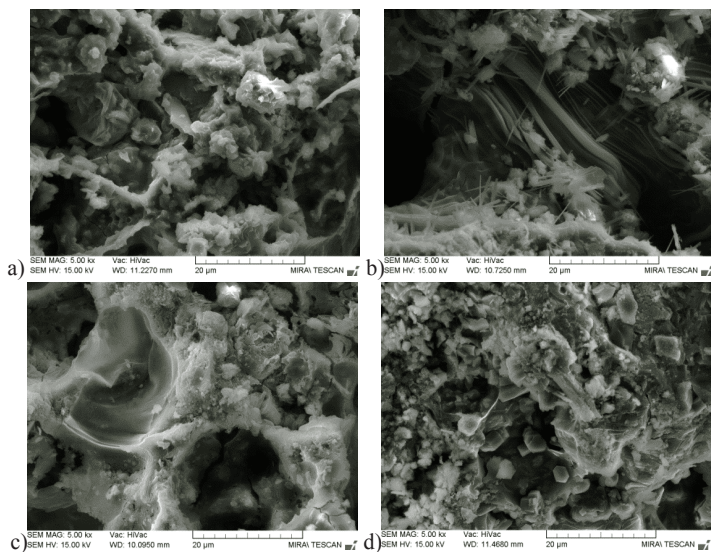


Att. 13. Kopējā SAS spēja veidot šķīduma buferkapacitāti

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

Iegūto materiālu mikrostruktūra dota 14. attēlā. Uz poru virsmām ir novērojamas gaišas krāsas kristāliskas vielas. Pēc buferkapacitātes testa veikšanas

kristāli uz poru virsmas vairs netika novēroti (att. 14.b un d). Tādējādi var uzskatīt, ka šīs kristāliskās vielas nosaka materiāla sārna izdalīšanās kinētiku un ūdens šķīduma buferkapacitāti.



Att. 14. SAS materiāla MKw-A1-SG0 (a) un MKw-A1-SG1 (b) struktūra pirms izskalošanas testa un pēc izskalošanas testa (c, d). Palielinājums 5 000 reizes

Paraugi, kas izmantoti termiskai materiāla struktūras pārveidei, ir izgatavoti no MKw, *ASRW*, stikla ar paaugstinātu Na saturu (SG) un aktivatoriem ar Ms 1,47, 1,68 un 1,93. Aktivatora attiecība pret sausajām izejvielām ir 0,60 (13. tabula). Pamatojoties uz DTA pārbaužu rezultātiem, kur tika konstatēti endoeфекti, SAS paraugi tika karsēti temperatūrās 200 un 400 °C. SAS tika veikts buferkapacitātes tests pēc materiāla izkarsēšanas šajās temperatūrās. Pēc buferkapacitātes testa veikšanas tika secināts, ka sārmu izdalīšanās no modificēta SAS var turpināties līdz pat 70 dienas ilgā periodā, iegūtā šķīduma pH no tā būtiski nemainās.

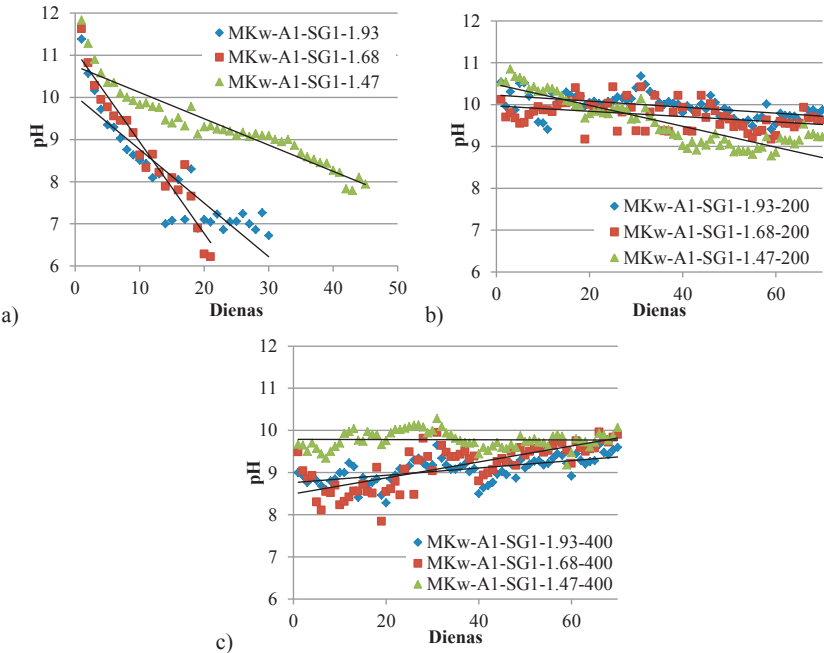
Ūdens šķīduma pH līmeņa izmaiņu rezultāti pārbaudes periodā doti 15. attēlā. Termiski neapstrādātiem paraugiem pH līmenis pakāpeniski samazinājās no pH 11,4–11,8 līdz 6,2–7,9 (Att. 15.a). Paraugi MKw-A1-SG1-1.47 ar augstāko sārmu saturu aktivatorā uztur augstāku pH līmeni ilgākā laika periodā (līdz 45 dienām). Palielinoties aktivatora Ms un samazinoties sārna saturam aktivatorā, ūdens šķīduma pH pēc buferkapacitātes testa veikšanas pēc 18 dienām

pazeminās zem pH 8 paraugiem MKw-A1-SG1-1.68 un pēc 13 dienām — paraugiem MKw-A1-SG1-1.93.

13. tabula

SAS sastāvs un termiskās apstrādes temperatūra

Sastāvs	MKw	ASRW	SG	Ms	Apstrādes temperatūra, °C
MKw-A1-SG1-1.47	1	1	1	1,47	—
MKw-A1-SG1-1.47-200	1	1	1	1,47	200
MKw-A1-SG1-1.47-400	1	1	1	1,47	400
MKw-A1-SG1-1.68	1	1	1	1,68	—
MKw-A1-SG1-1.68-200	1	1	1	1,68	200
MKw-A1-SG1-1.68-400	1	1	1	1,68	400
MKw-A1-SG1-1.93	1	1	1	1,93	—
MKw-A1-SG1-1.93-200	1	1	1	1,93	200
MKw-A1-SG1-1.93-400	1	1	1	1,93	400

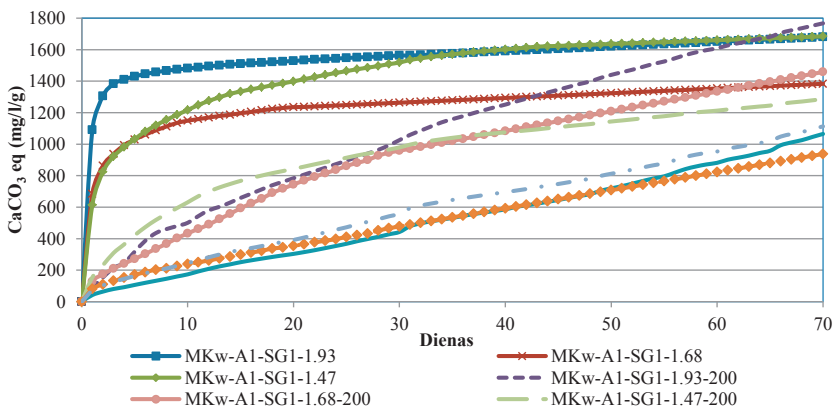


Att. 15. pH līmeņa pārbaudes ūdens šķīduma izvilkumiem no sārmu aktivizētiem materiāliem:
a) nemodificētam b) modificētam 200 °C un c) modificētam 400 °C

Modificētiem materiāliem 200 un 400 °C pH līmenis saglabājas stabils visu eksperimenta laiku — līdz pat 70 dienām. Pēc termiskās apstrādes sākotnējais ūdens šķīduma pH līmenis samazinās līdz pH 10,1–10,5 paraugiem, kas apstrādāti 200 °C, un līdz pH 9,0–9,7 — paraugiem, kas termiski apstrādāti 400 °C. Eksperimenta beigās, pēc 70. dienas, pH līmenis 200 °C apstrādātam paraugiem ir pH 9,2–9,7, savukārt 400 °C apstrādātam paraugiem tas ir pH 9,6–10,0 neatkarīgi no SAS izgatavošanai izmantotā aktivatora Ms.

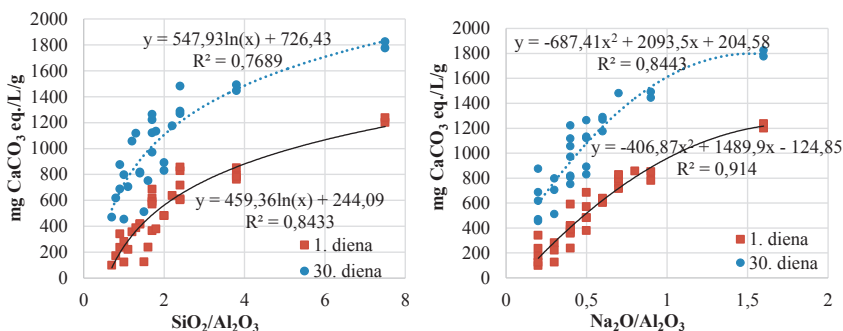
Ūdens šķīdumiem, kuros 24 h tika izturēti SAS paraugi, tika aprēķinātas buferkapacitātes spējas. Rezultāti doti 16. attēlā. Nemodificētiem materiāliem (MKw-A1-SG1-1.93 un MKw-A1-SG1-1.68), kuru izgatavošanai izmantoti aktivatori ar augstākajiem Ms (1,93 un 1,68) sārma izskalošanās pirmajās dienās notiek ļoti intensīvi, bet strauji samazinās laikā. Savukārt MKw-A1-SG1-1.47 sārma izskalošanās salīdzinoši notiek vienmērīgāk ilgstošāku laika periodā, salīdzinot ar pārējiem sastāviem.

Modificēti materiāli nodrošināja konstantu buferkapacitāti ūdens videi laikā līdz pat 70. dienai. 200 °C temperatūrā apstrādāti materiāli nodrošināja augstāku sārma izskalošanās intensitāti salīdzinājumā ar 400 °C apstrādātiem paraugiem. Termiski apstrādāti paraugi (200 °C) eksperimenta beigās, pēc 70 dienām, uzrādīja praktiski tādu pašu kopējo izskalošanos sārma daudzumu kā nemodificēts materiāls. 400 °C apstrādāts materiāls uzrādīja viszemāko izskalošanos sārma daudzumu laikā, bet šķīduma buferkapacitāte turpināja pieaugt līdz pat 70. dienai. Šādam materiālam ir potenciāls nodrošināt ūdens vides buferkapacitāti vēl ilgākā laika periodā.



Att. 16. Buferkapacitātes īpašības ūdens šķīdumiem, kuros izturēti modificēti SAS

Balstoties uz buferkapacitātes testa rezultātiem, tika sagatavotas vadlīnijas, pēc kurām ir iespējams noteikt materiāla spēju nodrošināt augstas buferkapacitātes īpašības bioreaktoros esošajam šķīdumam. Galvenie parametri sārmu aktivizēta materiāla iegūšanai ir tā ķīmiskā sastāva attiecības: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ un $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Šīs attiecības var variēt plašā intervālā. Materiālu buferkapacitāte atkarībā no izmantotā SAS $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dota 17. attēlā. Pieaugot SiO_2 daudzumam sastāvā, ievērojami palielinās sārmu šķīdība, un vides buferkapacitāte pieaug. Pirmajā dienā starp SAS kompozīcijas izejvielu attiecībām un šķīduma buferkapacitāti ir laba korelācija, bet 30. dienā izkļiede ir lielāka, jo jāņem vērā materiāla fizikālās īpašības (porainība, ūdensuzsūce utt.). 17. attēlā ir uzrādīta materiāla spēja ietekmēt šķīduma buferkapacitāti atkarībā no $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecības. Pieaugot Na_2O attiecībai pret Al_2O_3 , palielinās materiāla sārma šķīdība un pieaug ūdens šķīduma buferkapacitāte.



Att. 17. Sārmu aktivizēta materiāla buferkapacitāte atkarībā no $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ attiecības

8. Secinājumi

1. Ja poraini sārmu aktivizēti materiāli izgatavoti no 700–800 °C temperatūrā kalcinētiem illīta vai kaolīna māliem, alumīnija pārstrādes atkritumiem, stikla un nātrija silikāta šķīduma, tad:
 - a. sārmu aktivizētām saistvielām, kas izgatavotas uz metakaolīna bāzes (aktīvais Al_2O_3 32.4 % pēc kalcinēšanas 800 °C), piemīt izteikti amorfa struktūra, kas raksturo minerālu pārveidošanos (pārstrukturizēšanos) augsti sārmainā vidē, savukārt uz illīta mālu bāzes (aktīvais Al_2O_3 5.55 % pēc kalcinēšanas 800 °C) veidotām saistvielām konstatēta vāji amorfa struktūra, ko apliecina *XRD* rezultāti;
 - b. kalcinētiem kaolīna un illīta māliem augsti sārmainā vidē notiek ķīmisko saišu pārstrukturizēšanās un jaunu saišu veidošanās, kas liecina par jaunu saistvielas struktūras veidošanos. Stikla piedeva sārmu aktivizētas saistvielas kompozīcijā palielina amorfo vai daļēji kristālisko nātrija karbonātu un nātrija bikarbonātu klātbūtni poru šķīdumā. Tas liecina, ka stikla piedevas iekļaušana kompozīcijā ierobežo reakciju starp aktivizācijas šķīdumu un kalcinētiem māliem, ko apliecina *FTIR* spektrālā analīze;
 - c. nātrija silikāta aktivizācijas šķīdums ar silikāta moduli no Ms 1,47 līdz 1,93 ir piemērots porainu sārmu aktivizētas saistvielas izgatavošanai.
2. Pirmo reizi ir iegūta augsti poraina sārmu aktivizētu saistvielu grupa (kopējā porainība no 69 līdz 87 %, tilpummasa no 317 līdz 797 kg/m³), kuru porainība ir atkarīga no izejvielu kompozīcijai pievienotā alumīnija metāl-lūžņu pārstrādes atkritumu (*ASRW*) vai komerciāli pieejamās alumīnija hidroksīda pastas (T) daudzuma.
3. Pierādīti trīs jauni pielietojumi porainiem sārmu aktivizētiem materiāliem dažādās tautsaimniecības nozarēs:
 - a. iegūts porains būvmateriāls uz kalcinētu kaolīna vai illīta mālu bāzes bez stikla piedevas. Mainot *ASRW* daudzumu kompozīcijā, iegūto būvmateriālu tilpummasa mainās no 550 līdz 675 kg/m³, atvērtā porainība — no 21 līdz 33 %, ūdensuzsūce — no 32 līdz 56 %, bet kopējā materiāla porainība ir no 71 līdz 79 %. Iegūto būvmateriālu spiedes pretestība ir no 1,4 līdz 3,8 MPa. Iegūtā būvmateriāla siltumvadāmība ir 0,14–0,15 W/m·K. Atbilstoši LVS 405:2002 standartam iegūtie būvmateriāli neatbilst salturības prasībām pēc 25 ciklu veikšanas (masas zudumi 3,3–40,0 % un spiedes pretestības zudumi no 10 līdz 55 %). Pēc sulfātu iedarbības testa

(SIA 262/1, pielikums D) veikšanas būvmateriālam konstatēti spiedes pretestības zudumi no 0 līdz 45 % sastāviem, kas izgatavoti no kalcinētiem kaolīna māliem un 10 līdz 58 % — uz illīta mālu bāzes veidotiem būvmateriāliem. Neatbilstība minēto standartu kritērijiem norāda uz to, ka iegūtajiem būvmateriāliem jāpiemēro īpaši lietošanas nosacījumi;

- b. no kalcinētiem illīta māliem (IC) un stikla (G), izmantojot poru veidojošās piedevas (*ASRW*) (daudzums — 0,1 masas vienības daļa), iegūts materiāls ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ masas attiecība 7,9) ar kopējo OH^- jonu izskalošanās intensitāti 0,0371 mol/l/gSAS ūdens vidē, pie tam 95 % no kopējā izskalošanā OH^- jonu daudzuma izskalojas pirmajās 5 dienās. Materiālu termiski apstrādājot 200 °C temperatūrā, tiek panākta vienmērīga un ilgstoša OH^- jonu izskalošanās no materiāla struktūras, un ūdens vides pH līmenis 25 dienu laikā tiek saglabāts robežās no pH 9,5 līdz 10,5. Šāds termiski apstrādāts materiāls ir piemērots izmantošanai ūdens attīrīšanas sistēmās;
- c. sārmu aktivizētu saistvielu izejvielu ķīmiskais sastāvs un to proporcijas kompozīcijā nosaka $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ un $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ attiecību materiālā, tādējādi ir iespējams prognozēt sārmu izdalīšanās intensitāti no materiāla. Augsta sārna satura savienojumu izdalīšanās intensitāte no sārmu aktivizēta materiāla struktūras sākotnējā periodā (1–5 dienas) nodrošina skābā substrāta pH līmeņa paaugstināšanos līdz pH 6–7, kas nepieciešams biotehnisko procesu uzsākšanai. Zinot sārmu izdalīšanās intensitāti, iespējams noteikt sārmu aktivizēta materiāla masu, kas nepieciešama optimālas vides pH nodrošināšanai bioreaktoros. Turpmāko biotehnoloģisko procesu laikā materiāls uztur stabilu substrāta pH līmeni, kas nodrošina optimālus vides apstākļus metanogēno baktēriju attīstībai un paaugstinātu reaktora ražīgumu.

GENERAL DESCRIPTION OF THE DOCTORAL THESIS

Topicality of the Research and Formulation of the Problem

Alkali activated binders (AABs) are made by activating ingredients consisting of silicate or aluminosilicate powders in a highly alkaline environment [26], [27]. In the process of alkali activation at a room temperature or a slightly increased temperature (up to 100 °C), new aluminosilicate compounds are formed, which are stable in the water environment [28]. Unrenewable natural resources as well as industrial waste consisting of amorphous SiO_2 and Al_2O_3 can be used as raw materials for obtaining AABs. The amount of CO_2 emissions generated during the alkali activation process of the raw materials (or secondary raw materials coming from waste) is relatively low compared to the production of ordinary Portland cement (OPC).

To determine and justify the use of the AAB in different sectors of economy, it is necessary to conduct in-depth studies about the alkali activation process and the impact that raw materials and their proportions have on the properties of AAM. Such economy sectors as civil engineering, energetics, water management etc. are interested in the use of AABs and their materials for finding solutions to certain problems specific to each economic sector.

Possible replacement of the OPC with alternative binders is on the agenda in the world; therefore, new cementitious materials are created aimed at decreasing the levels of industrial pollution, CO_2 emissions from the binder production as well as use of the unrenewable natural resources [1]. Based on the research conducted during the last 25 years, AABs are regarded as progressive binders which can be used as OPC substitutes effectively [1]. According to the information found in the literature about the CO_2 emission calculations, levels of CO_2 emissions generated in the production process of AABs (based on fly ash and metakaolin) can be up to 80 % lower compared to the production of the OPC [6]. Industry representatives are mainly interested in the high strength and durability of AABs [14] as well as its minimal impact on the environment quality [15]. According to the scientists and engineers, the binders used in the construction and other sectors of economy, which are produced without use of limestone as a raw material, are promising materials for the future use having several advantages:

- Unrenewable natural resources are used less or are not used at all;
- Industrial and municipal waste can be used;
- Significant consumption of energy resources, including fossil fuels, is not necessary;
- Low production temperature;

- Complicated and energy-intensive production equipment is not necessary;
- High technical properties;
- Potential to create building elements for the sustainable construction;
- Full or partial substitution of binder of the traditional OPC.

With the increasing demand for energy resources, search of new alternative energy resources becomes more widespread. One of the most perspective sources of the alternative energy is use of the milk processing industry by-products (for example, whey) for the biogas production with anaerobic treatment; however, one of the main problems is the acidification of the reactor environment due to the low whey pH (< 6) [136]. AAB has a potential of becoming a perspective material for the alternative passive pH control system by ensuring the buffer capacity properties of the solution because in the formation process of the AAB certain amount of alkali is enclosed in its structure as pore solution. After hardening of the material, alkaline compounds precipitate and crystallise on the surfaces of pore walls in the form of crystalline compounds; consequently, in the water environment their leaching processes ensure buffer capacity of the environment as an increase of the pH level. Such a passive pH regulation system is not described in the scientific literature; therefore, for the successful use of this passive pH regulation system it is necessary to conduct a scientific research on the impact of the structure and composition of the material on the possible environment pH regulation.

AAB materials have a potential of application in the water treatment technologies, where it is necessary to maintain a high pH level ensuring effective flocculation process that leads to effective separation of particles, colloids and certain dissolved elements from the waste water. As AABs are produced by using activating solutions with high pH (pH 12.6 — 14.0 depending on the activating solution used) and part of the alkaline compounds precipitates and crystallises on the surfaces of pore walls remaining in the structure in the form of water-soluble compounds, the pH level of the environment increases in the solution process. This approach to the use of AAM is not described in the scientific literature.

The Aim of the Doctoral Thesis

The objective of the research is to develop porous materials on the basis of alkali activated binders and to justify their possible application in:

1. Construction sector — to obtain construction materials with the properties analogue to those of lightweight concrete;

2. Water management — to obtain porous materials which ensure higher pH (9.5-10.5) of the environment in water treatment systems for the separation of manganese impurities;
3. Energetics — to obtain porous materials which ensure high buffer capacity of the substrate and raise biogas production efficiency.

The Tasks of the Doctoral Thesis

The following tasks have been set in order to achieve the aim of the Doctoral Thesis:

1. To determine chemical and mineralogical composition of the raw materials used in AABs as well as their physical and chemical properties;
2. To examine restructuration of the raw materials in highly alkaline environment and the formation processes of new minerals by using instrumental methods XRD, FTIR, DTA, SEM;
3. To examine the impact of various factors (raw material composition, concentration of activation solution, etc.) on the chemical, mechanical and physical properties of the obtained materials;
4. To develop porous building materials with the density from 540–675 kg/m³, compressive strength from 1.4–3.8 MPa, freeze-thaw resistance class F25, thermal conductivity 0.1–0.2 W/(m·K);
5. To develop porous materials for the water treatment systems with balanced alkali release in the water environment during a period of 25 days by ensuring high pH of the environment ranging from 9.5 to 10.5;
6. To develop porous materials with the long-term (70 days) capacity to ensure high buffer capacity of the solution and pH of the environment from 6.0 to 7.0 in the biogas reactors.

Scientific Novelty of the Research

As a result of experimental investigations, the porous alkali activated binders (AABs) have been obtained and studied for the first time, as well as the process of their formation from the calcined low carbonate illite or kaolinite clay, waste products consisting of metakaolin and aluminium scrap recycling waste (ASRW). For the first time, it has been proven that metakaolin can be replaced with calcined low carbonate illite clay from Latvia for the production of AABs. It has also been proven that the raw material proportions and the chemical composition have an impact on the AAB properties and determine the application of the material in construction, energetics and water management.

Physical and mechanical properties of the binders can be changed along with the amount of pore forming additive in the composition. For the first time it

has been proven that ASRW and commercially available $\text{Al}(\text{OH})_3$ paste can be used as pore forming additives.

Depending on the chemical composition and proportions of the raw material ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mass proportion from 0.7 to 7.5 and $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — from 0.2 to 1.6), it is possible to obtain materials which are suitable for use in energetics and water management. It has also been proven that by adding glass with high Na content (21 %) to the composition, alkali leaching from the AAB structure is facilitated and high buffer capacity of the environment is ensured for the period of up to 30 days. Therefore, this material can be used as an efficient solution for the increase of pH level (pH 6.0–6.5) in bioreactors, where acidic medium, such as acidic whey, is used for the production of biogas.

For the first time, it has been proven that by thermal treatment of AABs it is possible to ensure smooth release of the alkali compounds from the AAB structure in the period of up to 25 days and pH increase of the water environment to 10.0–10.5. Therefore, it can be concluded that thermally treated AABs increase the efficiency of manganese impurity release in the water treatment systems.

Practical Application of the Research Results

Within the framework of the Doctoral Thesis, it has been proven that AAB can be used in the construction sector as an alternative binder for the production of lightweight concrete as well as in bioreactors and water treatment systems for the pH stabilization in water environment.

The studies described in the scientific literature that are related to the AAB have been oriented to the production of the materials for the needs of construction sector so far. The materials that are created, investigated and described in the present Doctoral Thesis expand the field of scientific research with regard to the application of AABs in various sectors of economy in an unconventional way.

AABs are conventionally regarded as alternative binders to substitute OPC, namely, for production of high strength concrete and mortar. Porous building materials have been obtained for the first time, which are produced on the basis of AABs and their properties are comparable with those of the aerated lightweight concrete products that are well-known in the construction sector.

Research on the possible application of AABs in energetics and water management has been conducted for the first time.

With the increasing demand for primary energy resources, search of new alternative energy resources becomes more widespread. One of the most perspective sources of alternative energy is biogas production with anaerobic treat-

ment of the acidic whey pH (< 6) [136]. AAB is an innovative and perspective material for the passive pH control in bioreactors as well as for the increase of the biogas production efficiency. In the available scientific literature this method, which can be used in the pH control systems to ensure the necessary environment pH in bioreactors, is not described.

Thermally treated AAB ensures smooth alkali compound leaching rate in the period of up to 70 days and the increase of the environment pH to 10.0–10.5. Flocculation process in the environment with high pH ensures efficient separation of the colloids and certain dissolved elements from the waste water. Accordingly, thermally treated AABs significantly increase the efficiency of manganese compound separation in the water treatment systems. The above-mentioned application in the water treatment systems has not been described in the scientific literature so far.

Understanding of the production and application of AABs in various economic sectors contributes to the knowledge of the future construction specialists and materials scientists about new alternative binders. Profound understanding of the possible application of new binders and their production advantages can promote the use of new materials among the specialists. Results of the research conducted within the framework of the present Doctoral Thesis describe the production of new binders and products from local raw materials by using an alkali activation technology allowing recycling waste in an efficient way. These research results can be used for the pedagogical purposes in the fields of construction, chemistry and biochemistry.

The Methodology of the Research

The mineralogical composition of AABs used for the research was determined with XRD (PANalytical X'Pert PRO), and the distribution of elements in the material was determined with EDX (EDS, Oxford Instruments 7378). Structural analysis of functional groups was performed with FTIR (VARIAN 800 FT-IR). Thermogravimetric analysis of AABs was performed with high temperature DTA/DSC Baehr DTA 703. SEM (Tescan Mira/LMU) was used for microstructural research.

Research on the physical, mechanical and durability properties of the obtained alkali activated construction materials was conducted according to LVS EN 1015-11, LVS EN 1097-6, LVS EN 1097-7, LVS 405, ASTM C188, SIA 262/1 Appendix D. Thermal conductivity was determined with heat flow meter instrument LaserComp FOX 660.

Hydroxide ion leaching test was performed with a titration method by using 0.01M HCl that resulted in calculation of the amount of OH^- ions as $\text{mol/l/g}_{\text{SAS}}$.

The pH level was detected with pH/mV meter HI 991003. Capability of the material to maintain the buffer capacity of the solution was expressed as CaCO_3 equivalent on 1 g SAS (CaCO_3 eq. $\text{mg/l/g}_{\text{SAS}}$).

The Scope of the Research and Research Limitations

With regard to the aim of the present Doctoral Thesis, research was conducted on the porous low calcium system alkali activated binders which were based on calcined illite clay or kaolinite clay with total active SiO_2 and R_2O_3 content from 8 to 34 %. Chemical restructurisation of sodium silicate activation solution with 1.47 to 1.93 was used in research. The Doctoral Thesis focuses on porous alkali activated materials by including in the composition pore forming agents – aluminium scrap recycling waste and commercially available $\text{Al}(\text{OH})_3$ paste.

Research on the application of the obtained material in the sectors of construction, water treatment and energetics was conducted. Within the framework of the Doctoral Thesis, properties of the porous alkali activated material were covered, while suitability for the chosen application in the respective sector of economy was justified in the scientific projects, where the author of the Doctoral Thesis cooperated with experts of the respective sector.

Thesis Statements to Be Defended

1. Efficiency of the alkali activation process and properties of alkali activated binders are determined by the proportion of raw materials and the chemical composition (content of active Al_2O_3 and SiO_2 in thermally treated clay, amount of aluminium scrap recycling waste and glass additives in the composition, silicate modulus of activation solution).
2. Alkali activated binders can be used in construction material production, water treatment systems and biogas reactors:
 - d) Porous alkali activated binders (density from 320 to 550 kg/m^3) can be obtained by using aluminium scrap recycling waste (ASRW) as well as commercially available $\text{Al}(\text{OH})_3$ paste;
 - e) By using glass additive in the composition of binder, the ability of alkali activated binders to leach alkali compounds and to ensure higher pH of the water environment as well as high buffer capacity of the environment is raised.
 - f) By thermally treating alkali activated binders it is possible to obtain materials which are capable to ensure an increased pH level in the water environment in the long term.

The Structure and Volume of the Doctoral Thesis

The Doctoral Thesis consists of an Abstract, Introduction, six main chapters divided into sub-chapters, Conclusions and Bibliography with 166 reference sources. Chapter 1 presents a literature review, Chapters 2 to 6 cover the aim and tasks of the Doctoral Thesis.

The total volume of the Doctoral Thesis is 139 pages; it has been illustrated by 76 figures and 24 tables. The Doctoral Thesis has been written in Latvian.

The Approbation of the Results — List of Relevant International Conferences

1. Rugele, K., Bumanis, G., Bajare, D., Mezule, L., Pitk, P. Effect of Glass Additive in Alkaline Granules in Anaerobic Treatment of Whey. In: The 5th International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice, Italy, November 17–20, 2014.
2. Bumanis, G., Bajare, D. Porous Geopolymers in Construction Industry. In: XXIII Scientific and Technical Conference of the Latvian Concrete Association (Porainie geopolimeri buvniecībai, Latvijas Betona savienības XXIII zinātniski tehniskā konference), Riga, Latvia, November 6, 2014.
3. Bumanis, G., Bajare, D. The Effect of Porous Alkali Activated Material Composition on Buffer Capacity in Bioreactors. In: ICWRRED 2014: XII International Conference on Water Resources and Renewable Energy Development, Paris, France, October 30–31, 2014.
4. Bumanis, G., Bajare, D. The Effect of Alkaline Material Particle Size on Adjustment Ability of Buffer Capacity. In: The 23rd International Baltic Conference on Materials Engineering 2014, Kaunas, Lithuania, October 23–24, 2014.
5. Bumanis, G., Bajare, D. Obtaining Porous Construction Material Using Alkali Activation Technology. In: The 55th International Scientific Conference of Riga Technical University, Section “Construction Science”, Riga, Latvia, October 17, 2014.
6. Bajare, D., Bumanis, G. Alkali Diffusion in Porous Alkali Activated Materials. In: Non-Traditional Cement & Concrete V: Proceedings of the International Conference organized by Brno University of Technology & ŽPSV, a.s., Lithuania. Brno, June 16–19, 2014. Brno: 2014, pp. 9–12.
7. Bumanis, G., Bajare, D., Locs J. The Effect of Activator on the Properties of Low-Calcium Alkali-Activated Mortars. In: The 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology, BALTMATTRIB 2013, Riga, Latvia, November 14–15, 2013.

8. Bajare, D., Sahmenko, G., Justs, J., Bumanis, G. Obtaining Composition of Geopolymers from Local Industrial Wastes. In: Civil Engineering '11: International Scientific Conference: Proceedings, Latvia, Jelgava, May 12–13, 2011. Jelgava: Latvia University of Agriculture, Faculty of Rural Engineering, 2011, pp. 50–56. ISSN 2255-7776.

List of the Author's Scientific Publications on the Topic of the Doctoral Thesis

1. Bajare, D., Bumanis, G. Porous Alkali Activated Materials with Slow Alkali Release Kinetics – Part I: Role of Composition. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2015 (Accepted for publishing).
2. Bumanis, G., Rugele, K., Bajare, D. The Effect of Alkaline Material Particle Size on Adjustment Ability of Buffer Capacity. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 2015 (Accepted for publishing).
3. Bajare, D., Bumanis, G., Korjamins, A. New Porous Material Made from Industrial and Municipal Waste for Building Application. *Medžiagotyra* 20 (3), 2014, pp. 333–338.
4. Rugele, K., Bumanis, G., Bajare, D., Lakevics, V., Rubulis, J. Alkaline Activated Material for pH Control in Biotechnologies. *Key Engineering Materials*, Vol. 604, 2014, pp. 223–226.
5. Bumanis, G., Bajare, D., Locs, J. The Effect of Activator on the Properties of Low-Calcium Alkali-Activated Mortars. *Key Engineering Materials*, Vol. 604 (2014), pp. 169–172.
6. Rugele, K., Bumanis, G., Erina, L., Erdmane, D. Composite Material for Effective Cheese Whey Anaerobic Digestion. *Key Engineering Materials*, Vol. 604, 2014, pp. 236–239.
7. Bumanis, G., Bajare, D. The Effect of Porous Alkali Activated Material Composition on Buffer Capacity in Bioreactors. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering*, Vol.8, No. 10, 2014, p. 6.
8. Bajare, D., Bumanis, G. Alkali Diffusion in Porous Alkali Activated Materials. *Non-Traditional Cement & Concrete V: Proceedings of the International Conference organized by Brno University of Technology & ŽPSV, a.s., Brno: 2014*, pp. 9–12.
9. Bajare, D., Bumanis, G., Korjamins, A., Sele, L. Reuse of Non-metallic Residues from Aluminium Recycling Industry in Production of Porous Building Materials. *Proceedings of the 1st International Conference on Construction Materials and Structures, Republic of South Africa, Johannesburg, November 24–26, 2014*, pp. 136–144.

10. Bajare, D., Bumanis, G., Sahmenko, G., Justs, J. Obtaining Composition of Geopolymers (Alkali Activated Binders) from Local Industrial Wastes. Civil Engineering '11 – The 3rd International Scientific Conference, Proceedings 3, 2011, pp. 50–56.

CONTENTS OF THE DOCTORAL THESIS

The introductory part of the Doctoral Thesis contains the formulation of the problem, the aim and tasks, the methodology to reach the aim, scientific novelty and practical application of the research results as well as the limitations of the research and the theoretical and methodological foundation of the research.

1. Literature Review

Inorganic binders can be divided into fundamentally different groups according to the properties of chemical composition of binders. Main parameters that identify mineral binders are the content of Ca, Al and Na oxides in the chemical composition of binder. The ordinary Portland cement (OPC) is characterized by high Ca and low Na content, while a high amount of Al is characteristic of fire resistant calcium aluminate cement. The chemical composition of alkali activated binders (AABs) is substantially different compared to the traditional cementitious binders. AABs could be divided into high Calcium (Ca) binder systems, which are characterised by high Ca content in raw materials of AABs, and low Ca AAB systems. For high Ca AAB systems, primary binding phase is C-S-H (Calcium Silicate Hydrate) and C-A-S-H (Calcium Aluminate Silicate Hydrate), while for low Ca AAM systems N-A-S-H (Sodium Aluminate Silicate Hydrate) is the predominantly binding phase. The raw materials, including fly ash or calcined kaolin clay, together with highly alkaline base (Na or K base from 6 to 10 M) or sodium silicate solutions could be used to create low calcium AAB [14], [17].

The properties of AABs are defined with the chemical composition of raw materials and the proportion of raw materials in the mixture composition of AABs. Important parameter is the properties of alkali activation solutions. According to the scientific literature, a wide range of AABs could be obtained. Main parameter describing AAM is $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si/Al) ratio, which could vary from $0.5 < \text{Si/Al} < 300$ [18]. However, in order to obtain AAB with high durability and good mechanical property performance it is recommended to define the chemical composition in the following range: $1 < \text{Si/Al} < 5$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Na/Al) ~ 1 [14]. AAB created outside this range is described with low strength and chemical stability (durability) and such a binder could be unstable in the water environment. If Na/Al ratio is high in the mixture composition, free alkalis

can remain in the structure of AAB and form carbonate crystals and efflorescence could be observed. Therefore, by combining different raw materials AAB with a wide range of properties can be obtained. There is also no common guidance on how to predict the properties of AAB only from defining chemical compound ratio in the mixture composition; therefore, potential properties and application should be tested experimentally.

The overall inorganic binder characteristics depending on raw materials and mineralogical composition are given in Fig. 1. OPC is characterised by high Ca and low Na content, while in AAB the content of Na increases but the amount of Ca determines whether low or high calcium AAB will be obtained.

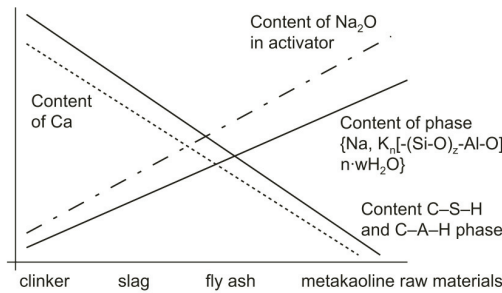


Fig. 1. Composition of various alkali activated materials compared to traditional mineral binder materials [19].

The mixture composition of AAM determines main compound ratios; therefore, it has an essential effect on leaching of alkalis from the structure of AAM. By reducing Al content in the mixture composition, the amount of free alkalis increases in material pore solution [84]. It is concluded that low Al and high Si content in the mixture composition of AAM determines alkali leaching from the material structure and this could be the main factor that affects potential buffer capacity of water solution provided by AAM. The buffer capacity could be described as diffusion of free alkalis from material structure to the water environment. Na^+ and K^+ ions ensure highly alkaline environment, which enhances the dissolution of amorphous phase being an essential part of alkali activation process and binding phase development; however, these alkali ions are weakly bonded to the (N,K)-A-S-H phase and are available for leaching. Alkali ions can diffuse to AAM surface and react with CO_2 available in air forming crystalline salts like $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 [85]. The content of alkalis in pore solution increases if highly alkaline activation solution is used in alkali activation processes [84]. Aly et al. have reported that pore solution transfer to the surrounding environment will occur only in direct surface contact between the material surface and environment (i. e., water). Therefore, the leaching rate

of alkalis in highly porous AAM will be more intense because of high specific surface available for leaching [87].

The leaching of alkalis from material structure in the water environment is a negative property if AAB is designed for application in the construction industry for creation of AAM. In biotechnologies, where continuous ensuring of stable pH or buffer capacity is vital, this leaching effect from structure of AAM could be regarded as a positive factor for passive pH or buffer capacity controlling systems. To enhance the leaching from AAM structure, low calcium AAM with low Al and high Si content would be an advantage, while for AAM designed for the construction industry it would be an advantage to use raw materials with high amount of Al.

Research on porous low Ca AAB system has been conducted for the first time within the framework of the Doctoral Thesis as well as basic principles of raw material choice have been defined based on the impact the chemical composition has on the properties of material: mechanical, physical and durability properties as well as alkali leaching properties, pH controlling capacity in the solution and ability to ensure high buffer capacity.

2. Testing Methods of Raw Materials and Alkali Activated Materials

Mineralogical composition for raw materials and AAM was determined by X-ray diffraction (XRD) (PANanalytical X'Pert PRO), and chemical composition for raw materials was determined according to LVS EN-196-2 with sensibility $\pm 0.5\text{w}\%$. Elements were analyzed with EDX (energy dispersive X-ray spectrometry — EDS, Oxford Instruments 7378). Analysis of the elements in ASRW was carried out with the help of inductive coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), atomic absorption spectroscopy (AAS) and potentiometer titration technique.

Structural characterization of the different functional groups for raw materials and AAM was performed by using Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer (VARIAN 800 FT-IR) between 400 and 4000 cm^{-1} . Instrumental investigations were carried out at Riga Biomaterial Innovation and Development Centre of RTU. The particle size distribution for powdered raw material was determined by laser granulometer Analysette 22 Nano Tec. Specific surface area was detected by BET method (“Nova 1200 E-Series, Quantachrome Instruments”). Effective diameter was detected by Zeta potential (“90 Plus” and “MAS ZetaPALS Brookhaven Instr”). The thermoanalysis of AAM was performed with DTA/DSC Baehr DTA 703. Scanning electron microscope (SEM) (Tescan Mira/LMU) was used for microstructural investigation of AAM and for description of raw materials. The XRD, FTIR, SEM and DTA analyses were performed for 28-day-old AAM specimens.

The flexural strength and compressive strength of AAM were tested according to LVS EN 1015-11 using specimens with dimensions of 40x40x160 mm. The density of AAM was measured in accordance with EN 1097-7, but water absorption was determined according to EN 1097-6. Open porosity was determined by water absorption against the volume of prepared samples. Samples were immersed in water for 72 h. Total porosity was obtained from specific gravity obtained by Le Chatelier flask (ASTM C188). The thermal conductivity was measured with heat flow meter instrument LaserComp FOX 660 using air-dry A10 sample with dimensions of 300x300x50mm. The upper and lower plate temperatures were 0°C and 20°C.

Freeze-thaw resistance of AAM was performed according to LVS 405:2002 for specimens with dimensions of 40x40x160 mm, and resistance to sulphate attack was performed according to SIA 262/1 annex D. Prismatic specimens with dimensions of 40x40x160 mm were tested in Na₂SO₄ solution, and mass and strength changes were detected.

Leaching of OH⁻ ions on water media in time was determined by using titration method for 28day-old AAM cubical samples (mass 3.5 ± 0.2 g). pH of water solution after 24 h immersion of AAM in the 100 ml of deionised water was determined with portable pH/mV meter HI 991003. Titration with 0.01 M HCl was performed to pH 7.0 and leaching of OH⁻ ions was calculated as mol/l/gAAM.

Alkalinity is defined as a measure of the buffer capacity of water to neutralize acid. This capacity is attributed to bases that are present in natural waters including OH⁻, HCO₃⁻, and CO₃²⁻. High alkalinity in water indicates increased buffer capacity. The buffer capacity was tested for 3-day-old AAM by immersing cubical specimens (weight 3.5 ± 0.5g) in the deionized water and measuring the alkalinity dynamics within 30 days. Samples were moved to a new bath with deionized water (100 ml) with the interval of 24 h. pH of water solution was determined, and alkalinity as CaCO₃ equivalent mg/l/gAAM was calculated. To determine alkalinity, the samples were titrated with HCl acid 0.01M to a certain pH end point (pH 8.3 for carbonate and pH 4.5 for bicarbonate and total alkalinity).

3. Raw Materials

The novel materials are typically low calcium alkali activated materials (AAMs) based on calcined clay. Three types of clay were used: metakaolin (MK) obtained from kaolin clay from “Surin-Kaolin” Ltd. (Poland), calcined local illite clay (IC) obtained from raw illite clay from “Lode” Ltd. (Latvia) or metakaolin containing waste material from “JSC Stikloporas” Ltd. (Lithuania)

(MKw). The additional secondary raw materials used in the present research were aluminium scrap recycling waste (ASRW) received from aluminium scrap recycling industry facility “Dilers” Ltd. (Latvia), glass waste (G) received from the glass recycling factory “Lampu Demerkurizācijas Centrs” Ltd. (Latvia) and sodium silicate glass from “Valmiera Fiber Glass” (SG) JSC. In order to increase material homogeneity and fineness, raw materials were ground for 30 minutes by using planetary ball mill Retsch PM 400. Chemical composition of raw materials is given in Table I.

Table I

Chemical Composition of Raw Materials (wt. %)

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

According to XRD analysis, calcined IC has crystalline structure and, in addition to quartz (SiO₂) and illite K(AlFe)₂AlSi₃O₁₀(OH)₂·H₂O, it also contains microcline (KAlSi₃O₈). MK is largely amorphous with the amorphous phase in 2θ region from 18 to 33°. MKw was obtained from expanded glass granule production plant in Lithuania, where kaolinite clay was used as a substance for anti-agglutination in the final stage of expanded glass granule production. During production MK was calcined at 850 °C for about 40–50 minutes. The ASRW is the final waste product at the aluminium scrap recycling factories. The elemental analysis by ICP-OES, AAS and PTA of the ASRW showed the following content: aluminium — 34.4%, silicon — 4.4 %, magnesium — 2.4 %, calcium — 1.3 %, sodium — 1.7 %, potassium — 2.3 %, sulphur — 0.1 %, chlorine — 4.2 %, iron — 3.6 %, copper — 1.0 %, lead — 0.1 % and zinc — 0.6%. According to the XRD analysis data, the ASRW contained metallic aluminium (Al), iron sulphite (FeSO₃), aluminium nitride (AlN), corundum (Al₂O₃), aluminium iron oxide (FeAlO₃), magnesium dialuminium (MgAl₂O₄), quartz (SiO₂), aluminium chloride (AlCl₃) and aluminium hydroxide (Al(OH)₃).

Aluminium Paste DEG 4507 (T) is commercially available material. According to the information given by the producer: non-volatile content — 69–69.4 wt. %; medium particle size (D50) — 57.4–64.2 μm ; H_2 -reactivity with gas mass flow meter: 157–201 ml/min.; time of maximal reactivity — 1:28–1:40 h; H_2 -volume (integral) to 16th min — from 643 to 682 ml.

Glass powder was used as additive to AAM to change SiO_2 amount in the mixture composition. The chemical composition of G and SG is given in Table I. The results of grading analysis showed that the additionally ground material contained a wide range of particle sizes: from 8 μm to 30 μm with the average grain size of 26.3 μm . The specific surface area of G ground for 30 minutes was 1.126 m^2/g .

The AAMs were prepared by using alkali activation solution. Alkali activation solution was prepared by using commercially available sodium silicate solution from “Vincent's Polyline” Ltd. characterized by the silica modulus $M_s = 3.22$. To obtain alkali activation solution with the required chemical composition, the modification with an addition of sodium hydroxide was done. Commercially available sodium hydroxide flakes from “Tianye Chemicals” (China) with 99% purity were used. By changing NaOH content, it was possible to obtain sodium silicate solution with silica modulus from M_s 1.3 to M_s 3.22.

Porous AAM as a construction material was obtained using fillers quartz sand (Q) or dolomite powder (D) with particle size of 0–0.3 mm (“Saulkalne-S” Ltd., Latvia).

The solid raw materials were mixed together, and alkali activation solution was added according to mixture composition provided in each section. After mixing, the pastes were immediately poured into sealed prismatic moulds measuring $4 \times 4 \times 16$ cm. The amount of paste poured into the mould was calculated according to the expansion of each mixture to avoid limited expansion of paste. Moulds were covered and samples were cured at 80 °C for 24 h. After demoulding the samples were cured in the room environment until planned tests were performed.

4. Structural Investigation of Alkali Activated Materials

To investigate the structural and mineralogical composition of alkali activated materials during formation process, XRD, FTIR and DTA instrumental methods were used. AAM specimens based on MK or IC with ASRW and with or without glass (G) additive were created. Sodium silicate solution with M_s 1.63 was used. The mixture proportion of AAM is given in Table II.

Table II

Mixture Composition of Alkali Activated Material for XRD and FTIR Investigations

Mixture composition	MK	IC	ASRW	G	Sodium silicate solution to solid content ratio
MK-A1-G0	1	-	1	-	0.75
MK-A1-G1	1	-	1	1	
IC-A1-G0	-	1	1	-	
IC-A1-G1	-	1	1	1	

According to the XRD diffractograms, AAMs are typically “x-ray amorphous” [66]. The broad peak observed from 20 to 30° 2 θ in MK has been broadened up to 40° 2 θ after the reaction with the activation solution Ms 1.67 and shifted to a higher angle as is known to occur during geopolymer formation from MK. This shift demonstrates the formation of new amorphous phases, usually described as geopolymeric gels (MK-A1-G0 and MK-A1-G1) (Fig. 2a) [156]–[158].

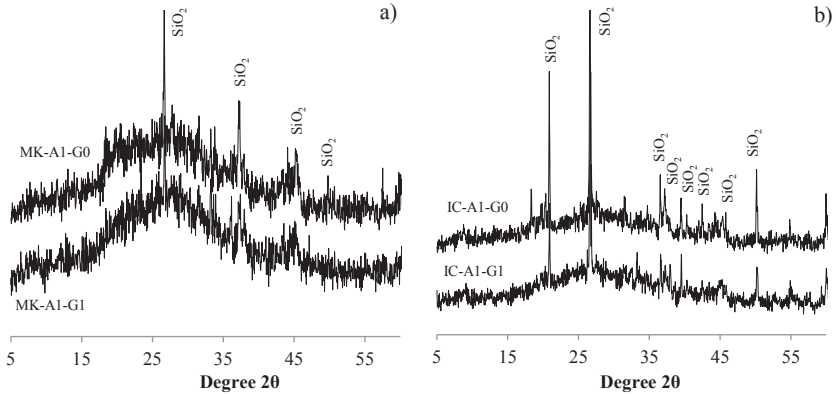


Fig. 2. Diffractograms of AAB for 28-day-old specimens a) AAB with metakaolin, b) AAB with calcined illite clay.

XRD diffractograms showed that the mineralogical composition of AAM made with IC was not affected significantly by the amount of glass in the composition; however, the structure was not completely X-ray amorphous, comparing with AAM made of MK (Fig. 2b). The halo for IC-A1-G0 and IC-A1-G1 is not very expressive in the diffractograms in comparison with MK. It could be explained by the mineralogical composition of IC calcined at the temperature of 800 °C and low amount of Al₂O₃ compared to MK. The only crystalline phase is clearly identified by XRD analysis of AAM made from IC, which is quartz.

Comparing the results obtained by XRD, it has been concluded that the alkali activation of IC creates a weak amorphous structure of AAM; however, IC can be used to create AAM, but the weak reactions can define mechanical properties of AAM.

Restructurisation of mineral compounds in raw materials and the formation of new compounds occur during alkali activation, and new bonds can be detected by FTIR analysis. FTIR spectroscopy technique was used for raw materials and the results compared to those obtained for AAM (Fig. 3). All AAM samples based on MK or IC have a vibration mode at 446 cm^{-1} , which corresponds to Si–O–Si or Al–O–Si bending vibrations [158], [159]. This absorption mode is not characteristic of raw materials and indicates the formation of new bonds. Mode at 540 cm^{-1} is typical of MK and it is associated with Si–O–Al bonds, where Al is present in octahedral co-ordination. After alkali activation this bond vibration disappears in the structure of AAM. The small modes at 668 cm^{-1} can also be attributed to O–Si–O (zeolite species) bond band (Fig. 3a) [159] and are characteristic of calcined clay. The absorption spectra become less intense after alkali activation.

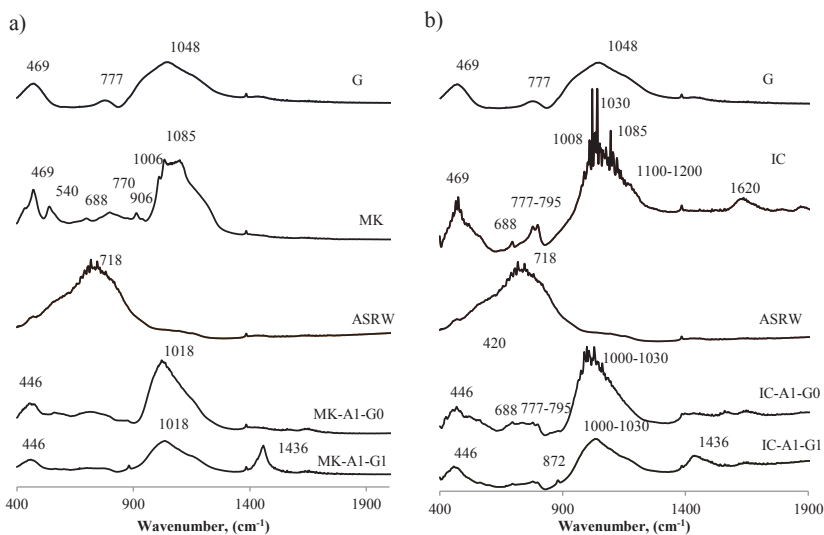


Fig. 3. FTIR of raw materials and 28-day-old AAM based on MK (a) and IC (b).

Vibration spectra with maximum at 1085 cm^{-1} characteristic of raw materials (MK and IC) move to higher frequencies after alkali activation, while vibration mode at 770 cm^{-1} in MK is not detected in AAM. The shift of vibration

spectra between raw materials and AAM indicates the structural changes under process of alkali activation. The shoulder at 1100 and 1200 cm^{-1} is assigned to amorphous SiO_2 , which indicates that unreacted amorphous SiO_2 can remain after alkali activation. This phenomenon was observed particularly for samples with glass additive (MK-A1-G1 and IC-A1-G1), which contained more amorphous SiO_2 in the mixture composition.

The results from DTA provide limited information on the phase composition of a system. The consequence of the amorphous or near-amorphous character of the ingredients of the materials studied is evident; thus, the use of any method is rather restricted. DTA histograms are characterized by the occurrence of first endo effect in the region about 110–150 $^{\circ}\text{C}$ due to the loss of evaporable water (Fig. 4) [162], [163]. The endo effect in the region of 250–300 $^{\circ}\text{C}$ most likely characterizes decomposition of pore solution, which probably is a mixture of NaOH (melting point 318 $^{\circ}\text{C}$) and NaHCO_3 (melting point 50 $^{\circ}\text{C}$) [164]. The loss of chemically bonded water and reduction of specific surface area were observed during the heat treatment of AAM. Glass additive in mixture composition increased the intensity of endo effects of AAM under heat treatment, which indicated that pore solution was more saturated with chemically bonded water.

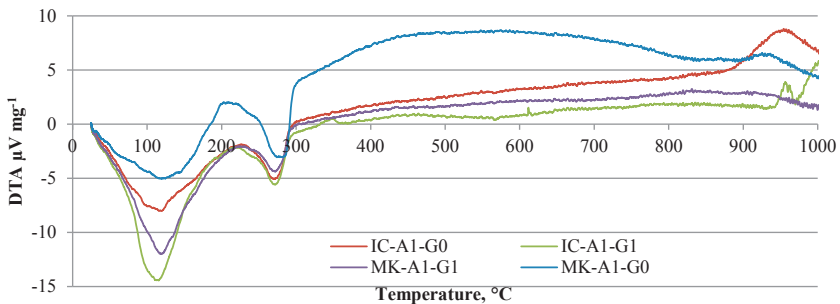


Fig. 4. DTA histograms of AAM based on IC and MK.

5. Porous Alkali Activated Construction Material

For the first time porous alkali activated construction materials (AAMs) have been obtained from calcined illite clay (IC) or metakaolin containing waste (MKw) with aluminium scrap recycling waste (ASRW) in different amounts as pore forming substance by using the alkali activation technology. Raw materials were activated with sodium silicate solution with M_s 1.68. AAM was obtained using two different fillers — quartz (Q) and dolomite (D) powders. Mixture composition is given in Table III.

Table III

Mixture Compositions of Alkali Activated Materials (wt. %)

Mixture composition	Compound weight ratio			Filler — binder ratio		Alkali activation solution-binder
	IC	MKw	ASRW	Filler Q	Filler D	
IC-0.1A-Q	1.0	-	0.1	-	1.0	0.75
IC-0.5A-Q	1.0	-	0.5	-	1.0	
IC-1.0A-Q	1.0	-	1.0	-	1.0	
IC-0.1A-D	1.0	-	0.1	1.0	-	
IC-0.5A-D	1.0	-	0.5	1.0	-	
IC-1.0A-D	1.0	-	1.0	1.0	-	
MKw-0.1A-Q	-	1.0	0.1	-	1.0	
MKw -0.5A-Q	-	1.0	0.5	-	1.0	
MKw -1.0A-Q	-	1.0	1.0	-	1.0	
MKw -0.1A-D	-	1.0	0.1	1.0	-	
MKw -0.5A-D	-	1.0	0.5	1.0	-	
MKw -1.0A-D	-	1.0	1.0	1.0	-	

The macrostructure of obtained porous AAM is given in Fig. 5. By analysing the macrostructure of AAM, it was concluded that AAMs have highly porous macrostructure and the porous structure of AAM produced with IC or MKw was similar.

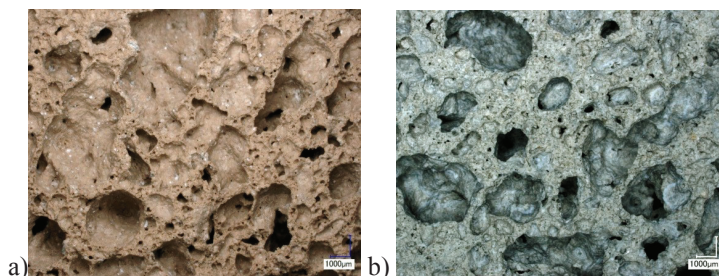


Fig. 5. Macrophotography of obtained porous AAM: a) IC-0.1A-Q, b) Mkw-0.1A-Q.

The physical properties of porous AAM were affected by the amount of ASRW and the type of clay used in the mixture composition (Table IV). The lowest density was obtained for AAM samples based on IC with the highest amount of ASRW (IC-1.0A-Q and IC-1.0A-D) — from 540 to 550 kg/m³, respectively. By reducing the amount of ASRW in the mixture composition (IC-0.1A-Q and IC-0.1A-D), the material density increased from 655 to 675 kg/m³. Open porosity was not affected by the amount of ASRW in the mixture composition and filler used in porous AAM.

Table IV

The Physical and Mechanical Properties of Alkali Activated Materials

Mixture composition	Density kg/m³	Water absorption, W_t, %	Open porosity, %	Total porosity, %	Compressive strength f_c, MPa	Flexural strength f_m, MPa
IC-0.1A-Q	655 ± 16	41.5 ± 2.5	33.4 ± 0.8	73.6 ± 1.2	1.9 ± 0.1	1.0 ± 0.08
IC-0.5A-Q	585 ± 12	49.0 ± 3.7	31.0 ± 2.8	76.8 ± 1.5	1.5 ± 0.1	0.7 ± 0.03
IC-1.0A-Q	540 ± 27	52.8 ± 2.7	29.7 ± 1.6	78.6 ± 1.8	1.7 ± 0.1	0.6 ± 0.05
IC-0.1A-D	675 ± 17	41.5 ± 1.7	30.3 ± 1.3	73.0 ± 1.3	2.0 ± 0.1	0.9 ± 0.02
IC-0.5A-D	555 ± 16	55.2 ± 3.2	33.0 ± 0.7	78.0 ± 2.0	1.4 ± 0.1	0.6 ± 0.03
IC-1.0A-D	550 ± 16	54.4 ± 4.7	29.4 ± 0.8	78.4 ± 1.5	1.7 ± 0.1	0.6 ± 0.02
MKw-0.1A-Q	675 ± 13	31.9 ± 2.3	21.7 ± 1.2	71.4 ± 0.5	3.8 ± 0.2	2.1 ± 0.16
MKw -0.5A-Q	610 ± 13	41.1 ± 2.1	25.0 ± 1.1	74.9 ± 0.5	3.1 ± 0.2	1.7 ± 0.06
MKw -1.0A-Q	600 ± 14	52.5 ± 2.8	30.7 ± 2.1	75.9 ± 0.6	2.0 ± 0.1	1.4 ± 0.14
MKw -0.1A-D	670 ± 12	31.7 ± 1.2	21.2 ± 0.6	72.0 ± 0.5	3.8 ± 0.3	2.1 ± 0.11
MKw -0.5A-D	620 ± 14	47.3 ± 1.9	29.5 ± 1.0	74.5 ± 0.6	3.1 ± 0.2	1.5 ± 0.13
MKw -1.0A-D	580 ± 10	56.3 ± 2.9	33.4 ± 2.4	76.0 ± 1.0	2.4 ± 0.2	1.4 ± 0.07

Porous AAM based on MKw provides higher density compared to the AAM based on IC. The lowest density was for mixture compositions MKw-1.0A-Q and MKw-1.0A-D — from 580 to 600 kg/m³, respectively. By reducing the amount of ASRW in the mixture composition (MKw-0.1A-Q and MKw-0.1A-D) density increased from 670 to 675 kg/m³. The total porosity for obtained materials was from 71.4 to 76.0%. Open porosity for material based on MKw was from 21.2 to 33.4% and water absorption by mass was from 31.7 to 56.3%. The physical properties (density, porosity, water absorption) of obtained porous AAM were not affected by filler used in the mixture composition. The most important factors affecting physical properties of the porous AAM were ASRW content in the mixture composition and the type of clay used to create AAM.

Mechanical properties of the obtained AAM were affected by the high porosity of the material defined by the mixture composition. The compressive strength for AAM based on IC was in the range from 1.4 to 2.0 MPa (Fig. 6 a) and the flexural strength was from 0.6 to 0.9 MPa (Table IV). By using MKw as raw material in AAM mixture composition, compressive strength increased from 2.0 to 3.8 MPa and flexural strength from 1.4 to 2.1 MPa (Fig. 6 b) compared to AAM based on IC.

The effect of filler used in the mixture composition does not affect the strength of AAM based on both IC and MKw. The main parameters affecting mechanical properties were type of clay used and proportion of ASRW in the mixture composition, which directly determined the porosity and density of AAM. The thermal conductivity of obtained porous AAM was in the range from

0.14 to 0.15 W/m·K and was not affected by the mixture composition due to high porosity of the obtained materials (Table IV).

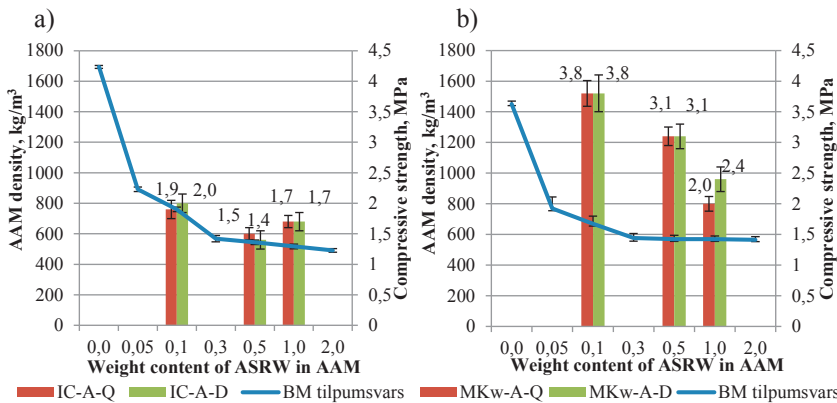


Fig. 6. Porous alkali activated material density and compressive strength in relation to ASRW mass content in the mixture composition: a) based on calcined illite clay (IC) and b) on metakaolin containing waste (MKW).

The resistance to freeze-thaw cycles of porous AAM was affected by the clay and filler type used in the mixture composition of AAM. Significant mass scaling (from 6.9 to 39.7 %) after 25 freeze-thaw cycles was detected for samples based on IC. For AAM based on MKw resistance to deleterious freeze-thaw cycles was higher and weight loss after 25 freeze-thaw cycles was from 3.3 to 6.5 % and after 50 cycles — 6.2 to 15.5 %, respectively. The strength loss was detected after 25 and 50 freeze-thaw cycles (Table V). Porous AAM based on IC after 25 freeze-thaw cycles provided strength loss from 13.3 to 45.0 % and it was concluded that this type of material was not resistant to freeze-thaw cycles. For AAM based on MKw strength loss was from 3.3 to 6.5% after 25 freeze-thaw cycles and from 22.6 to 65.8 % after 50 cycles, respectively.

Resistance to the sulphate attack was determined for 28-day-old porous AAM. The mass of samples decreased during the immersion period in sulphate solution, which could be explained by dissolution of pore gel from the porous structure of material during periodical immersion in sulphate solution and drying. After dissolution of pore gel the sulphate solution penetrated into the deeper material structure and the mass of samples increased. This tendency was observed for both AAMs based on IC and MKw.

Table V

Freeze-Thaw Test Results for Porous Alkali Activated Materials

Mixture composition	Δm, %		Initial strength, MPa	Strength after freeze-thaw test		Strength change, %	
	Freeze-thaw cycles			Freeze-thaw cycles		Freeze-thaw cycles	
	25	50		25	50	25	50
IC-0.1A-Q	-8.0	-	1.9 ± 0.1	1.2 ± 0.2	-	36.8	-
IC-0.5A-Q	-6.9	-	1.5 ± 0.1	1.3 ± 0.2	-	13.3	-
IC-1.0A-Q	-14.4	-	1.7 ± 0.1	1.1 ± 0.2	-	35.3	-
IC-0.1A-D	-9.3	-	2.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	-	45.0	-
IC-0.5A-D	-39.7	-	1.4 ± 0.1	1.0 ± 0.2	-	28.6	-
IC-1.0A-D	-11.6	-	1.7 ± 0.1	1.1 ± 0.2	-	35.3	-
MKw-0.1A-Q	-6.5	-15.5	3.8 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.3 ± 0.1	55.3	65.8
MKw-0.5A-Q	-3.5	-6.2	3.1 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.2 ± 0.4	22.6	29.0
MKw-1.0A-Q	-3.3	-8.4	2.0 ± 0.1	1.8 ± 0.2	1.5 ± 0.2	10.0	25.0
MKw-0.1A-D	-3.6	-8.8	3.8 ± 0.3	2.6 ± 0.3	1.9 ± 0.2	31.6	50.0
MKw-0.5A-D	-3.7	-6.6	3.1 ± 0.2	2.6 ± 0.2	2.4 ± 0.3	16.1	22.6
MKw-1.0A-D	-3.6	-9.9	2.4 ± 0.2	2.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	16.7	54.2

Table VI demonstrated the mass and strength change after sulphate attack. For AAM based on IC material scaling was observed and reduction of compressive strength from 21.5 to 57.9 % was detected. AAM based on MKw provided mass increase from 1.2 to 4.2 %; strength remained the same for samples MKw-0.5A-D and MKw-1.0A-D, but for other mixture compositions strength reduction from 5.0 to 44.7 % was observed. From sulphate test results it was concluded that porous AAM based on MKw and with ASRW mass content from 0.5 to 1.0 had the highest resistance to sulphate attack.

Table VI

Sulphate Test Results for Porous Alkali Activated Materials

Mixture composition	Δm , %	Initial strength, MPa	Strength after sulphate test, MPa	Strength change, %
IC-0.1A-Q	-5.5	1.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1	-57.9
IC-0.5A-Q	0.9	1.5 ± 0.1	1.0 ± 0.1	-33.3
IC-1.0A-Q	-1.6	1.7 ± 0.1	1.1 ± 0.1	-35.3
IC-0.1A-D	2.9	2.0 ± 0.1	1.8 ± 0.4	-10.0
IC-0.5A-D	0.61	1.4 ± 0.1	1.1 ± 0.2	-21.4
IC-1.0A-D	-9.3	1.7 ± 0.1	1.2 ± 0.1	-29.4
MKw-0.1A-Q	2.1	3.8 ± 0.2	2.1 ± 0.2	-44.7
MKw-0.5A-Q	4.2	3.1 ± 0.2	2.6 ± 0.2	-16.1
MKw-1.0A-Q	2.2	2.0 ± 0.1	1.9 ± 0.3	-5.0
MKw-0.1A-D	1.2	3.8 ± 0.3	2.8 ± 0.3	-26.3
MKw-0.5A-D	0.1	3.1 ± 0.2	2.7 ± 0.3	-12.9
MKw-1.0A-D	0.2	2.4 ± 0.2	2.4 ± 0.2	0.0

6. The Use of Alkali Activated Binders in Water Treating Systems

Chemical clarification of wastewater by using high pH coagulation–flocculation processes to remove calcium, magnesium and manganese has been investigated at the Department of Water Technology, RTU laboratories and pilot-scale experiments over the past few years. The precipitation begins at approximately pH 9.5, becomes significant above pH 10.5, and is essentially complete at pH 11.0–11.5. Sufficient clarification is usually not achieved until pH 11.0–11.5 is reached [1].

The AAMs based on IC and MK were tested for the use of material as the passive pH stabilization system in the high-pH-magnesium coagulation–flocculation wastewater treatment systems. The IC contains low amount of Al_2O_3 and has high SiO_2 content; therefore, the Si/Al ratio is high resulting in a higher possibility of alkali ion (OH^-) leaching from the material structure. The MK Si/Al ratio is lower, which can lead to limited OH^- ion leaching; therefore, it is possible to create AAMs with different OH^- ion leaching rate by changing the source clay type in the mixture composition of AAMs. The mixture composition of tested AAMs is given in Table VII.

Table VII

Mixture Composition of Alkali Activated Materials (AAMs) and Obtained Physical Properties of AAMs

Mixture composition	Mass ratio				Density (kg/m^3)	Porosity, %	
	MK	IC	ASRW	G		Open	Total
IC-A1-G0	–	1	1	0	319	26	84
IC-A0.5-G0	–	1	0.5	0	317	26	77
IC-A0.1-G0	–	1	0.1	0	516	23	69
IC-A1-G1	–	1	1	1	382	24	87
IC-A0.5-G1	–	1	0.5	1	498	18	87
IC-A0.1-G1	–	1	0.1	1	683	16	78
MK-A1-G0	1	-	1	0	357	29	84
MK-A0.5-G0	1	-	0.5	0	358	25	83
MK-A0.1-G0	1	-	0.1	0	385	26	83
MK-A1-G1	1	-	1	1	355	16	84
MK-A0.5-G1	1	-	0.5	1	393	19	81
MK-A0.1-G1	1	-	0.1	1	437	21	79

The microphotographies of obtained AAMs before and after OH^- ion leaching test are given in Fig. 7. Comparing the specimens before and after the 20-day leaching tests, two observations have been done: specimens have more visible porous microstructure (corresponds to BET measurements) and small number of crystalline compounds can be found on the surface of pores.

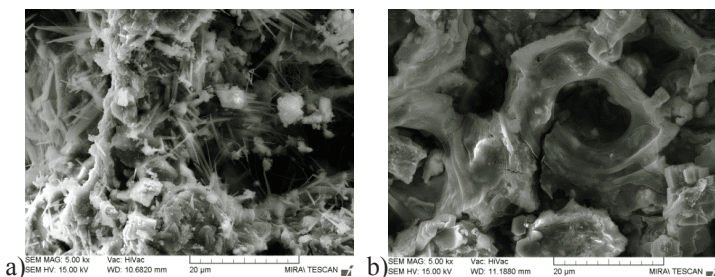


Fig. 7. Microphotographies of MK-A1-G1 before (a) and after (b) leaching test.

The intensity of OH^- ion leaching from the structure of AAM could be described by the following properties of AAM: the type of clay (IC or MK) (i) used as a base material to create AAM, the amount of ASRW (ii) and the use of glass (G) additive (iii) in the mixture composition of AAM and the physical properties of AAM (i. e. porosity) (iv).

The increase of ASRW in the mixture composition of AAM contributes to the porosity of material, but the leached amount of OH^- ions decreases. Both tendencies were observed for AAMs with and without glass additives. The porosity of AAM did not affect the leaching rate of OH^- ions for AAMs based on MK without glass additives (MK-A-G0); therefore, it could be concluded that the porosity of AAM had a secondary effect on leaching properties (Fig. 8).

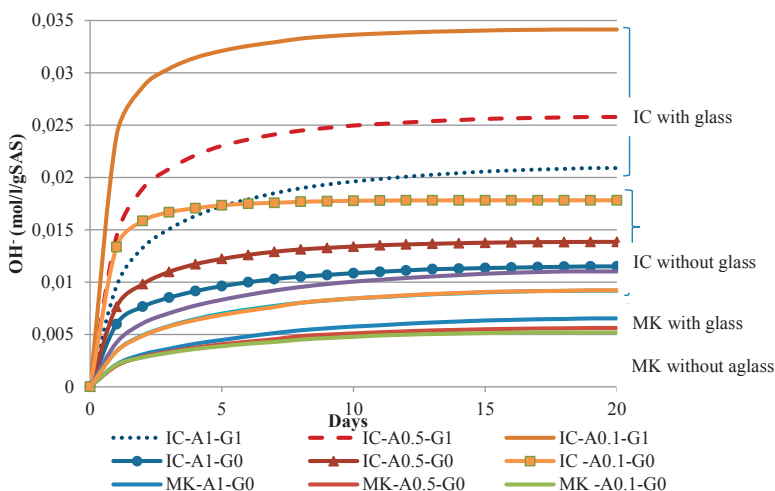


Fig. 8. Leaching rate of OH^- ions from AAM based on calcined illite clay (IC) and metakaolin (MK).

The amount of ASRW in the mixture composition of AAM changes the total Si/Al ratio. Comparing mixture compositions IC-A1-G0 and IC-A0.1-G1, it can be seen that reduction of ASRW increases Si/Al ratio for AAM based on IC and the leaching of OH⁻ ions increases from 0.0268 to 0.0371 mol/l/gSAS. The leaching rate from AAM based on MK was not affected noticeably by the amount of ASRW in the mixture composition of AAM, which could be explained by the high amount of Al₂O₃ in the composition of MK.

The glass additive in the mixture composition of AAM increased the leaching rate of OH⁻ ions for all mixture compositions of AAM. This leads to an increase of SiO₂ content in the mixture composition of AAM, which favors the leaching of alkali ions. To obtain AAM with maximum leaching rate of OH⁻ ions, IC clay with glass additive must be used together with a low amount of ASRW in the mixture composition.

Table VIII

SiO₂/Al₂O₃ Mass Ratio in Alkali Activated Materials and Leached Amount of OH⁻ Ions during the Leaching Test

Mixture composition	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Leached amount of OH ⁻ (mol/l/gSAS)	pH level during leaching tests (days)		
			1	5	20
IC-A1-G0	1.4	0.0123	11.6	10.2	8.1
IC-A0.5-G0	2.0	0.0135	11.6	9.9	7.3
IC-A0.1-G0	3.9	0.0172	11.8	9.2	6.2
IC-A1-G1	2.5	0.0268	11.8	10.4	8.6
IC-A0.5-G1	3.8	0.0323	11.9	10.2	8.0
IC-A0.1-G1	7.6	0.0371	11.8	9.8	7.8
MK-A1-G0	0.9	0.0077	11.1	9.8	7.8
MK-A0.5-G0	1.2	0.0061	10.6	9.4	7.6
MK-A0.1-G0	1.6	0.0052	10.8	9.4	7.4
MK-A1-G1	1.8	0.0110	11.2	10.1	8.4
MK-A0.5-G1	2.4	0.0095	11.1	10.0	8.4
MK-A0.1-G1	3.4	0.0090	11.2	9.9	8.5

The leaching rate was higher during the first two days of test for all samples, which was not an efficient solution for the long lasting passive pH controlling system; therefore, structure modification according to DTA analysis was performed and leaching rate of the modified material tested. Porous AAM for the water treating systems was also obtained by using aluminium paste (T) to reduce the risk of ASRW contaminant leaching in the water environment. The mixture compositions of AAM used for modification are given in Table IX.

Table IX

Mixture Composition of Alkali Activated Materials Used for Thermal Modification and OH⁻ Ion Leaching Test

Mixture composition	IC	ASRW	G	T (% from total solids)	Thermal treatment
IC-A-SG0	1	1	—	—	—
IC-A-SG1	1	1	1	—	—
IC-A-SG1-200	1	1	1	—	200 °C
IC-A-SG1-400	1	1	1	—	400 °C
IC-T-SG0	1	—	—	0.35	—
IC-T-SG1	1	—	1	0.35	—
IC-T-SG1-200	1	—	1	0.35	200 °C
IC-T-SG1-400	1	—	1	0.35	400 °C

Pore surface area of all untreated samples was between 4 and 6 m²/g ± 1.3 m²/g. The pore surface area after thermal treatment was reduced to 0.7 ± 0.2 m²/g for samples made with ASRW, while for samples made with T it remained about the same — 5.8 ± 0.1 m²/g.

Table X

Leached Amount of OH⁻ Ions from Alkali Activated Material (AAM) and AAM Surface Area after 25-Day Leaching Test

Mixture composition	pH after the 1 st test day	pH after the 25 th test day	Total OH ⁻ ions leached (mol/(l·g _{AAM}))	OH ⁻ ions leached after the 1 st day (%)	Specific surface after leaching test (m ² /g)
IC-A-SG0	12.6	8.4	0.0162	42.9	43.02
IC-A-SG1	12.7	8.0	0.0213	44.0	82.23
IC-A-SG1-200	11.8	7.7	0.0072	80.6	7.36
IC-A-SG1-400	10.4	7.1	0.0038	72.7	1.02
IC-T-SG0	13.1	7.8	0.0252	79.5	86.12
IC-T-SG1	11.7	8.7	0.0270	56.9	118.09
IC-T-SG1-200	10.9	10.4	0.0097	8.4	10.12
IC-T-SG1-400	10.8	10.0	0.0091	11.2	10.16

After the heat treatment at the temperature of 200 and 400 °C, OH⁻ leaching is less intense during the first few days; it is smooth and lasts longer, which was the aim in order to prepare this material for testing in the water treatment systems. Compared to the total possible OH⁻ leaching amount for the specimens without long-lasting heat treatment, the total leaching amount for these specimens reached only 25 %.

As it can be seen in Fig. 9, the leaching process may continue after the 25th day as well and it is close to a linear curve. During all this period, the pH ranges from 10 to 11; therefore, the pH level can be regarded as continuously stable.

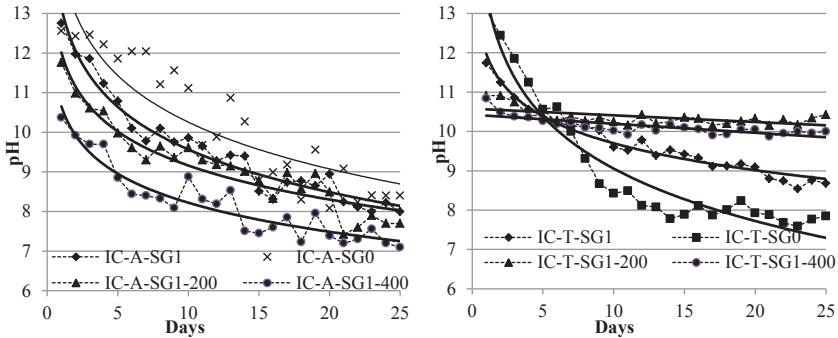


Fig. 9. The pH level of water solution during AAM leaching test.

The microstructure has changed noticeably after leaching resulting in a more visible porous microstructure for all specimens after the leaching test. The BET measurements confirmed that, for example, specific surface area increased from 4–6 m²/g to 86 m²/g (B12.5-T-G0) and 118 m²/g (B12.5-T-G1) after 25 days (Fig. 10 and Table X). Also for the specimens with commercial pore forming agent T, which underwent the heat treatment, the specific surface area increased from 0.7 to 10 m²/g after the leaching test (Table X).

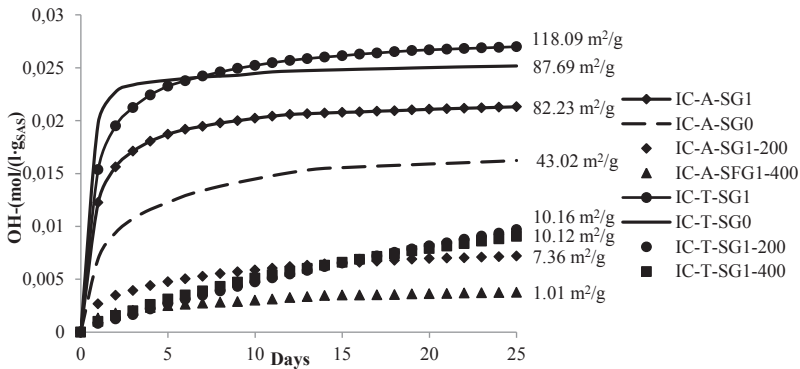


Fig. 10. The OH⁻ ion leaching during the leaching test and specific surface of AAM after the leaching test.

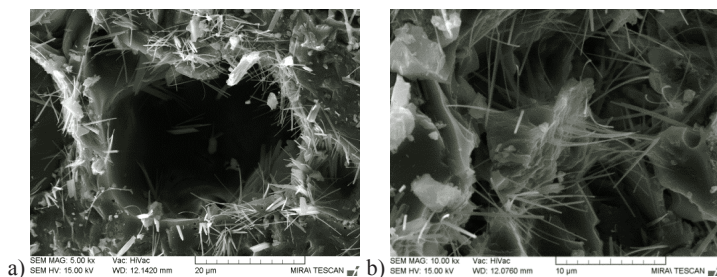


Fig. 11. The microstructure of IC-T-SG1-200 after 25 days of the leaching test. Magnification: a) 5 000 x, b) 10 000 x.

The results indicate that leaching of OH^- strongly depends on the composition of AAM: (1) in the low-calcium systems the increased amount of silica and higher Si/Al molar ratios promotes diffusion of alkali, (2) geopolymerisation process of AMM is restricted by glass in the composition and this promotes higher leaching rate of OH^- and (3) the heat treatment at the temperature of 200 and 400 °C provides a stable pH level and OH^- ions leach in a prolonged period of time. The heat treatment of AAM facilitates the leaching of OH^- ions from AAM in a prolonged period of time, thus making it well suitable for use in the water treatment systems as passive pH controlling system ensuring pH in the interval from pH 9.5 to 11.0.

7. Porous Alkali Activated Binders in Biogas Reactors

During the alkali activation process of raw materials, certain amount of alkalis is enclosed in the structure of AAM. After geopolymerisation of the AAM, free alkalis remain on the surface of the pore walls in the structure of AAM. The gradual leaching of the free alkalis from the material structure is possible due to the partially closed porous structure of AAM. This phenomenon of alkali leaching could be used in biotechnologies as an alternative and perspective passive pH stabilization system. The proportion of selected raw materials in the mixture composition of AAB determines ratios of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, which are the main compounds in the material that could affect alkali leaching and pH controlling ability of AAM.

One of the main factors that changes $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios is the amount of alkali activation solution used in the mixture composition of AAM. In the current research, the amount of sodium silicate solution to solid compound mass ratio was tested on leaching properties of AAM. AAM was created by using metakaolin containing waste (MKw), aluminium scrap recycling waste (ASRW) and waste glass (G). Sodium silicate solution with Ms 1.68 was

used as an activator. Sodium silicate solution to solid content ratio (R) was 0.30, 0.45, 0.60 and 0.75. The mixture compositions of AAM are given in Table XI.

Table XI

The Mixture Compositions of Alkali Activated Materials Used in the Alkali Leaching Test to Determine Buffer Capacity

Mixture composition	Proportion of compounds in AAB			
	MKw	ASRW	G	Sodium silicate solution to solid content ratio (R)
MKw-A1-G0-0.30	1	1	0	0.30
MKw-A1-G0-0.45	1	1	0	0.45
MKw-A1-G0-0.60	1	1	0	0.60
MKw-A1-G0-0.75	1	1	0	0.75
MKw-A2-G1-0.30	1	2	1	0.30
MKw-A2-G1-0.45	1	2	1	0.45
MKw-A2-G1-0.60	1	2	1	0.60
MKw-A2-G1-0.75	1	2	1	0.75
MKw-A1-G1-0.30	1	1	1	0.30
MKw-A1-G1-0.45	1	1	1	0.45
MKw-A1-G1-0.60	1	1	1	0.60
MKw-A1-G1-0.75	1	1	1	0.75

The physical properties of obtained AAMs are given in Table XII. The material with the lowest density was obtained with the highest sodium silicate solution to solid content ratio (R) — from 346 ± 17 to 410 ± 15 kg/m³, respectively. By reducing R from 0.75 to 0.30, AAB density increased from 9 to 21 %. Open porosity was in the range from 21 to 31 % and total porosity from 73 to 86 %. Water absorption of AAM decreased with the increase of R.

The buffer capacity of the water solution was determined after immersion of AAB specimens in the deionized water. Every 24 h AAM specimens were placed in new bath of water up to the period of 30 days. The pH level of water solution was determined and kinetics of alkali leaching from the AAM to water solution was calculated and expressed as buffer capacity.

The highest ratio R provides high initial pH level (from pH 11.8 to 11.9) of water solution after AAB specimen immersion for 24 h. However, the pH level was the same for samples with R from 0.45 to 0.75. The pH level of water solution after 30-day test decreased to pH 7.1 and 7.4. (Fig. 12).

Table XII

Physical Properties of AAM and Leaching Test Results

Property	Results for mixture composition											
	MKw-A1-G0-R				MKw-A1-G1-R				MKw-A2-G1-R			
	0.3	0.45	0.6	0.75	0.3	0.45	0.6	0.75	0.3	0.45	0.6	0.75
Density, kg/m^3	700	418	408	346	797	453	433	410	675	484	404	383
Water absorption, Wt. %	45	67	67	77	58	58	52	51	42	58	66	69
Open porosity, %	31	28	28	27	29	26	23	21	28	27	27	27
Total porosity, %	73	84	84	86	80	82	83	84	74	81	84	85
Carbonate alkalinity, CaCO_3 eq ml/L/g	134	307	371	526	182	532	761	932	178	477	819	899
Bicarbonate alkalinity, CaCO_3 eq ml/L/g	298	311	315	270	329	219	210	200	276	227	237	218
Total alkalinity, CaCO_3 eq ml/L/g	433	618	686	796	511	751	971	1132	454	704	1056	1117
Weight loss after test (30 days), %	13.7	10.4	8.1	5.6	7.9	9.5	14.1	20.3	7.1	8	11.3	12.7

The total alkalinity (TA) curves up to the period of 30 days are given in Fig. 13. The TA curves provide continuous alkalinity increase in time, and the amount of leached CaCO_3 eq strongly depends on the mixture composition and AAS-solid ratio. The TA increase on the first day was the highest for all samples with AAS to solid ratio of 0.75. For mixture composition, MKw-A1-G0-R alkalis leached during the first day contained from 23 to 35 % from the total amount of leached alkalis. After the first day, leaching of alkalis stabilized for all samples (Fig. 13 a). The maximum TA leaching was observed for the mixture composition with glass additive (MKw-A1-G1-R and MKw-A2-G1-R), which increased the amount of SiO_2 and Na_2O in material; therefore, TA leaching increased from 118 to 142 % comparing to MKw-A1-G0-R. The amount of ASRW in the mixture composition does not affect leaching of alkalis dramatically, but the main factors impacting the leaching capacity are glass additive and AAS-S ratio.

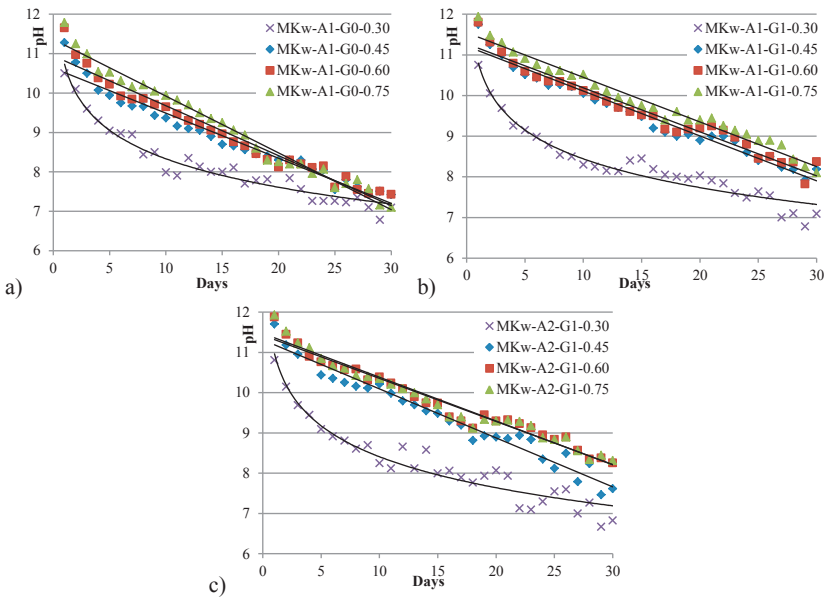


Fig. 12. pH dynamic curves of water solution during the leaching test of AAM.

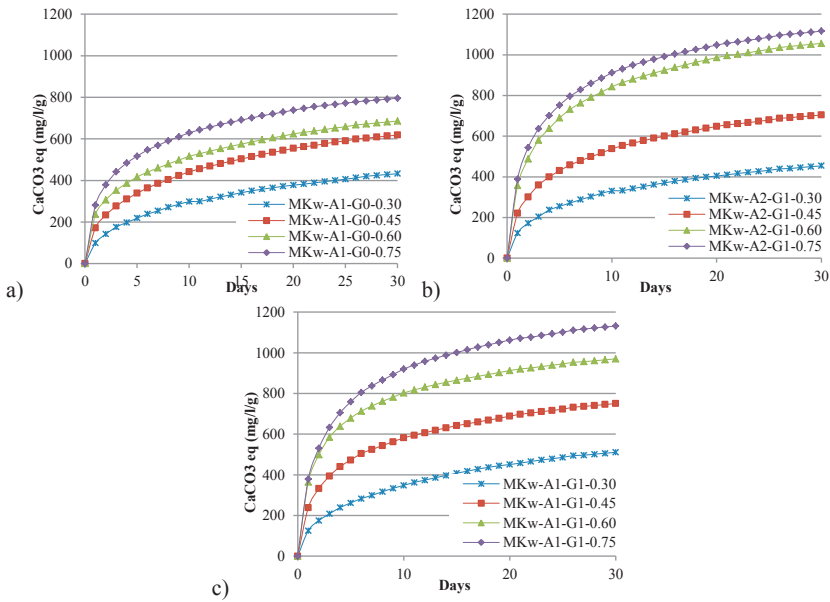


Figure 13. The total alkalinity (TA) of the leachate after AAM immersion.

The microstructure of MKw-A1-S0-0.75 and MKw-A1-S1-0.75 is given in Fig. 14. Crystalline compounds were detected on the pore surface (Fig. 14 a and b), which were not detected after the leaching test (Fig. 14 c and d); therefore, it could be concluded that these compounds leached during the test and ensured water solution buffer capacity.

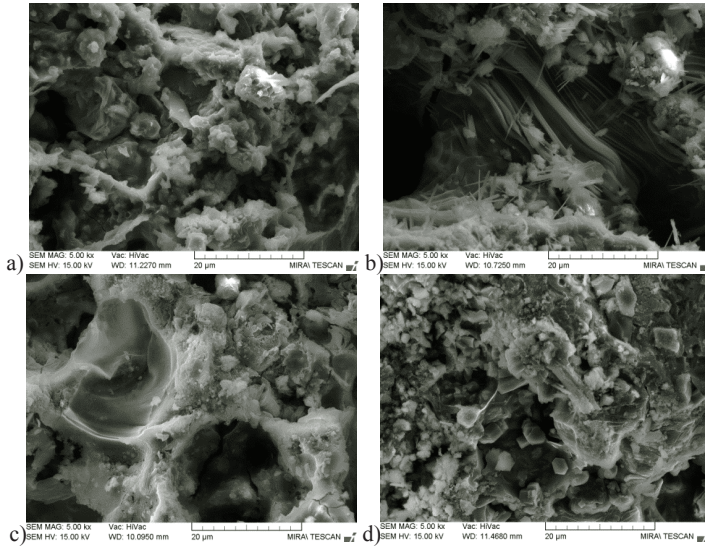


Fig. 14. Microstructure of AAM before a) — MKw-A0-G1-0.75 and b) — MKw-A1-G1-0.75) and after the leaching test c) — MKw-A0-G1-0.75 and d) — MKw-A1-G1-0.75).

The thermal treatment of 200 and 400 °C was applied to AAM according to indicated endoeffects in DTA analysis to determine alkali leaching in the water environment from structure of AAM. The mixture composition of selected AAM is given in Table XIII. Alkali activation solution with Ms 1.47, 1.68 and 1.93 was used. The leaching test results indicate that continuous leaching of alkalis from material structure continues up to the 70th day, indicating long maintenance of stable pH level and buffer capacity.

The pH level of water solution after the leaching test of AAM is given in Fig. 15. Thermally untreated samples provide a high early pH level for water absorption — from 11.4 to 11.8, respectively (Fig. 15). Samples MKw-A1-SG1-1.47 with the highest alkali content in activation solution provide the highest pH level up to the 45th day. By increasing activation solution Ms, the pH level of leachate decreased during the leaching test and fell below pH 8.0 after 13 days (MKwA1-SG1-1.93).

Table XIII

AAM Mixture Compositions and Applied Thermal Treatment

Mixture composition	MKw	ASRW	SG	Ms	Thermal treatment, °C
MKw-A1-SG1-1.47	1	1	1	1.47	—
MKw-A1-SG1-1.47-200	1	1	1	1.47	200
MKw-A1-SG1-1.47-400	1	1	1	1.47	400
MKw-A1-SG1-1.68	1	1	1	1.68	—
MKw-A1-SG1-1.68-200	1	1	1	1.68	200
MKw-A1-SG1-1.68-400	1	1	1	1.68	400
MKw-A1-SG1-1.93	1	1	1	1.93	—
MKw-A1-SG1-1.93-200	1	1	1	1.93	200
MKw-A1-SG1-1.93-400	1	1	1	1.93	400

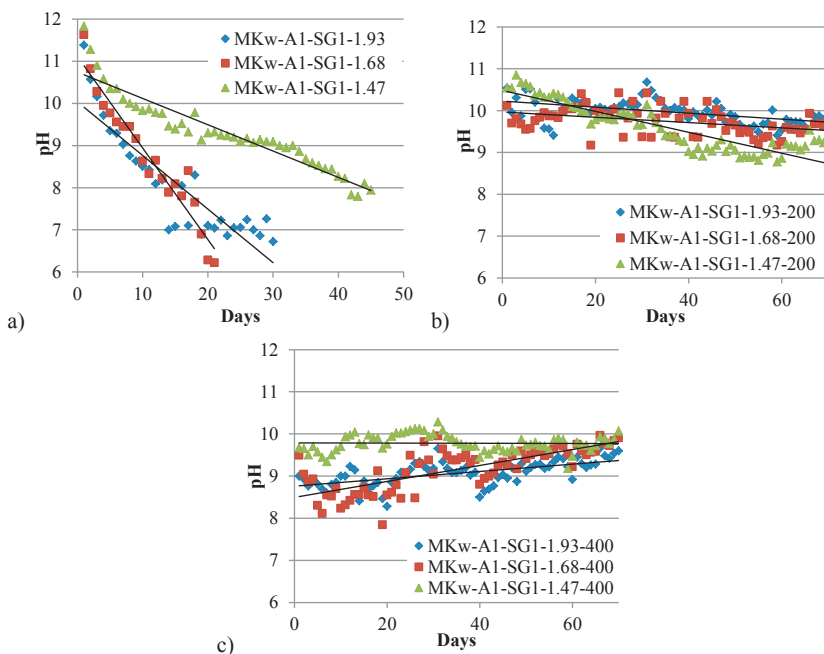


Fig. 15. The pH level of water solutions obtained after immersion of AAM for 24 h for the period of up to 70 days: a) raw AAM b) modified AAM at 200 °C and c) modified AAM at 400 °C.

The pH level of leachate remains stable up to the 70th day with thermally treated AAM. The initial pH level of leachate decreased to pH 10.1–10.5 for leachate with AAM treated at 200 °C and to pH 9.0–9.7 for AAM treated at 400 °C. After 70 days of leaching test, the pH level of leachate decreased to pH

9.2–9.7 with AAM treated at 200 °C but for AAM treated at 400 °C the pH level slightly increased to pH 9.6–10.0. The Ms of activator solution did not affect the pH level of leachate.

The results of leachate buffer capacity are given in Fig. 16. Untreated AAM samples provided high early leachate buffer capacity, but a further increase of leachate buffer capacity was limited. Thermally modified AAM provided even leaching of alkalis from material structure to leachate up to 70 days (Fig. 16). At the 70th day their cumulative leachate buffer capacity reached the same level as untreated AAM. The thermal treatment at 400 °C decreased the alkali leaching rate from AAM structure comparing to AAM treated at 200 °C. Both thermal treatment regimes for AAM are potentially effective to obtain material with a stable pH and buffer capacity controlling properties in biotechnologies.

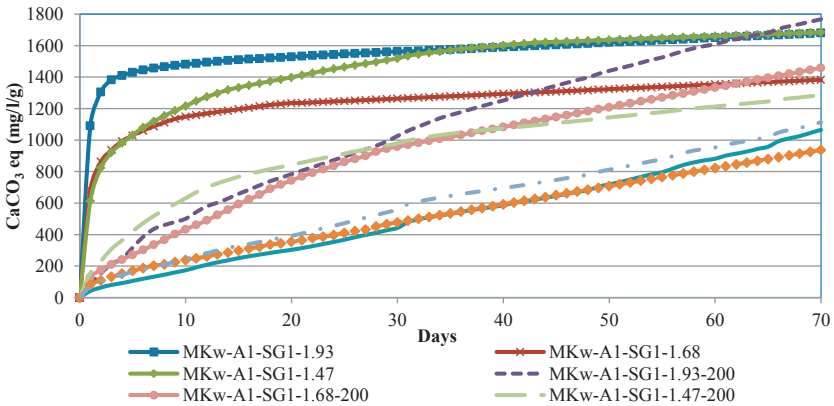


Fig. 16. The buffer capacity of water solution provided by AAM and thermally treated (modified) AAM.

According to the test results on buffer capacity of water solutions, the guidelines to predict the potential buffer capacity provided by specific composition of AAM were developed. The main factors affecting the leaching of alkalis in water solution from AAM are the chemical compound ratios in AAM mixture composition: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. These ratios may vary in a wide range. The buffer capacity dependence on $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the mixture composition of AAM is given in Fig. 17. With the increase of SiO_2 content in the mixture composition of AAM, the increase of alkali leaching and buffer capacity of water solution was detected. The correlation between main component ratios and provided buffer capacity works well after the first day of leaching test; how-

ever, after the 30th day of testing period scattering is wider as the effect of physical properties of the AAM (i. e., porosity, water absorption etc.) has to be taken into account. In Fig. 17, the buffer capacity test result correlation to Na₂O/Al₂O₃ ratio is provided. With the increase of Na₂O amount in AAM, the leaching of alkalis increased together with the water solution buffer capacity.

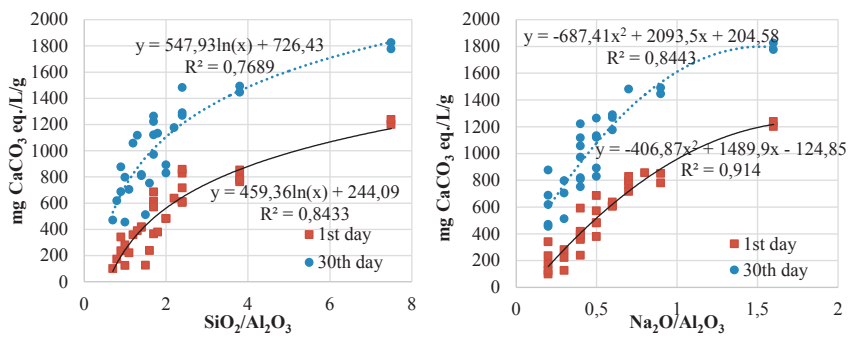


Fig. 17. AAM buffer capacity depending on SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/Al₂O ratio in the mixture composition of AAM.

8. Conclusions

1. If porous alkali activated materials are produced from illite or kaolinite clay calcined at the temperature of 700–800 °C, aluminium scrap recycling waste, glass and sodium silicate activation solution, then:
 - a. Alkali activated binders based on metakaolin (active Al_2O_3 32.4 %, calcined at the temperature of 800 °C) have an expressive amorphous structure that characterises changes (restructurisation) of the material in the highly alkaline environment, but binders based on illite clay (active Al_2O_3 5.55 %, calcined at the temperature of 800 °C) have a weak amorphous structure according to the results of XRD.
 - b. Restructurisation of the existing chemical bonds and the formation of new bonds of calcined kaolinite and illite clay take place in the highly alkaline environment, indicating formation of a new binder structure. Glass additive in the composition of alkali activated binder increases the presence of amorphous or partly crystalline sodium carbonate and sodium bicarbonate in the pore solution. It indicates that inclusion of the glass additive in the composition limits reaction between activation solution and calcined clay according to the FTIR spectral analysis.
 - c. Sodium silicate activation solution with silicate modulus from Ms 1.47 to 1.93 is suitable for preparation of porous alkali activated binder.
2. Group of highly porous alkali activated binders has been created for the first time (total porosity from 69 to 87 %, density from 317 to 797 kg/m^3), where porosity depends on the amount of aluminium scrap recycling waste (ASRW) or commercially available aluminium hydroxide paste (T) added to the composition.
3. Three new applications of the porous alkali activated materials have been proven in various economic sectors :
 - a. Porous building material based on calcined kaolinite or illite clay without glass additive has been created. By changing the amount of ASRW in the composition, density of the building materials changes from 550 to 675 kg/m^3 , open porosity — from 21 to 33 %, water absorption — from 32 to 56 %, but the total porosity of the material is from 71 to 79 %. Compression strength of the obtained material is from 1.4 to 3.8 MPa. Thermal conductivity of the obtained material is 0.14–0.15 W/m·K. According to LVS 405:2002 standard, the obtained building materials do not meet the criteria of freeze resistance after 25 freeze-thaw cycles (weight loss of 3.3–40.0 % and compression strength loss from 10 to 55 %). After sulphate attack test (SIA 262/1, appendix D) compression strength loss from 0 to 45 % has been

detected for the building materials with calcined kaolinite clay in composition and from 10 to 58 % — for the building materials based on illite clay. Disability to meet the above-mentioned standard criteria indicates that particular conditions of use should be applied to the obtained building materials.

- b. The material ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mass ratio 7.9) with the total amount of leached OH^- ions (0.0371 mol/l/gSAS) in the water environment has been obtained by using pore forming additives (ASRW) (0.1 of the mass unit). In addition, 95 % of the total amount of ions leached during the first 5 days. After the heat treatment of the material at the temperature of 200 °C OH^- leaching is smooth, it lasts longer and the pH level in 25 days is maintained from pH 10 to 10.5. This thermally treated material is suitable for use in water treatment systems.
- c. The chemical composition of alkali activated binders and their proportion determine the proportion of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ in the material; thus, it is possible to predict the alkali leaching intensity from the material. Leaching of the compounds with high alkali content from the structure of alkali activated material in the initial period (1–5 days) ensures the increase in the pH level of the acid substrate to pH 6–7, which is necessary for starting the biotechnical processes. When the alkali leaching intensity is known, it is possible to determine the necessary mass of the alkali activated material, which is needed to ensure the optimal pH in the bioreactors. In further biotechnological processes, the material maintains a stable pH level of the substrate, thus ensuring optimal conditions for the growth of the methanogenic bacteria as well as increased productivity of the reactor.

LIST OF REFERENCES OF THE THESIS

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

- [19] F. Škvára, “Alkali Activated Materials or Geopolymers?” *Ceram. – Silikáty*, vol. 51, no. 3, pp. 173–177, 2007.
- [20] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications 3 rd edition*. 2011.
- [21] R. R. Lloyd, J. L. Provis, and J. S. J. Deventer, “Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: remnant fly ash particles,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 608–619, Nov. 2008.
- [22] H. Rahier, W. Simons, B. Van Mele, and M. Biesemans, “Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part III Influence of the composition of the silicate solution on production , structure and properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 32, pp. 2237–2247, 1997.
- [23] E. Landi, V. Medri, E. Papa, J. Dedecek, P. Klein, P. Benito, and A. Vaccari, “Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 73, pp. 56–64, Mar. 2013.
- [24] Y. Ma, J. Hu, and G. Ye, “The pore structure and permeability of alkali activated fly ash,” *Fuel*, vol. 104, pp. 771–780, Feb. 2013.
- [25] H. Kukko and R. Mannonen, “Chemical and Mechanical Properties of Alkali-Activated Blast Furnace Slag (F-Concrete),” *Nord. Concr. Res.*, no. 1.
- [26] A. Buchwald, C. Kaps, and M. Hohmann, “Alkali-Activated Binders and Pozzolan Cement Binders - Complete Binder Reaction or Two Sides of the Same Story?,” in *11th International Congress on the Chemistry of Cement.*, 2003, pp. 1238–1247.
- [27] C. Shi, P. V Krivenko, and D. M. Roy, *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 2006, p. 388.
- [28] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, “In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation,” *Langmuir*, vol. 23, pp. 9076–9082, 2007.
- [29] P. F. G. Banfill, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and D. S. Swift, “Properties of alkali-activated fly ashes determined from rheological measurements,” *Advances in Cement Research*, vol. 17, pp. 143–151, 2005.
- [30] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, and Y. Chen, “Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry,” *Thermochim. Acta*, vol. 493, no. 1–2, pp. 49–54, Sep. 2009.
- [31] H. Kuehl, “Slag cement and process of making the same.,” US900939 A13-Oct-1908.
- [32] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, and J. Rodríguez, “A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 12, pp. 2043–2056, Oct. 2011.
- [33] B. Tailing and J. Brandstetr, “Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concretes,” in *ACI Special Publication 114*, 1989, pp. 1519–1546.
- [34] S.-D. Wang, K. L. Scrivener, and P. L. Pratt, “Factors affecting the strength of alkali-activated slag,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 6, pp. 1033–1043, Jan. 1994.
- [35] I. Richardson, “The nature of C-S-H in hardened cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1131–1147, Aug. 1999.
- [36] A. A. Melo Neto, M. A. Cincotto, and W. Repette, “Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 565–574, Apr. 2008.
- [37] G. L. Kalousek, “Studies of proportions of the quaternary system soda-lime-silica-water at 25°C,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, vol. 32, pp. 285–302, 1944.
- [38] H. Stade, “On the reaction of C-S-H(di, poly) with alkali hydroxides,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, no. 5, pp. 802–810, Sep. 1989.

- [39] J. Davidovits, "Solid phase synthesis of a mineral block polymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers," *IUPAC Int. Symp. Macromol. Stock. Sept. Top. III, New Polym. high Stab.*, 1976.
- [40] P. Duxson, a. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, a. Palomo, and J. S. J. Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, Dec. 2006.
- [41] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, F. Separovic, and J. S. J. Van Deventer, "29Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels," *Langmuir*, vol. 21, pp. 3028–3036, 2005.
- [42] J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, and A. Schwartzman, "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics," *Minerals Engineering*, vol. 12, pp. 75–91, 1999.
- [43] H. Yan, C. Xue-Min, M. Jin, L. P. Liu, X. D. Liu, and J. Y. Chen, "The hydrothermal transformation of solid geopolymers into zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 161, pp. 187–192, 2012.
- [44] Y. He, X. Cui, X. Liu, Y. Wang, J. Zhang, and K. Liu, "Preparation of self-supporting NaA zeolite membranes using geopolymers," *J. Memb. Sci.*, vol. 447, pp. 66–72, Nov. 2013.
- [45] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead Publishing, 2009.
- [46] J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, and L. Lorenzen, "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications," *Minerals Engineering*, vol. 10, pp. 659–669, 1997.
- [47] P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. J. van Deventer, "The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – Phase stability and structural development," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 22–23, pp. 2186–2200, Jul. 2007.
- [48] J. L. Provis, P. Duxson, and J. S. J. Van Deventer, "The role of particle technology in developing sustainable construction materials," *Adv. Powder Technol.*, vol. 21, pp. 2–7, 2010.
- [49] A. M. Fernandez Jiminez, E. E. Lachowski, a. Palomo, and D. E. Macphee, "Microstructural characterisation of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, no. 8, pp. 1001–1006, Nov. 2004.
- [50] A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, and E. Brendler, "The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders," *Appl. Clay Sci.*, vol. 46, pp. 300–304, 2009.
- [51] J. Temuujin, a van Riessen, and R. Williams, "Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 82–8, Aug. 2009.
- [52] C. K. Yip, G. C. Lukey, J. L. Provis, and J. S. J. J. van Deventer, "Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 554–564, Apr. 2008.
- [53] K. Komnitsas, D. Zaharaki, and G. Bartzas, "Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers," *Appl. Clay Sci.*, vol. 73, pp. 103–109, Mar. 2013.
- [54] L. Zheng, C. Wang, W. Wang, Y. Shi, and X. Gao, "Immobilization of MSWI fly ash through geopolymerization: effects of water-wash," *Waste Manag.*, vol. 31, no. 2, pp. 311–7, Feb. 2011.
- [55] J. W. Phair, J. Van Deventer, and J. D. Smith, "Effect of Al source and alkali activation on Pb and Cu immobilisation in fly-ash based 'geopolymers,'" *Appl. Geochemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 423–434, Mar. 2004.

- [56] "Soils 205-90, Lecture 8- Clay mineral properties,." [Online]. Available: [http://soils.cals.uidaho.edu/soil205-90/Lecture 8/](http://soils.cals.uidaho.edu/soil205-90/Lecture%208/).
- [57] M. Bellotto, A. Gualtieri, G. Artioli, and S. M. Clark, "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: Kaolinite dehydroxylation," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 22, no. 4, Jun. 1995.
- [58] Hitachi, "Example of Thermal Analysis which is necessary for Ceramics products design," Tokyo, Japan, 2008.
- [59] D. Bondar, C. J. Lynsdale, N. B. Milestone, N. Hassani, and a. a. Ramezani-pour, "Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 2, pp. 251–260, Feb. 2011.
- [60] P. Duxson, G. C. Lukey, F. Separovic, and J. S. J. van Deventer, "Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 4, pp. 832–839, Feb. 2005.
- [61] W. M. Hendricks, A. T. Bell, and C. J. Radke, "Effects of Organic and Alkali Metal Cations on the Distribution of Silicate Anions in Aqueous Solutions," *Contract*, vol. 95, pp. 9513–9518, 1991.
- [62] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 59, no. 3, pp. 247–266, Jun. 2000.
- [63] N. Murayama, H. Yamamoto, and J. Shibata, "Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 64, pp. 1–17, 2002.
- [64] K.-L. Lin, H.-S. Shiu, J.-L. Shie, T.-W. Cheng, and C.-L. Hwang, "Effect of composition on characteristics of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass-metakaolin-based geopolymers," *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, pp. 501–507, Nov. 2012.
- [65] J. G. van Jaarsveld, J. S. van Deventer, and G. . Lukey, "The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers," *Chem. Eng. J.*, vol. 89, no. 1–3, pp. 63–73, Oct. 2002.
- [66] Z. Zhang, H. Wang, J. L. Provis, F. Bullen, A. Reid, and Y. Zhu, "Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide," *Thermochim. Acta*, vol. 539, pp. 23–33, Jul. 2012.
- [67] T. W. Swaddle, J. Salerno, and P. A. Tregloan, "Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates," *Chemical Society Reviews*, vol. 23, p. 319, 1994.
- [68] C. Shi, A. F. Jiménez, and A. Palomo, "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763, Jul. 2011.
- [69] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. M. Alonso, "Alkali activation of fly ashes: Mechanisms of reaction," *Proceeding Non Tradit. Cem. Concr.*, pp. 13–24, 2005.
- [70] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, and V. Sirivivatnanon, "Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 ," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 512–518, Apr. 2007.
- [71] M. R. Anseau, J. P. Leung, N. Sahai, and T. W. Swaddle, "Interactions of silicate ions with zinc(II) and aluminum(III) in alkaline aqueous solution,," *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 22, pp. 8023–32, Oct. 2005.
- [72] M. R. North and T. W. Swaddle, "Kinetics of silicate exchange in alkaline aluminosilicate solutions," *Inorg. Chem.*, vol. 39, pp. 2661–2665, 2000.
- [73] V. F. Barbosa, K. J. . MacKenzie, and C. Thaumaturgo, "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers," *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 309–317, Sep. 2000.

- [74] A. Fernández-Jiménez, Á. Palomo, T. Vazquez, R. Vallepu, T. Terai, and K. Ikeda, "Alkaline Activation of Blends of Metakaolin and Calcium Aluminate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 4, pp. 1231–1236, Apr. 2008.
- [75] T. Bakharev, "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1224–1232, Jun. 2005.
- [76] C. J. Swanepoel, J. C. Strydom, "Utilisation of fly ash in a geopolymeric material," *Appl. Geochemistry*, vol. 17, no. 8, pp. 1143–1148, 2002.
- [77] A. Palomo, M. W. W. Grutzeck, and M. T. T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, Aug. 1999.
- [78] J. G. van Jaarsveld and J. S. J. van Deventer, "The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1189–1200, Aug. 1999.
- [79] P. Rovnanik, "Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 1176–1183, Jul. 2010.
- [80] D. Akolekar, A. Chaffee, and R. F. Howe, "The transformation of kaolin to low-silica X zeolite," *Zeolites*, vol. 19, no. 5–6, pp. 359–365, Nov. 1997.
- [81] H. A. Benesi and A. C. Jones, "An Infrared Study of the Water-Silica Gel System," *J. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 2, pp. 179–182, Feb. 1959.
- [82] M. L. Granizo, M. T. Blanco-Varela, and A. Palomo, "Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 24, pp. 6309–6315, Dec. 2000.
- [83] L. Ly, E. R. Vance, D. S. Perera, Z. Aly, K. Olufson, and Z. A. and K. O. L. Ly, E. R. Vance, D. S. Perera, "Leaching of Geopolymers in Deionised Water," *Adv. Technol. Mater. Mater. Process. J.*, vol. 8, pp. 236–247, 2006.
- [84] R. Lloyd, J. Provis, and J. Van Deventer, "Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 9, pp. 1386–1392, Sep. 2010.
- [85] F. Škvára, V. Šmilauer, P. Hlaváček, L. Kopecký, and Z. Cílová, "A weak alkali bond in (N, K)-A-S-H gels: Evidence from leaching and modeling," *Ceram. - Silikaty*, vol. 56, no. 4, pp. 374–382, 2012.
- [86] S. a. Bernal, R. M. M. de Gutierrez, J. L. Provis, and V. Rose, "Effect of Silicate Modulus and Metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 898–907, Jun. 2010.
- [87] Z. Aly, E. R. Vance, and D. S. Perera, "Aqueous dissolution of sodium aluminosilicate geopolymers derived from metakaolin," *J. Nucl. Mater.*, vol. 424, no. 1–3, pp. 164–170, May 2012.
- [88] S. J. O'Connor, K. J. D. MacKenzie, M. E. Smith, and J. V. Hanna, "Ion exchange in the charge-balancing sites of aluminosilicate inorganic polymers," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 45, p. 10234, Nov. 2010.
- [89] S. Y. Hong and F. P. Glasser, "Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 7, pp. 1101–1111, 2002.
- [90] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. Macphée, "Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 923–931, Sep. 2011.
- [91] W. K. W. Lee and J. S. J. van Deventer, "The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 4, pp. 577–584, Apr. 2002.

- [92] H. Wang, H. Li, and F. Yan, "Reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer composite through filling of PTFE," *Wear*, vol. 258, pp. 1562–1566, 2005.
- [93] R. E. Lyon, P. N. Balaguru, A. Foden, U. Sorathia, J. Davidovits, and M. Davidovics, "Fire-resistant Aluminosilicate Composites," *Fire Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 67–73, Mar. 1997.
- [94] F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, A. F. Camões, M. Jamshidi, and Y. Ding, "Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?," *Constr. Build. Mater.*, vol. 30, pp. 400–405, 2012.
- [95] A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, M. L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, and M. W. Grutzeck, "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 997–1004, 1999.
- [96] S. E. Wallah and B. V Rangan, "Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete," By Curtin University of Technology, Perth, 2006.
- [97] I. García-Lodeiro, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, pp. 175–183, 2007.
- [98] P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, "Thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 7781–7788, 2006.
- [99] J. Bell, M. Gordon, and W. Kriven, "Use of Geopolymeric Cements as a Refractory Adhesive for Metal and Ceramic Joins," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, pp. 407–413, 2005.
- [100] J. Temuujin, W. Rickard, M. Lee, and A. van Riessen, "Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 5, pp. 1399–1404, Mar. 2011.
- [101] J. M. Miranda, A. Fernández-Jiménez, J. A. González, and A. Palomo, "Corrosion resistance in activated fly ash mortars," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, pp. 1210–1217, 2005.
- [102] A. Palomo and F. P. Glasser, "Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin," *Br. Ceram. Trans. J.*, vol. 91, pp. 107–112, 1992.
- [103] M. Gordon, J. L. Bell, and W. M. Kriven, "Comparison of naturally and synthetically-derived, potassium-based geopolymers," *Adv. Ceram. Matrix Compos. X*, vol. 165, pp. 95–106, 182, 2005.
- [104] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, "Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 9, pp. 2309–2317, May 2007.
- [105] A. Palomo and J. L. de la Fuente, "Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron," *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, pp. 281–288, 2003.
- [106] A. Allahverdi and F. Skvara, "Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements Part 1. mechanism of corrosion at relatively high concentrations," *Ceramics-Silikaty*, vol. 49, pp. 225–229, 2005.
- [107] A. Allahverdi and F. Skvara, "Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements: Part 2," *Ceramics-Silikaty*, vol. 45, pp. 143–149, 2001.
- [108] P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 52–54, pp. 5541–5555, Dec. 2006.
- [109] V. F. F. Barbosa and J. D. MacKenzie, "Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers," *Mater. Lett.*, vol. 57, pp. 1477–1482, 2003.
- [110] M. G. Blackford, J. V. Hanna, K. J. Pike, E. R. Vance, and D. S. Perera, "Transmission Electron Microscopy and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Geopolymers for

- Radioactive Waste Immobilization,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 4, pp. 1193–1199, Apr. 2007.
- [111] T. Hanzlicek and M. Steinerova-Vondrakova, “Immobilization of Toxic Metals in Solidified Systems of Siloxo-Sial Networks,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 3, pp. 968–970, Mar. 2006.
 - [112] F. Skvara, L. Kopecky, J. Nemecek, and Z. Bittnar, “Microstructure of Geopolymer Materials Based on Fly Ash,” *Chem. Technol.*, vol. 50, pp. 208–215, 2006.
 - [113] Sindhuntha, “The Mechanisms and Kinetics of Fly Ash Based Geopolymerisation,” University of Melbourne, Australia, 2006.
 - [114] B. Tempest, O. Sanusi, J. Gergely, V. Ogunro, and D. Weggel, “Compressive Strength and Embodied Energy Optimization of Fly Ash Based Geopolymer Concrete,” pp. 1–17, 2009.
 - [115] A. P. Zosin, T. I. Priimak, and K. B. Avsaragov, “Geopolymer materials based on magnesia-iron slags for normalization and storage of radioactive wastes,” *At. Energy*, vol. 85, no. 1, pp. 510–514, Jul. 1998.
 - [116] K. Komnitsas, D. Zaharaki, and V. Perdikatsis, “Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 3073–3082, Dec. 2006.
 - [117] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, “Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 6, pp. 933–941, Jun. 2007.
 - [118] M. Sofi, “Bond Performance of Reinforcing Bars in Geopolymer,” University of Melbourne, Australia, 2003.
 - [119] P. Mendis, “Design of high-strength concrete members: state-of-the-art,” *Prog. Struct. Eng. Mater.*, vol. 5, pp. 1–15, 2003.
 - [120] D. M. J. Sumajouw and B. V. Rangan, “Rangan, Low-calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete: Reinforced Beams and Columns,” Curtin University of Technology Research Report GC3, Australia, 2006.
 - [121] R. D. Hooton, “Bridging the gap between research and standards,” *Cement and Concrete Research*, vol. 38, pp. 247–258, 2008.
 - [122] E. Douglas, A. Bilodeau, and V. M. Malhotra, “Properties and durability of alkali-activated slag concrete,” *ACI Mater. J.*, vol. 89, pp. 509–516, 1992.
 - [123] T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y.-B. Cheng, “Sulfate attack on alkali-activated slag concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 2, pp. 211–216, Feb. 2002.
 - [124] L. Zheng, W. Wang, and Y. Shi, “The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer,” *Chemosphere*, vol. 79, no. 6, pp. 665–71, Apr. 2010.
 - [125] Z. Aly, E. R. Vance, D. S. Perera, J. V. Hanna, C. S. Griffith, J. Davis, and D. Durce, “Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al=1.5–4,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, no. 2, pp. 172–179, Aug. 2008.
 - [126] Y. Bao, S. Kwan, D. D. Siemer, and M. W. Grutzeck, “Binders for radioactive waste forms made from pretreated calcined sodium bearing waste,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 481–488, 2004.
 - [127] J. Aldred and J. Day, “Is Geopolymer Concrete a Suitable Alternative to Traditional Concrete?,” 37th Conference on Our World in Concrete & Structures: 29 - 31 August 2012.
 - [128] J. Temuujin, A. Minjigmaa, W. Rickard, M. Lee, I. Williams, and A. van Riessen, “Preparation of metakaolin based geopolymer coatings on metal substrates as thermal barriers,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 265–270, Nov. 2009.

- [129] W. Aperador, R. Mejía de Gutiérrez, and D. M. Bastidas, "Steel corrosion behaviour in carbonated alkali-activated slag concrete," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 9, pp. 2027–2033, Sep. 2009.
- [130] T.-H. Ahn and T. Kishi, "Crack Self-healing Behavior of Cementitious Composites Incorporating Various Mineral Admixtures," *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 171–186, 2010.
- [131] P. Posi, C. Teerachanwit, C. Tanutong, S. Limkamoltip, S. Lertnimoolchai, V. Sata, and P. Chindaprasit, "Lightweight geopolymer concrete containing aggregate from recycle lightweight block," *Mater. Des.*, vol. 52, pp. 580–586, Dec. 2013.
- [132] J. Henon, A. Alzina, J. Absi, D. S. Smith, and S. Rossignol, "Porosity control of cold consolidated geomaterial foam: Temperature effect," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 77–84, Jan. 2012.
- [133] Z. Zhang, J. L. Provis, A. Reid, and H. Wang, "Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction," *Constr. Build. Mater.*, vol. 56, pp. 113–127, Apr. 2014.
- [134] Y. Zhao, J. Ye, X. Lu, M. Liu, Y. Lin, W. Gong, and G. Ning, "Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash," *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 108–12, Feb. 2010.
- [135] R. Arellano Aguilar, O. Burciaga Díaz, and J. I. Escalante García, "Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates," *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 1166–1175, Jul. 2010.
- [136] A. G. S. Aspasia A. Chatzipaschali, "Biotechnological Utilization with a Focus on Anaerobic Treatment of Cheese Whey: Current Status and Prospects."
- [137] Melvin S. Finstein, "Anaerobic Digestion Variants in the Treatment of Solid Wastes," *Microbe Mag.*, vol. 5, no. 4, pp. 151–155, 2010.
- [138] L. T. Angenent and L. T. W. Angenent B.A., "Optimization mixed culture bioprocessing to convert wastes into bioenergy," *In Bioenergy*, p. –, 2008.
- [139] Metin Duran and R. E. Speece, "Staging of Anaerobic Processes for Reduction of Chronically High Concentrations of Propionic Acid," *Water Environ. Res.*, vol. 70, no. 2, pp. 241–248, 1998.
- [140] F. Monnet, "An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes," *Carbon N. Y.*, vol. 23, no. November, p. 48, 2003.
- [141] D. Jun, Z. Yong-sheng, H. Mei, and Z. Wei-hong, "Influence of alkalinity on the stabilization of municipal solid waste in anaerobic simulated bioreactor," *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, pp. 717–722, 2009.
- [142] A. Zhang, V. L. Tsang, R. Korke-Kshirsagar, and T. Ryll, "Effects of pH probe lag on bioreactor mixing time estimation," *Process Biochemistry*, 2014.
- [143] W. J. J. Gao, H. J. Lin, K. T. Leung, and B. Q. Liao, "Influence of elevated pH shocks on the performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor," *Process Biochem.*, vol. 45, pp. 1279–1287, 2010.
- [144] J. Wu, Y. Zhuang, H. Li, and X. Huang, "pH Adjusting to Reduce Fouling Propensity of Activated Sludge Mixed Liquor in Membrane Bioreactors," *Separation Science and Technology*, vol. 45, pp. 890–895, 2010.
- [145] Richard E. Speece, "Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 9, pp. 416–427, 1983.
- [146] B. M. S.R. Jain, "Acclimatization of Methanogenic Consortia for Low pH Biomethanation Process," *Biotechnol. Lett.*, vol. 20, no. 8, pp. 771–775, 1998.
- [147] Snoeyink, V.L. and D. Jenkins, *Water Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1980.

- [148] S. Weiss, M. Tauber, W. Somitsch, R. Meincke, H. Müller, G. Berg, and G. M. Guebitz, "Enhancement of biogas production by addition of hemicellulolytic bacteria immobilised on activated zeolite.," *Water Res.*, vol. 44, no. 6, pp. 1970–80, Mar. 2010.
- [149] S. Montalvo, L. Guerrero, R. Borja, E. Sánchez, Z. Milán, I. Cortés, and M. Angeles de la la Rubia, "Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review," *Appl. Clay Sci.*, vol. 58, pp. 125–133, Apr. 2012.
- [150] L. Semerjian and G. M. Ayoub, "High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment," *Adv. Environ. Res.*, vol. 7, no. 2, pp. 389–403, Jan. 2003.
- [151] B. Ilic, A. Mitrovic, and L. Milicic, "Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin," *Hem. Ind.*, vol. 64, no. 4, pp. 351–356, 2010.
- [152] Z. Baščarević, M. Komljenović, Z. Miladinović, V. Nikolić, N. Marjanović, Z. Žujović, and R. Petrović, "Effects of the concentrated NH_4NO_3 solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers," *Constr. Build. Mater.*, vol. 41, no. 3, pp. 570–579, Apr. 2013.
- [153] Y. M. Liew, H. Kamarudin, a. M. Mustafa Al Bakri, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C. M. Ruzaidi, and C. Y. Heah, "Processing and characterization of calcined kaolin cement powder," *Constr. Build. Mater.*, vol. 30, pp. 794–802, May 2012.
- [154] J. A. Theil, "Local bonding environments of Si–OH groups in SiO_2 deposited by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition and incorporated by postdeposition exposure to water vapor," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 8, no. 3, p. 1374, May 1990.
- [155] V. Šontevska, G. Jovanovski, P. Makreski, A. Raškovska, and B. Šoptrajanov, "Minerals from Macedonia. XXI. Vibrational spectroscopy as identificational tool for some phyllosilicate minerals," *Acta Chim. Slov.*, vol. 55, pp. 757–766, 2008.
- [156] M. Gougazeh and P. O. B. Tafiła, "Geopolymers from Jordanian Metakaolin : Influence of Chemical and Mineralogical Compositions on the Development of Mechanical Properties," *Jordan J. Civ. Eng.*, vol. 7, no. 2, pp. 236–257, 2013.
- [157] A. Hajimohammadi, J. L. Provis, and J. S. J. van Deventer, "The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 210–216, Mar. 2011.
- [158] Z. Zhang, X. Yao, and H. Wang, "Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete III. Field experiment," *Appl. Clay Sci.*, vol. 67–68, pp. 57–60, Oct. 2012.
- [159] M. Criado, a Palomo, and a Fernandezjimenez, "Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products," *Fuel*, vol. 84, no. 16, pp. 2048–2054, Nov. 2005.
- [160] a. Fernández-Jiménez, a. Palomo, and M. Criado, "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1204–1209, Jun. 2005.
- [161] O. Burciaga-Díaz and J. I. Escalante-García, "Strength and Durability in Acid Media of Alkali Silicate-Activated Metakaolin Geopolymers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 7, pp. 2307–2313, Jul. 2012.
- [162] Z. Yunsheng, S. Wei, C. Qianli, and C. Lin, "Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 206–13, May 2007.
- [163] A. D. Hounsi, G. L. Lecomte-Nana, G. Djétéli, and P. Blanchart, "Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process," *Constr. Build. Mater.*, vol. 42, pp. 105–113, May 2013.

- [164] A. E. Souza, S. R. Teixeira, G. T. A. Santos, and E. Longo, "Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process," *Cerâmica*, vol. 59, no. 349, pp. 147–155, Mar. 2013.
- [165] H.-C. Wu and P. Sun, "New building materials from fly ash-based lightweight inorganic polymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 211–217, Jan. 2007.
- [166] K. Okada, A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, and K. J. D. MacKenzie, "Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 10, pp. 1917–1923, Jul. 2009.

Par promocijas darba autoru

Ģirts Būmanis ir dzimis 1988. gada 1. janvārī Aizkrauklē, Latvijā. Rīgas Tehniskās universitātes (RTU) Būvniecības fakultātē 2012. gadā ieguvis zinātņu bakalaura grāds būvniecībā, bet 2013. gadā ieguvis profesionālā maģistra grāds būvniecībā (*Mg. sc. ing.*) un būvinženiera kvalifikācija.

Ģirts Būmanis ir RTU Tehnoloģiju pārneses un inovāciju padomes loceklis. Ģ. Būmanis ir piedalījies 7 zinātniskās pētniecības projektos. Pašreizējais ieņemamais amats — RTU Materiālu un konstrukciju institūta pētnieks.

About the Author

Girts Bumanis was born on January 6, 1988 in Aizkraukle, Latvia. He received a Professional Master's Degree in Civil Engineering (*Mg.sc.ing.*), as well as a Qualification of Civil Engineer from Riga Technical University (RTU), Department of Structural Engineering in 2012 and Bachelor's Degree in Civil Engineering from RTU Department of Structural Engineering in 2013.

Mr. Bumanis is a member of the Technology Transfer and Innovation Council at Riga Technical University. He has participated in 7 scientific research projects. He currently works as a Researcher at RTU, Institute of Materials and Structures.

APSTIPRINĀJUMS/DECLARATION OF ACADEMIC INTEGRITY

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

I hereby declare that the Doctoral Thesis submitted for the review to Riga Technical University for the promotion to the scientific degree of Doctor of Engineering Science is my own and does not contain any unacknowledged material from any source. I confirm that this Doctoral Thesis has not been submitted to any other university for the promotion to any other scientific degree.

Ģirts BŪMANIS(Paraksts / signature)

Datums / date:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, 6 nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 76 zīmējumi un ilustrācijas, 24 tabulas, kopā 139 lappuses. Literatūras sarakstā ir 166 nosaukumi.

The Doctoral Thesis has been written in Latvian. It contains an introduction, 6 chapters, conclusions and bibliography with 166 reference sources. It has been illustrated by 82 figures and 24 tables. The volume of the Doctoral Thesis is 139 pages.