

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts

Andrejs Šiškins

Doktora studiju programmas “Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

DAUDZFUNKCIONĀLU PORAINU MATERIĀLU IZSTRĀDE UZ MĀLU UN STIKLA ATKRITUMU BĀZES UN TO ĪPAŠĪBU IZPĒTE

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji:

profesors *Dr. sc. ing.*
JURIJS OZOLIŅŠ

profesors *Dr. habil. sc. ing.*
VIKTORS MIRONOVŠ

RTU Izdevniecība
Rīga 2021

Šiškins, A. Daudzfunkcionālu porainu materiālu izstrāde uz mālu un stikla atkritumu bāzes un to īpašību izpēte. Promocijas darbs. Rīga: RTU Izdevniecība, 2021. 126 lpp.

Iespiests saskaņā ar Promocijas padomes "RTU P-01" 2021. gada 19. aprīļa lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/21

ANOTACIJA

Promocijas darbs „Daudzfunkcionālu porainu materiālu izstrāde uz mālu un stikla atkritumu bāzes un to īpašību izpēte” ir veltīts porainas keramikas iegūšanai no Latvijas māliem un sadzīves atkritumiem – stikla lauskām. Izmantojot efektīgus tehnoloģiskos paņēmienus, kā smalcināšanu dezintegratorā un šlikera uzputošanu dispergatorā ar kavitācijas efektu, darbā tika iegūta poraina un augsti poraina mālu- stikla keramika, pētītas tās īpašības un praktiskās pielietošanas iespējas. Promocijas darbs sastāv no ievada, literatūras apskata, eksperimentālās daļas, rezultātu izvērtējuma, secinājumiem un izmantotas literatūras saraksta.

Darba literatūras daļā apkopota literatūra par porainas keramikas iegūšanās metodēm, to struktūru un īpašībām, kā arī aplūkota otrreizējā stikla izmantošana keramisko materiālu iegūšanai un to īpašību modifikācijai.

Darba metodiskā daļā aprakstīti pielietoti materiāli un izmantotās iekārtas, mālu-stikla blīvas un porainas keramikas iegūšanas paņēmieni, pielietotās pētīšanas metodes darbā izvirzīto mērķu un definēto uzdevumu sasniegšanai.

Trešajā nodaļā analizēti un apkopoti iegūtie eksperimentālie rezultāti. Noteiktas fāzu sastāvu izmaiņas mālu-stikla maisījumā apdedzināšanās procesā. Izpētīta stikla piedevu ietekme uz keramikas stiprību spiedē, šķietamo blīvumu, porainību un ūdens uzsūci. Izmantojot rotācijas tipa granulatoru no izpētītiem sastāviem tika iegūtas porainas mālu – stikla keramikas granulas, izpētītas to īpašības, parādīta to izmantošanas iespēja celtniecības bloku ražošanā. Izmantojot tiešo uzputošanas metodi dispergatorā tika iegūta augsti poraina mālu-stikla keramika bloku un granulu formā pie dažādām apdedzināšanas temperatūrām. Darbā atrasta sakarība starp mālu-stikla keramikas apdedzināšanas temperatūru, stikla saturu, spiedes stiprību, blīvumu un īpatnējo virsmas laukumu porainas keramikas gadījumā. Eksperimentāli parādīta iegūto mālu-stikla augsti porainas keramikas pielietošanas iespējas organisko tekstila krāsvielu saistīšanai no notekūdeņiem, naftas produktu saistīšanai, porainās keramikas izmantošanai kā mitruma uzturēšanas materiālu augsnē, kā arī parādīta augsti poraina keramikas izmantošana celtniecības bloku siltuma izolācijas īpašību uzlabošanai.

Izstrādāti oriģinālas tehnoloģijas pamati porainas mālu-stikla keramikas iegūšanai no Latvijas (Liepas atradnes) māliem un stikla atkritumiem.

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms sastāda 126 lpp. Darbs satur 79 attēlus, 23 tabulas, un tajā izmantoti 216 literatūras avoti.

ANNOTATION

The PhD thesis "Development of multifunctional porous materials on the basis of clay and glass waste and research of their properties" is devoted to the obtaining of porous ceramics from Latvian clay and household waste - glass cullet. Using modern technological approaches porous and highly porous clay-glass ceramics were obtained, their properties and practical application possibilities were studied. The doctoral thesis consists of an introduction, literature review, methodical part, evaluation of the results of the experimental part, conclusions, and used bibliography.

The literature review is covering the methods of obtaining porous ceramics, their structure and properties, as well as the use of secondary glass for obtaining ceramic materials and modifying their properties.

The methodical part of the work describes the materials used and the equipment used, the methods of obtaining clay-glass dense and porous ceramics, the applied research methods for achieving the goals and defined tasks.

The third chapter analyses and summarizes the obtained experimental results. Changes in the phase composition of the clay-glass mixture during the firing process have been determined. The effect of glass additives on the compressive strength, apparent density, porosity and water absorption of ceramics has been studied. Using a drum type granulator, porous clay-glass ceramic granules were obtained from the studied compositions, their properties were studied, and the possibility of their use in the production of building blocks was shown. Using the direct foaming method in the disperser, highly porous clay-glass ceramics were obtained in the form of blocks and granules at different firing temperatures. The relationship between the firing temperature, glass content, compressive strength, density and specific surface area in the case of porous ceramics was found in the work. Possibilities of application of the obtained clay-glass highly porous ceramics for binding of organic textile dyes from wastewater, binding of petroleum products, use of porous ceramics as a moisture-retaining material in soil, as well as the use of highly porous ceramics for improving thermal insulation properties of building blocks are shown experimentally.

The basics of original technology for obtaining porous clay-glass ceramics from Latvian (Liepa deposit) clay and glass waste have been developed.

The dissertation is written in Latvian, its volume is 126 pages. The work contains 79 figures, 23 tables, and 216 references.

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2021. gada 29. jūnijā plkst. 14.00 tiešsaistē <https://rtucloud1.zoom.us/j/9352086644>.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Prof., *Dr.habil. sc.ing.* Visvaldis Švinka
Rīgas Tehniskā universitāte, Rīga, Latvija

Prof., *Dr.* Danutė Vaičiukynienė
Kaunas University of Technology, Kaunas, Lietuva

Prof., *Dr.,ing.* Paolo Colombo
The University of Padova, Padova, Itālija

APSTIPRINĀJUMS

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

Andrejs Šiškins (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, 3 nodaļas, secinājumus, literatūras sarakstu, 79 attēlus, 23 tabulas, kopā 126 lappuses. Literatūras sarakstā ir 216 atsauces uz literatūras avotiem.

SATURS

SAĪSINĀJUMU SARAKSTS	10
PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS	11
Ievads	11
Promocijas darba mērķis un uzdevumi	11
Darba zinātniskā nozīme un novitāte	12
Darba praktiskā nozīme.....	12
Aizstavāmās tēzes	12
Darba aprobācija un publikācijas	13
1. LITERATŪRAS APSKATS	15
1.1. Māli un mālu īpašību raksturojums	15
1.1.1. Devona perioda māli	17
1.1.2. Triasa perioda māli	17
1.1.3. Kvartāra perioda māli	17
1.1.4. Latvijas atradnēs iegūstamo mālu raksturīgās īpašības	18
1.1.5. Mālu ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs	18
1.1.6. Termiskās apstrādes režīma ietekme uz mālu keramikas īpašībām.....	19
1.2. Vispārīgs stikla raksturojums	20
1.2.1. Stiklu fizikālās īpašības.....	22
1.2.2. Silikātu stikli	23
1.2.3. Galvenās stikla grupas pēc tās pielietojuma jomas	23
1.2.4. Taras stikls un tā izmantošana keramisko materiālu izveidei	24
1.3. Porainas keramikas iegūšana un īpašības.....	25
1.3.1. Porainu materiālu klasifikācija	25
1.3.2. Atvērto šūnu struktūra.....	27
1.3.3. Slēgto šūnu un salikto putu struktūras	27
1.3.4. Porainās keramikas izgatavošanas metodes.....	28
1.3.5. Blakusproduktu izmantošana porainas keramikas iegūšanai.....	32
1.3.6. Stikla atkritumu izmantošana porainas keramikas iegūšanai.....	33
1.4. Granulu materiālu izgatavošanas paņēmieni.....	35
1.4.1. Slapjās granulēšanas metode.....	35
1.4.2. Sausās granulēšanas metode	36
1.4.3. Izkausētas saistvielas granulēšanas metode	37
1.5. Daudzfunkcionāli porainas keramikas materiāli	37
1.5.1. Naftas produktus sorbējošie materiāli.....	37

1.5.2.	Mitruma uzturēšanas materiāli.....	38
1.5.3.	Lauksaimniecībā izmantojamie mitruma uzturēšanas materiāli	38
1.5.4.	Mājsaimniecībās izmantojamie mitruma uzturēšanas materiāli	39
1.5.5.	Celtniecības materiālu ražošanā.....	39
1.6.	Sauso izejvielu smalcināšana un homogenizācija.....	40
1.7.	Sorbcijas process un tā raksturojums	41
1.8.	Literatūras apskata kopsavilkums	43
2.	EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	44
2.1.	Pētījumu posmi.....	44
2.2.	Izmantotie materiāli un aprīkojums.....	45
2.2.1.	Aprīkojums	45
2.2.2.	Materiāli un reaģenti	46
2.2.3.	Izmantoto mālu un stikla sastāvi.....	46
2.3.	Paraugu īpašību un struktūras pētīšanas metodes	46
2.3.1.	Skenējošā elektronu mikroskopija	46
2.3.2.	Optiskā digitālā mikroskopija	47
2.3.3.	Augsttemperatūras mikroskopija	47
2.3.4.	Termogravimetriskā analīze.....	48
2.3.5.	Diferenciāla termiska analīze	48
2.3.6.	Rentgenstaru difraktometrija	49
2.3.7.	Īpatnējas virsmas laukuma noteikšana.....	49
2.3.8.	Spiedes stiprība	49
2.3.9.	Porainības un šķietamā blīvuma noteikšana	50
2.3.10.	Ūdens uzsūces noteikšana granulām.....	51
2.3.11.	Mitruma uzturēšanas noteikšana.....	51
2.3.12.	Kritiskā rotācijas ātruma noteikšana.....	52
2.4.	Sorbcijas izpētes metodes.....	53
2.4.1.	Krāsvielas koncentrācijas noteikšana	53
2.4.2.	Nulles lādiņa punkta noteikšana	54
2.4.3.	Adsorbcijas noteikšana	54
2.4.4.	Izobestiskā punkta noteikšana.....	54
2.4.5.	Virsmas lādiņa noteikšana	55
2.4.6.	pH ietekme uz sorbcijas kapacitāti	55
2.4.7.	Sorbcijas kinētika.....	55
2.4.8.	Adsorbcijas izotermas iegūšana.....	55

2.4.9.	Izvēlēto sorbcijas modeļu validācija un datu apstrāde.....	56
2.4.10.	Gravimetriskā metode	56
2.5.	Izejvielu sagatavošana un parauga iegūšana	56
2.5.1.	Sauso izejvielu smalcināšana un sajaukšana.....	56
2.5.2.	Suspensijas homogenizācija un uzputošana.....	58
2.5.3.	Putu keramikas izgatavošana	59
2.5.4.	Plastiskas masas ekstrūzija	60
2.5.5.	Keramikas dobo granulu iegūšana	61
2.5.6.	Žāvēšanas un apdedzināšanas režīmi	62
2.5.7.	Mālu-stikla porainas keramikas iegūšana	62
2.5.8.	Putu keramikas granulu iegūšana.....	63
2.6.	Mērījumu rezultātu matemātiskā apstrāde	63
3.	REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	65
3.1.	Stikla piedevu ietekme uz mālu keramikas īpašībām.....	66
3.1.1.	Sagatavotās mālu-stikla šihtas granulometriskais sastāvs	66
3.1.2.	Iegūtā mālu-stikla keramikas struktūra un īpašības	68
3.1.3.	Stikla piedevu ietekme uz keramikas fizikāli-mehāniskajām īpašībām	72
3.1.4.	Secinājumi.....	76
3.2.	Keramisko dobo granulu iegūšana un īpašības	78
3.2.1.	Keramisko dobo granulu izgatavošana	78
3.2.2.	Keramisko dobo granulu īpašības.....	79
3.2.3.	KDG fizikāli-mehāniskās īpašības.....	82
3.2.4.	KDG-betona celtniecības bloki un to īpašības.....	83
3.2.5.	Secinājumi.....	87
3.3.	Augsti porainas stiklu saturošas mālu putu keramikas iegūšana un īpašības.....	88
3.3.1.	Iegūto MPK paraugu morfoloģija	88
3.3.2.	Iegūto MPK paraugu fizikāli-mehāniskās īpašības.....	90
3.3.3.	MPK sorbcijas īpašību pētījumi.....	93
3.3.4.	MPK pielietošana celtniecības bloku siltumizolācijas īpašību uzlabošanai	102
3.3.5.	Secinājumi.....	103
3.4.	Granulēto putu mālu-stikla keramika	104
3.4.1.	Putu keramikas granulu iegūšana un īpašības.....	104
3.4.2.	Naftas produktu saistīšana, izmantojot PKG	106
3.4.3.	PKG kā augsnes mitruma uzturēšanas materiāli.....	108

3.4.4.	Secinājumi.....	110
3.5.	Izstrādātas porainas keramikas iegūšanas tehnoloģiska shēma.....	111
3.5.1.	Izejvielu sasmalcināšanas un šihtas sagatavošanas shēma	111
3.5.2.	KDG izgatavošana	111
3.5.3.	PKG izgatavošana.....	112
3.5.4.	Putu keramiska bloku izgatavošana.	113
4.	SECINĀJUMI	115
	LITERATŪRAS SARAKSTS	116

SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

3D	– trīsdimensionāls;
ATM	– augsttemperatūras mikroskopija;
BET	– Brunauera-Emmeta-Tellera metode, slāpekļa adsorbcijas porozimetrija;
BTB	– krāsviela <i>Bezaktiv turquoise blue</i> V-G;
D ₅₀	– vidējais daļiņu izmērs pirms smalcināšanas, kura kumulatīvais daļiņu izmēru sadalījums ir 50%;
d ₅₀	– vidējais daļiņu izmērs pēc smalcināšanas, kura kumulatīvais daļiņu izmēru sadalījums ir 50%;
DSC	– diferenciāli skenējošā kalorimetrija;
DTA	– diferenciālā termiskā analīze;
IUPAC	– Starptautiskā teorētiskās un praktiskās ķīmijas savienība (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry, angl.</i>);
KDG	– keramikas dobās granulas;
KDG-B	– keramikas dobo granulu-betona bloks;
KER-B	– keramzīta-betona bloks;
LECA	– zema blīvuma uzpūstas mālu granulas (<i>Light Expanded Clay Aggregate, angl.</i>);
Lit.	– Literatūra, literatūras
MA	– modeļaugšne;
MPK	– mālu putu keramika;
MZK	– masas zudumi karsējot
PPS	– putu polistirols;
PK	– pirms Kristus
PKG	– putu keramikas granulas;
PVA	– polivinilacetāts
pH _{NLP}	– nulles lādiņa punkts;
R ²	– determinācijas koeficients;
SEM	– skenējošais elektronu mikroskops;
TGA	– termogravimetrijas analīze;
Ū/C	– ūdens–cementa attiecība;
UV-VIS	– ultravioletās-redzamās gaismas spektrofotometrija;
VAV	– virsmsaktīvā viela;
XRD	– rentgenstaru difrakcija;

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Ievads

Zemes dziļļu resursi ir Latvijas nacionālā bagātība, tāpat kā meži, iekšzemes un pazemes ūdeņi, lauksaimniecības zemes u.c. Tādi Latvijā plaši sastopami derīgie izrakteņi kā kūdra, dolomīts, māli ir ļoti perspektīvi inovatīvai izmantošanai [1].

Mālus visplašāk izmanto visdažādāko keramisko materiālu un izstrādājumu iegūšanai ar dažādu konstruktīvo uzdevumu (nesošās konstrukcijas, jumta segumi, ugunsdrošie materiāli, siltumizolācijas materiāli u.c). Pēc drumstalas struktūras keramiskie materiāli var būt blīvi vai poraini. Neskatoties uz to, ka māli ir ļoti plaši pētīti, nepārtraukti notiek darbs un tiek veikti pētījumi par to pielietošanu jaunu produktu ražošanai.

Cilvēku nekontrolētās darbības rezultātā uz apkārtējo vidi rodas ekoloģiskās problēmas, kurām tagad jau ir globāls raksturs. Attīstoties un intensificējoties tehnoloģijām strauji pieaug izgāztuvēs deponētie tehnogēnie un cietie sadzīves atkritumi. Pie tam, liela daļa no tiem varētu būt atkārtoti izmantoti. Viena no cieto sadzīves atkritumu komponentēm, kas negatīvi ietekmē apkārtējo vidi, ir stikla tara un stikla lauskas, kuru atkārtotai pārstrādei Latvijā ir pievērsta nepietiekama uzmanība. Tai pašā laikā attīstītajās Eiropas valstīs atkārtoti pārstrādā vairāk kā 80% stikla: Vācijā >83%, Norvēģijā >91%, Beļģijā, Zviedrijā >94%, Šveicē >96% [2]. Tas ļauj vienlaicīgi risināt gan ekoloģiskās, gan sociālās, gan enerģijas ekonomijas problēmas. Izmantojot otrreizējo stiklu produktu ražošanai, katri 10% otrreizēja stikla no kopējās izejvielu masas samazina enerģijas patēriņu ražošanas vajadzībām par 2-3%. Papildus ekonomiskā efektivitāte ir paredzama samazinot ekoloģiskos zaudējumus vides piesārņošanas rezultātā. Šķīrotas stikla lauskas galvenokārt izmanto otrreizējai stikla taras izgatavošanai, celtniecības materiālu, putu-stikla siltumizolācijas un filtrējošo materiālu ražošanai u.c. Viens no perspektīvajiem virzieniem stikla atkritumu izmantošanai varētu būt to utilizācija mālu keramikas izstrādājumos.

Līdz ar to promocijas darbā tika pētīta stikla piedevu ietekme uz mālu keramikas īpašībām ar mērķi radīt jaunus daudzfunkcionālus porainas mālu keramikas materiālus, vienlaicīgi samazinot enerģijas patēriņu to ražošanai.

Promocijas darba mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir izstrādāt porainas keramikas materiālus uz Latvijas mālu un sadzīves atkritumu – stikla lausku bāzes un to iegūšanas tehnoloģiju. Pētīt iegūto keramikas materiālu īpašības, kā arī to praktiskās pielietošanas iespējas.

Atbilstoši darba mērķim ir izvirzīti sekojoši uzdevumi:

1. Apkopot un analizēt literatūras datus par Latvijas māliem, porainas keramikas iegūšanas metodēm, tās pielietošanu, tai skaitā sorbcijas procesiem.
2. Izvērtēt stikla piedevu un termiskās apstrādes temperatūras ietekmi uz mālu keramikas īpašībām.
3. Izstrādāt metodi keramisko dobo granulu iegūšanai, pētīt to īpašības un pielietojumu.

4. Izstrādāt metodi putu keramikas iegūšanai (tajā skaitā granulētās putu keramikas) ar tiešu uzputošanas metodi un pētīt tās īpašības un pielietojumu.
5. Pētīt putu keramikas adsorbcijas īpašības attiecībā pret tekstila krāsvielām ar mērķi izmantot to kā sorbentu notekūdeņu attīrīšanā.
6. Izstrādāt iespējamo tehnoloģisko shēmu keramisko dobo granulu, mālu putu keramikas un putu keramikas granulu rūpnieciskai iegūšanai.

Darba zinātniskā nozīme un novitāte

Sistemātiski pētīta sasmalcināta stikla piedevu (5-15 masas %) ietekme uz mālu-stikla keramikas īpašībām, kas iegūta relatīvi zemā apdedzināšanas temperatūrā intervālā no 700 līdz 1150 °C.

Pirmo reizi izstrādāts tehnoloģisks risinājums porainas mālu-stikla keramikas iegūšanai dobo granulu veidā, izmantojot izdegošā šablona metodi, kā arī putu mālu-stikla keramikas iegūšanai, izmantojot tiešo uzputošanas metodi.

Pirmo reizi pētīta tekstila krāsvielu un naftas produktu adsorbcija uz putu mālu-stikla keramikas. Darbā analizētas sorbcijas kinētika un sorbcijas izoterms, noteikti iespējamie sorbcijas procesa mehānismi.

Darba praktiskā nozīme

Piedāvātas jaunas metodes un receptūras porainas mālu keramikas, kas satur utilizējamus sadzīves atkritumus – stikla lauskas, iegūšanai pazeminātās (800-900 °C) temperatūrās.

Parādīta iespēja iegūt porainu mālu-stikla keramiku dobu granulu veidā, izmantojot rotācijas cilindrisku granulatoru un izdegošā šablona metodi, kā arī tiešas uzputošanas metodi rotācijas tipa dispergatorā-kavitatorā.

Parādīta iespēja izmantot iegūtās keramikas dobās sfēras (Latvijas Republikas patents Nr. LV 14822 B) vieglu celtniecības bloku ar palielinātu mehānisko izturību ražošanai. Putu mālu-stikla keramika granulu vai bloku veidā var tikt izmantota kā sorbents tekstila krāsvielu un naftas produktu saistīšanai, tāpat piedāvāts izmantot to keramisko celtniecības bloku *Keraterm* siltumizolācijas īpašību uzlabošanai (Latvijas Republikas patents Nr. LV 15188 B).

Aizstāvamās tēzes

Cietos sadzīves atkritumus - stikla lauskas var izmantot mālu-stikla keramikas ar uzlabotām īpašībām iegūšanai zemākās apdedzināšanas temperatūrās, tādējādi risinot arī ekoloģiskās problēmas.

Porainu mālu-stikla keramiku iespējams iegūt dobu granulu veidā, izmantojot rotācijas granulācijas un izdegošā šablona metodes, kā arī putu veidā, izmantojot tiešo uzputošanas metodi rotācijas tipa dispergatorā-kavitatorā.

Putu mālu keramika var raksturoties ar paaugstinātu tekstila krāsvielu un naftas produktu sorbcijas spēju.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba zinātniskie sasniegumi un galvenie rezultāti atspoguļoti 4 pilna teksta zinātniskās publikācijās, kā arī par tiem ziņots starptautiskās zinātniskās konferencēs (9 recenzētas zinātnisko konferenču tēzes). Ir iegūti 2 Latvijas Republikas patenti.

Zinātniskie raksti recenzējamās žurnālos (indeksēti Scopus datu bāzē):

- 1) **A. Shishkin**, J. Baronins, V. Mironovs, F. Lukáč, I. Štubňa, and J. Ozolins, "Influence of glass additions on illitic clay ceramics," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 3, pp. 1–15, Jan. 2020.
- 2) T. Hulan, I. Štubňa, **A. Shishkin**, J. Ozolins, Š. Csáki, P. Bačík and J. Fridrichová, "Development of Young's modulus of natural illitic clay during heating and cooling stage of firing," *Clay Miner.*, vol. 54, no. 2, pp. 1–25, Jul. 2019.
- 3) **A. Shishkin**, G. Bumanis, K. Irtiseva, J. Ozolins, and A. Korjamins, "Clay ceramic hollow sphere - cement syntactic foam composite for building applications," *Key Eng. Mater.*, vol. 800, pp. 228–234, Apr. 2019.
- 4) **A. Shishkin**, A. Laksa, V. Shidlovskā, Z. Timermane, H. Aguedal and V. Mironovs, "Illite clay ceramic hollow sphere - obtaining and properties," *Key Eng. Mater.*, vol. 721, pp. 316–321, Dec. 2016.
- 5) **A. Shishkin**, H. Aguedal, J. Peculevica, D. Newport, G. Goel and J. Ozolins, "Influence of waste glass in the foaming process of open cell porous ceramic as filtration media for industrial wastewater," *J. Clean. Prod.*, vol. 282, p. 124546, Feb. 2021.
- 6) **A. Shishkin**, G. Goel, J. Baronins, J. Ozolins, C. Hoskins, and S. Goel, "Using circular economy principles to recycle materials in guiding the design of a wet scrubber-reactor for indoor air disinfection from coronavirus and other pathogens", *Environ. Technol. Innov.*, 2021 (pieņemts publicēšanai)

Ziņojumi zinātniskajās konferencēs:

- 1) **A. Šiškins**, "Valorization of glass and clay in the production of new multifunctional porous ceramics," in *Materials Science and Applied Chemistry Conference*, 2019, p. 31. Okt. 2019., Rīga. Mutiskais ziņojums.
- 2) **A. Šiškins**, J. Peculeviča, H. Aguedal, J. Ozoliņš and V. Mironovs, "Production and properties of low-temperature glass-ceramic foam based on illite latvian clay," in *Clays and Ceramics 2018*, 2018, pp. 42-43. Jan. 2018, Rīga. Mutiskais ziņojums
- 3) **A. Shishkin**, A. Laksa, V. Shidlovskā, Z. Timermane, H. Aguedal, V. Mironovs, and J. Ozolins, "Illite clay ceramic hollow sphere - obtaining and properties," in *25th International Baltic Conference on Engineering Materials & Tribology*, 2016, p. 37. Nov. 2016., Rīga. Mutiskais ziņojums.
- 4) **A. Shishkin**, A. Korjamins and V. Lapkovskis, "Influence of the firing temperature on the illite clay ceramic foam with waste glass powder addition," in *25th International Baltic Conference on Engineering Materials & Tribology 2016*, p. 40, 2016, Nov. 2016, Rīga. Mutiskais ziņojums.
- 5) **A. Shishkin**, V. Mironovs, D. Goljandin, and A. Korjamins, "Influence of milled waste glass to clay ceramic foam properties made by direct foaming route," in *Proceedings of ICEMT 2016: 18th International Conference on Engineering Materials and Technology*, pp. 624-67, Jun. 2016, Rīga. Mutiskais ziņojums.
- 6) **A. Shishkin**, A. Laksa, Z. Timermane, V. Šidlovskā, V. Mironovsa and J. Ozoliņš, "Ar kombinēto metodi iegūtu mālu keramikas porainu granulu sorbcijas pētījumi (in

Latvian), Sorption study for porous clay ceramic pellets obtained with the combined method,” in *International Interdisciplinary Symposium Clays and Ceramics*, p. 44, 2016. Jan. 2016, Rīga. Postera ziņojums.

- 7) **A. Shishkin**, A. Laksa, Z. Timermane, V. Šidlovska and J. Ozoliņš, “Mālu dobo keramisko sfēru sorbcijas īpašību pētījumi (in Latvian), Sorption properties of clay ceramic hollow spheres,” in *International Interdisciplinary Symposium Clays and Ceramics*, p. 45, 2016. Jan. 2016, Rīga. Postera ziņojums.
- 8) **A. Shishkin**, A. Korjakin and V. Mironovs, “Using of cavitation disperser, for porous ceramic and concrete material preparation,” in *ICEMT 2015: 17th International Conference on Engineering Materials and Technology*, pp. 734–737, 2015. Jun. 2015, Rīga. Mutiskais ziņojums.
- 9) **A. Shishkin**, V. Mironovs, J. Baronins, A. Laksa and J. Ozolinsh, “Clay ceramic hollow spheres: method of obtaining, properties, possible application”, in *CellMAT 2014*, 2014, p. CD. Mutiskais ziņojums.

Patenti:

- 1) **A. Šiškins**, A. Korjakin, V. Mironovs and J. Ozoliņš, “Ekoloģisks augsti porains materiāls dobo mālu keramisko bloku siltumizolācijas īpašību uzlabošanai un tā iegūšanas paņēmiens,” LV Patents 15188 B, 20.02.2017
- 2) **A. Šiškins**, V. Mironovs, J. Baroniņš and J. Treijs, “Sorbents ar feromagnētiskām īpašībām,” LV Patents 14822 B, 20.03.2014

1. LITERATŪRAS APSKATS

Dabīgā dzimstība un migrācija no reģioniem palielina pilsētvides iedzīvotāju skaitu katru gadu par 1,5% [3] un pēdējā dekādē vairāk nekā puse iedzīvotāju dzīvo pilsētās [4]. Laika periodā no 1995. līdz 2015. gadam sadzīves atkritumu apjoms Eiropā ir kopumā palielinājies par 366% [5] un turpina pieaug katru gadu līdz 2018.g. [6]. Šāda situācija neizbēgami raisa nepieciešamību pēc pārtikas produktu un sadzīves preču piegādes iepakojumos, kas nodrošina preču kvalitātes nemainīgumu transportēšanas un uzglabāšanas periodos. Pēdējās dekādes laikā papīrs un kartons ir visplašāk izmantotie iepakojumu materiāli, piemēram, 2014. gadā radot atkritumus ar kopējo masu vairāk nekā 88 miljoni tonnu uzkrāšanos Eiropā. 2017. gadā 14 miljonus tonnu atkritumu uzkrāšanos izraisīja otrais komerciāli nozīmīgākais iepakojuma materiāls – stikls (18.7%) [7], izsaucot ar vides riskiem saistītus pieprasījumus pēc intensīvākas otrreizējas pārstrādes. Ievērojamu atkritumu pārstrādes apjomu palielināšanos par 176% [5] šajā periodā izraisīja uzkrāto plastmasas (14 miljoni tonnas/2017. gadā), koksnes (13 miljoni tonnas/2017. gadā) un metāla (4 miljoni tonnas/2017. gadā) [7] atkritumu utilizācija atbilstoši tirgus pieprasījumam (piem., enerģētika un metāla izstrādājumu ražošana), ko veicina vietējās varas atbalsts un iedzīvotāju piekrišana. Lai arī šī statistika parāda sabiedrības kopējo izpratni par vides aizsardzību, tomēr ir uzskatāma par nepietiekamu, lai izpildītu Eiropas Savienības ilgtermiņa stratēģijas mērķi panākt pilnīgu klimata neitralitāti no 2050. gada [8].

Augsti enerģētisko stikla materiālu atkritumu utilizācija mālu keramikas izstrādājumos ļauj iegūt produktus ar tādām priekšrocībām, kā samazināta nepieciešamā apdedzināšanas temperatūra [9]–[15], samazināts žāvēšanas un apdedzināšanas sarukums, kā arī samazināta ūdens absorbcija [16]. Ievērojama CO₂ izmešu apjoma samazināšana ir viens no būtiskākajiem stikla pārstrādes ieguvumiem gan enerģijas taupīšanas, gan vides aizsardzības jomās.

Pasaulē māli ir viens no plašāk izplatītajiem dabas resursiem, kurus cilvēki sāka izmantot pirms vairāk nekā 10 000 gadiem. Čehijas Republikā atklāti 25 000 gadus seni keramikas izstrādājumi. *Jiangxi* pilsētā (Ķīnā) atklāti keramikas trauki, kuru izgatavošana ir datējama ap 18 000 gadu pirms Kristus (PK). Agrīnā neolīta keramika ir atrasta tādās vietās kā *Džomona* (Japāna) (10 500 gs. PK) un Krievijas Tālajos Austrumos (14 000 PK) [17], pierādot šādu izstrādājumu ilgmūžību un nemainīgumu apkārtējās vides iedarbībā.

Mūsdienīga ilgtermiņa plānošanas politika pieprasa inovācijas vietējo izejvielu efektīvai un racionālai bezatkritumu izlietošanai produktu ražošanai vietējam patēriņam un eksportam. Porainās mālu keramikas materiāli ar samērā lielu īpatnējo virsmu, ilgmūžību dažādos termiskās un ķīmiskās iedarbības apstākļos, kā arī ar daudzos procesos pietiekamu mehānisko izturību klasificējas kā augstas pievienotās vērtības plaša pielietojuma materiāli.

1.1. Māli un mālu īpašību raksturojums

Māli Latvijas Republikā ir plaši izplatīti nogulumieži, veidojot lielu daļu zemes garozas augšējā slāņa. Īpaši daudz mālainu iežu ir kembrija nogulumu apakšējā daļā, devona

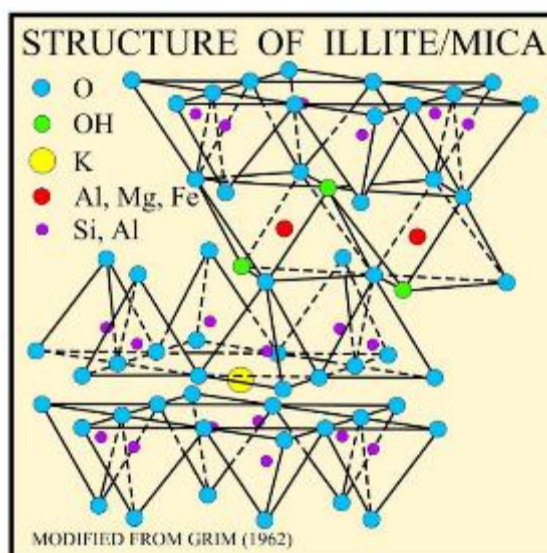
vidusdaļā un apakšējā daļā, kā arī triasa, kvartāra un juras perioda nogulumos. Tie var pastāvēt kā piemaisījums citos nogulumiežos vai kā patstāvīgs sakopojums [18].

Mālus galvenokārt raksturo četras pazīmes:

- daļiņu izmēri intervālā no 0,001 līdz 0,1 mm. Šie izmēri ir izskaidrojami ar mālu izomorfajiem aizvietoļumiem mālu minerālu kristāliskajā režģī. Katram jonam, kas difundē režģī, ir savas polarizācijas īpašības un ķīmisko saišu raksturs, kas vājina saites starp atsevišķām struktūras vienībām;
- mālu minerālu klātbūtne – nodrošina mālu plastiskumu, to labo veidojamību, kā arī jonu sorbcijas un apmaiņas spējas;
- plastiskums – mālu spēja, izmantojot noteiktu ūdens daudzumu, veidot plastisku masu, kas pēc izžūšanas saglabā savu formu;
- katjonu apmaiņas spēja – spēja starpslāņu telpas katjonus apmainīt pret citiem katjoniem, kas raksturīgi attiecīgajai hidroķīmiskajai videi [19], [20].

Māli ir jaukti ieži, kuru sastāvā papildus mālvielai ir arī aleirīts, smilts, karbonāti un vēl citi piemaisījumi. Mālus pēc to daļiņu izmēra iedala 4 frakcijās: mālu (<0,001 mm), aleirītiskā vai putekļu (0,001–0,006 mm), smilšu (0,05–1 mm), rupjgraudaino ieslēgumu un grants (>1 mm). Mālu daļiņas saglabā savu struktūru arī nanoizmēru pulverī. Visi mālu minerāli satur SiO_2 un Al_2O_3 , kā arī citus oksīdus, piemēram, kālija, magnija, kalcija un nātrija. Atšķirīgās īpašības un nokrāsu māliem piešķir dažādie dzelzs oksīdi.

Māli ir hidratizēti plākšņu struktūrtipa alumosilikāti, tādi kā illīts (hidrovizlas), kaolinīts, hlorīts un smektīts (montmorilonīts). Māli veidojas no tetraedru un oktaedru slāņiem, kas kopā veido monoslāni (skat. 1.1. att.) [21]. Illīta māli ir izplatīti visā Latvijas teritorijā, un tas ir galvenais Latvijas teritorijā atrodamais nogulumiežis. Illīta māli tiek izdalīti kvartāra un devona periodu mālos. Tie atšķiras ar ķīmisko sastāvu, minerālvielu esamību un daļiņu izmēru sadalījumu. Devona un kvartāra māli tiek izmantoti keramikas izstrādājumu, piemēram, ķieģeļu, būvniecības bloku, jumta, segumu ražošanā.



1.1. att. Illīta shematiskās uzbūves struktūra [22].

Atkarībā no mineraloģiskā sastāva katram mālu tipam ir raksturīgas savas īpašības. kuras ietekmē arī citi komponenti, piemēram, karbonāti, dzelzs savienojumi, organiskās vielas, utt.

Tādas mālu īpašības kā plastiskumu un augsto adsorbcijas spēju ietekmē mālu īpatnējās virsmas lielums, ko izraisa mālu salīdzinoši mazie daļiņu izmēri. Latvijā pirmie pētījumi par māliem kā sorbentiem un to virsmas īpašībām tika veikti 20. gadsimta 50-tajos gados. No 1973. gada, kad publicēts J.Eiduka darbs, kurā atspoguļoti dati par mālu rentgenogrāfisko analīzi Latvijas mālu paraugos, līdz 1991. gadam Latvijas mālu sorbtīvas īpašības netika pētītas [23].

Apdedzinot mālus, to īpatnējā virsma un porainība samazinās. Lai palielinātu apdedzināmā materiāla porainību var izmantot vairākas metodes, tomēr populārākā ir izdegošu piedevu pievienošana apdedzināmajai masai. Zinot apdedzināmo mālu īpašības un sastāvu, ir iespējams izvēlēties tādus apdedzināšanas apstākļus (temperatūru, temperatūras celšanas ātrumu), kuri nodrošina materiāla maksimālo porainību un īpatnējo virsmu [24].

1.1.1. Devona perioda māli

Devona nogulumieži ir izplatīti Latvijas ziemeļu un ziemeļrietumu daļā [25]. Visos mālu slāņos galvenokārt ir sastopama mālainā frakcija (40–70%), aleirītiskā frakcija (20–30%) un smilšu frakcija (15%) [18]. Latvijā lielākā devona mālu atradne atrodas Cēsu rajonā un tā ir *Liepas* atradne. *Liepas* atradnē atrasti vairāku veidu nogulumieži, to skaitā ir gan māli, gan smilšakmeņi. Vēsturiski *Liepas* atradnē ir pētīti divu veidu māli. Sarkanbrūni, viegli kūstoši māli, kas ir trekni. Šī mālu frakcijas sastāv no 90–95% illīta un 5–10% kaolinīta. No šāda veida māliem ražo tumši sarkanos ķieģeļus mūrēšanas un citām vajadzībām (AS *Lode*). Otri plaši pētītie un apgūtie māli ir gaiši pelēki, trekni, grūti kūstoši māli. Šie māli satur līdz pat 65% mālaino frakciju (<0,005 mm). Gaiši pelēkajos mālos kaolinīta saturs ir lielāks par 20%. Šāda sastāva māli plaši tiek izmantoti būvniecībā izmantojamo produktu, piemēram, kanalizācijas cauruļu, sienu un grīdas flīžu, u.c. ražošanai. Šādas mālu atradnes atrodas Gaujas Nacionālā parka teritorijā, līdz ar to mālu ieguves process ir pakļauts dabas aizsardzības prasībām [25], [26]. Promocijas darba praktiskajos pētījumos ir izmantoti Latvijas sarkanie devona māli, kas iegūti *Liepas* atradnē.

1.1.2. Triasa perioda māli

Triasa nogulumu Latvijas teritorijā atrodas Kurzemē. To biezums svārstās no dažiem metriem (m) līdz pat 30–74 m. Lietuvas teritorijā šo nogulumu slānis ir līdz 100 m biezs. Nogulumus veido sarkanbrūni vai zaļganpelēki mālainie aleirīti un aleirītiskie māli, apakšējā slānī vērojami stipri karbonātiski māli. Zīmīgi, ka karbonātu saturs samazinās virzienā uz augšu. Pēc sastāva šie māli atšķiras no citiem māliem, kas atrodami Latvijā. Mālainā frakcija triasa mālos galvenokārt sastāv no smektīta (>70%), illīta (10–15%) un pāris procentiem kaolinīta un hlorīta [18].

1.1.3. Kvartāra perioda māli

Kvartāra mālus var iedalīt mālainās un smilšainās frakcijās. Mālainā frakcija sastāv no illīta (75–80%), kā piemaisījumi var būt tādi minerāli kā kaolinīts (<20%), hlorīts (5–10%) un karbonātu minerāli (<25%). Smilts frakciju galvenokārt veido kvarca smilts (75%), laukšpati (15%), karbonāti (3–5%) un vizla (3–5%) [24].

Kvartāra perioda māli ir vieni no izplatītākajiem iežu tipiem, tie sastopami lielākajā Latvijas teritorijas daļā. Lielākās kvartāra perioda mālu atradnes ir Latvijas austrumu līdzenumos - *Praulienas*, *Krustpils*, *Līvānu*, *Nīcgales*, *Kalkūnes* atradnes un Zemgales līdzenumā: *Libertu*, *Spartaka*, *Progresā*, *Kārniņu*, *Rosības* un *Ozolnieku* atradnes [18]. Kvartāra māli sastāv galvenokārt no mālu un putekļu frakcijām, bet smilšu frakcijas saturs ir neliels (<10%).

1.1.4. Latvijas atradnēs iegūstamo mālu raksturīgās īpašības

Vēsturiski Latvijā iegūtais māls tika pielietots trijos veidos – ķieģeļu, drenu cauruļu un keramzīta ražošanai. Pēdējās trijās dekādēs aizsākās plaši mālu īpašību pētījumi citiem pielietošanas mērķiem, radot jaunus produktus un nodrošinot vietējiem ražotājiem iespēju plašāk izmantot vietējās izcelsmes izejvielas un derīgos izrakteņus inovatīvu un augstākas pievienotās vērtības materiālu ražošanā [27]. Lielākā daļa mālu īpašību ir atkarīgas no mālos esošo minerālu veida un daudzuma.

Māliem un mālu minerāliem ir izteiktas reoloģiskās īpašības (viskozitāte un plasticitāte). Mālu reoloģiskās īpašības ir svarīgas kosmētiskiem mērķiem [28]. Viskozitāte ir svarīgs mālu suspensiju parametrs materiālzinātnē, ķīmijas tehnoloģijā un ģeoloģijā, tomēr trūkst informācijas par viskozitātes pētījumiem un to ietekmējošiem faktoriem [29]. Mālu-ūdens suspensija ir ne-Ņūtona šķīdumi ar tiksotropām un pseidoplastiskām īpašībām [30].

Plasticitāte norāda, ka, noteiktās attiecībās ar ūdeni sajaukts mālu pulveris veido plastiski veidojamu masu, no kuras iegūstami dažādas formas izstrādājumi. Plasticitāte dod iespēju no māliem iegūt dažādu formu priekšmetus. Plasticitāte ir atkarīga gan no mālu dabas un minerāliem, gan arī no šķīduma īpašībām (parasti ūdens ar dažādu sāļu piemaisījumiem), kuru ieauc mālos. Pēc plasticitātes mālus iedala piecās grupās: ļoti plastiski māli; vidēji plastiski māli; mēreni plastiski māli; mazplastiski māli un māli, kas neveido plastisku masu.

Māliem piemīt katjonu apmaiņas spēja. Mālu sastāvā esošie metāla joni apmainās ar organiskajiem katjoniem un māli no izteikta hidrofila minerāla kļūst hidrofobi [24]. Neapdedzinātiem māliem ir arī raksturīga relatīvi liela īpatnējā virsma, līdz ar to māliem piemīt relatīvi augsta adsorbcijas un absorbcijas spēja. Piemēram, māli ir spējīgi adsorbēt krāsvielas, smagos metālus, šķīdinātājus u.c. [31].

1.1.5. Mālu ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs

Dati par homogenizēto *Liepas* sarkano mālu ķīmisko sastāvu ir apkopoti 1.1 tabulā [32]. Mālu minerālu pamatstruktūru veido divu veidu „būvakmeņi” – $[\text{SiO}_4]^-$ jonu tetraedri un $[\text{Me}(\text{O},\text{OH})_6]^-$ jonu oktaedri (ar Me apzīmēti Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} u.c. joni), kur silīcija jons ir vidū vienādā attālumā no visiem skābekļa joniem [22], [33].

Mālu minerālus klasificē pēc to struktūrās esošo tetraedru un oktaedru slāņu attiecības: 1:1; 2:1 un 2:1:1. Ja mālu minerālā ietilpst viens jons $[\text{SiO}_4]^-$ (tetraedrā formā) un viens $[\text{Me}(\text{O},\text{OH})_6]^-$ (dioktaedrā formā), kurus savieno kopīgie skābekļa atomi tetraedru un oktaedru virsotnēs, bet brīvajās oktaedru virsotnēs ir hidroksilgrupas, šāda tipa minerāli pieskaitāmi pie 1:1 tipa.

1.1. tabula

Dati par homogenizēto *Liepas* sarkano mālu ķīmisko sastāvu.

Oksīds	Masas %	
	Lit. avots [32]	Lit. avots [34]
SiO ₂	62,19 ± 0,5	61,0 ± 1,9
Al ₂ O ₃	17,45 ± 0,5	20,2 ± 1,5
TiO ₂	1,92 ± 0,1	0,9 ± 0,03
Fe ₂ O ₃ (FeO iesk. kā Fe ₂ O ₃)	7,55 ± 0,1	7,8 ± 0,08
CaO	0,83 ± 0,1	–
MgO	1,32 ± 0,2	1,22 ± 0,1
Na ₂ O	0,09 ± 0,01	–
K ₂ O	4,12 ± 0,1	4,5 ± 0,3
MZK 400 °C (-H ₂ O)	1,34 ± 0,1	–
MZK 600 °C	–	4,7 ± 0,1
MZK 1000 °C	3,34 ± 0,1	–

Slāņa 2:1 tipu veido divi [SiO₄]⁻ (tetraedra formā) slāņi, starp kuriem novietots [Me(O,OH)₆]⁻ oktaedra formas tīkls. Struktūrtipu 2:1:1 veido divas [SiO₄]⁻ tetraedriskas un divas [Me(O,OH)₆]⁻ oktaedriskas struktūras.

Visi mālu minerāli tiek iedalīti 3 grupās:

- tips 1:1 – Kaolīni (kaolinīts, dikīts, nakrīts, haloizīts);
- tips 2:1 – Illīts; smektīti (montmorilonīts, beidelīts, nontroīts, volkonskoīts, saponīts, hektorīts, stevensīts, saukonīts, svainfordīts); vermikulīts;
- tips 2:1:1 – hlorīts; sepiolīts; poligorskīts [35].

Latvijā sastopamajos mālos dominē tādi minerāli, kā illīts un kaolinīts (1.2. tabula) [18], [36].

1.2. tabula

Latvijas kvartāra un devona perioda mālu vidējais mineralogiskais sastāvs.

Minerāls	Saturš, masas %	
	Devona perioda māli	Kvartāra perioda māli
Illīts	50-80	30-40
Kaolinīts	5-25	10-15
Kvarcs	15-30	10-35
Dolomīts, kalcīts	2-6	10-30
Hematīts, getīts, limonīts	5-9	5-9

1.1.6. Termiskās apstrādes režīma ietekme uz mālu keramikas īpašībām

Keramikas apdedzināšana ir būtisks process keramikas izstrādājumu ražošanā, tāpēc ir svarīgi pievērst uzmanību mālu termokīmiskajām pārvērtībām, lai iegūtu keramiku ar noteiktu struktūru un nepieciešamajām īpašībām. Visus keramisko izstrādājumu apdedzināšanas procesus var iedalīt 11 kategorijās (skat. 1.3 tabulā) [37].

Mālu strukturālās izmaiņas un notiekošie procesi apdedzināšanas laikā.

Temperatūra, °C	Notiekošie procesi
20 - 200	Pēc žāvēšanas palikušā mehāniski saistītā ūdens izdalīšanās
200 - 400	Organisko piemaisījumu izdegšana
500 - 600	Kristālhidrātu dehidratācija
580 - 600	Kaolinīta sadalīšanās maksimālais ātrums
700 - 800	Magnija karbonāta sadalīšanās
800 - 900	Kalcija karbonāta sadalīšanās
1000 - 1025	Fe ₂ O ₃ reducēšanās par FeO
980 - 1050	Laukšpatu kušana, kristālisko komponentu šķīšana
1000 - 1100	Mālu minerālu saķepšanas sākums
1100 - 1150	Metakaolinīta un kvarca laukšpatu kausējumā šķīšana
1200 - 1250	Mālu saķepšanas beigas

Dažādu mālu ķīmisko un mineralogisko sastāvu dažādība izraisa atšķirīgus procesus termiskās apstrādes laikā. Mālu apdedzināšanas temperatūra lielā mērā ir atkarīga no karbonātu un mālainās frakcijas satura. Teorētiski ir aprēķināts, ka katrs karbonātu procents paaugstina apdedzināšanas temperatūru par 10 °C un par tādu pašu vērtību samazina arī klinkerēšanas un saķepšanas temperatūras. Ja mālaino frakciju ir daudz, apdedzināšanas temperatūra samazinās, bet saķepšanas un klinkerēšanās temperatūru intervāls paaugstinās [38]. Mineralogiskās pārvērtības ir atkarīgas no mālu sastāva un apdedzināšanas temperatūras, kā arī no atmosfēras veida krāsnī. Apdedzināšanas procesu iespējams realizēt gan oksidējošā, gan reducējošā vidē. Par oksidējošu vidi pieņemts uzskatīt ar skābekli bagātu, bet reducējošā ir bezskābekļa vide, piemēram, vakuums, reducējoša atmosfēra (piem., CO) vai dažādas inertas gāzes [39].

Diferenciālā termiskā analīze (DTA) *Liepas* māliem uzrāda endotermiskos efektus, kas saistīti ar kaolinīta sadalīšanos līdz metakaolīnam, atbrīvošanos no ķīmiski saistītā ūdens un kvarca modifikāciju maiņu ($\alpha \rightarrow \beta$) 509 °C un 576 °C temperatūrās. Šī kvarca modifikācijas maiņa norāda uz ievērojamu smilšu frakcijas daudzumu. Endotermiskais efekts 914 °C temperatūrā norāda uz neliela daudzuma šķidrās fāzes veidošanos, kam seko eksotermiskais efekts 968 °C, kas norāda uz kristāliska savienojuma veidošanos [40].

1.2. Vispārīgs stikla raksturojums

Stikls ir viens no visvairāk pielietojamiem materiāliem sadzīvē, celtniecībā un tehnikā, pateicoties savām unikālām īpašībām: caurspīdīgumam, cietībai noturībai pret lielāko daļu agresīvu ķīmisko reaģentu, salīdzinoši zemām ražošanas izmaksām. Neskatoties uz lieliem panākumiem plaša pielietojuma jaunu materiālu radīšanā, neorganiskie stikli kopā ar akmeni, betonu, metālu ieņem vienu no galvenajām vietām starp plaša patēriņa materiāliem.

Cilvēkiem kopš seniem laikiem ir pazīstami dabīgas izcelsmes stikli, piemēram, dzintars, obsidiāns, kas ir vulkāniskas izcelsmes stikls. Stikla ražošanas pirmsākumi pēc dažādu avotu datiem 5000-6000 B.C. ir meklējami senajā Ēģiptē [41]. Gadsimtu laikā stikla ražošana ir

strauji attīstījusies no roku darba līdz augsti mehanizētai un automatizētai stikla produkcijas ražošanai, kas nodrošina masveida produkcijas izlaidi. Var izdalīt sekojošas stikla pielietošanas sfēras: celtniecības industrija, stikla taras, stikla aparātūras un ķīmisko trauku ražošana, optiskā un aparātu būve, dekoratīvā stikla izmantošana. Apmēram divas trešdaļas no stikla produkcijas ir visa veida stikla tara un dažādas nozīmes stikla trauki [42].

Stikls ir ciets, viendabīgs, amorfs materiāls, ko iegūst, pārdzesējot izkausētu nemetālisku materiālu. Jēdziens “stikls” neapzīmē tikai materiālu, bet noteiktu vielas stāvokli. Atšķirībā no kristāliskām vielām un ķermeņiem stiklam nav noteiktas kušanas punkta. Stiklu tehnoloģijā, lai raksturotu stikla stāvokli, izmanto viskozitāti (tabula 1.4), kas atkarībā no stikla ķīmiskā sastāva un temperatūras ir atšķirīgs lielums. Stiklu karsējot, noteiktā temperatūras intervālā, ko sauc par stiklošanās intervālu, tas kļūts mīksts, līdz veidojas kausējums. Stiklošanās intervāls raksturojas ar krasām stiklveida vielas fizikāli ķīmisko īpašību izmaiņām. Pārlikuma punktam atbilstošā temperatūra, piemēram dilatometriskai līknei, sildot stiklveida vielu, atbilst stiklošanās temperatūrai - T_g . Stiklošanās temperatūrai atbilst viskozitāte 10^{11} – $10^{12,3}$ Pa·s, pie kuras notiek pāreja no augsti viskozā uz stiklveida stāvokli [43]. Praktiskiem mērķiem izdala arī viskozitāti, kas atbilst mīksttapšanas temperatūrai. Tā parasti ir robežās no $4 \cdot 10^7$ – 10^8 Pa·s un atbilst pārejai no augsti viskozā stāvokļa uz šķidru, [43]. Stikla pāreja no šķidra stāvokļa cietā stāvoklī ir atgriezenisks process.

1.4. tabula

Stiklam raksturīgie fizikālie stāvoklī atkarībā no dinamiskās viskozitātes [43].

Log ₁₀ , (Pa·s)	Notiekošie procesi
1	Kausējuma stāvoklis - stikla kausējuma homogenizēšana un pildīšana formās
3	Pārstrādes stāvoklis - presēšana, pūšana, dobu ķermeņu veidošana
4	Plūsmas punkts (<i>flow point, angl.</i>)
6,6	Mīksttapšanas punkts (<i>Littleton point, angl.</i>) - stikls redzami deformējas zem sava svara (ASTM C338, ISO 7884-3)
8-10	Dilatometriskais mīkstināšanas punkts, T_d , atkarībā no slodzes
10,5	Deformācijas punkts - stikls dažu stundu laikā deformējas zem sava svara μ m skalā.
11-12,3	Stiklošanās temperatūra T_g
12	Atlaidināšanas punkts (<i>annealing point, angl.</i>) - stresa relaksācija dažu minūšu laikā.
13,5	Atlaidināšanas punkts (<i>strain point, angl.</i>) - stresa relaksācija dažu stundu laikā.

Eksistē vairākas stikla uzbūves teorijas. Viena no pirmajām stikla uzbūves teorijām bija kristālītu teorija, ko faktiski pirmais formulēja M. L. Frankenheims jau 1836. gadā, šo teoriju tālāk attīstīja A. A. Lebegevs 1920 gados. 1958. gadā E.A. Porais-Košits (*A. E. Попай-Ковуш - krievu val.*) piedāvāja modificētu kristālīta modeli, kura būtība ir, ka stikla struktūru veido submikroskopiski kristāli – kristalīti, kas ir izvietoti haotiski attiecībā viens pret otru [44]–[46]. Pie augstām temperatūrām mazie kristalīti var pāraugt lielos, kas izpaužies kā stikla kristalizācija. Pēc kristālītu teorijas stikls ir ķīmiski viendabīgs. Vēlākie stiklu rentgenstruktūras analīzes dati parādīja šīs teorijas nepilnības, tika pierādīts, ka paši kristalīti satur vairākas deformētas elementāršūnas, pie tam tika izteikts pieņēmums, ka stikls varbūt ķīmiski neviendabīgs. Paralēli kristālītu teorijai attīstījās norvēģu fiziķa un kristalogrāfa V. Zahariansena nepārtraukta neregulāra režģa hipotēze. Pēc viņa domām stiklā eksistē tuvā

kārtība, ko veido elementa Si–O poliedri, kā tāda paša sastāva kristālos, bet to sasaistei nav strikta kārtība un periodiskums, kā kristālos. Tika konstatēts, ka kvarca stikla rentgenogrammas vislabāk var interpretēt izmantojot SiO_4^{4-} tetraedru nepārtraukta neregulāra režģa modeli [45]. Vēl var atzīmēt kinētisko modeli, kas aplūko stikla rašanos caur kristalizācijas aizmetņu veidošanos. Galvenie parametri, kas to ietekmē ir kristalītu veidošanās aktivācijas enerģija, viskozitāte, mīksttapšanas temperatūra un defektu koncentrācija, kas darbojas kā kristalītu veidošanās centri. Pēc šīs teorijas, šķidrajā stiklā, stikla veidotāji palielina viskozitāti, kas traucē atomiem un molekulām veidot kristālisko režģi. Šķidrā stikla viskozitāte ir tuva 10^2 Pa·s, kas būtiski atšķiras no parasto šķidrumu viskozitātes (10^{-3} – 10^{-2} Pa·s) [47], [48].

Stiklveida stāvoklī var atrasties ļoti plašs neorganisko vielu klāsts, no atsevišķiem elementiem līdz sarežģītām daudzkomponentu sistēmām. Neorganiskos stiklus var iedalīt elementāros (vienatomu), oksīdu, halogēnu u.c. stiklos. Visplašākais pielietojums ir oksīdu stikliem. Pēc ķīmiskā sastāva, atkarībā no stikla masas veidotāja oksīda izšķir silikātu, borātu, fosfātu un citus stiklus [45]. Par stikla masas veidotājiem sauc tos oksīdus, kuri izkausēti vieni paši var veidot stiklveida masu. Pārējos oksīdus sauc par modificētājiem. Parastākie modificētāji ir Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , PbO u.c. [41].

1.2.1. Stiklu fizikālās īpašības

Stiklu blīvums ir atkarīgs no stikla ķīmiskā sastāva. Vismazākais blīvums ir kvarca stiklam - 2200 kg/m^3 . Rūpniecisko stiklu blīvums var mainīties plašās robežās no 2200 līdz 7500 kg/m^3 . Vislielākais blīvums ir stikliem, kas satur smago metālu oksīdus - svina, tantala, bismuta u.c. Nātrija, kālija – silikātu stiklu blīvums atrodas robežās no 2500 līdz 2600 kg/m^3 [41], [49]. Paaugstinot temperatūru, stiklu blīvums samazinās, bet īpatnējais tilpums pieaug. Blīvuma samazinājums vidēji sastāda 15 kg/m^3 uz katriem 100°C [41], [49].

Elastības modulis raksturo stikla spēju atjaunot formu un tilpumu pēc slodzes noņemšanas. Atkarībā no stiklu ķīmiskā sastāva elastības modulis var mainīties no $44 \cdot 10^3$ līdz $12 \cdot 10^4$ MPa. Kvarca stiklam tas ir $73 \cdot 10^3$ MPa. Stiklu elastību palielina kalcija, bora, magnija oksīdi, bet sārmezemju metālu oksīdi to samazina [50], [51].

Svarīga mehāniskā īpašība ir stiklu stiprība stiepjot. Tas ir saistīts ar to, ka stikls pretojas stiepei daudz sliktāk nekā spiedei. Tāpēc stiprība stiepē praktiski nosaka stiklu izmantošanas robežas pie mehāniskas un termiskas iedarbības. Jāatzīmē, ka viena un tā paša sastāva stikls var būt ar zemu vai augstu izturību atkarībā no iegūšanas un tai sekojošās termiskās apstrādes metodēm. Rūdīta stikla stiprība ir 3 – 4 lielāka par atlaidināta stikla stiprību, kas parasti ir robežās no 35 līdz 100 MPa. Silikātu stiklu stiprību ietekmē tādi oksīdi, kā CaO , BaO , B_2O_3 . Stiprība spiedē ir būtiski lielāka par stiklu stiprību stiepē. Dažādiem stikliem stiprība spiedē svārstās robežās no 500 līdz 2000 MPa, logu stiklam, piemēram, tā ir ap 1000 MPa [41], [51].

Stiklu cietību var novērtēt pēc to noturības pret skrāpējumu, pret abrazīvo iedarbību un pret iespiešanu (mikrocietība). Visbiežāk stiklu cietību novērtē pēc to mikrocietības, nosakot diagonāles garumu, kas radies, iespiežot stiklā pie noteiktas slodzes dimanta piramīdu. Silikātu stiklu mikrocietība parasti ir 4000 – 9000 MPa. Augstākā mikrocietība piemīt kvarca stiklam un borsilikātu stikliem – līdz 10000 MPa [41], [51].

Atkārtoti pārstrādājot stiklu, svarīga īpašība ir stikla trauslums – materiāla spēja momentāli sairt, ja slodze pārsniedz tā mehānisko stiprību. Pie parastām ekspluatācijas temperatūrām stikls mehāniskās slodzes ietekmē sabrūk praktiski bez plastiskās deformācijas, tas ir trausli. Materiāla trauslumu novērtē pēc tā īpatnējās trieciena viskozitātes vērtībām. Silikātu stikliem īpatnējā trieciena viskozitāte ir 1,5 – 2,0 kN/m, kas ir 100 reižu mazāka nekā metāliem [41], [51].

1.2.2. Silikātu stikli

Visplašāk sastopami un galveno stikla izstrādājuma daļu sastāda silikātu stikli, kas, atkarībā no oksīdu skaita, var būt vienkomenta, divkomentu un daudzkomponentu. Vienkomenta silikātu stikls ir kvarca stikls, kura galvenā sastāvdaļa ir silīcija skābekļa (SiO_4^{4-}) tetraedrs. Kvarca stikls, tiek izgatavots no ķīmiski tīra SiO_2 . To var ekspluatēt augstās temperatūrās (1000–1500 °C), tam ir lieliska izturība pret termisko šoku un ķīmiski agresīvām vidēm, tā cietība pēc Mosa skalas ir 7 [52]. Kvarca stikls ir caurspīdīgs starojuma UV un IS viļņu garuma diapazonā.

Ap 90% no saražotā stikla sastāda Na-Ca silikātu stikls. Tas tiek izmantots ļoti plaši logu stikla, visa veida stikla taras un citu produktu izgatavošanai. Na-Ca silikātu stikls ir ķīmiski stabils, pietiekami ciets, ļoti tehnoloģisks un ir relatīvi lēts [48], [53]. Tā kā to var vairākkārtīgi pārkausēt, tas ir ideāli piemērots stikla otrreizējai pārstrādei.

Viens no silikātu stikla veidiem ir bora silikātu stikls. Tas raksturojas ar ļoti zemu termiskās izplešanās koeficientu ($3,25 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), kas ir apmēram trīs reizes mazāks nekā parastam Na silikātu stiklam. Tas būtiski palielina stikla noturību pret temperatūras šoku, stikls tiek pakļauts mazākām temperatūras slodzēm un var izturēt temperatūras diferenci līdz pat 165 °C [54], [55]. Borsilikātu stiklos kā galvenie stikla struktūras veidotāji ir SiO_2 un 8 – 13% bora trioksīda (B_2O_3). Izcila ķīmiskā izturība un termiskās īpašības padara šo materiālu par universālu materiālu. Plakani borsilikātu stikli ir atraduši tehnisku pielietojumu visdažādākās rūpniecības nozarēs, kur nepieciešama augsta termiskā noturība kopā ar ķīmisko izturību, augsta gaismas caurlaidība kopā ar ideālu virsmas kvalitāti. Otra tipiska dažādas šo stiklu formas pielietošanas sfēra ir stikla caurulītes un cauruļvadi, stikla tvertnes, reaktori, galvenokārt ķīmiskajai rūpniecībai, tāpat laboratorijas trauki un karstumizturīgie trauki sadzīvei [48], [53]. Borsilikātu stikls arī stikla šķiedra.

Vēl pie silikātu stikliem jāatzīmē alumosilikātu stikli, kura sastāvā ir vidēji 5 – 10% alumīnija oksīds (Al_2O_3). Šie stikli raksturojas ar izcilām termiskām īpašībām, mehānisko izturību, augstu virsmas cietību. Alumosilikātu stiklus plaši izmanto stikla šķiedras iegūšanai, halogēnlampu kolbu izgatavošanai, augsttemperatūras termometros, kā aizsargstiklu saules baterijām [48], [53].

1.2.3. Galvenās stikla grupas pēc tās pielietojuma jomas

Praktiski nozīmīgs stikla klasifikācijas veids ir pēc tā pielietošanas jomas. Atšķir:

- Arhitektūras un būvniecības (dekoratīvās konstrukcijas, apšuvuma, skaņas izolācija,)
- Taras stikls (pudeles, kannas un citi stikla trauki)
- Augstas kvalitātes (mākslinieciski stikla izstrādājumi)
- Ķīmiski un mehāniski izturīgs stikls (ķīmijas laboratorija, optika)

- Stikls apgaismes ķermeņiem
- Dekoratīvais stikls

Ķīmiskais sastāvs ietekmē gan stikla ražošanas tehnoloģiju, gan gatavā stikla izstrādājuma kvalitāti un īpašības. Rūpnieciski ražoto stikla sastāvi, kas potenciāli var nonākt atkritumos, ir attēloti 1.5. tabula. Kā redzams, taras stiklam ķīmiskais sastāvs mainās vidēji 2% robežās.

1.5. tabula

Dažādu rūpniecisko stiklu sastāvi

Stikls	Ķīmiskais sastāvs											Lit. avots
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Citi oksīdi	
Logu	73,8	—	0,1	3,8	8,8	—	—	13,7	0,1	0,3	—	[41]
	72,0	—	1	5,0	8,1	—	—	13,7	0,8	0,3	Fe ₂ O ₂ -0,08	[56]
	73	—	1	4,0	8,6	—	—	13		0,3	Fe ₂ O ₂ -0,1	[52]
	72,1	—	0,7	3,0	10,1	—	—	13,6	0,3	0,24	—	[57]
Taras (caur-spīdīgs)	74,0	—	2,0	3,7	5,4	—	—	14,3	0,6	—	—	[41]
	74,0	—	1,0	3,7	5,4	—	—	15,3	0,6	—	—	[58]
	72,1	—	1,6	1,5	10,9	—	—	13,0	0,6	—	—	[59]
	72,5	—	1	2	11	—	—	14	0,5	—	—	[56]
	72,0	—	1,5	1,2	11,3	—	—	13,2	0,5	0,25	Fe ₂ O ₂ -0,05	[57]
Taras (zaļais)	71,2	—	1,6	1,6	10,8	—	—	13,1	0,6	—	Fe ₂ O ₂ -0,32 Cr ₂ O ₃ -0,2	[59]
	72,0	—	1,0	2	8,5	—	—	15,0	0,5	0,25	Fe ₂ O ₂ -0,4 Cr ₂ O ₃ -0,3	[56]
	71,0	—	2,0	1,15	11,3	—	—	13,3	0,6	0,17	Fe ₂ O ₂ -0,5 Cr ₂ O ₃ -0,03	[57]
Trauku	74	—	0,5	—	7,5	—	—	15,5	0,6	0,5	—	[41]
	74,0	—	0,5	—	7,5	—	—	18,0	—	—	—	[58]
Stikla šķiedra polimēr-kompozītam)	53,2	9,5	14,5	4,4	17,4	—	—	—	1,0	—	—	[41]
Stikla šķiedra (siltuma izolācijai)	59,0	3,5	4,5	5,4	16,1	—	—	11,0	0,5	—	—	[41]

1.2.4. Taras stikls un tā izmantošana keramisko materiālu izveidei

Stikla ražošanas apjomi pasaulē un Eiropā (tabula 1.6.) visu laiku pieaug. Taras stikla izgatavošana ieņem pirmo vietu pēc īpatsvara (44,5%) starp visa saražotā stikla izstrādājumiem Eiropā.

1.6. tabula

Stikla ražošana Eiropā pēc stikla tipam [42], tūkst. tonnas.

Stikla veids	Gadi				
	2014	2015	2016	2017	2018
Taras stikls	20146	20319	21025	21537	21755
Logu stikls (<i>float glass</i>)	9284	9641	9835	10665	10643
Trauku un kristālu stikls	1050	1080	1181	1253	1337
Stikla šķiedra	658	677	702	700	808
Citi stikla veidi	975	1218	1178	1052	861

Tabulā 1.5. ir redzami literatūrā uzradītie vidējie stikla sastāvi dažādiem stikla atkrituma veidiem, kuri bija izmantoti keramikas modifikācijai, tai skaitā, taras stiklam un jaukta

sadzīves atkritumiem stiklam. Kā izriet no tabulas 1.7. datiem, stikla atkritumu vidējais sastāvs mainās ne vairāk kā 1% robežās un var uzskatīt, ka stikla kā otrreizējās izejvielas sastāvs ir pietiekami patstāvīgs. Gadījumā, ja otrreizējā stikla piedevas no 5 līdz 20 masas % izmanto mālu keramikas iegūšanai, stikla sastāva izmaiņas var izraisīt iegūto keramisko materiālu sastāva izmaiņas ne vairāk kā 0,2 % robežās. Līdz ar to taras stikla atkritumu izmantošana ir būtisks izejvielu resurss jaunu materiālu iegūšanai.

1.7. tabula

Stikla atkritumu vidējais ķīmiskais sastāvs

Stikls	Ķīmiskais sastāvs									Lit. avots
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Citi oksīdi	MZK	
Logu	71,1	1,4	0,83	10,6	14,2	0,3	—	Fe ₂ O ₂ -0,16	—	[60]
Zaļais	71,2	1,6	1,57	10,8	13,2	0,6	—	Fe ₂ O ₂ -0,32 Cr ₂ O ₃ -0,2	—	[59]
Caurspīdīgs	72,1	1,6	1,5	10,9	13,0	0,6	—	—	—	[59]
Brūnais	72,1	2,19	0,7	10,5	13,7	0,2	—	Fe ₂ O ₂ -0,22 Cr ₂ O ₃ -0,1	—	[59]
Dažādu pudeļu stikla maisījums	70,2	2,1	—	9,5	16,6	—	—	Fe ₂ O ₂ -0,1	1,5	[61]
Sadzīves atkritumu stikla maisījums	73,9	1,3	0,21	11	13,0	1,1	0,21	Fe ₂ O ₂ -0,04	0,28	[62]
	72,3	2,2	2,0	10,0	12,0	—	—	Fe ₂ O ₂ -0,04 TiO ₂ -0,03	—	[63]
	71,9	1,2	2,0	9,5	14,3	0,4	—	Fe ₂ O ₂ -0,4 TiO ₂ -0,1	4,8	[64]

1.3. Porainas keramikas iegūšana un īpašības

Līdz šim ir izgatavoti augsti porainas keramikas materiāli ar tādām struktūrām kā: putas, bišu šūnas formas, savstarpēji savienotas poras (*open cell*, ang.), savstarpēji savienotas šķiedras un savstarpēji savienotas dobās sfēras (*syntactic foam*, ang.). Šādu inovatīvu materiālu pielietojums dažādās inženierijas tehnoloģijās: šķidrumu, metālu kausējumu un gāzu filtrēšanā, poraino katalizatoru izgatavošanā, biomedicīnas iekārtās, utt. izsauc komerciālas intereses palielināšanos. Pieaugošās prasības keramisko poraino materiālu daudzveidībai (šūnu formu, to izmēru sadalījumu materiālā) izraisīja strauju publikāciju skaita pieaugumu par poraino keramikas materiālu pētījumiem pēdējā dekadē [65].

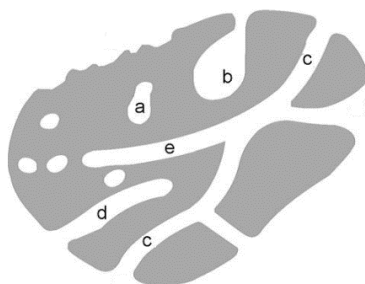
1.3.1. Porainu materiālu klasifikācija

Tādu poraino materiālu kā katalizatoru, adsorbentu, oglekļa kompozītu, ceolītu, organisko polimēru, utt. izpēte, attīstība un komercializēšana bieži saskaras ar nepieciešamību izveidot poraino keramiku ar noteiktu porainību, poru sadalījumu un porainības tipu. Jebkuras klasifikācijas mērķis ir sakārtot poras noteiktās klasēs, pamatojoties uz to vispārīgajām pazīmēm. Ir zināmi vairāki klasifikācijas paņēmieni, lai precīzi definētu prasības konkrētajā procesā pielietotajam porainās keramikas materiālam, kā piemēram, apkārtnes pieejamība

[66], iekšējā ģeometrija [67], poru izmēri (pēc IUPAC, Dubinin, Cheremskoj, Kodikara, u.c.) un to veidi (slēgtas, savienotas, utt.).

Lai labāk izprastu konkrētu fizikālo procesu ir nepieciešams pilnībā raksturot vairākas poraino materiālu īpašības, piemēram, iekšējo ģeometriju, izmēru, savienojamību utt. Vienu no variantiem, klasificējot pēc poru izcelsmes, struktūras, izmēra un apkārtnes pieejamības, piedāvā Kaneko [67]. Poras var arī tikt klasificētas pēc to pieejamības attiecībā pret apkārtni kā paradīts 1.2. att. Poras, kas ir tiešā kontaktā ar apkārtējo vidi, sauc par atvērtajām porām, attiecīgi (b), (c), (d) un (e) - ir pieejamas molekulām vai joniem no apkārtējās vides. Dažas no porām var būt atvērtas tikai no viena gala (b un d). citas tiek raksturotas kā aklās poras. Poras var būt atvērtas no diviem galiem (caurejošās, 1.2. att. c). Ja poraini materiāli tiek nepietiekami uzkarsti, tās daļas, kuras atrodas ārējā apvalkā, sabrūk, tādējādi radot slēgtas poras, kurām nav tiešas piekļuves apkārtējai videi. Slēgtas poras (a) ir arī nepietiekamas gāzveida vielas izdalīšanās rezultāts. Lai gan slēgta pora netiek saistīta ar adsorbciju un molekulu caurlaidību, taču tai ir ietekme uz cieta materiāla mehāniskajām īpašībām [66].

Citu poru klasifikāciju piedāvā Kaneko un līdzautori [67], bet lieto arī IUPAC klasifikāciju. Pētījumos, ko veicis Bindra un līdzautori [68], klasifikācija ir balstīta uz poru ģeometriju. Kopsavilkums par izmantoto poru klasifikāciju ir apkopots 1.8 tabulā. Makro-, mezo- un mikroporu klasifikāciju piemērošana joprojām ir aktuāls temats diskusijām.



1.2. att. Shematisks poru veidu un to pieejamības attiecībā pret apkārtni attēls [67].

1.8 tabula

Kopsavilkums par izmantoto poru klasifikāciju.

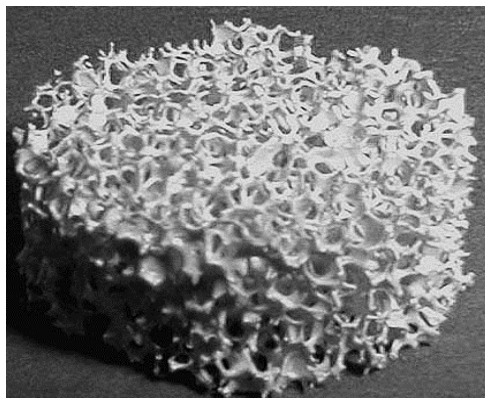
Klasifikācija	Pori veidi atbilstoši diametram, nm					
	Makro	Mezo	Mikro	Supermikro	Ultra-mikro	Sub-mikro
IUPAC	>50	20 – 50	<2	0,7÷2	<0,7	<0,4
Dubinin	>200÷400	200÷400 – 3	<1,2÷1,4	3÷3,2 – 1,2÷1,4	-	-
Cheremskoj	>2000	-	2000 – 200	-	<2÷4	<200
Kodikara	10 ⁴ ÷10 ⁶	-	10 ³ ÷3·10 ⁴	25÷10 ³	<3÷4	-

Publikācijās attiecībā uz mezo- un makroporu izmēriem biežāk izmanto IUPAC klasifikāciju. Tā pārsvarā tiek lietota praktisku apsvērumu dēļ. Par makroporām pieņem poras ar diametru, kas lielāks par 50 nm.

Poraino materiālu struktūras tipus var klasificēt atbilstoši dominējošo poru caurlaidībai: atvērto šūnu struktūras vai slēgto šūnu struktūras. Slēgtas porainības materiālus, kuri izveidoti ar viegla (poraina) pildījuma ievadīšanu, izdala kā atsevišķu poraina materiālā tipu – sintaktiskas putas (*syntactic foam - angl.*).

1.3.2. Atvērtu šūnu struktūra

Keramiskās putas ir porainu materiālu klase ar relatīvi lieliem tukšumiem, kuru izmēri parasti ir intervālā no 10 μm līdz 5 mm ar materiāla kopējo porainību no 70 līdz 90% un ar tilpuma blīvumu no 0,3 līdz 0,6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [65], [69]. Šāda veida materiālam ir 3D ietvara struktūra, kā arī savstarpēji savienotas poras [70]. Tukšumus (parasti tiek saukti par šūnām) var norobežot keramikas sienas (slēgtu šūnu putas), bet gadījumā, kad šūnas apvienojas savā starpā (koaliscē), šūnas sienas izzūd un pārvēršas balstos, tādējādi veidojot savstarpēji savienotu struktūru (atvērtu šūnu putas) (skatīt 1.3. att.) [71]. Rezultātā keramiskās putas var tikt izveidotas ar zemu blīvumu, zemu siltuma vadītspēju un zemiem dielektriskiem zudumiem. Šādi materiāli var tikt izgatavoti, lai tiem būtu liela porainība, īpatnējā stiprība, caurlaidība, plūsmas līkumainība, termiskā šoka izturība un īpatnējais virsmas laukums [71]. Atvērtu šūnu putām ir daudz pielietojumu: filtri, šķidruma aeratori, biomateriāli kaulu aizvietošanai un gāzu difuzori. Atvērtu šūnu keramikas putu ražošanas tehnikas var tikt iedalītas trijās kategorijās: sūkļa-replicēšanas, putojoša aģenta pievienošana un izdegoša šablona metode [70]

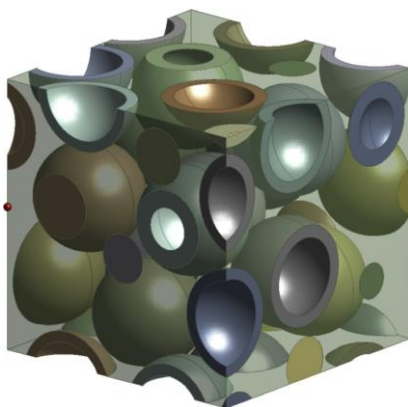


1.3. att. Atvērtu šūnu keramiskās putu struktūra, kas iegūta ar poliuretāna putu replicēšanas (izdegoša šablona) metodi, parauga diametrs ~50 mm [72].

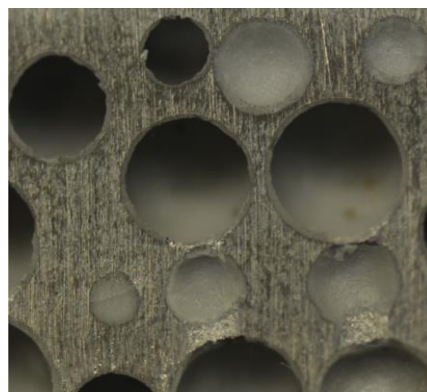
1.3.3. Slēgtu šūnu un salikto putu struktūras

Sintaktiskās (jeb saliktās) putas ir kompozīti, kas sastāv no kāda materiāla matricā ieslēgtām dobām mikrosfērām (skatīt 1.4. att.), kuras izkliedētas izmantojot disperģēšanas metodi. Viegli kontrolējamu izmēru oglekļa, polimēru vai stikla mikrosfēru, kā arī alumosilikātu vieglo pelnu (cenosfēru) [73]–[75] disperģēšana matricā ir populārākās no labi zināmākajām, bet joprojām izpētes un attīstības stadijā [76] esošajām sintaktisko putu iegūšanas metodēm.

Polimērs, metāls vai keramika ir visbiežāk izmantotās sintaktisko putu matricas dažādu produktu ar noteiktu īpašību kopumu izgatavošanai. Polimēru matricas (īpaši termoreaktīvie polimēri) ir visplašāk lietotās matricas sintaktisko putu izgatavošanai. No izmantošanas un ražošanas viedokļa termoreaktīvajiem polimēriem ir daudzas priekšrocības salīdzinājumā ar termoplastiskajiem. Dobo daļiņu klātbūtne nodrošina materiālam mazāku blīvumu, lielāku stiprību un zemāku termiskās izplešanās koeficientu [77]. Ir pieejamas dažādu materiālu un izmēru mikrosfēras, piemēram, stikla mikrosfēras, cenosfēras, oglekļa un polimēru mikrosfēras [73]–[75].



a)

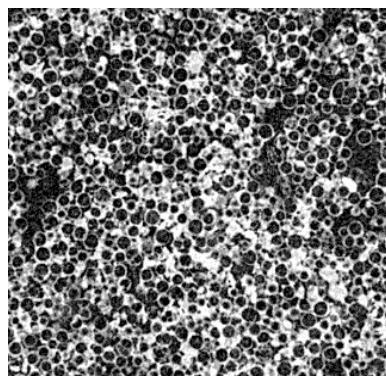


b)

1.4. att. a) No dobām sfērām izgatavoto sintaktisko putu mikrostrukturā trīsdimensionāls cietā ķermeņa teorētisks šķēsgriezuma modeļa attēlojums; b) no alumīnija matricas un dobām mikrosfērām izgatavoto sintaktisko putu šķēsgriezuma optiskās mikroskopijas attēls [75].



a)



b)

1.5. att. Mālu keramikas matricā ieslēgto cenošfēru (sintaktisko putu) paraugu a) šķēsgriezuma optiskās mikroskopijas attēls (x200); un b) ar mikro-datortomogrāfiju iegūts parauga šķēsgriezuma attēls (x120) [78].

Nākotnē šādi augstas pievienotās vērtības materiāli ar paaugstinātu īpatnēju stiprību varētu aizvietot relatīvi dārgos tradicionālos un termiski izturīgos izolācijas materiālus dažādos inženiertehniskos pielietojumos aeronautikas un militārajās tehnoloģijās [79]. Cenošfēras mālu matricā tika pētītas arī Rīgas Tehniskajā universitātē (skat. 1.5. att.) [78].

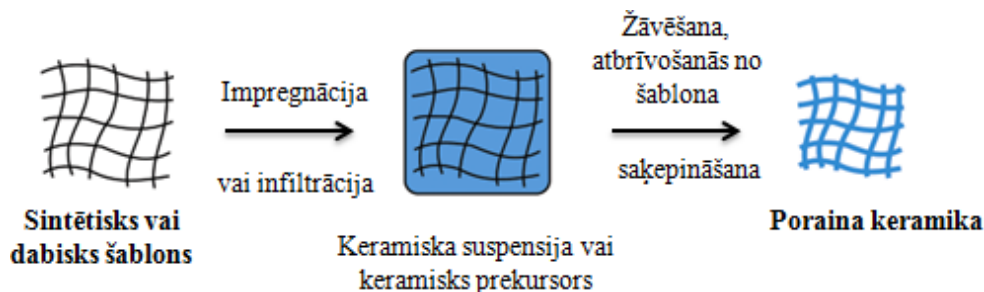
1.3.4. Porainās keramikas izgatavošanas metodes

Augstas porainības pakāpes keramikas materiālu struktūras iegūšanai izmanto dažādas pielāgotas metodes noteiktas poru struktūras, keramikas ķīmiskā sastāva un citu īpašību nodrošināšanai. Populārākās ir sekojošas metodes: šablona replikācijas metode, izdegošā šablona metode, tiešās uzpūšanas metode, biomimētikas metode, ekstrūzija un 3D druka.

Promocijas darba praktiskajos pētījumos tika izvērtētas keramikas porainas struktūras, dobu sfēru, kuras iegūtas ar apvienotām izdegošā šablona un rotējošā cilindra granulācijas metodēm, veidā.

Šablona replikācijas metode

Replikācijas metode pamatojas uz poraina organiska materiāla piesūcināšanu (impregnāciju) ar keramikas suspensiju vai keramikas prekursoru, kam seko termiskā apstrāde, izdedzinot organiskās vielas (sūkļa) un saķepinot izžāvēto keramikas “skeletu”, iegūstot porainu keramiku ar sākotnējai organiskajai matricai līdzīgu morfoloģiju [58, 59], kā ilustrēts 1.6. att.



1.6. att. Shēma porainas keramikas izgatavošanai ar replikācijas metodi [82].

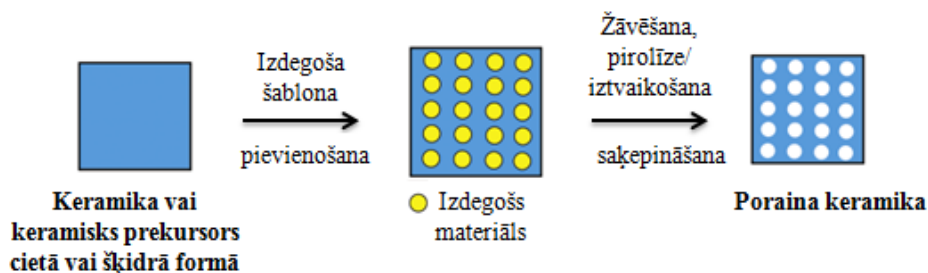
Metodi var iedalīt divās grupās atkarībā no izmantotā šablona veida – mākslīgā vai dabiskā (piem., kokmateriāls). Mākslīgajā metodē tiek izmantots augsti porains polimēru sūklis (parasti poliuretāns), kas vispirms tiek pilnīgi iegremdēts keramikas suspensijā, līdz sūkļa poras ir pilnīgi aizpildījušās ar suspensiju. Svarīgi ir arī keramiski pārklāto sūkli relatīvi lēni izžāvēt (nepakļaujot mehāniskām slodzēm) un apdedzināt. Iegūtā keramika tiek pilnīgi saķepināta pie tehnoloģiski paredzētajiem temperatūras un spiediena. Šīs metodes galvenie ieguvumi ir vienkāršība un relatīvi viegla piemērojamība jebkurai keramikai [82], izgatavotā keramika raksturojas ar vispārējo atvērto porainību un kopējo porainību robežās no 40 līdz 95%, kā arī ar tīklojuma veida struktūru un augstiem iekšējo poru savienojumiem, veidojot kanālus ar garumu no 200 μm līdz 3 mm. Tomēr metodei ir arī izteikti trūkumi. Viens no tiem ir sarukuma, nepietiekamas impregnācijas pakāpes un dažādu deformāciju izraisītas plaisas starp keramikas sienām. Pēc replikācijas metodes izgatavotai keramikai ir raksturīgi arī tukšumi keramikas porainās struktūras balstos. Šādu tukšumu rašanos izraisa polimēra izdegšanas procesā radies gāzu spiediens un dažāda izplešanās koeficients starp polimēru un impregnētās keramikas pulveri pirolīzes gaitā. Šādi defekti ievērojami samazina izgatavotā izstrādājuma mehānisko un ķīmisko izturību.

Izdegošā šablona metode

Izdegošā šablona izmantošana ir tehnoloģiski relatīvi vienkārša (piem., salīdzinot ar šablona replikācijas metodi) un plaši izmantota metode porainas keramikas materiālu izgatavošanai. Pildījuma izdegšana pie relatīvi augstām temperatūrām izraisa dobumu (tukšumu) veidošanos keramikas materiālā, kā parādīts 1.7. att. Relatīvi viendabīgas struktūras porainas keramikas iegūšanai ir nepieciešama augsta izdegošās fāzes dispersijas pakāpe keramiku veidojošajā mālu pulverī. No izdegošās fāzes parasti atbrīvojas ar pirolīzes, sublimācijas, iztvaikošanas vai citām metodēm. Tālāka temperatūras paaugstināšana ir nepieciešama keramikas struktūras saķepināšanai. Par izdegošo fāzi izmanto gan naftas izcelsmes (piem., polivinilhlorīds, polimetilakrilāts, polistirols), gan atjaunojamo resursu pārstrādes (piem., zāģu skaidas) produktus. Keramikas produkta poru izmēru un formu pamatā kontrolē, izvēloties izdegošās pildvielas ar pielāgotām īpašībām. Šāds pildījums ar

ievērojami atšķirīgiem izmēriem ļauj iegūt lielu poru izmēru gradientu keramikas izstrādājumā [83].

Augsti porainas struktūras iegūšana saistās ar relatīvi lielas koncentrācijas izdegošās pildvielas pievienošanu keramikas fāzei, izraisot ar liela gāzes apjoma un spiediena rašanās saistītu plaisu un citu defektu veidošanās risku keramikas materiāla apdedzināšanas procesā. Kaitīgo gāzu un tvaiku rašanās ir viens no metodes biežākajiem trūkumiem, kas saistās ar nepieciešamību izmantot papildus tehnoloģiskas attīrīšanas iekārtas un palielina energoresursu patēriņu vides un darbinieku veselības aizsardzības nodrošināšanai.

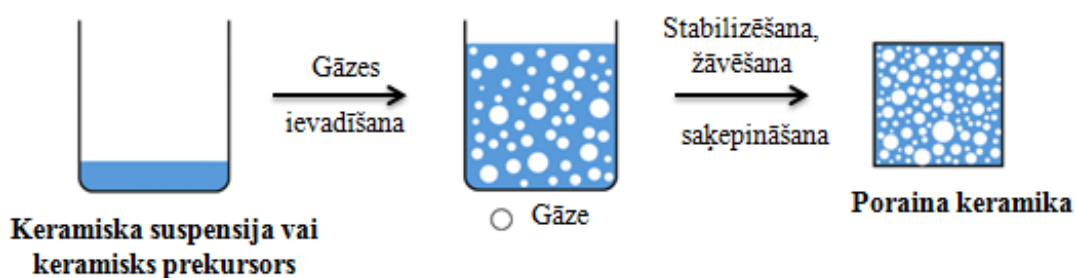


1.7. att. Izdegošā šablona metodes shēma porainas keramikas iegūšanai [82].

Iegūtās keramikas putas var saturēt gan slēgto, gan arī atvērtu porainību, atkarībā no izdegošā šablona fizikālajam pārvērtībām karsēšanas laikā. Tāda gāzi neveidojoša, neorganiska materiāla izmantošana kā perlīts pamatā veido slēgto porainību [65].

Tiešā uzputošanas metode

Keramikas suspensijas tiešās uzputošanas metodē notiek gāzes izkliedēšana keramikas suspensijā vai šķidrā fāzē stabilu burbuļu formās. Ir zināmas divas galvenās tiešās uzputošanas metodes: 1) gāzes pievienošana suspensijai mehāniskas maisīšanas procesa laikā, izmantojot dabīgu gāzes iemaisīšanos no apkārtējās vides vai mehāniski ievadot saspieztu gāzi; un 2) suspensijas komponentēm pārejot gāzveida formā materiāla apstrādes procesā (*in situ*), kā parādīts 1.8. att. Iegūtais stabilas formas putu veida materiāls tiek apdedzināts, lai iegūtu poraino keramiku [82].



1.8. att. Tiešās uzputošanas metodes shēma porainas keramikas iegūšanai [82].

Ir zināmas divas metodes iegūto putu suspensijas formas noturības uzlabošanai. Viena no metodēm ir virsmaktīvo vielu (VAV) pievienošana, izmantojot amfifilas molekulas (*amphiphilic molecules* – *angl.*) [82] ar relatīvi garām oglekļa atomu ķēdēm, kas nodrošina putu stabilitāti līdz vairākām minūtēm. Šādas vielas adsorbējas uz gāzes burbulīša virsmas un samazina burbuļa virsmas spraigumu starp gāzi un šķidruma vidi, tādējādi kavējot koalescenci, kas samazina gāzu-šķidrums mijiedarbības virsmas spraigumu, stabilizējot

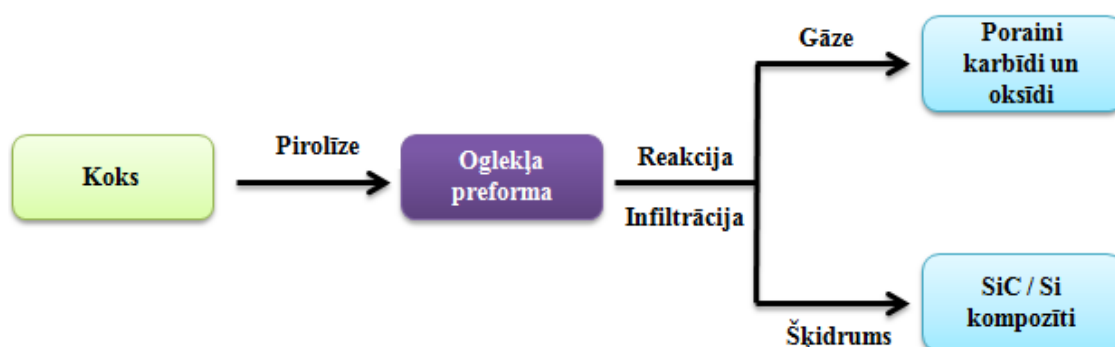
suspensijā iegūtos gāzes burbuļus. Stabilizācija darbojas tikai ierobežotā laika posmā. Ilgākā mijiedarbības periodā var sākties vairāki burbuļu struktūru transformācijas procesi apkārtējo starpsieniņu izturības vājināšanas rezultātā [65]. Atsevišķos gadījumos ir nepieciešama stabilizācijas perioda pagarināšana, lai novērstu vai mazinātu jebkuras izmaiņas iegūto putu struktūrā līdz galīgai sacietēšanai, kas var ietekmēt iegūtā produkta šūnu izmēru sadalījumu, sienu biezumu un mikrostruktūru no kā ir atkarīga, piemēram, gāzu un šķidrumu caurlaidība, un materiāla mehāniskā izturība. Slēgto šūnu struktūru iegūst, saglabājot putu veidojošo sienu struktūras nebojātas līdz sacietēšanas brīdim. Atvērtās šūnas struktūras iegūšana ir saistīta ar plaisu veidošanās risku porainās keramikas materiālā gadījumā, ja burbuļu veidojošo starpsieniņu saīsināšana ir pārāk intensīva [82].

Ķīmiski modificētu pulveru izmantošana ir otrs zināmais burbuļu stabilizācijas paņēmiens iegūtajā putu suspensijā. Daļiņu slapināšanas īpašības adsorbcijas procesā uz virsmas tiek mainītas, pievienojot garas oglekļa atomu ķēdes saturošas amfifīlas molekulas, tādējādi saistīšanās gāzes-šķidrumu saskarsmes vietā var tikt uzlabota, kas var palēnināt putu struktūras stabilizāciju līdz vairākām dienām [65].

Tiešā uzpuošanas metode raksturojas ar maziem daudzumiem videi kaitīgo vielu izmešu, galaprodukts tiek iegūts ar plašu poru izmēru diapazonu un augstāku mehānisko izturību, salīdzinot ar līdzvērtīgu produktu, kas iegūts ar replikācijas paņēmienu. Viens no metodes būtiskajiem trūkumiem ir zemāka putu keramikas izstrādājuma izmēru prognozējamība un žāvēšanas sarukuma izraisītas plaisas, kas saistīts ar nenoteiktu poru izkārtojumu putu suspensijā. Šo efektu daļēji samazina, izmantojot netiešo žāvēšanu [84].

Biomimētikas metode

Unikālā poru morfoloģija un komplicētā mikrostruktūra rada īpašu interesi par augu un dzīvnieku (piem., koraļļi) valsts izcelsmes porainām struktūrām, kuru mākslīga iegūšana ir tehniski sarežģīts process. Šajā metodē visplašāk izmantotais materiāls ir koks, kam piemīt anizotropa, poraina struktūra ar relatīvi lielu stiprību spiedē, zemu blīvumu, augstu stigrību, un triecienizturību. Specifiska koka mikrostruktūras atdarināšana ar mākslīgi iegūtajiem materiāliem (piem., polimēru putas ar ekstrūzijas un aizvietošanas paņēmienu) ir pārāk laikietilpīgs process ar zemu atkārtotamības pakāpi, tādējādi pēdējo dekāžu laikā ir veikti vairāki pētījumi inertā atmosfērā pirolizētas (no 400 līdz 600 °C) šūnainas koka struktūras izmantošanai porainas keramikas iegūšanai. Iegūto oglekļa šūnaino struktūru infiltrē ar šķidrumu vai gāzi relatīvi augstās temperatūrās no 1200 līdz 1600 °C, reakcijas procesā iegūstot porainu keramiku [65], kā shematiski parādīts 1.9. att.



1.9. att. Biomimētikas metodes shēma porainas keramikas izgatavošanai [65].

Apstrādes rezultātā iegūtā porainā keramika saglabā koka struktūru ar atbilstošu poru sadalījumu, morfoloģiju un porainību. Koka poru izmēri parasti ir robežās no 10 līdz 300 μm , saglabājot anizotropās dabas priekšrocības tālākos izmantošanas procesos, kuros nepieciešamas orientētas poras [85].

Keramikas dobās granulas

Keramikas dobās granulas tiek iegūtas ar sekojošiem paņēmieniem: 1) izdegošā šablona metode, 2) vairāku slāņu uzklāšana, 3) emulsijas/sola-gela metode, 4) izsmidzināšanas un sprauslu metode, un 5) reakcijas metode.

Sprauslu metodes gadījumā mālu daļiņas saturoša suspensija plūst caur šauru sprauslas ārējo atveri ar inertas gāze plūsmu, kas koaksiāli plūst caur sprauslas iekšējo atveri.

Vairākslāņu uzklāšana ir uzskatāma par tehnoloģiski visvienkāršāk pielāgojamo izdegošā šablona metodi, nodrošinot kontrolējamu granulas sienīgu biezumu, izmantojot secīgu polielektrolīta un mālu slāņa uzklāšanas paņēmieni. Šādu pieeju parasti izmanto dažāda sastāva vairākslāņu keramikas dobo granulu iegūšanai.

Emulsijas/sola-gela metodē izmanto emulsiju veidojošo divu šķidrumu ierobežotās sajaukšanās spējas efektu. Šī efekta rezultātā emulsijā izveidojas par šabloniem izmantojamas lodītes sekojošai pārklāšanai ar dobās granulas veidojošo materiālu. Granulu kodolos palikušās šķidrās šablonu veidojošās lodītes iztvaicē, pakāpeniski palielinot emulsijas žāvēšanas temperatūru. Par šablonu var izmantot arī polimēru daļiņas.

Keramikas dobās sfēras var izmantot šūnu keramikas izgatavošanai, saķepinot kopā dobās sfēras vai citas formas materiālus. Dobās sfēras ar izmēriem no 1 līdz 10 mm parasti izgatavo pielietojot sprauslas vai izdegošā šablona metodi. Sola-gela metodi izmanto mazāka diametra (1-100 μm) granulu izgatavošanai.

Veidnē iebērtās sfēras (pirms saķepināšanas vai pirms atbrīvošanās no izdegošā šablona) var tikt savienotas kopā, izmantojot suspensijas pārklājumu ar sekojošu saķepināšanu. Šādi iegūstams porains (šūnains) materiāls ar blīvumu līdz 10% no teorētiski iespējamā [65].

Porainās keramikas šūnu izmērus un formu kontrolē, mainot prekursoru materiālu izmērus un formu [65], [76]. Dobo mikrosfēru izmantošana par prekursoru materiāliem ļauj iegūt inovatīvus kompozītmateriālus ar tādu īpašību kopumu, kā zems blīvums, samērā augsta stiprība, kā arī efektīva skaņ- un vibrodsorbcijs [86].

1.3.5. Blakusproduktu izmantošana porainas keramikas iegūšanai

Ražošanas procesa optimizācija un izstrādājumu īpašību uzlabošana ir iespējama, pievienojot mālam dažādus sadzīves vai rūpnieciskajos procesos iegūtos atkritumus.

Piedevas porainības palielināšanai paaugstinātā temperatūrā sadalās un radusies gāze kalpo kā poru veidojošais aģents. Pie šāda veida piedevām ir pieskaitāmas: koksne, ogle, organiskie savienojumi, polimēri, šķiedras, celuloze u.c. [87]. Šīs piedevas veicina apdedzināšanas temperatūras samazināšanos, uzlabo porainas keramikas ražošanas energoefektivitāti, un nodrošina lielāku porainību, tomēr mazinās izstrādājuma mehāniskā izturība. Līdz ar to ir būtiski arī izvērtēt lietoto mālu un piedevu īpašības un uzvedību apdedzināšanas procesā. Literatūras apskatā apkopotas dažādas atkritumu un blakusproduktu izmantošanas iespējas keramikas izstrādājumu iegūšanai un piedevu ietekme uz produkta īpašībām (skat. 1.9 tabulā).

Pievienoto rūpniecisko un sadzīves atkritumu iedarbība uz keramikas izstrādājumu īpašībām

Pievienoto atkritumu veidi	Novērotās īpašību izmaiņas
Vieglie pelni	Paaugstinās apdedzināšanas temperatūra par 50-100 °C, uzlabojas plasticitāte, palielinās mehāniskā izturība, samazinās ūdens uzsūce, uzlabojas sala izturība, tiek novērsta pelējuma rašanās uz keramikas materiāla virsmas [88]–[91].
Papīra ražošanas atkritumi	Samazinās materiāla blīvums, palielinās porainība un ūdens uzsūce, samazinās spiedes stiprība [92]–[94].
Izmēķēto cigarešu filtri	Samazinās keramikas materiāla blīvums, samazinās spiedes stiprība, pieaug ūdens adsorbcijas spēja un īpatnējā siltuma vadītspēja [95], [96].
Marmora zāģēšanas atkritumi	Palielinās ūdens sorbcijas spēja, samazinās spiedes stiprība, samazinās keramikas sarukums [97]–[99].
Izlietotas tējas lapas	Palielinās atvērto poru saturs, samazinās blīvums, paaugstinās siltuma vadītspēja. Spiedes stiprība pieaug līdz ar pievienoto daudzumu [100]–[102].
Upju nogulsnes	Palielinās keramikas materiāla spiedes stiprība. Samazinās porainība un ūdens adsorbcija. Palielinās žāvēšanas un apdedzināšanas sarukums [103]–[105].
Zāģu skaidas	Palielinās keramikas izstrādājuma ūdens adsorbcijas spēja, porainība un samazinās spiedes stiprība [40], [106], [107].

1.3.6. Stikla atkritumu izmantošana porainas keramikas iegūšanai

Stikla izstrādājumu ražošanas apjoma palielināšanās un tehnoloģiskā attīstība rada pieprasījuma pieaugumu pēc alternatīviem stikla izstrādājumiem dažādu nozaru vajadzībām. Līdz ar to neizbēgami rodas pieprasījums arī pēc stikla ražošanas atkritumu un blakusproduktu pārstrādes, lai mazinātu ar vides piesārņojumu saistītās problēmas. Pētījumos secināts, ka stikla atkritumi ir izmantojami kā alternatīva keramikas izstrādājumu ražošanas izejviela vai kā piedeva apdedzināšanas temperatūras samazināšanai [9]–[14], [108]. Lai arī stikla atkritumu pievienošana keramikas izgatavošanas procesā izraisa keramikas izstrādājuma blīvuma un sarukuma palielināšanos, bet tajā pat laikā veicina ūdens adsorbcijas samazināšanos [16]. Tomēr iegūto mālu-stikla keramikas izstrādājuma īpašības ir atkarīgas no pievienotā stikla un pašu mālu tiem.

Tabulā 1.10. apkopoti literatūras dati par veiktiem pētījumiem blīvas un porainas keramikas izgatavošanā, izmantojot stikla atlikumus. Kā redzams, pētnieki, izmantojot dažādus rūpnieciskos atlikumus, iegūst, galvenokārt, blīvu mālu keramiku. Tai pat laikā sistemātiski nav pētīta iespēja iegūt augsti porainu mālu keramiku, tai skaitā, porainu granulu veidā, kas satur stiklu no sadzīves atkritumiem, izmantojot dažādus tehnoloģiskos paņēmienus, pie relatīvi zemām apdedzināšanas temperatūrām.

Kā redzams, 1.11 tabulā, pētnieki, izmantojot dažādus rūpnieciskos atlikumus, iegūst, galvenokārt, blīvu mālu keramiku. Tai pat laikā, sistemātiski nav pētīta iespēja iegūt augsti porainu mālu keramiku, tai skaitā, porainu granulu veidā, kas satur stiklu no sadzīves atkritumiem, izmantojot dažādus tehnoloģiskos paņēmienus, pie relatīvi zemām apdedzināšanas temperatūrām.

1.10. tabula

Literatūras datu apkopojums par stikla atlikumu un citu piedevu izmantošanu blīvas un porainas mālu keramikas iegūšanai.

Pirmais autors	Gads, tsauce	Izmantotas izejvielas, apstrādes temperatūra un iegūta materiāla iss raksturojums
I.Rozenstrauha	2002, [109]	Stikla atkritumi, Al_2O_3 , $T=1040-1060\text{ }^\circ\text{C}$ Iegūts blīvs, stikla-keramikas matricas kompozīts ($\sigma=97\text{ MPa}$)
E.Bernardo	2005, [110]	Izmantoti industriālie atlikumi: katodu lampas stikls un laukšpats, $T=880-930\text{ }^\circ\text{C}$, Iegūts blīvs, stikla-keramikas kompozīts ($\sigma=100\text{ MPa}$)
A. Cimmers	2005, [111]	Īllīta māli, koka skaidas, koka putekļi, $T=980-1020\text{ }^\circ\text{C}$
I.Rozenstrauha	2006, [112]	Šamots, pelni, māli (Latvija), $P=4\%$, Iegūts blīvs, stikla-keramikas matricas kompozīts ($\sigma=72\text{ MPa}$)
Y. Pontikes	2005, [113]	Illita-kaolinīta māli (30-40%), lokšņu stikls (5-15%) Ar pulvera presēšanas tehnoloģiju iegūta ($T=1180-1280\text{ }^\circ\text{C}$) blīva stikla keramika
E.Bernardo	2007, [114]	Izmantoti industriālie atlikumi: laukšpats un stikla pulēšanas putekļi $T=880-950\text{ }^\circ\text{C}$, izmantojot tieša uzputošanas, iegūta poraina, stikla-keramika ($P\sim 50\%$, $\sigma\sim 80\text{ MPa}$) ar replikas metodi ($P\sim 94\%$, $\sigma=0,04-0,12\text{ MPa}$)
E.Bernardo	2011, [115]	pārstrādātas glāzes un kaolīna māls, $T=950, 1000\text{ un }1050\text{ }^\circ\text{C}$, iegūts blīvs, stikla-keramikas kompozīts ($P=4-11\%$, $\sigma=100\text{ MPa}$)
I.Rozenstrauha	2013, [116]	Notekūdeņu dūņas, kas satur montmorilonīta mālu 15-35%, māli (Apriķi) 45-64%, un stikla atkritumi 20% (alumīnija borosilikāta stikla šķiedras ražošanas), $T=1080-1120\text{ }^\circ\text{C}$, iegūta keramika $P=38-52\%$,
I.Rozenstrauha	2013, [117]	rūpnieciskie atlikumi (kūdras, ogles pelni, metalurģijas izdedži un stikla atkritumi) un bezkarbonātumāls. Ar pulvera presēšanas tehnoloģiju iegūta ($T=1060-1160\text{ }^\circ\text{C}$) ķīmiski izturīga, blīva stikla keramika ($\sigma=30-40\text{ MPa}$)
C. Djangang	2014, [62]	Stikla atkritumi, kaolinita māli, $T=700-1100\text{ }^\circ\text{C}$. Iegūta keramika, $P=27-38\%$
L. Mahnicka-Goremikina	2014, [118]	Iegūta poraina mullita keramika, $T=1500-1650\text{ }^\circ\text{C}$
M. A. Binhussain	2014, [119]	Stikla atkritumi, smiltis, pelni, māli, $T=950-1150\text{ }^\circ\text{C}$. Iegūta blīva un ar paaugstināto porainību ($P=30-35\%$) keramika,
M. Rudans	2016, [120]	SiO_2 , MgCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, illita māli $T=1200-1300\text{ }^\circ\text{C}$, $P\sim 59\%$, iegūta poraina korderita keramika
R. Švinka	2017, [121]	Talks, kaolinitis, Al_2O_3 , $T=1250-1450\text{ }^\circ\text{C}$. Iegūta keramika $P=42-59\%$

T – apdedzināšanas temperatūra; P – porainība (%), σ – spiedes stiprība (MPa)

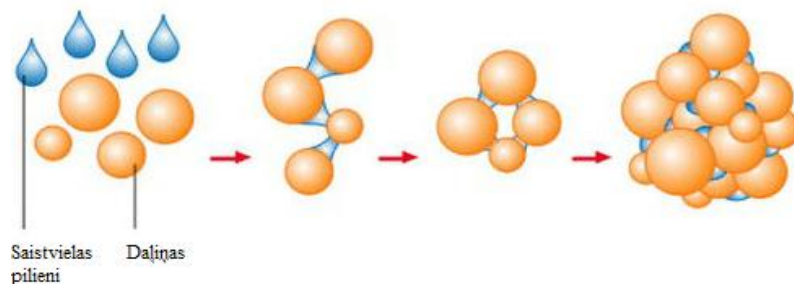
Literatūras apskata analīzes rezultātā secināms, ka zinātniskajās publikācijās nav pieejama informācija par stikla lausku iedarbību uz visplašāk pieejamo Latvijas mālu – *Liepas* mālu keramikas izstrādājumu īpašībām.

1.4. Granulu materiālu izgatavošanas paņēmieni

Granulēšanas procesa laikā sistēmā ievadītās smalkākās daļiņas aglomerējas, veidojot lielāka izmēra daļiņas, kuras sekojoši apvienojas, līdz iegūst relatīvi nemainīgu granulu formu un izmērus. Saītes veidojas daļiņu sablīvēšanās vai pievienotā saistvielu aģenta iedarbības rezultātā [122]. Šajā procesā dominējošo lomu spēlē adhēzijas, virsmas spraiguma un mehāniskie spēki, kuri veicina daļiņu savstarpējo mijiedarbību, kas savukārt var novest pie daļiņu izmēru pieauguma vai tā samazinājuma [123]. Procesu ietekmē vairāki faktori, piemēram, granulācijas iekārtas konstrukcija, tehnoloģiskais režīms, izejvielu īpašības, u.c. [124]. Šo parametru mainīšana iespaido granulu veida produktu formu, blīvumu, izmērus un to sadalījumu [125]. Ir zināmas gan mehāniskās (disku, cilindru un bīdes), gan pneimatiskās (verdošā slāņa) granulācijas iekārtas. Granulācijas procesus iedala pēc saistvielas dabas: slapjā, sausā un kausējuma [126].

1.4.1. Slapjās granulēšanas metode

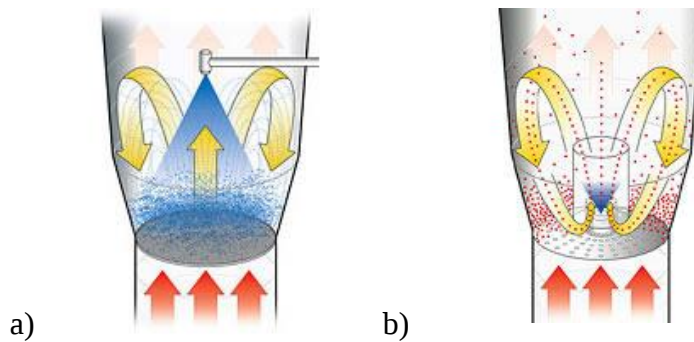
Slapjās granulēšanas procesā sausam izejmateriālam pievieno šķīdumu un maisa noteiktu laika periodu, piešķirot noteiktu mehānisko kustību griešanās ātrumu cilindruveida iekārtas darba kamerai. Saistviela (ūdens vai cits šķīdinātājs) veicina daļiņu aglomerēšanos lielāka izmēra daļiņās ar noteiktu formu (skat. 1.10. att.), kādu nodrošina procesi aglomerācijas iekārtā, kā parādīts.



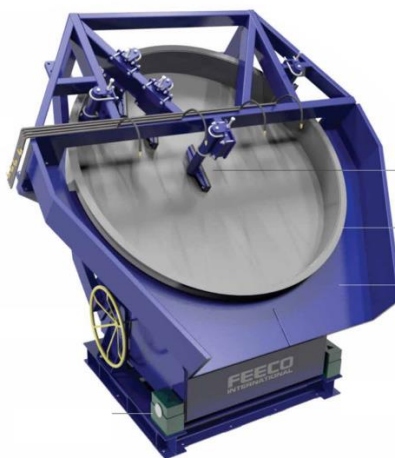
1.10. att. Granulu veidošanās šķidrās granulēšanas procesā [127].

Verdošā slāņa granulēšanas iekārtās (kā parādīts 1.11. att.) veidojas gaisa plūsma, kuras kustības enerģijas ietekmē izejmateriāls izkliedējas darba kamerā, nonākot efektīvā saskarē ar izsmidzināto saistvielu, kas veicina daļiņu aglomerēšanos [127].

Rotējošā diska (skatīt 1.12. att.) vai cilindruveida granulācijas iekārtas darba kamerā ievadītajām daļiņām ar izsmidzināšanas metodi pievieno saistvielu. Piemēram, rotējošā cilindruveida granulācijas darba kameras, kuras diametrs ir 0,25 m, iestatītais rotācijas ātrums var mainīties no 100 līdz pat 1000 min⁻¹. Liela izmēra granulēšanas iekārtu darba kameru (piem., ar diametru 2 m) griešanās ātrums var mainīties robežās no 20 līdz 100 min⁻¹, un kameras slīpuma leņķis intervālā no 11 līdz 90°. Iekārtas tehnoloģiskais trūkums ir apgrūtināta granulu izmēra un formas kontrole [128].



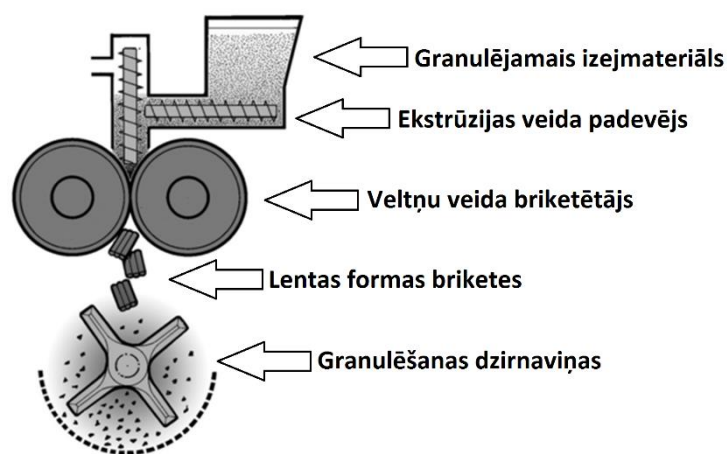
1.11. att. Verdošā slāņa granulēšanas iekārtas ar šķidrās saistvielas izsmidzināšanas metodi: a) no augšas; b) no apakšas [127].



1.12. att. Rotējošā diska granulēšanas iekārta [129].

1.4.2. Sausās granulēšanas metode

Sausās aglomerācijas process raksturojas ar granulu veidošanos granulācijas iekārtā bez šķidrās fāzes saistvielas klātbūtnes. Procesu īsteno gadījumos, ja produkta īpašības nevēlami ietekmē mitrums un siltums. Sausās granulēšanas iekārtas darba kamerā sablīvē ievadīto izejmateriālu ar zemu mitruma saturu. Sablīvēšanu veic ar presi vai veltņu veida granulēšanas tehnoloģiju. Veltņu veida granulēšanas iekārta saspiež padoto izejmateriālu lentas formas briketēs, kuras sekojoši ievada dzirnaviņu veida kamerā un samāļ granulās, kā parādīts 1.13. att. Lielas trokšņu un putekļu emisijas ir šīs iekārtas būtiskākās darbības trūkumi [122].



1.13. att. Veltņu veida granulēšanas iekārtas shematisks darbības princips [122].

1.4.3. Izkausētas saistvielas granulēšanas metode

Kausējuma granulēšanai izmanto pulverveida saistvielas ar relatīvi zemu kušanas temperatūru vai sīkdispersus (aerosolā veidā) šķidrumus. Šāds granulēšanas paņēmiens efektīvi aizvieto slapjo granulēšanas veidu tādu materiālu granulēšanai, kurus nevēlami ietekmē ūdens vai cita šķīdinātāja klātbūtne [130]. Līdz ar to minētajā metodē nav nepieciešama šķīdinātāju reģenerācija. Kausējuma sajaukšana ir visbiežāk izmantotā metode granulu iegūšanai, palielinot temperatūru līdz saistvielas kausējuma iegūšanai [126].

Kausējumu izsmidzina rotācijas veida darba kamerā ar iepriekš ievadīto pulveri, kura kušanas temperatūra ir augstāka par iestatīto darba temperatūru. Procesa laikā izkausētās daļiņas saistās ar nekausējamām daļiņām un izraisa aglomerēšanos lielākos agregātos, līdz sasniedz paredzētos granulu izmērus.

1.5. Daudzfunkcionāli porainas keramikas materiāli

Porainiem keramikas materiāliem piemīt vairāku īpašību kombinācija: relatīvi liela īpatnēja virsma un relatīvi liela izturība pret termisko, ķīmisko un mehānisko iedarbību, nodrošinot šo materiālu plašu pielietojumu par katalizatoru nesējiem, filtriem un sorbentiem. Porainā keramika ir viens no vides aizsardzības kandidāta materiāliem, piemēram, dzeramā ūdens sagatavošanai, notekūdeņu attīrīšanai no neorganiskām vielām un ūdens vidē nonākušo naftas produktu savākšanai no ūdens virsmas.

1.5.1. Naftas produktus sorbējošie materiāli

Naftas produktu ražošanas, izmantošanas un transportēšanas apjomu palielināšanās var veicināt biežākas naftas produktu noplūdes, radot ilgtermiņa kaitējumu videi. Līdz ar to palielinās pieprasījums pēc dabīgas vai mākslīgas izcelsmes naftas produktus sorbējošiem materiāliem. Par neorganiskiem sorbentiem pamatā izmanto tādus porainos minerālu materiālus, kā perlīts, vermikulīts, grafitis, māls, pelni, pumeks, u.c. [131]. Lai arī vairākums no šiem materiāliem ir plaši pētīti, mūsdienās joprojām tiek meklētas tāda tipa materiālu modificēšanas iespējas sorbcijas veikspējas uzlabošanai. Piemēram, vermikulītam pievieno glicerīnu, jo tam piemīt polimerizācijas spēja, kā arī pie augstām temperatūrām glicerīns

sadalās par porainu oglekli. Šāda modifikācija nodrošina vermikulīta hidrofbās īpašības, palielinot eļļas sorbcijas spēju ūdens vidē [132].

Pumeka akmeņu sastāvā esošā oglekļa un SiO_2 struktūras veido aizvērtas šūnas akmens masas centrālajā daļā, vienlaikus veidojot atvērtas šūnas uz akmens virsmas, nodrošinot materiāla blīvumu no 500 līdz 700 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Pumeka akmeņi relatīvi efektīvi adsorbē naftas produktus no ūdens virsmas, ko nodrošina šī materiāla peldspēja [133].

Perlīta termiska apstrādāšana temperatūrā no 700 līdz 1200 °C veicina porainā materiāla tilpuma palielināšanos no piecām līdz astoņām reizēm, palielinot naftas produktu adsorbcijas kapacitāti par vairāk nekā 90% [134]. Polisilikona pievienošana nodrošina adsorbentam hidrofbas īpašības [135].

Latvijā visvairāk pētīti sorbenti, kas izgatavoti no māliem. Sorbenti uz mālu bāzes var tikt izmantoti naftas produktu sorbcijai no ūdens virsmas. Ļoti svarīga īpašība, kas piemīt dabīgiem māliem, ir iespēja tos modificēt, piemēram, apstrādājot ar dažādiem ķīmiskiem reaģentiem, kā arī termiski apstrādājot dažādās temperatūrās. Šādas modifikācijas izmaina dabīgo mālu poru tilpumu un īpatnējās virsmas laukumu, kas, savukārt, uzlabo sorbcijas kapacitāti [24].

Visplašākos pētījumus par mālu īpašībām un to sorbcijas spējām ir veikuši R. Švinka un V. Švinka, secinot, ka keramikas granulas, kas iegūtas no kvartāra māliem ar lielu mālu frakcijas saturu un pēc apdedzināšanas 1050 °C temperatūrā, efektīvi adsorbē neorganiskās vielas, piemēram, jodu un amonija jonus [136]. Pētījumos par notekūdeņu attīrīšanas iespējām, izmantojot termiski apstrādātus (temperatūras intervālā no 200 līdz 800 °C) Latvijas mālus, secināts, ka šādi māli uzrāda labas sorbcijas īpašības tehnoloģisko notekūdeņu, kādi rodas uzņēmumu A/S “Grindeks” un A/S “Valmieras stikla šķiedra” darbības rezultātā, attīrīšanai, nodrošinot efektīvu nejonogēno virsmaktīvo vielu, naftas produktu un formaldehīda atdalīšanu [137].

1.5.2. Mitruma uzturēšanas materiāli

Iedzīvotāju skaita pieaugums izsauc ūdens patēriņa pielietošanas palielināšanos, piemēram, lauksaimniecībā, kas rada pieprasījumu pēc jauniem ūdens resursiem, tādējādi samazinot izmantojamā ūdens daudzumu [138]. Klimata pārmaiņas būtiski ietekmē reģionus ar zemiem lauksaimniecībā izmantojamiem ūdens resursiem, ievērojami apgrūtinot nozares iespējas apmierināt augošo pieprasījumu pēc lauksaimniecības produktiem [139].

Iedzīvotāju skaita palielināšanās izsauc arī lauksaimniecībā izmantojamās zemes platības pieaugumu. Lai samazinātu ūdens patēriņu, rodas pieprasījums pēc augšnes mitrumu uzturošiem materiāliem [140]. Ir zināmi vairāki mitruma uzturēšanas materiāli, kurus pielieto lauksaimniecībā - granulu un pulveru materiālus, savukārt mājsaimniecībā praktiska nozīme ir tikai granulu materiāliem [141].

1.5.3. Lauksaimniecībā izmantojamie mitruma uzturēšanas materiāli

Zema blīvuma uzpūstas mālu granulas plaši ražo visā pasaulē. Tās ir pazīstamas ar dažādām tirdzniecības markām: *LiaporTM* (Vācija), *LECATM* (Dānija) – plaši pazīstamas Eiropā, *Keramzits* (*Керамзит* – kriev., nav aizsargāts kā tirdzniecības marka) – plaši pazīstams Latvijā, Lietuvā, Igaunijā, Polijā, Baltkrievijā un Krievijā. Lai apzīmētu visu šo

materiālu klāstu ārpus Eiropas un bijušās PSRS teritorijas un zinātniskajā literatūrā, plaši izmantots saīsinājums LECA (*lightweight expanded clay aggregate – angl.*).

Lauksaimniecībā visbiežāk izmantotie granulu materiāli ir zema blīvuma uzpūstas mālu granulas - LECA, kā arī termiski apstrādāts perlīts un mulča. Plaši izmanto arī organiskas izcelsmes materiālus, kā karboksimetilcelulozi vai superabsorbējošus polimērus.

LECA ne tikai saglabā augsnes mitrumu, bet arī veicina gaisa piekļūšanu augu saknēm un uzlabo ūdens apmaiņu blīvās augsnēs [142]. Šī materiāla ūdens uzsūkšanas spēju būtiski ietekmē apdedzināšanas temperatūra. Pārāk augsta apdedzināšanas temperatūra veicina ar mālu daļiņu saķepšanu saistītu atvērtās un kopējās porainības samazināšanos. Relatīvi lielais poru izmērs un īpatnējais virsmas laukums nodrošina salīdzinoši labas LECA sorbcijas spējas. Poru izmērs galvenokārt ir atkarīgs no mālu sastāva, termiskās apstrādes režīma un piedevām (skābes un bāzes šķīdumi) [24].

Termiski apstrādāta perlīta granulas ir sniegbaltas. Šī materiāla porainā struktūra nodrošina intensīvu ūdens uzsūci, kā arī palielina skābekļa piekļuvi augu saknēm. Perlīts ir relatīvi triecienu neizturīgs materiāls. Lai arī triecienu rezultātā perlīta aglomerāti sadalās mazākās granulās, tomēr ūdens uzsūkšanas spēja netiek būtiski ietekmēta [143].

1.5.4. Mājsaimniecībās izmantojamie mitruma uzturēšanas materiāli

Zaļie jumti ir viena no struktūrām, kuru augsnes mitruma optimālai uzturēšanai ir nepieciešami papildus materiāli, kas nodrošina arī liekā mitruma novadīšanu no jumta (drenēšanai). Drenāžas slāni novieto virs jumta konstrukcijas un tieši zem mitruma uzturošā materiāla slāņa. Līdz ar to ir svarīgi nodrošināt līdzsvaru starp mitruma uzturēšanu un liekā ūdens novadīšanu [144]. Par mitrumu uzturošiem aģentiem parasti izmanto tenisītu, keramikas flīzes, granulētus pelnus [145], [146], vulkāniskos iežus (piem., vermikulītu un perlītu) [147], hidrofilas poliakrilamīda granulas [148].

Lai arī šādi materiāli nodrošina liekā ūdens drenāžu, tomēr nespēj nodrošināt optimālu mitruma saturu augsnē. Eksperimentāli pierādīts, ka materiāli ar mazāku daļiņu (<10 mm) izmēru palielina aizturētā mitruma saturu vismaz par 35%, bet samazinātā mitruma drenēšanas intensitāte liedz novadīt lieko mitrumu no zaļajiem jumtiem. Efektīvākai mitruma uzturēšanai iesaka izmantot gelus, kas ne tikai nodrošina ūdens uzturēšanas funkciju, bet arī samazina augsnei nepieciešamo barības vielu izskalošanās intensitāti [149].

1.5.5. Celtniecības materiālu ražošanā

LECA ir izmantojams par ugunsdrošu siltumizolācijas materiālu ar relatīvi zemu blīvumu un lēnu korozijas ātrumu sadzīves un industriālās vides apstākļos. Relatīvi augstā šķidrums caurlaidība nodrošina šī materiāla izmantošanu par filtru drenāžas sistēmās. LECA kombinācijā ar smiltīm, cementu un ūdeni veido betona masu, kas izmantojama zema blīvuma ($500 \text{ līdz } 1800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) betona iegūšanai ar relatīvi augstu spiedes stiprību robežās no 1,5 līdz 30 MPa, labām siltuma ($0,2 \text{ līdz } 0,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [5] un skaņas izolācijas īpašībām [1]–[3].

LECA izmanto siltināto grīdu izveidošanai, slīpo jumtu veidošanai un izolācijai, pārsegumu izlīdzināšanai, dūmeņu ražošanai, drenējošas augsnes veidošanai dārzkopības, puķkopības un apzaļumošanas vajadzībām. LECA-betona bloki (vai keramzītbetona bloki) ir

viens no populārākajiem būvmateriāliem, ko izmanto mazstāvu ēku (līdz 3 stāviem) celtniecībā Baltijas valstīs.

LECA izgatavošana un pildvielu īpašības

LECA ir porains, šūnains uzbūves materiāls, ko iegūst ātri apdedzinot viegli kūstošus mālus līdz to uzpūšanās temperatūrai 1100-1200 °C. Uzpūšanos izraisa gāzes (O_2 , CO , CO_2), kas rodas, sadaloties karbonātiem un Fe_2O_3 , kā arī sadaloties un oksidējoties organiskām vielām, kuras ietilpst viegli kūstošo mālu sastāvā. LECA izgatavo oļiem un retāk arī šķembām līdzīgās granulās [1]–[3].

Atkarībā no granulu izmēra izšķir LECA smiltis un LECA oļus. Ja LECA granulu caurmērs ir mazāks par 5 mm, tās sauc par LECA smiltīm, bet, ja lielāks, tad par LECA oļiem. LECA oļu caurmērs var būt līdz 40 mm un pat lielāks. Zemākā blīvuma LECA granulas izmanto par siltumizolācijas materiālu, bet augstākā blīvuma – LECA betona izgatavošanai. LECA oļu mehāniska izturība ir robežās no 0,3 līdz 5,5 MPa. LECA oļu blīvuma samazināšana izraisa mehāniskās izturības samazināšanos. LECA ūdens uzsūce ir robežās no 15 līdz 25%, bet salizturība parasti nav mazāka par 15 sasalšanas-atkuššanas cikliem.

1.6. Sauso izejvielu smalcināšana un homogenizācija

Keramikas masas saķepšanas procesus un iegūtā keramikas izstrādājuma fizikālās īpašības ievērojami ietekmē izejvielu daļiņu izmēri un piedevu homogenitāte izejmateriāla tilpumā. Tādējādi ir nepieciešams izmantot efektīvus sauso izejvielu smalcināšanas (malšanas) un sajaukšanas (homogenizācijas) paņēmienus un iekārtas, vērtējot galaprodukta kvalitāti attiecībā pret patērēto elektroenerģiju. Zemāk ir aprakstīti mūsdienās plašāk izmantotie izejmateriālu malšanas un homogenizācijas paņēmieni.

Rūpniecībā globāli patērē no 3 līdz 4% saražotās elektroenerģijas tieši izejmateriālu malšanas procesam. Tādējādi efektīvu elektroenerģijas patēriņa optimizāciju var veikt novērtējot attiecību starp malšanas enerģijas patēriņiem un izmantotajām malšanas metodēm.

Ir zināms, ka, piemēram, akmeņogles, kvarca, cementa, ģipša, gumijas, lauksaimniecībā iegūto graudu, u.c. cieto materiālu malšana ar sadursmes veida malšanas iekārtām patērē mazāk enerģijas nekā spiežot, kā arī līdz pat sešām reizēm mazāk, salīdzinot ar trieciena veida malšanas metodēm (piem., ložu un vibrācijas tipa dzirnavas). Ja sadursmes metodē daļiņu sadursmes ātrums ir no 90 līdz 120 m·s⁻¹, malšanai patērētā enerģija ir par 30 reizēm mazāka salīdzinot ar kompresijas malšanas metodi. Sadursmes veida iekārtu uzturēšanas izmaksas ir par 1,5-2,0 un 3,5-5,5 reizēm zemākas nekā attiecīgi valču un žokļu drupinātāju iekārtu izmaksas [150].

Lai arī tādas trieciena darbības dzirnavas kā dezintegratori ir pazīstamas jau ilgāk kā gadsimtu, to teorētiskais darbības princips tika izstrādāts pagājušajā gadsimtā Tallinas Tehnoloģiju Universitātē (*Tallinn University of Technology*). Attīstītā dezintegratora malšanas sistēma, kas aprīkota ar kombinēto augstas atdalīšanas jutīguma klasificēšanas sistēmu, ļauj iegūt metāliskos mikrometru izmēru pulverus ar daļiņu izmēriem līdz 5 μm un keramikas pulverus ar daļiņu izmēriem, kas mazāki par 1 μm. Tādējādi dezintegratori ir vieni no perspektīvākajām iekārtām gan ražošanas nozarēs, gan laboratorijas praktikumos.

Kompakta izmēra dezintegratori nodrošina vairākas priekšrocības, salīdzinot ar citiem smalcināšanas paņēmieniem un aparātiem. Plašas cietības (sakot no ģipša līdz pat volframa karbīdam augstcietības keramikas kompozītiem) diapazona materiālu apstrāde dezintegratoros nodrošina augstu smalkuma pakāpi un ļoti zemu piemaisījumu klātbūtni, tādējādi saglabājot izejmateriālam līdzvērtīgu tīrības pakāpi. Dezintegratora dzinēja rotācijas ātruma pielāgošana un atdalīšanas sistēmas izmantošana ļauj optimizēt efektīvai malšanai patērēto enerģiju. Aerodinamiskie apstākļi dezintegratora darba kamerā nodrošina ne tikai materiāla pneimotransportu uz nākamo tehnoloģisko iekārtu (piem., uz uzglabāšanas bunkuru), bet arī vairāku materiālu vienlaicīgu smalcināšanu un efektīvu sajaukšanu pašā dezintegratora darba kamerā [151]. Aerodinamiskie apstākļi dezintegratora malšanas kamerā nodrošina gaisa atdalīšanas iespēju bez papildus inžekcijas ierīcēm (piem., ventilatoriem, kompresoriem u.tml.).

1.7. Sorbcijas process un tā raksturojums

Rūpnieciskie notekūdeņi satur dažādus piesārņotājus, kam piemīt toksiskas un kancerogēnas īpašības. Īpaši kaitīgas ir tādas piesārņotāju grupas, kā krāsvielas, šķīdinātāji, smagie metāli, organiskie savienojumi (naftas produkti) u.c. Vides problēmu ietekmē pieaug pieprasījums pēc notekūdeņu attīrīšanas metodēm, kas būtu ekonomiski izdevīgas un tehnoloģiski vienkāršas. Sorbcijas process ir plaši pielietota notekūdeņu attīrīšanas metode, kuras darbības principa pamatā ir vielu saistīšana uz divu fāžu robežvirsmas, nodrošinot uzlabotu vidē nonākošā ūdens kvalitāti.

Sorbciju uzskata par selektīvu masas pārnesei procesu, kad sorbents spēj saistīt kādu noteiktu komponenti. Lai pētītu sorbciju, raksturotu sorbentus un gūtu ieskatu sorbcijas mehānismos, izmanto vairākas analītiskās metodes, tajā skaitā titrēšanu, slāpekļa adsorbciju pēc Brunauera-Emmeta-Tellera metodes (BET), skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM), termogravimetrijas analīzi (TGA), rentgenstaru difrakciju (XRD) un citas metodes [152], [153]. Ir zināmi trīs sorbcijas mehānismi: absorbcija, adsorbcija un hemosorbcija. Atkarībā pēc tā, kā uz adsorbenta virsmas spēj saistīties molekulas vai joni, izšķir fizikālo adsorbciju, kad molekulas vai joni saistās Van der Vālsa spēku ietekmē, un ķīmisko sorbciju, kad starp adsorbentu un adsorbātu veidojas ķīmiska saite [154].

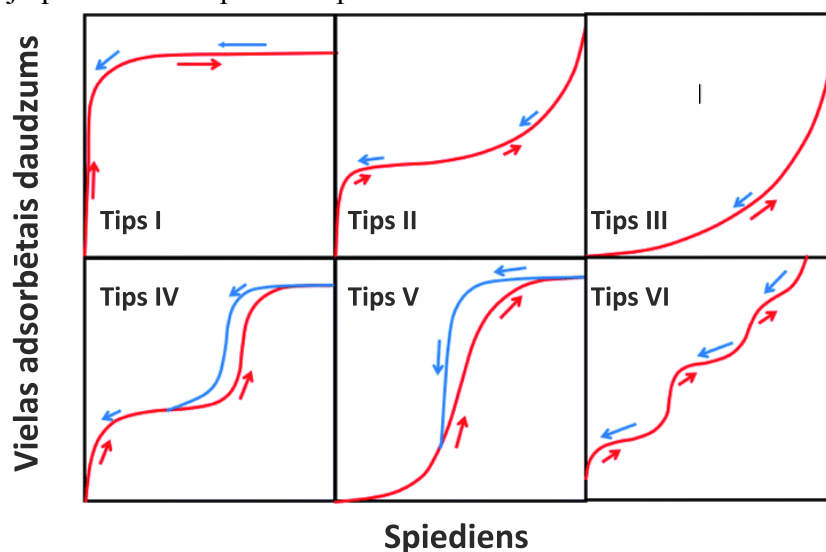
Adsorbcijas process ir atkarīgs no adsorbenta un adsorbāta savstarpējas mijiedarbības, kad gāzē vai šķīdumā esošās molekulas, atomi vai joni uzkrājas uz adsorbenta virsmas vai tā iekšpusē [154]. Šī mijiedarbība var būt elektrostātiska vai neelektrostātiska. Adsorbcijas procesu ietekmē virkne parametru. Ja adsorbāts ir elektrolīts, mijiedarbība ir elektrostātiska un tā ir atkarīga no lādiņa blīvuma, adsorbāta ķīmiskās struktūras un šķīduma jonu spēkiem [155]. Neelektrostātiska mijiedarbība iekļauj Van der Vālsa spēkus, hidrofobu mijiedarbību un ūdeņraža saišu veidošanos. Adsorbcijas procesu visvairāk ietekmē molekulas izmērs, adsorbenta šķīdība, disociācijas pakāpe (pK_a), aizvietotāju daba (aromātiska ogļūdeņražu gadījumā) un dipola moments. Molekulārais izmērs norāda uz adsorbāta spēju iekļūt sorbenta porās. Šķīdība nosaka hidrofobās mijiedarbības spēju starp adsorbentu un adsorbātu. Disociācijas pakāpe kontrolē adsorbāta disociāciju.

Šķīduma pH ir būtiska nozīme sorbcijas procesos, jo pH nosaka adsorbenta virsmas lādiņu un jonizācijas pakāpi. Turklāt ūdeņraža un hidroksiljons konkurē ar citiem joniem adsorbcijas

procesā. Nulles lādiņa punktā adsorbents ir neitrāls. Par nulles lādiņa punktam zemākā pH adsorbents ir lādēts pozitīvi, bet augstākā pH adsorbents ir negatīvi lādēts. Šķīduma pH ietekmē adsorbenta un adsorbāta elektrostatisko mijiedarbību, kas savukārt ietekmē adsorbcijas procesa intensitāti [156].

Adsorbcijas procesu raksturo ar grafiku, kas apraksta mijiedarbību starp adsorbentu un adsorbātu, palīdzību. Izotermas grafika konstruēšanai izmanto sakarību starp adsorbētās vielas daudzumu un līdzsvara koncentrāciju vai spiedienu konstantā temperatūrā. Līdzsvara koncentrācija ir koncentrācija, kad sorbcijā iestājas līdzsvars un adsorbcija ir vienāda ar desorbciju. Pēc S. Braunauera (*S.Brunauer angl.*) empīriskās klasifikācijas izotermas iedala piecos veidos, pēc IUPAC klasifikācijas no 1985.g. izotermas iedala sešos veidos (1.14. att.), bet kopš 2015.g. izotermu skaitu paplašināja līdz astoņiem (ar histerēzes parādību izotermas tiek izdalītas kā papildus tipi) [157].

I Tipa izoterma apraksta sorbciju tādos mikroporainos materiālos, kuriem virsmas laukumu veido tikai mikroporas. Adsorbcijas ātrums ir atkarīgs no pieejamā mikroporu tilpuma nevis no virsmas laukuma. II Un IV tipa izotermas ir raksturīgas neporainiem vai makroporainiem adsorbentiem ar neierobežotu monoslāņa - daudzslāņu adsorbciju. Pārlikuma punkts IV tipa izotermā novērojams pēc monoslāņa izveidošanās. III Tipa izoterma raksturīga vājai mijiedarbībai starp adsorbenta un adsorbāta molekulām. V Tipa izoterma apraksta sorbciju materiālos ar poru izmēriem robežās no 1,5 līdz 100 nm ar dominējošu vāju pievilkšanās spēku starp adsorbentu un adsorbātu.



1.14. att. Izotermu klasifikācija pēc IUPAC [157].

Atgriezeniskā pakāpienu-veida VI tipa izoterma atspoguļo adsorbciju pa slāņiem - ļoti vienvēidīgu neporainu virsmu. Pakāpiena augstums parāda katra adsorbētā slāņa ietilpību, savukārt pakāpiena asums ir atkarīgs no adsorbāta-adsorbenta sistēmas un temperatūras [157].

1.8. Literatūras apskata kopsavilkums

Māli ir Latvijā ļoti perspektīvs inovatīvai izmantošanai sastopams derīgais izrakteņis. Neskatoties uz to, ka māli ir ļoti plaši pētīti, nepārtraukti attīstās pētījumi par to iespējamo pielietojumu jaunu produktu ražošanai.

Katru gadu pasaulē pieaug tehnogēno un cieto sadzīves atkritumu daudzums, kas ir kļuvis par globāla rakstura problēmu. Nozīmīgu vietu cieto atkritumu klāstā ieņem taras, jeb pudeļu stikls. Tā savākšanai un šķirošanai tiek pievērsta aizvien lielāka uzmanība. Tā Eiropas attīstītākās valstīs savāc un pārstrādā lielāko daļu no sadzīves stikla atkritumiem, piemēram, Zviedrijā, Norvēģijā pārstrādā vairāk kā 90%, Šveice vairāk kā 96%. Latvijā tiek savākti un šķiroti līdz 55% no stiklā atkritumiem, bet to pārstrāde praktiski nenotiek.

Literatūrā ir dati par stikla lausku izmantošanu mālu keramikas iegūšanā, bet tas attiecas galvenokārt uz blīvas keramikas iegūšanu un praktiski nav datus par augsti porainu keramiku veidošanu ar stikla piedevu pie apdedzināšanas temperatūrām zemāk par 1150 °C. Literatūras apskata analīzes rezultātā var secināt, ka zinātniskajās publikācijās nav pieejama informācija par stikla lausku iedarbību uz visplašāk pieejamo Latvijas mālu – *Liepas* mālu keramikas izstrādājumu īpašībām, nav datu par iespējām iegūt no šiem māliem un stikla piedevām porainus keramiskus materiālus.

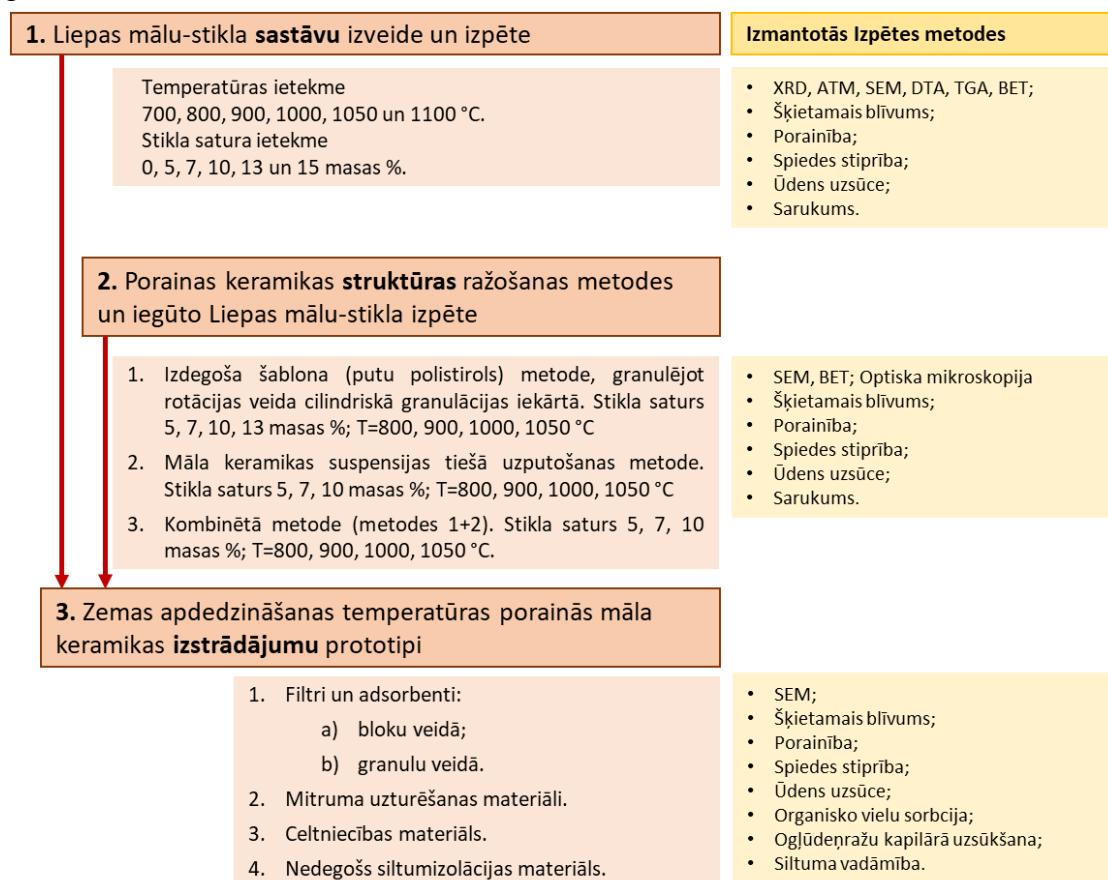
Pieaugošās antropogēnās slodzes apstākļos tikpat svarīga sociālā, veselības un ekoloģiskā problēma ir ūdens resursu tīrība un to saglabāšana. Zinātniskajā literatūrā ir daudz datu par porainu materiālu, tai skaitā uz mālu bāzes, izmantošanu par sorbentiem ūdens attīrīšanas tehnoloģijās. Līdz ar to, būtu lietderīgi izpētīt iespēju ar dažādiem paņēmieniem veidotus augsti porainus mālu ar stikla piedevu keramikas materiālus pielietot kā sorbentus, ūdens filtrēšanas, celtniecības un siltumizolācijas izstrādājumos.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Pētījumu posmi

Promocijas darba pilna eksperimentālā gaita, izmantotās analīzes metodes un iegūtie rezultāti trijos pamata posmos ir shematiski apkopoti 2.1. att.

Pirmajā darba posmā tika iegūtas sasmalcinātas sarkanā *Liepas* mālu un pudeļu stikla piedevu (no 0 līdz 15 masas %) kompozīcijas. Materiāli tika analizēti gan termogravimetriski (no 20 līdz 1100 °C, *Derviatograph 1000*), gan ar plastisko paņēmienu, iegūtie cilindriskas formas paraugi tika pētīti pēc apdedzināšanas pie dažādām maksimālajām temperatūrām intervālā no 700 līdz 1100 °C. Tālākajos darba posmos paraugi tika apdedzināti šo temperatūru intervāla robežās.



2.1. att. Metožu plāns mālu-stikla keramikas materiālu iegūšanai uz izpētei.

Otrajā darba posmā tika pētītas un pilnveidotas izvēlētās porainas struktūras dažādu formu un sastāvu mālu kompozītu izgatavošanas metodes. Tika arī novērtētas mehāniskās īpašības pētījumā iegūtiem materiāliem: 1) dažādas koncentrācijas stiklu saturošas keramikas dobās granulas (KDG) iegūtas ar izdegošā šablona metodi, izgatavošanai izmantojot eksperimentālo rotācijas veida cilindrisku granulācijas iekārtu; 2) prizmas formā (55×55×110 mm) veidota mālu putu keramika (MPK) ar stikla piedevu, kura iegūta ar tiešo uzputošanas metodi, izmantojot rotācijas tipa dispergatoru-kavitatoru; 3) granulētas MPK iegūtas secīgi izmantojot iepriekš minētās tiešās uzputošanas un granulācijas metodes.

Trešajā darba posmā tika izgatavoti un izpētīti zemas apdedzināšanas temperatūras porainā mālu keramikas materiālu izstrādājumu prototipi, kas izmantoti ķīmisko vielu sorbcijai, ūdens akumulēšanai (mitruma uzturēšanai), būvniecībai, un ugunsdrošai siltuma izolācijai, pielietojot pirmajos darba posmos optimizētos kompozītus un pilnveidotos izstrādājumu iegūšanas paņēmienus.

2.2. Izmantotie materiāli un aprīkojums

2.2.1. Aprīkojums

- Analītiskie svāri *Kern 770*;
- Augsttemperatūras mikroskops *EM201, HT163, Hesse instruments*;
- Centrifūga *Biosan LMC-3000*;
- Daudzfunkcionālā prese *P/O/Weber PW100 ES*;
- Dezintegrators *DSL-175*;
- Diferenciālais termogravimetrijas un termiskais analizators (DTA - TGA) *Derivatograph*
- Diferenciālais termomehāniskais analizators [158];
- Digitālais mikroskops *Kyence VHX-1000*, ar digitālo kameru un *VH-112 Z20R/Z20W* lēcu;
- Elektroniskais bīdmērs *Velleman DCA150*;
- Lauka emisijas skenējošais elektronu mikroskops (SEM) *Tescan Mira/LMU*;
- Lauka emisijas skenējošais elektronu mikroskops (SEM) *Zeiss EVO MA-15*;
- Lāzera granulometriskā sastāva mērīšanas ierīce *Fritsch Analysette 22 Nano Tech*;
- Mehāniskās testēšanas iekārta *Instron 8801 Universal Testing Machine*;
- Mehāniskās testēšanas iekārta *Olsen 25ST*;
- Mitruma analizators *Kern MRS120-3*;
- Mikroskopa (SEM) attēlu apstrādes programma *Image Pro 7, Media Cybernetics*;
- Mufelkrāsns *Nobertherm 83 L9/13* ar kontrolleru *P330*;
- Mufelkrāsns *Nobertherm LHT 08/17* ar kontrolleru *P330*;
- Orbitālais kratītājs *Biosan OS 10*;
- pH metrs, *ino Lab*;
- Pulvera materiālu Maisītājs *3D Bioengineering inversina 21*;
- Rentgendifraktometrs (XRD) *Panalitical X'Pert PRO*;
- Rotācijas tipa dispergators-kavitators - *KMD 1,5*;
- Rotējoša tipa granulācijas iekārta *GR-RTU-1*;
- Sorbtometrs *Quadrosorb SI Kr ar Standart Autosorb degasser 5,11*;
- Spektrofotometrs *UV-VIS Evolution 300, Thermo scientific*;
- Spiedes presse *ZWICK Z100 ROELL*;
- Svāri *Acculab VIC 3101*;
- Vakuuma eksikators;
- Vakuuma sūkņis *KNF Neuberger N820.3FT.18*
- Vibrējošo sietu iekārta ar sietu acu izmēriem no 0,045 – 4 mm *Fritsch Analysette 3*;
- Zemu apgriezīenu zāģis *Buehler IsoMet Low Speed Saw*;
- Žāvkapis *Memmert*.

2.2.2. Materiāli un reaģenti

- Benzīns 98, A/S Statoil, Latvija
- Celtniecības bloks Keraterm 17,5, AS Lode, Liepa, Latvija
- Cements CEM I 42.5 N, Cemex, Latvia
- Dispersijas aģents DOLAFLUX B 11 Zschimmer & Schwarz GmbH, Germany
- Dīzeļdegviela Futura, AS Neste Latvija, Latvija
- H₃PO₄, 85%, Sigma Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Vācija
- Keramzīts, frakcija 4-8 mm, Keramzit, Novolukoml, Baltkrievija
- Industriālā krāsviela Bezaktiv turquoise blue V-G (Reactive Blue 21, Turquoise Blue G)
- Liepas māli homogenizēti, AS Lode, Liepa, Latvija
- Motoreļļa Laserway 5W-10, AS Statoil, Latvija
- Mikrosilika (silica fume) Microsilica Grade 971-U, Elkem, Norway
- NaOH 99,9%, Sigma Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Vācija
- Polivinilacetāts, Polyline PVA D1, Vincents, Vācija
- Putu polistirola granulas, Tenapors, Latvija
- Putu veidošanas aģents SCHÄUMUNGSMITTEL W 53 FLÜSSIG, Zschimmer & Schwarz GmbH, Germany.

2.2.3. Izmantoto mālu un stikla sastāvi

Izmantoto Liepas mālu sastāvs detalizēti aprakstīts darbā [34], bet izmantotā stikla sastāvs tika noteikts ar SEM EDX metode, analizējot 20 punktus (20 dažādās stikla graudiem) un masas zudumi karsējot (MZK) – karsējot sasmalcināto stikla pulveri 600 °C, dati apkopoti 2.1 tabulā.

2.1 tabula

Liepas mālu un pudeļu stikla ķīmiskais sastāvs

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MZK
Māli*	61.0 ± 1.9	20.2 ± 1.5	7.82 ± 0.08	0.83 ± 0.1	1.22 ± 0.1	–	4.5 ± 0.3	0.9 ± 0.03	4.7 ± 0.1
Stikls	71.2 ± 1.1	2.1 ± 0.3	0.1 ± 0.05	9.5 ± 0.9	1.1 ± 0.2	16.6 ± 0.2	–	–	1.5 ± 0.1

* - dati iegūti izmantojot daudzparametru optimizācijas metodi

2.3. Paraugu īpašību un struktūras pētīšanas metodes

2.3.1. Skenējošā elektronu mikroskopija

Skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) izmanto parauga virsmas pētīšanai, poru morfoloģijas vizuālai novērtēšanai, kā arī elementārsastāvu un kristālisko struktūru noteikšanai. SEM ir elektronu mikroskopijas veids, kas spēj nodrošināt augstas izšķirtspējas attēlu uzņemšanu parauga virsmām. SEM nesatur objektīvu un projektoru lēcas, lai palielinātu attēlu, kā tas notiek optiskajā mikroskopā. Tā vietā palielinājums uz parauga veidojas no skanētā laukuma attiecības uz monitora ekrāna laukumu.

SEM attēlus veido orientējot ļoti smalku elektronu starojuma kūli uz parauga virsmu. Kūlis tiek skanēts virs parauga līnijas sērijās un rāmjos, kuri projicējas analogi elektrona kūlim parastā televizorā (tikai daudz vājāk), sauc par rastriem. Skanēšanas brīdī paraugu

bombardē ar elektroniem relatīvi mazā laukuma vienībā. Šie elektroni var absorbēties paraugā un radīt gan sekundāros elektronus ar ļoti zemu enerģiju, gan rentgenstarojumu, kuru analīze ļauj iegūt datus par parauga skenētās virsmas kvalitatīvo un kvantitatīvo elementu sastāvu. Šo metodi sauc par enerģijas dispersīvo spektrometriju – EDS.

Šajā darbā paraugu mikrostruktūra un virsmas morfoloģija pētīta izmantojot SEM *Tescan Mira/LMU*. Keramikas paraugi pārklāti ar 10-15 nm biezu zelta kārtu, lai nodrošinātu virsmas elektrisko vadāmību.

2.3.2. Optiskā digitālā mikroskopija

Darbā iegūto paraugu morfoloģijas pētīšanai izmantots redzamās gaisma optiskais digitālais mikroskops *Keyence VHX-1000* (skat. 2.2. att.). Digitālajā mikroskopā uzstādītas VH-Z20R/W lēcas. Atšķirībā no optiskajiem mikroskopiem, kuros attēls tiek uztverts ar cilvēka aci, *Keyence VHX-1000* to uztver ar digitālu sensoru (CMOS kameru). Kameras izšķirtspēja ir līdz 4800×2600×3CCD (54 Mp). Ar šādu iekārtu iegūstami virsmas attēli ar palielinājumu no 20 līdz 200 reizēm.

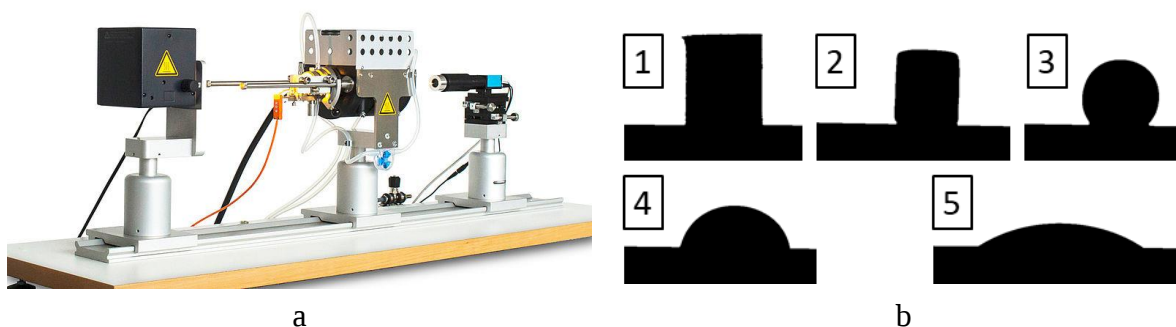


2.2. att. Keyence VHX-1000 digitālais mikroskops [159].

Darbā izmantotais digitālais mikroskops uzņem arī pilna fokāla dziļuma attēlus. Mikroskopa programmatūra apstrādā attēlu kopumu kas iegūti ar ieprogrammētu fokusa dziļuma diapazonu, lai iegūtu vienu labas kvalitātes attēlu. Šāda pieeja ļauj uzņemt attēlus paraugiem ar nelīdzenu virsmu, ko veido, piemēram, relatīvi liela izmēra poras.

2.3.3. Augsttemperatūras mikroskopija

Augsttemperatūras mikroskopiju (ATM) jeb optisko dilatometriju izmanto pulverveida materiālu pārvērtību pētīšanai augstas temperatūras iedarbībā (līdz 2000 °C). Šīs metodes darbības princips pamatojas uz cilindriskā parauga projekcijas laukuma un ģeometrijas izmaiņu analīzi atkarībā no temperatūras. Attēla apstrādes datorprogramma analizē projekcijas laukuma, formas un projekcijas stūra leņķa izmaiņas kā funkciju no temperatūras. Rezultātā iegūst dilatometriskās līknes, kuras atspoguļo materiāla sarūkuma intensitāti atkarībā no vides temperatūras. Šo līkņu analīzes rezultātā var spriest par saķepšanas un kušanas procesiem.



2.3. att. ATM iekārtas kopskats (a), pētāmā materiāla raksturīgās termisko pārvērtību fāzes (b): 1 - sapresēta pulvera sākotnējā forma; 2 - kušanas sākums (stūru noapaļošanās); 3 – sfēras veidošanās temperatūra (*Spherical Temperature*); 4 – pussfēras veidošanās temperatūra (*Hemisphere Temperature*); 5 – izkausētas masas izplūšanas temperatūra (*Flow Line Temperature*).

Šajā darbā izmantots optiskais dilatometrs ATM “Hesse Instruments 0-1650 °C”. Analizējamo paraugu smalcina smalkā pulverī, no kura izpresē cilindra veida paraugus. Šos paraugus ievieto augsttemperatūras mikroskopa karsēšanas krāsnī. ATM kopējais skats un pētāmā materiāla raksturīgās termisko pārvērtību fāzes ir attēlotas 2.3. att. a un b. Mālu, stikla un mālu-stikla šihtas paraugiem izmantots darbā demonstrētajam apdedzināšanas procesam analogs karsēšanas režīms ar temperatūras paaugstināšanas ātrumu $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.3.4. Termogravimetriskā analīze

Termogravimetriskā (TG) analīze ir termoanalītiskā metode, ar kuras palīdzību nosaka parauga masas izmaiņas atkarību no temperatūras. Šis mērījums sniedz informāciju par fizikālajām parādībām, piemēram, fāžu pārejām, absorbciju, kā arī ķīmiskajām parādībām, ieskaitot ķīmisko sorbciju, termisko sadalīšanos un cieto fāžu reakcijas. Šajā darbā TG veikti izmantojot modernizētu analizatoru *Derivatograph 1000* (Ungārija). Pētītie paraugi iepriekš izpresēti taisnstūra formā [160].

2.3.5. Diferenciāla termiska analīze

Diferenciāla termiska analīze (DTA) ir termoanalītiska metode, kurā siltuma daudzuma starpību, kas nepieciešama parauga un standartparauga temperatūras paaugstināšanai, mēra kā temperatūras funkciju. Gan paraugu, gan atsauces materiālu visa eksperimenta laikā uztur vienādā temperatūrā. Parasti temperatūras programma DTA analīzei ir izstrādāta tā, lai parauga temperatūra pieaugtu lineāri atkarībā no laika. Standartparaugam jābūt ar precīzi definētu siltuma jaudu skenējamās temperatūras diapazonā.

DTA analīzes gaitā mēra parauga kušanas siltumenerģiju, saplūšanas siltumu, latento kušanas siltumu, reakcijas enerģiju un temperatūru, stikla pārejas temperatūru, kristālisko fāžu pārejas temperatūru un enerģētiskos efektus, denaturācijas temperatūru, oksidācijas indukcijas laikus, kā arī īpatnējo siltumu vai siltuma jaudu.

Ar DTA analīzes palīdzību mēra enerģijas daudzumu, ko absorbē vai atbrīvo paraugs, kad tas tiek uzkaršēts vai atdzesēts, nodrošinot kvantitatīvus un kvalitatīvus datus par endotermiskajiem (siltuma absorbcijas) vai eksotermiskajiem (siltuma izdalīšanas) procesiem.

2.3.6. Rentgenstaru difraktometrija

Ar rentgenstaru difraktometrijas (*X-ray Diffraction XRD*) metodi analizē cietu ķermeņu kristāliskās fāzes, kristālītu izmērus, kristālrežģa parametrus, kristāla orientāciju, kā arī kristāliskas fāzes kvantitatīvo sastāvu. Pētāmo vielu smalkā pulverveidā apstaro ar rentgenstarojumu, rezultātā no vielas kristālrežģa dažādos virzienos (difrakcija) izkliedējas rentgenstarojuma atstarojums. Atstarotā signāla intensitātes atkarība no rentgenstarojuma krišanas leņķa (difraktogrammas) sniedz informāciju par pētāmās vielas kristālisko uzbūvi. Fāžu sastāvu nosaka salīdzinot iegūtās difraktogrammas ar rokasgrāmatas vai datu bāzes datiem. Šajā darbā izmantots *XRD Panalitical X'Pert PRO*, kas aprīkots ar Cu K α (1.540598 Å) starojuma avotu ar diapazonu no 5 līdz 70 2 θ° .

2.3.7. Īpatnējās virsmas laukuma noteikšana

Materiāla īpatnējā virsma ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) un poru tilpums ($\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) raksturo porainus materiālus. Šos parametrus nosaka izmantojot slāpekļa adsorbcijas metodi pēc Brunauera-Emmeta-Tellera (BET) teorijas. BET teorija izskaidro gāzes molekulu fizikālo adsorbciju uz cietas virsmas un ir pamatā analīzes metodei materiālu īpatnējās virsmas laukuma mērīšanai. BET teorija attiecas uz daudzslāņu adsorbcijas sistēmām, kuru novērtēšanai visbiežāk izmanto zondēšanas gāzes, kas ķīmiski nereaģē ar pētāmo materiālu virsmām adsorbcijas laikā. Tādējādi ir nosakāms parauga virsmas laukums. Slāpeklis ir visbiežāk lietotais gāzveida adsorbāts, ko izmanto virsmas noteikšanai ar BET metodi. Šī iemesla dēļ standarta BET analīzi visbiežāk veic N₂ viršanas temperatūrā (77 K). Tiek izmantoti arī tādi papildus adsorbāti kā argons vai oglekļa dioksīds. Īpatnējais virsmas laukums ir no mēroga atkarīga īpašība, līdz ar to pētāmajam materiālam nav nosakāma patiesā virsmas laukuma vērtība. Tādējādi specifiskās virsmas laukumu nosaka izmantojot BET teoriju, kura ir atkarīga no izmantotā adsorbāta molekulas un tās adsorbcijas šķērsriezuma laukuma.

2.3.8. Spiedes stiprība

Individuāliem paraugiem

Putu (taisnstūra prizmas formas) un mālu-stikla (cilindriskas formas) keramikas paraugu mehāniskā spiedes stiprība noteikta ar divām mehāniskas testēšanas iekārtām *Olsen 25ST* un *Instron 8801 Universal Testing Machine*, attiecīgi. Mēriekārtu izvēle saistīta ar maksimālo pieļaujamo slodzi. Abos gadījumos iestatītais sloģošanas ātrums bija 1 mm·min⁻¹, bet iestatītā deformācijas robežvērtība bija 20% putu keramikai un 10% blīvai keramikai.

Individuālo granulu spiedes stiprības tests

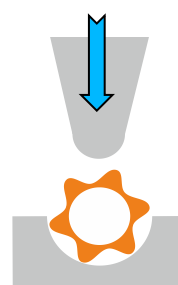
Izgatavoto granulu spiedes stiprība noteikta izmantojot *Kahl* atsevišķas granulas spiedes stiprības testeru, kura darbības princips parādīts 2.4. att. Pārbaudāmās granulas diametrs nomērīts ar bīdmēru un granula novietota uz statīva spiedes stiprības testera kamerā. Testa laikā kamerā esošā spiedējskrūve pietuvina puansonu līdz granulas virsmai un sekojoši palielina slodzi līdz granulas sagraušanai. Vidējās spiedes stiprības noteikšanas eksperimentam izmantotas 50 granulas. Iekārta nodrošina ātru un vienkāršu spiedes stiprības pārbaudi dažāda veida granulām, tā ir piemērota dažādās formas un diametra granulām. Mērījuma diapazona robežas līdz 1000 N [161].



a)



b)



c)

2.4. att. Vienas granulas spiedes stiprības testēšanas iekārtas a) kopskats [161]; b) iekārtas kamera c) iekārtas darbības princips.

Granulu stiprības noteikšana spiežot cilindrā

Spiedes tests tika veikts atbilstoši GOST 9578-2012 (*Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний – кр.вал.*), standartam, izmantojot ZWICK Z100 ROELL iekārtu. Testa pamatprincips ir maksimālās spiedes slodzes noteikšana, pie kuras ne vairāk kā 10% testējamā granulētā materiāla tiek sagrauts [162]. Granulu stiprība noteikta, lai varētu novērtēt granulu transportēšanas un praktiskās pielietojšanas iespējas.

Eksperimentu veikšanai izmantots cilindrs (75 mm diametrs un 75 mm augstums), kas aprīkots ar virzuli. Paraugu spiež ar deformācijas ātrumu $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, mērījumus atkārtto sešas reizes. Par granulas saspiešanai nepieciešamo spēku pieņem spēku, pie kura konstatēta virzuļa pārvietošanās par 10% no kopējā cilindra augstuma (75 mm).

Bēruma blīvuma noteikšana

Granulu bēruma blīvums noteikts nosverot granulu, kas brīvi bērtā stāvoklī pilnībā aizpilda zināma tilpuma standarta mērglāzi, masu. Brīva bēruma granulu masas attiecība pret tilpumu ir bēruma blīvums. Pētāmo paraugu ieber piltuvē un brīvi ber cilindriskā mērtraukā līdz tas ir pilnībā aizpildīts. Lieko materiālu noņem. Nosaka piepildītā trauka esošo granulu masu.

Blīvuma noteikšanai izmanto standarta trauku ar tilpumu 375 cm^3 , kurā granulas jāieber līdz tilpnes atzīmei. Granulu bēruma blīvumu nosaka pēc formulas (1):

$$\rho = \frac{m_p - m_t}{V}, \quad (1)$$

kur: m_t – masa tukšam standarta traukam, g;
 m_p – masa piepildītam standarta traukam, g;
 V – standarta trauka tilpums, cm^3 .

2.3.9. Porainības un šķietamā blīvuma noteikšana

Lai gūtu priekšstatu par materiāla pielietojšanas iespējām, iegūtajiem paraugiem tika noteikti šķietamais blīvums un porainība. Noteikšana veikta ar hidrostatisko svēršanas metodi (Arhimēda metodi) saskaņā ar standartu LVS EN ISO 10545-3:2002 [163].

Iepriekš 100°C temperatūrā izžāvēti paraugi atdzesēti eksikatorā un sekojoši nosvērti uz analītiskajiem svariem. Tālāk paraugi iemērkta destilētā ūdenī un vakuumēti 20 minūtes

eksikatorā līdz spiedienam 380–410 mbar. Vakuumēšanas procesā paraugiem jābūt pilnīgi pārklātiem ar ūdeni un jāiztur retinājums bez mehāniskas sabrukšanas vismaz 10 minūtes. Vakuumēšanu pārtrauc un paraugus iztur ūdenī vēl 20 minūtes, nākošo 2-3 min laikā spiedienu palielina līdz atmosfēras spiedienam, paraugus izņem no trauka, nosusina ar mitru lupatiņu un nosver, izmantojot hidrostatisko svēršanas metodi (sverot gaisā un ūdenī) [164], [165]. Šķietamo blīvumu (ρ) un šķietamo porainību (P) aprēķina pēc vienādojumiem (2) un (3):

$$\rho = \frac{m_s}{m_g - m_p} \times \rho_{\text{šķ}}, \quad (2)$$

$$P = \frac{m_g - m_s}{m_g - m_p} \times 100\%, \quad (3)$$

kur: ρ – parauga šķietamais blīvums, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
 P – parauga šķietama porainība, %;
 m_s – sausa parauga masa gaisā, g;
 m_g – ar ūdeni piesātināta parauga masa gaisā, g;
 m_p – parauga masa ūdenī, g;
 $\rho_{\text{šķ}}$ – ūdens blīvums 22 °C, $0,9978 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

2.3.10. Ūdens uzsūces noteikšana granulām

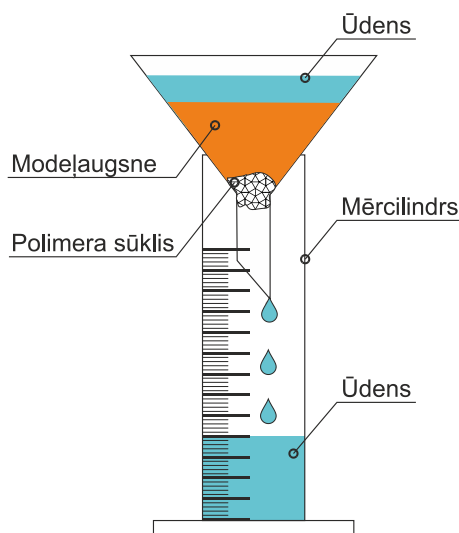
Ūdens uzsūces noteikšana veikta apdedzinātiem keramikas paraugiem sverot ar hidrostatiskās svēršanas metodi (Arhimēda metode), kā aprakstīts 2.3.9 nodaļā. Eksperimenti tika atkārtoti septiņas reizes, katram eksperimentam tika noteikta robežklūda attiecībā pret vidējo vērtību. Ūdens uzsūci (W) aprēķina pēc formulas (4).

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%, \quad (4)$$

kur: m_1 – ar ūdeni piesātināta parauga masa, g;
 m_0 – sausa parauga masa, g;
 W – ūdens uzsūce, %.

2.3.11. Mitruma uzturēšanas noteikšana

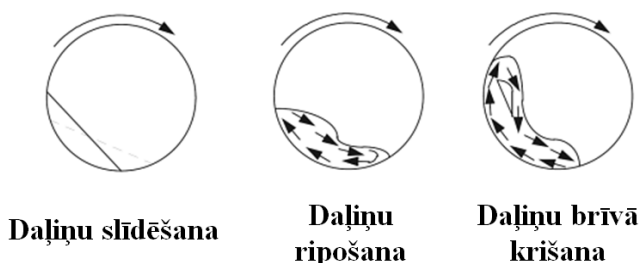
Parauga mitruma uzturēšanas kapacitātes principiālā shēma ir dota 2.5 att. Mērcilindrā ievietotajā piltuvē ieklāj filtrpapīru, tajā ievieto modeļaugšni. No augšas pievada konstantu (150 mL) ūdens daudzumu, kas iztek caur modeļaugšni un sakrājas mērcilindrā. Iztecējušo ūdens tilpumu reģistrē, periodiski nolasot mērcilindra iedaļas vērtību. Noteiktu pētāmā parauga daudzumu iemaisa tāda pat daudzuma un sastāva modeļaugsnē un veic analoģu eksperimentu. Abos eksperimentos iegūtos rezultātus attēlo grafiski, līknes salīdzina. Par references (efektīvāko) paraugu pieņem to modeļaugšni, kas aiztur visvairāk ūdens (cauri iztecējušā ūdens tilpums ir vismazākais) [166].



2.5 att. Mitruma uzturēšanas kapacitātes noteikšanas shēma.

2.3.12. Kritiskā rotācijas ātruma noteikšana

Cilindriskās granulācijas iekārtās dominē vairāki procesa parametri, kuri ietekmē granulu izmērus un produkta fizikālās īpašības. Daudzi no šiem parametriem (piemēram, cilindra diametrs, rotācijas ātrums, novietošanas leņķis) ietekmē daļiņu granulēšanas ilgumu darba kamerā. Rotācijas ātrums ir visbiežāk mainītais tehnoloģiskais parametrs. Pie maziem rotācijas ātrumiem granulas slīd pa cilindra lejasdaļu. Cilindra rotācijas ātruma palielināšana izraisa granulu ripošanu. Tālāka ātruma palielināšana izraisa daļiņu brīvo krišanu, palielinot daļiņu aglomerēšanās iespējamību [167]. Cilindriskās darba kameras rotācijas ātruma iedarbība uz daļiņu kustību ir demonstrēta 2.6. att.



2.6. att. Cilindriskās darba kameras rotācijas ātruma iedarbība uz daļiņu kustību [167].

Rekomendētais optimālais cilindra rotācijas ātrums ir puse no kritiskā, kas ir ātrums, pie kura ievadītais materiāls tiek nests cauri visam cilindram centrālās spēka ietekmē. Kritiskais ātrums atbilst arī Fruda skaitlim (Fr) (skatīt vienādojumus (5) (6)), kad tā vērtība ir 1 [167].

$$Fr = n^2 \cdot \frac{D}{g}, \quad (5)$$

kur: n – rotācijas ātrums, min^{-1} ;
 g – brīvā krišanas paātrinājums, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$;
 D – cilindra diametrs, m.

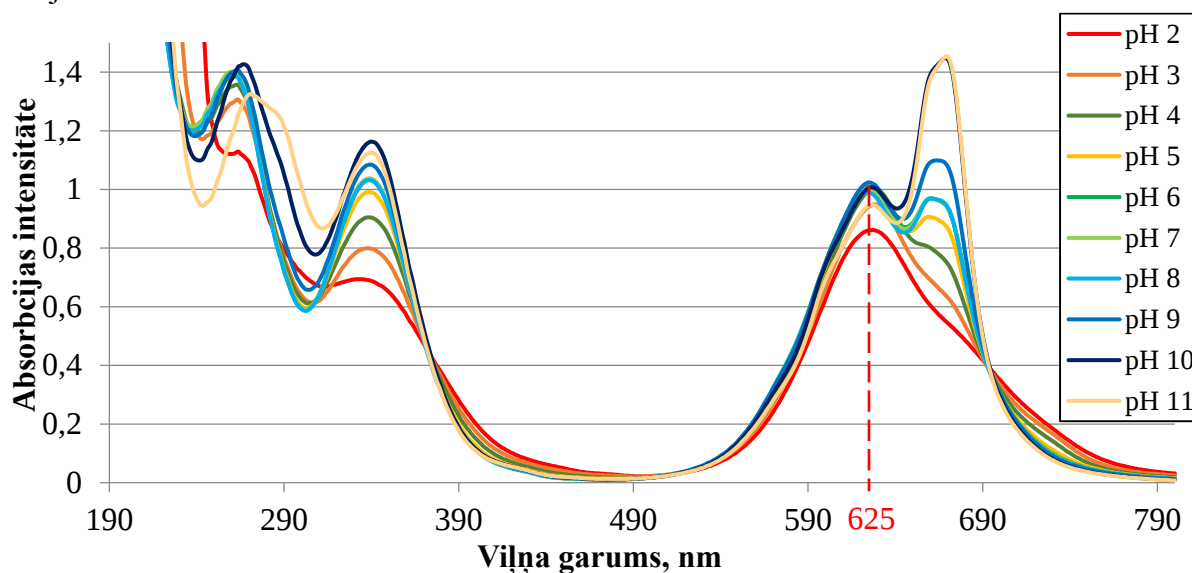
Kritiskais rotācijas ātrums tiek sasniegts tad, kad $Fr = 1$:

$$n_{Fr} = 42,4 \cdot D^{-0,5} \quad (6)$$

2.4. Sorbcijas izpētes metodes

2.4.1. Krāsvielas koncentrācijas noteikšana

Sorbcijas eksperimentos tika izmantota tekstila krāsviela *Bezaktiv turquoise blue V-G* (BTB), zināmo arī kā *Reactive Blue 21* vai *Turquoise Blue G*. Uz analītiskajiem svāriem nosver 1 g krāsvielas un kvantitatīvi pārnes 1 L mērkolbā, pagatavojot precīzas koncentrācijas ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) šķīdumu. BTB koncentrācijas noteikšanai tika izmantots UV-VIS spektrofotometrs un kvarca kivetes ar gaismas ceļa garumu $l=1 \text{ cm}$. Par BTB šķīduma gaismas absorbciju literatūrā nav datu, tāpēc uzsākot eksperimentu, tika veikta spektru reģistrēšana pilnā viļņu garuma intervālā 190-800 nm. Tā kā darbā ir pētīta sorbcijas kapacitātes atkarība no pH, pilns spektrs tika uzņemts pie dažādiem pH robežās no 2-11. 190-800 nm viļņa garuma diapazonā ir konstatēts absorbcijas maksimums pie 625 nm, kurš neizzūd, mainoties pH vērtībai (2.7. att.). Šo absorbcijas maksimumu dēvē par izobestisko punktu, pie kura attiecīgi veikti turpmākie mērījumi.



2.7. att. Krāsvielas *Bezaktiv turquoise blue V-G* pilnie UV-VIS spektri, kas uzņemti pie dažādiem vides pH.

Krāsvielas kalibrācijas līknes iegūšanai tika pagatavoti 10 dažādu koncentrāciju šķīdumi. Šķīduma koncentrācijas tika izvēlētas, lai sakarība starp šķīduma koncentrāciju un absorbcijas intensitāti pakļautos Bugēra-Lamberta-Bēra likumam, kurš ir spēkā tiem gaismas viļņu garumiem, pie kuriem viela absorbē atbilstoši vienādojumam (7):

$$A = \alpha \cdot l \cdot C, \quad (7)$$

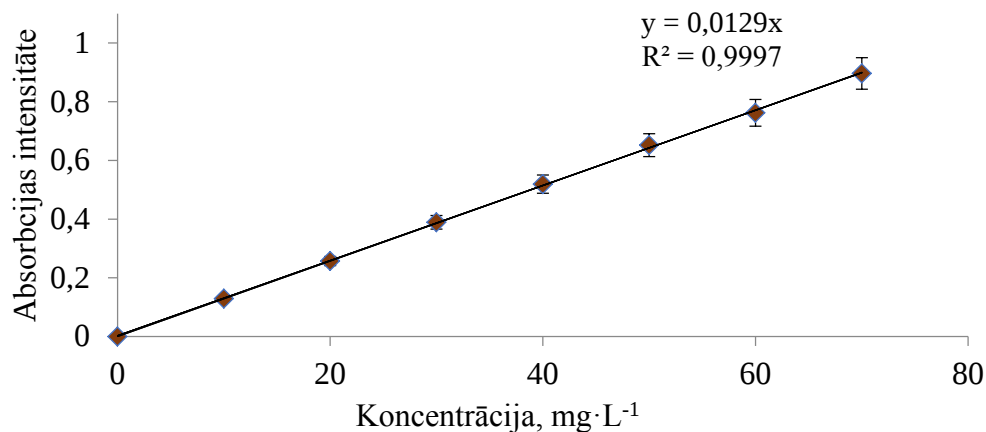
kur: A – gaismas absorbcija;

C – vielas koncentrācija šķīdumā, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

α – molārais absorbcijas koeficients, $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

l – absorbējošā slāņa biezums, cm.

Absorbcijas intensitātes atkarības no krāsvielas koncentrācijas kalibrēšanas līkne dota 2.8. att.



2.8. att. *Bezaktiv turquoise blue V-G* kalibrēšanas līkne.

2.4.2. Nulles lādiņa punkta noteikšana

Nulles lādiņa punkts (pH_{NLP}) ir viens no svarīgākiem sorbentu virsmas ķīmisko īpašību raksturojošiem parametriem [168]. Parauga pH_{NLP} noteikšanas procedūra: 1) uz analītiskajiem svāriem nosver 0,15 g sorbenta; 2) pievieno 50 mL 0,01 M NaCl šķīduma; 3) ar buferšķīduma (0,1 N NaOH vai 0,1 N H_3PO_4) palīdzību regulē pH robežās no 2 līdz 12; 4) šķīdumus ar paraugiem krata kratīšanas iekārtā 48 h un 5) izmantojot pH-metru, izmēra pH. Parauga nulles lādiņa punktu nosaka grafiski atliekot pH_{beigu} atkarībā no $pH_{sākuma}$. Krustpunkts, pie kura $pH_{sākuma} = pH_{beigu}$, tiek pieņemts par nulles lādiņa punktu [169], [152].

2.4.3. Adsorbcijas noteikšana

Krāsvielas BTB adsorbcijas noteikšanas eksperiments tika veikts, izmantojot 25 mL pētāmā šķīduma (adsorbāts) un 0,65 g adsorbenta. Parauga un krāsvielas šķīdumus samaisa ar rotācijas ātrumu 200 min^{-1} un pēc kratīšanas paraugus centrifugē 5 minūtes ar rotācijas ātrumu 4000 min^{-1} . Krāsvielas koncentrāciju nosaka spektrofotometriski pie eksperimentāli iegūtā viļņa garumu 625 nm.

Adsorbētās vielas daudzums (q_e) tika aprēķināts pēc vienādojuma (8):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{m}, \quad (8)$$

kur: C_i – šķīduma sākuma koncentrācija, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
 C_e – līdzsvara šķīduma koncentrācija, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
 m – adsorbenta masa, g;
 q_e – adsorbētās vielas daudzums līdzsvara, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;
 V – adsorbāta tilpums, L.

Darbā tika pētīta dažādu parametru: kontakta laika, pH un koncentrācijas ietekme uz sorbcijas kapacitāti.

2.4.4. Izobestiskā punkta noteikšana

Ar UV-VIS spektroskopijas palīdzību noteiktais raksturīgais adsorbcijas maksimums krāsvielai BTB ir 625 nm. Tas tiek izmantots kalibrācijas līknes konstruēšanai un krāsvielas koncentrācijas noteikšanai. Veicot UV-VIS spektru datu analīzi pH intervālā no 2 līdz 11 pie

absorbcijas viļņu garumiem 262, 335 un 664 nm, absorbcijas intensitāte būtiski samazinās, savukārt absorbcijas intensitāte pie viļņu garuma 625 nm, mainoties vides pH, būtiski nesamazinās (2.7. att.).

2.4.5. Virsmas lādiņa noteikšana

Sorbenta virsmas lādiņš ir viens no nozīmīgākajiem parametriem, kas raksturo protonēšanos un deprotonēšanos. Šo parametru izmanto, lai efektīvāk izskaidrotu sorbcijas procesa mehānismu [168].

Šķīduma pH ir būtiska nozīme sorbcijas procesos, jo pH nosaka adsorbenta virsmas lādiņu un jonizācijas pakāpi. Turklāt ūdeņraža un hidroksiljons konkurē ar citiem joniem adsorbcijas procesā. Pie pH_{NLP} adsorbents ir neitrāls. Par nulles lādiņa punktu zemākā pH adsorbents ir uzlādēts pozitīvi, bet augstākā pH - uzlādēts negatīvi. Šķīduma pH ietekmē adsorbcijas procesu, nodrošinot adsorbenta un adsorbāta elektrostatisko mijiedarbību [156].

2.4.6. pH ietekme uz sorbcijas kapacitāti

Lai novērtētu pH ietekmi uz sorbcijas kapacitāti, pagatavo krāsvielas dažādu pH (no 2 līdz 11) šķīdumus izmantojot buferšķīdumu (0,1 N NaOH un 0,1 N H_3PO_4), kur sākotnējā krāsvielas koncentrācija ir $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Pagatavotajos šķīdumos (25 mL) iegremdē 0,65 g parauga (adsorbenta), krata orbitālajā maisītājā 1 h ar ātrumu 200 min^{-1} , centrifugē 5 min ar ātrumu 4000 min^{-1} un spektrofotometriski nosaka koncentrāciju pie viļņa garuma 625 nm. Atrod optimālo pH vērtību, pie kuras sorbcijas intensitāte ir vislielākā, to izmanto turpmākajiem kinētikas un izotermas pētījumiem.

2.4.7. Sorbcijas kinētika

Novērtējot sorbenta izmantošanas efektivitāti, viens no svarīgākajiem faktoriem ir sorbcijas procesa kinētika, tāpēc tika pētīta krāsvielas sorbcijas atkarība no laika. Tika pagatavoti trīs dažādu koncentrāciju (50 , 100 un $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) šķīdumi, pārbaudes laiks ir robežās no 5 līdz 300 min un noteikts laiks, kad iestājas sorbcijas līdzsvars. Šo līdzsvara laiku izmanto arī izotermas pētīšanai. Eksperimentāli iegūtos kinētikas datus apstrādā, izmantojot teorētiskos kinētikas vienādojumus.

2.4.8. Adsorbcijas izotermas iegūšana

Adsorbcijas izotermu iegūšanai pagatavoja un izmantoja dažādas koncentrācijas krāsvielas šķīdumus: robežas no 10 līdz $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Iegūtā šķīduma pH nosaka eksperimentāli. Sorbcijas procesa laiks arī iegūts no iepriekšējiem eksperimentiem. Pagatavotajos šķīdumos (25 mL) iegremdē 0,65 g parauga, krata orbitālajā maisītājā ar ātrumu 200 min^{-1} , pēc noteikta laika intervāla izņem pētāmo paraugu, centrifugē ar ātrumu 4000 min^{-1} 5 min un spektrofotometriski nosaka koncentrāciju pie viļņa garuma 625 nm.

2.4.9. Izvēlēto sorbcijas modeļu validācija un datu apstrāde

Visi sorbcijas pētījumi atkārtoti trīs reizes. Iegūto rezultātu attēlošanai izmantotas vidējās vērtības. Kinētikas rezultātu ticamības aprēķināšanai izmantots standartnovirzes (NSD) vienādojums (9):

$$NSD = 100 \times \sqrt{\frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^N \frac{q_t^{exp} - q_t^{cal}}{q_t^{exp}} \right]^2}, \quad (9)$$

kur: q_t^{exp} – eksperimentāli iegūtā sorbcijas kapacitātes vērtība, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;
 q_t^{cal} – aprēķināta sorbcijas kapacitātes vērtība pēc iegūtā kinētikas modeļa, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;
 N – mērījumu skaits.

2.4.10. Gravimetriskā metode

Uz svariem ar precizitāti 0,001 g nosver paraugus. Paraugu ar zināmu masu (no 0,1 līdz 1 g) ievieto sietiņā, kas veidots no nerūsējošā tērauda. Sietiņu ievieto trauciņā tā, lai šķidruma līmenis būtu virs sietiņa ar paraugu. Paraugš šķidrumā tiek izturēts 5 min līdz pilnīgai tā piesātināšanai, tad sietiņu ar paraugu izņem no šķidruma, ļauj liekajam šķidruma daudzumam notecēt, izņem paraugu no sietiņa un adsorbentu nosver [170], [171]. Atkārtotamības noteikšanai veikti trīs paralēlie mērījumi. Parauga maksimālās sorbcijas kapacitāti (S) aprēķina pēc vienādojuma (10) [170]:

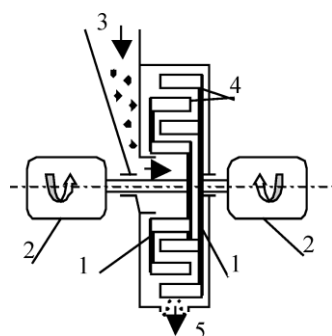
$$S = \frac{m_o - m_s}{m_s}, \quad (10)$$

kur: S – parauga maksimālā sorbcijas kapacitāte, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;
 m_o – parauga masa pēc piesātināšanas, g;
 m_s – sausā parauga masa, g.

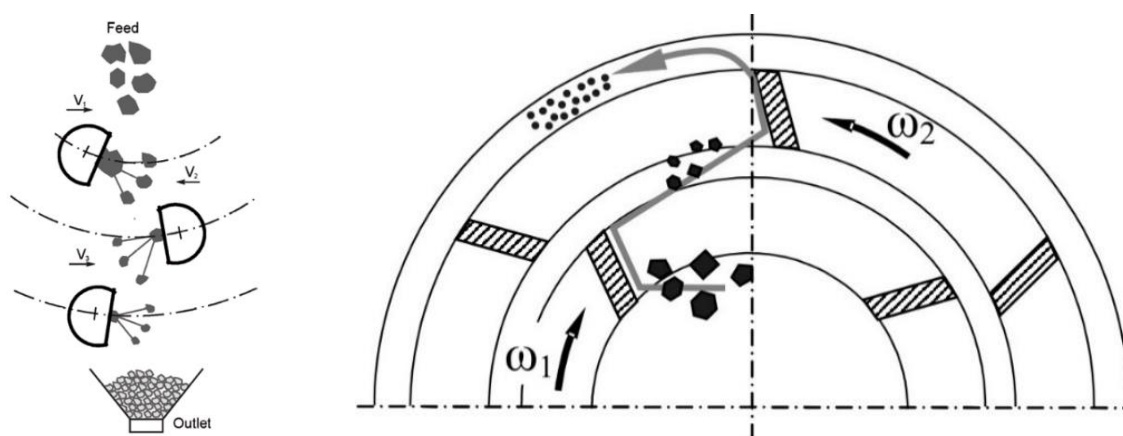
2.5. Izejvielu sagatavošana un parauga iegūšana

2.5.1. Sauso izejvielu smalcināšana un sajaukšana

Apkopojot literatūras apskata 1.6 nodaļas rezultātus, nolemts pulverveida šihlas smalcināšanu un sajaukšanu veikt ar dezintegratora, kura principiālā shēma ir dota 2.9. att., palīdzību. Dezintegratora darbības princips ir sekojošs: daļiņu triekšanās pret diviem paralēli uzstādītiem un pretējos virzienos rotējošiem malšanas elementiem (rotora “pirkstiem”) izraisa mehāniskus spriegumus izejmateriālā. Uz katra diska „pirksti” izkārtoti koncentriskā aplī vienā vai vairākās rindās, „pirkstu” rindas katram no diskām ir izvietotas sazobē pret otra diska pirkstu rindu. Diski rotē ar relatīvi lielu ātrumu pretējos virzienos (skat 2.9. att. un 2.10. att.).



2.9. att. Dezintegratora principiālā shēma: 1 – rotors, 2 – elektriskā piedziņa, 3 – materiāla ievadīšana, 4 – malšanas elementi (rotora “pirksti”), 5 – samaltā materiāla izvadīšana [172].



2.10. att. Daļiņu kustības shēma caur dezintegratora rotora “pirkstu” rindām [173].

Ievadītais pārstrādājamais materiāls gravitācijas iedarbībā krīt līdz sasniedz pirmo “pirkstu” rindu, kur uzņem trieciena enerģiju, izraisot lielus iekšējos spriegumus materiālā un sagraujot tā struktūru, rezultātā izraisot daļiņu sabrukšanu smalkākās frakcijās. Process atkārtojas, līdz materiāls ir šķērsojis visas “pirkstu” rindas dezintegratorā. Triecienā uzņemta enerģija un intensīva triecienu atkārtošanās izraisa materiālā desmitiem tūkstošus kilogramus uz kvadrācentimetru lielus iekšējos spriegumus.

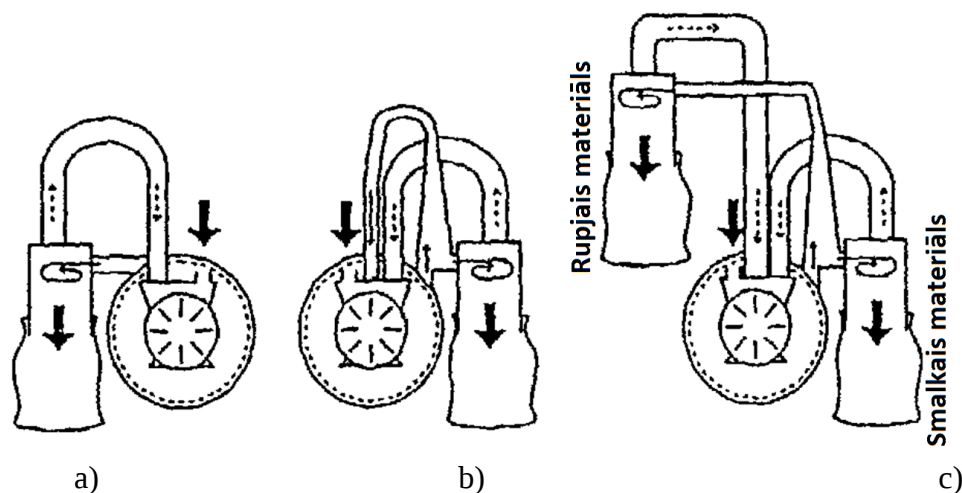
Raksturīgais materiāla pārstrādei patērētās enerģijas rādītājs ir pārstrādes īpatnējā enerģija $E_{\text{īpat}} (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1})$ – enerģija, kas pievadīta apstrādājamā materiāla masas vienībai ($1 \text{ kWh} \cdot \text{Ton}^{-1} = 3,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$). Īpatnējās enerģijas patēriņa aprēķina metodi ir izstrādājis A.N.Tumanjucs (*A.H. Тюманюк*) 1970-tajos gados Igaunijā. Pamatojoties uz šo aprēķinu un veicot salīdzinājumu ar eksperimentālajiem rezultātiem ir pierādīts, ka no 95 līdz 98% dezintegratoram pievadītās enerģijas tiek patērēta deformāciju izraisīšanai apstrādājamajā materiālā.

Ir pieņemts [173], ka kopējās enerģijas patēriņa izmaksas var aprēķināt, pamatojoties uz šādām attiecībām:

$$E = E_{\text{tukš.}} + \eta \cdot R \cdot E_{\text{īpat}} \quad (11)$$

kur: $E_{\text{tukš.}}$ – tukšgaitai patērētā enerģija, W;
 η – dezintegratora lietderības koeficients;
 R – ražība, $\text{kg} \cdot \text{sec}^{-1}$.
 $E_{\text{īpat.}}$ – īpatnējā malšanas enerģija $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$;

Ir zināma arī materiāla malšana atdalīšanas režīmā (*separative grinding*, angl.), izmantojot inerces klasifikācijas metodi. Metode samazina izmaksas, jo nav nepieciešama sekojoša materiāla atdalīšana. Šajā gadījumā iestata atdalīšanas jutīgumu atkarībā no izvēlētajā izdalīšanas parametra, kurš var būt rupjāko vai smalkāko daļiņu atdalīšana, kā parādīts 2.11. att.



2.11. att. Sasmalcināšanas režīmi dezintegratorā: a) tiešais; b) atdalošais; un c) selektīvais [174].

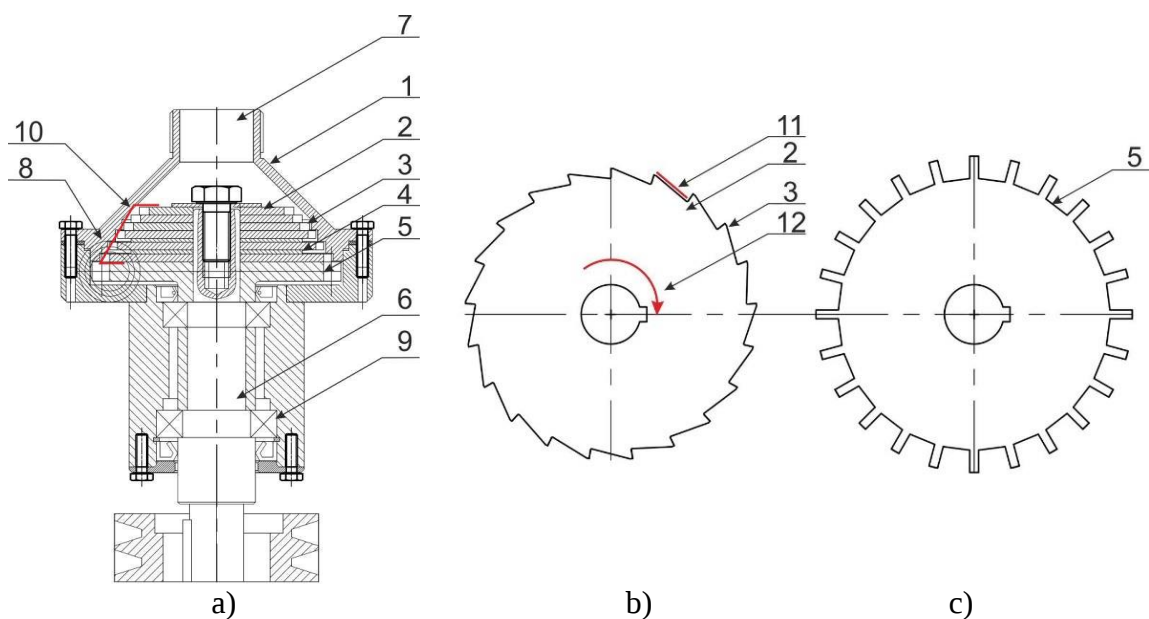
Ir zināmi trīs galvenie malšanas režīmi:

- *Tiešās malšanas režīms*. Izejmateriālu ievada dezintegratorā. Materiāls, krītot caur “pirkstu” rindām, saņem vairākus augstas intensitātes triecienus un nonāk gatavā produkta uzkrāšanas tvertnē.
- *Atdalošais malšanas režīms*. Izejmateriālu ievada dezintegratorā. Materiāls, krītot caur “pirkstu” rindām, saņem relatīvi augstas intensitātes un lielas enerģijas triecienus, nonākot atdalītāja kamerā, kur atdala smalko produkta frakciju un novada uzkrāšanas tvertnē, bet rupjās daļiņas ievada atpakaļ darba kamerā, atkārtotot tik daudz augstas intensitātes trieciena ciklus, kamēr viss materiāls caur atdalītāju nonāk smalkās frakcijas uzkrāšanas tvertnē.
- *Selektīvais malšanas režīms*. Pēc atdalošās nošķiršanas rupjo materiālu nevis otrreizēji maļ, bet nogādā rupjo produktu uzkrāšanas tvertnē. Šo paņēmieni izmanto, lai efektīvi atdalītu materiālu, kurā ietilpst komponenti ar atšķirīgām īpašībām (piem., cietība, blīvums, utt.).

2.5.2. Suspensijas homogenizācija un uzputošana

Efektīva mālu suspensijas un tiešā mālu putu veidošana (ar gāzveida vai putu veidojošo vielu ievadīšanu) ir iespējama, izmantojot rotācijas tipa dispergatoru-kavitatoru [175], [176].

Iekārta sastāv no korpusa 1, darba diskiem 2, kuros izveidoti kavitācijas efektu izraisoši darba zobi 3, starpplāksnēm 4, darba rata (centrbēdzes sūkņa) 5 un vārpstas 6, (skat. 2.12.a. un 2.12.b. att.). Apstrādājamo suspensiju ievada pa ieplūdes kanālu 7; izvada caur izplūdes kanālu 8, ar darba diskiem aprīkotā vārpsta ir iestiprināta gultņos 9, darba diski ar secīgi samazinātiem diametriem izvietoti veidojot darba konusu 10, zobu 3 darba virsmas 11 ir orientētas rotācijas virzienā 12.

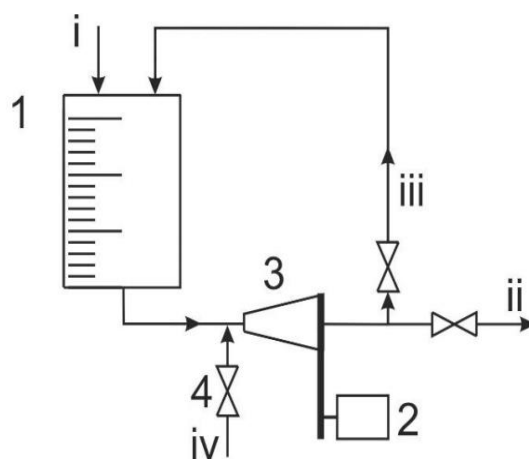


2.12. att. Rotācijas tipa dispergators-kavitators a) principiālā shēma; b) darba disks ar kavitācijas efektu izraisošiem zobiem; c) centrālās sūkņa darba rats. Ar sarkanu krāsu ir atzīmētas ar konstrukciju nesaistītas paskaidrojošas norādes.

Darbā izmantotais rotācijas tipa dispergators-kavitators (skatīt 2.13. att.) var sasniegt darba disku rotācijas ātrumu 9000 min^{-1} , iestatot dzinēja ātrumu 6000 min^{-1} , darba zobu lineārais ātrums sasniedz no 70 līdz $80 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$. Līdz ar to mālu keramikas suspensijas uzputošanai nepieciešamie kavitācijas apstākļi ir nodrošināti. Ražošanas tehnoloģiskā shēma, dota 2.13. att.



a



b

2.13. att. Darbā izmantotais rotācijas tipa dispergators-kavitators a) kopskats un b) mālu suspensijas putu ražošanas shēma; kur 1 - suspensijas rezervuārs; 2 – elektrodzinējs; 3 – rotācijas maisītājs ar kavitācijas efektu; 4 – gaisa padeves ventilis; i – izejvielas padeve; ii – produkta izvade; iii – recirkulācijas plūsma; iv – gaisa ievadīšana.

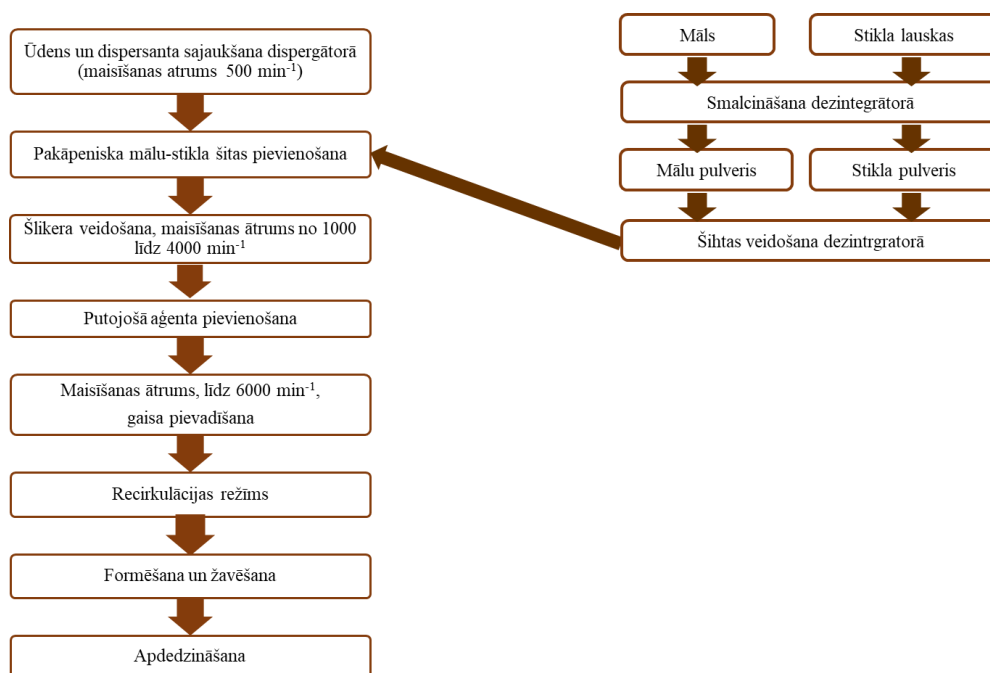
2.5.3. Putu keramikas izgatavošana

Mālu-stikla putu keramikas izgatavošana veikta izmantojot tiešo uzputošanas metodi rotācijas tipa dispergatorā-kavitatorā, kas detalizēti aprakstīts 2.5.2 sadaļā. Darbā izgatavoti

trīs dažādas stikla koncentrācijas (5, 7 un 10 masas %) saturoši materiāli. Homogenizētie *Liepas* māli (aglomerāti ar izmēriem no 20 līdz 30 mm) tika žāvēti žāvskapī 105 °C temperatūrā 24 h. Sekojoši izžāvētais māls apstrādāts tiešās malšanas režīma dezintegratorā, iegūstot pulveri ar daļiņu izmēru $d_{50} - 125 \mu\text{m}$. Putu keramikas iegūšanai pievienojamās stikla piedevas, kas iegūtas no atkritumus veidojošo zaļo stikla pudeļu lauskām, apstrādātas tiešās malšanas režīma dezintegratorā, iegūstot pulveri ar daļiņu izmēru $d_{50} - 125 \mu\text{m}$. Iegūto sauso mālu-stiklu maisījumu pakļauj atkārtotai apstrādei dezintegratorā. Iegūto sauso mālu-stiklu maisījumu granulometriskā sastāva mērījumu rezultāti ir analizēti šī darba 3.1.1 nodaļā.

Suspensijas iegūšanai izmantots krāna ūdens. Putu keramikas iegūšanai izmantots putas veidojošais aģents *W53* un dispersijas aģents *DOLAFLUX B 11*. Mālu-stikla putu-keramikas paraugi iegūti vairāku soļu procesā, kuru procedūru shematiski parādīta 2.14. att. un detalizēti aprakstīta darbos [177], [178].

Pēc putu keramikas žāvēšanas seko apdedzināšana augsttemperatūras krāsnī *Nobertherm*. Paraugi apdedzināti četrās dažādās temperatūrās: 900, 950, 1000 un 1050 °C ar intervālu 50 °C. Apdedzināšanas procesa režīms tiek regulēts manuāli, iestatot temperatūras celšanas ātrumu $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, apdedzināšanas periods maksimālajā temperatūrā ir 30 minūtes. Pēc apdedzināšanas paraugi pakāpeniski tiek atdzesēti līdz istabas temperatūrai.



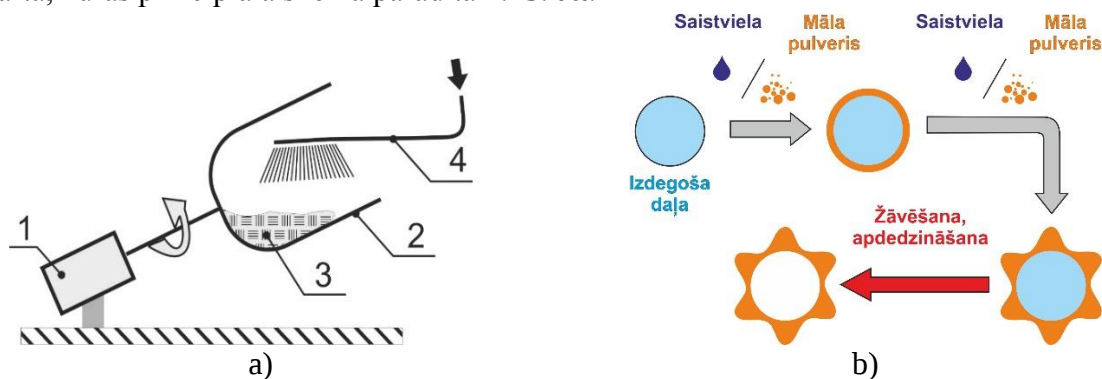
2.14. att. Mālu-stikla putu-keramikas paraugu izgatavošanas shēma

2.5.4. Plastiskas masas ekstrūzija

Mālu-stikla sastāva izpētei ar plastiskas masas ekstrūzijas paņēmieni tika sagatavoti cilindriski paraugi. Sausam mālu-stikla pulverim pievienots destilēts ūdens (14 masas %), maisījums manuāli maisīts, lai sasniegtu viendabīgas masas konsistenci. Ar polimēra šļirci bez papildus spiediena plastiskā masa ekstrudēta, lai iegūtu cilindriskas formas paraugus ($d=14\pm 1 \text{ mm}$, $h=16\pm 1 \text{ mm}$). Pēc žāvēšanas un apdedzināšanas paraugiem, izmantojot zemas rotācijas ātruma zāģi ar dimanta ripu, tika nogriezti gali, lai iegūtu paraugus ar diametru $14\pm 0,5 \text{ mm}$ un augstumu $14\pm 0,5 \text{ mm}$.

2.5.5. Keramikas dobo granulu iegūšana

Putu polistirola (PPS) granulu pārklāšanai tika izmantota rotējoša cilindra granulācijas iekārta, kuras principiālā shēma parādīta 2.15. att.



2.15. att. Mālu keramikas dobo granulu izgatavošanas a) principiālā shēma ar rotējoša cilindra granulācijas iekārtu, kas sastāv no: 1 – dzinēja, 2 – rotējoša cilindra, 3 - putu polistirols, 4 - mālu pulvera un saistvielas šķīduma padevēja un b) ražošanas procesu secība.

Cilindra veida darba kameras slīpums 15° , iestatītais rotācijas ātrums bija 90 min^{-1} . Darbības procesa posmi: 1) cilindra veida darba kamerā ieber 75 mL (1 g) PPS granulas, 2) pievieno 5 g mālu pulvera granulēšanas procesa iniciēšanai, 3) ieslēdz motoru, 4) maisīšanas procesa laikā darba kamerā izsmidzina saistvielas šķīdumu, 5) darba kamerā ievada mālu-stikla pulveri līdz mitrās granulas maina krāsu uz daudz gaišāku, kas liecina par vizuāli novērojamu relatīvi pilnīgu granulu mitrās daļas pārklājumu, 6) iepriekšējo procesu atkārtoti līdz granulas sasniedz projektā paredzētos izmērus.

Granulu veidošanas procesa laikā iegūst paraugus ar pārklājumu, sienu biezumu un diametru noteikšanai izmanto bīdmēru, granulu iepriekš pārgriežot uz pusēm. Eksperimentā paredzētās sienu biezumam ir jābūt robežās no 0,5 līdz 1,5 mm. Pārklājuma biezuma mērīšanai izvēlētas granulu virsmas daļas bez izvirzījumiem.

Mālu pulvera granulēšanas procesa iniciēšanai nepieciešams izsmidzināt vairāk saistvielas šķīduma nekā procesa atkārtotā periodos. Eksperimentāli noteikts, ka procesa iniciēšanai saistvielas šķīdums jāizsmidzina piecas reizes (ar kopējo padoto saistvielas šķīduma masu aptuveni 10 g), bet katrā nākošajā procesā tikai trīs reizes (ar kopējo padoto saistvielas šķīduma masu 6 g). Mālu pulveris tiek padots atkarībā no tā, cik mitras ir pārklājamās granulas. Jo tās ir mitrākas, jo vairāk nepieciešams padot mālu pulveri. Vienas frakcijas izgatavošanas cikla ilgums ir no deviņām līdz desmit minūtēm. Veicot atkārtotos eksperimentus tika pieņemts, ka saīsināts izgatavošanas cikls dod nepilnvērtīgi pārklātas granulas, savukārt pārāk ilgs izgatavošanas laiks rada nevēlamu dominējošo sienu biezuma palielināšanos virs 1,5 mm.

Putu polistirola granulu sagatavošana

Eksperimentā izmantotas PPS granulas ar diametru no 4 līdz 4,5 mm. Nepieciešamās frakcijas izdalītas no dažādu PPS granulu frakciju kopuma. Atdalīšanai izmantots sietu komplekts ar apaļiem sietu acu caurumiem, sietu diametrs 200 mm, sietu acu caurumu diametrs robežās no 2 mm līdz 5 mm ar 0,5 mm lielu soli.

Saistvielas šķīduma sagatavošana

Saistvielas šķīduma pagatavošanai izmantotas 0,2 g virsmaktīvas (VAV) vielas, 20 g polivinilacetāta (PVA) un 200 mL ūdens. VAV klātbūtne ir nepieciešama PVA labākai šķīdšanai ūdenī un PPS slapināšanai. Šādas izmantoto vielu attiecības tika noteiktas eksperimentāli. Pārāk liela PVA koncentrācija izsauc apsmidzināto granulu aglomerēšanos un adhēziju pie reaktora darba kameras sienas, kas saistīts ar pārāk lielu līmes adhēzijas spēku. Pārāk mazs PVA daudzums nozīmē vājāku mālu pulvera adhēziju uz PPS granulu virsmas. Pārāk liela VAV koncentrācija ir par cēloni intensīvākai PVA izšķīdšanai ūdenī un pārāk vājai mālu pulvera adhēzijai uz PPS granulu virsmām.

2.5.6. Žāvēšanas un apdedzināšanas režīmi

Izgatavotajām granulām brīvi saistīto mitrumu pirms apdedzināšanas aizvada tās nedēļu žāvējot istabas temperatūrā. Tālāk visi paraugi tika apdedzināti mufelkrāsnī piecās dažādās temperatūrās: 950, 1000, 1050, 1100 un 1150 °C gaisa atmosfērā. Temperatūras palielināšanas ātrums 5 °C·min⁻¹, izturēšanas laiks maksimālajā temperatūrā 30 min. Pēc apdedzināšanas paraugus atdzesē krāsnī līdz istabas temperatūrai.

2.5.7. Mālu-stikla porainas keramikas iegūšana

Rotācijas tipa dispergatora-kavitatora darba kamerā iepilda krāna ūdeni un dispersantu (1% no mālu masas), iestata iekārtas darba ātrumu 500 min⁻¹. Pakāpeniski pievieno pulverveida stikla-mālu maisījumu, nepieļaujot aglomerācijas procesu, un sekojoši palielina iekārtas rotācijas ātrumu līdz 4000 min⁻¹, pievieno putas veidojošo aģentu (5,5% no ievadītās mālu-stikla masas) un rotācijas veida maisītāja rotācijas ātrumu palielina līdz 6000 min⁻¹, vienlaicīgi atverot gaisa ievada ventili. Pēc suspensijas apjoma palielināšanās divas reizes (vizuāli novērojot suspensiju rezervuārā), rotācijas veida maisītāju pārslēdz recirkulācijas režīmā un darbina vienu minūti. Iegūto maisījumu iepilda plastmasas veidnē un žāvē 20 °C temperatūrā 72 h. Izžāvētos paraugus ar dažādām stikla koncentrācijām apdedzina 900 – 1050 °C temperatūrās intevalā ar soli 50 ° (skat 2.2 tabulu).

2.2 tabula

Izejvielu masas attiecības iegūtajā putu keramikā, apdedzināšanas temperatūras un paraugu apzīmējumi.

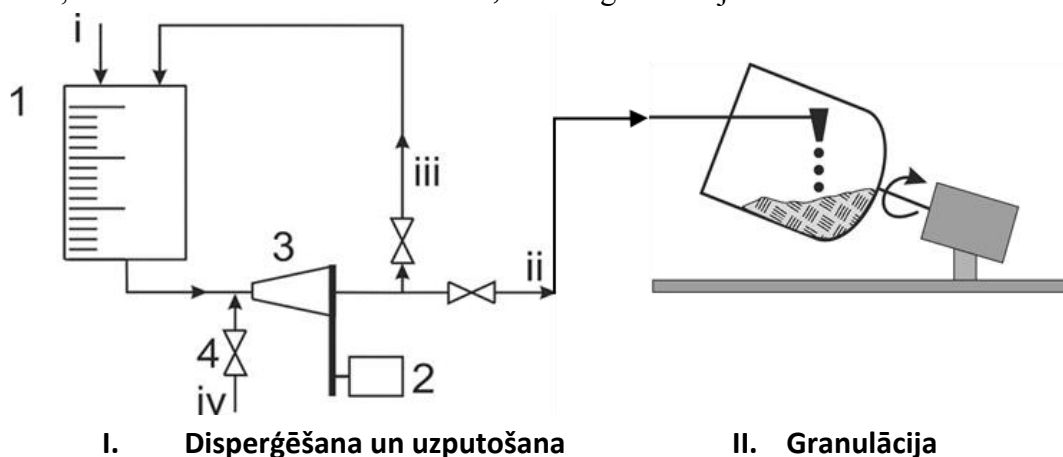
Parauga apzīmējums	Apdedzināšanas temperatūra T, °C	Māls, g un %	Stikls, g un %
WG5-900	900	665,0 g (95%)	35,0 g (5%)
WG5-950	950		
WG5-1000	1000		
WG5-1050	1050		
WG7-900	900	649,0 g (93%)	51,0 g (7%)
WG7-950	950		
WG7-1000	1000		
WG7-1050	1050		
WG10-900	900	630,0 g (90%)	70,0 g (10%)
WG10-950	950		
WG10-1000	1000		
WG10-1050	1050		

Pēc mālu-stikla sastāva izpētes posma tika izvēlētas trīs dažādas stikla piedevu koncentrācijas (5, 7 un 10 masas %) un iegūti mālu-stikla putu keramikas paraugi. Paraugiem piešķirti apzīmējumi tajos iekļaujot stikla saturu (masas %) un apdedzināšanas temperatūru, dati apkopoti 2.2 tabulā. Visām paraugu sērijām tika izmantoti vienādi ūdens (300 g), putas veidojošā aģenta (38,5 g) un elektrolīta-dispersanta (6,5 g) daudzumi.

2.5.8. Putu keramikas granulu iegūšana

Mālu-stikla putu keramikas granulu (PKG) paraugu izgatavošanai ar tiešo uzputošanas paņēmieni stikla pulveris pievienots dažādās koncentrācijās (5, 7, un 10 mass %), kā arī putu veidojošais aģents un dispersants [178]. Paraugi izžāvēti un apdedzināti četrās dažādās temperatūrās: 900, 950, 1000 un 1050 °C. Paraugu izgatavošanas tehnoloģiskā shēma ir parādīta 2.16. att.

PKG iegūšanu ar kombinēto metodi īsteno sekojoši: sagatavo ūdens – mālu-stikla suspensijas putas rotācijas tipa dispergatorā-kavitatorā pēc literatūrā aprakstītās metodes [179] un ievada rotējošā cilindra darba kamerā kopā ar pretsalipšanas aģentu. Tvertnē iepilda ūdensvada ūdeni un dispersantu (1% no mālu masas). Iestatītais cilindriskā veida rotācijas maisītāja ātrums 400 min^{-1} , pakāpeniski pievieno pulverveida mālus, nemainot iekārtas darbības parametrus. Pievieno putas veidojošo aģentu (5% no mālu masas) un palielina iekārtas rotācijas ātrumu līdz 6000 min^{-1} , vienlaikus pievadot gaisu caur ventili 4. Kad masas apjoms pieaudzis divas reizes, iekārtu pārslēdz recirkulācijas režīmā uz 1 min un iegūto masu pa sprauslu, kuras diametrs ir no 2 līdz 4 mm, ievada granulācijas iekārtā.



2.16. att. Kombinētās metodes shēma PKG granulu iegūšanai: 1 – tvertne; 2 – dzinējs; 3 – dispergators; 4 – gaisa padeve; i – izejvielas padeve; ii – uzputotās keramikas suspensijas padeve uz granulatoru; iii – keramikas suspensijas recirkulācijas cikls.

2.6. Mērījumu rezultātu matemātiskā apstrāde

Rezultātu reproducējamības un vidējās vērtības noteikšanai visi eksperimenti tika atkārtoti vismaz 3 reizes. Šķietamā blīvuma un šķietamās porainības noteikšanai veikti pieci paralēlie mērījumi. Paraugu maksimālās sorbcijas spējas noteikšanai ūdens un bezūdens vidē veikti 5 paralēlie mērījumi katram paraugam ar katru modeļšķīdumu. Spiedes stiprības noteikšanai

katram paraugam veikti 10 paralēlie mērījumi. Visi iegūtie rezultāti apstrādāti ar datorprogrammu *Microsoft Excel*, kurā tiem tika noteiktas vidējās vērtības, rezultātu izkliede un standartnovirze no vidējās vērtības (*STDEV Microsoft Excel* funkcija). Visiem grafikiem pievienots kļūdas diapazons, kas noteikts pēc standartnovirzes, taču gadījumos, kad standartnovirze ir mazāka par 2%, ir norādīta vai nu kļūdas vērtība 5% vai arī kļūdas diapazons nav norādīts (sorbcijas kinētikas un sorbcijas spējas gadījumos).

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Promocijas darba pilna eksperimentālā gaita, izmantotās analīzes metodes un iegūtie rezultāti trijos pamata posmos ir shematiski apkopoti 3.1. att.



3.1. att. Keramikas materiālu iegūšanas un pētījumā izmantoto metožu plāns.

Pirmajā darba posmā tika iegūti sasmalcināta sarkanā *Liepas* mālu un pudeļu stikla paraugi. Materiāli tika gan analizēti ar DTA, TG (no 20 līdz 1100 °C, *Derviatograph 1000*), gan ar pussausās masas presēšanas paņēmienu iegūtie cilindriskas formas paraugi (3.1. att. – 1) tika pētīti pēc apdedzināšanas pie dažādām temperatūrām intervālā no 700 līdz 1100 °C. Tālākajos darba posmos paraugi tika apdedzināti šī temperatūru intervāla robežās.

Otrajā darba posmā tika pētītas un pilnveidotas izvēlētās porainas struktūras un dažādu formu un sastāvu mālu kompozītu izgatavošanas metodes. Pētījumā iegūtajiem materiāliem tika arī novērtētas mehāniskās īpašības: 1) dažādas koncentrācijas stiklu saturošas KDG, kas pagatavotas ar izdegošā šablona (putu polistirola) metodi (3.1. att. – 2), izgatavošanai izmantojot rotācijas veida cilindrisku granulācijas iekārtu - *GR-RTU-1*, 2) taisnstūra prizmas formā (ar izmēriem 55×55×110 mm) veidota MPK (3.1. att. – 3), kas iegūta ar tiešo uzpuošanas metodi, izmantojot rotācijas tipa dispergatoru-kavitatoru, 3) PKG, kuras iegūtas secīgi izmantojot iepriekš minētās tiešās uzpuošanas un granulācijas metodes (3.1. att. – 4).

Trešajā darba posmā tika izgatavoti un pētīti zemas apdedzināšanas temperatūras porainās mālu keramikas materiālu izstrādājumu prototipi ķīmisko vielu sorbcijai, ūdens akumulēšanai (mitruma uzturēšanai, 3.1. att. – 2 un 4), būvniecībai (3.1. att. – 5), un struktūru ugunsdrošai siltumizolēšanai (3.1. att. – 3a), pielietojot pirmajos darba posmos optimizētos kompozītus un pilnveidotos izstrādājumu iegūšanas paņēmienus. Taisnstūra prizmas formas (ar izmēriem 55×55×110 mm) MPK paraugi pēc apdedzināšanas 900 °C temperatūrā tika izmantoti tekstila krāsvielas adsorbcijas eksperimentiem, nosakot nulles lādiņa punktu (pH no 2 līdz 12);

ūdeņraža jonu koncentrācijas (pH no 2 līdz 11); un krāsvielas sākuma koncentrācijas (no 10 līdz 1000 mg·L⁻¹) ietekmi uz sorbcijas kapacitāti. Ar kombinēto metodi iegūtās MPK granulas tika izmantotas naftas produktu saturošu vienkomentu (benzīns, dīzeļdegviela vai motoreļļa) modeļšķīdumu sorbcijas pētījumiem, nosakot arī tādas sorbcijai būtiskās īpašības, kā sorbenta virsmas morfoloģija, mehāniskā izturība, īpatnēja virsma, porainība un peldspēja. No 950 līdz 1050 °C temperatūrās apdedzināto KDG materiālu caurplūstošā ūdens akumulēšanas spēja tika noteikta, pievienojot pētāmos ūdeni aizturošus aģentus (50 mL) divām modeļaugsnēm: 1) smiltīm; un 2) smiltīm ar kūdru (ar masas attiecību 1:1). Visi eksperimenti tika atkārtoti vismaz trīs reizes.

3.1. Stikla piedevu ietekme uz mālu keramikas īpašībām

Stikla piedevu ietekmes uz mālu keramikas īpašībām noteikšanai sagatavoja keramikas masas ar dažādiem stikla piedevu saturiem (0-15 masas %), no kurām ar plastisko paņēmieni izgatavoti cilindriskas formas paraugi. Iegūtos paraugus žāvē un secīgi apdedzina 700, 800, 900 un 1100 °C temperatūrās.

3.1.1. Sagatavotās mālu-stikla šihtas granulometriskais sastāvs

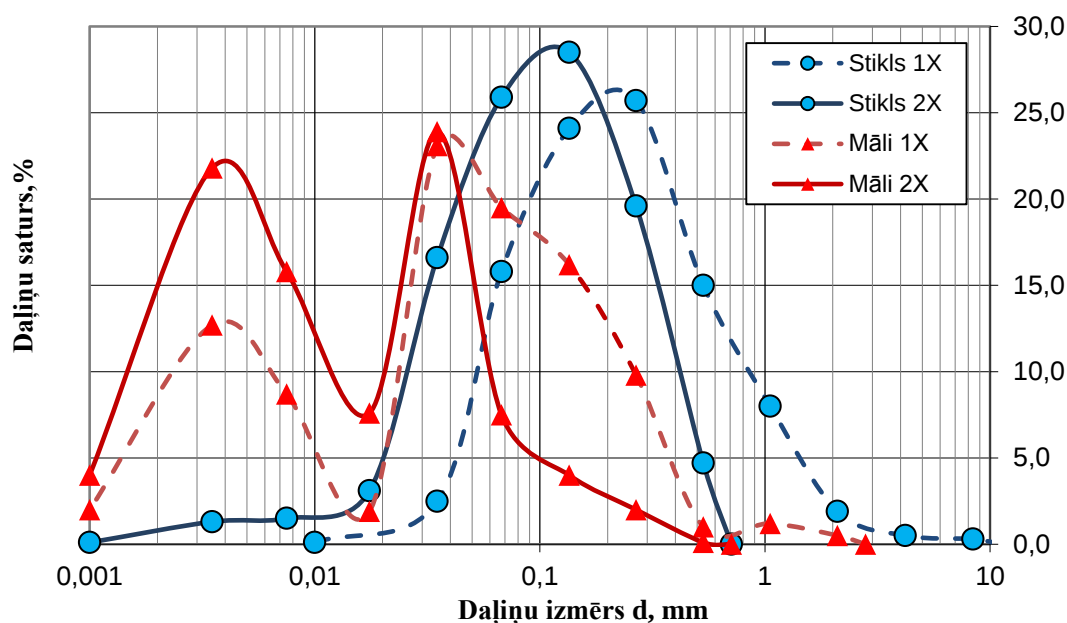
Izejvielas keramikas materiālu izstrādājumu izgatavošanai raksturojas gan ar daļiņu izmēriem, gan ar izmēru sadalījumu. Daļiņu izmēri būtiski ietekmē materiāla īpašības. Smalkgraudainie māli (saukti arī par treknajiem māliem) raksturojas ar paaugstinātu žāvēšanas sarukumu un ar šo procesu saistīto plaisu veidošanos izstrādājumā. Mazāku žāvēšanas sarukumu nodrošina lielgraudainie māli (saukti arī par liesajiem māliem), kuri ir mazāk plastiski un nenodrošina pietiekamu izžāvētā izstrādājuma mehānisko izturību iegūtās formas saglabāšanai [180]. Tā kā smalcinātam stiklam ir lielāks d_{50} nekā pētītajam mālam (skat. 3.2. att.), sasmalcināta stikla ievadīšana mālu masā pilda liesinātāja funkciju. Mālu liesināšanas intensitāte ir atkarīga no pievienotā stikla smalkuma pakāpes. Mālu-stikla šihtas granulometriskais sastāvs (daļiņu sadalījums pēc izmēriem) ietekmē keramikas izstrādājuma porainību.

Šajā darbā izmantota augstas intensitātes smalcināšanas iekārta – dezintegrators DSL=175. Dezintegrators ir nepārtrauktas darbības smalcināšanas iekārta, kuras darbības pamatā ir malšanai nepieciešamās enerģijas pārvešana uz materiālu triecienu veidā, vienlaikus nodrošinot smalcināmā materiāla relatīvi īsu uzturēšanās laika periodu dezintegratora darba kamerā. Smalcināšanas pakāpi n aprēķina pēc vienādojuma (12):

$$n = \frac{D_{50}}{d_{50}}, \quad (12)$$

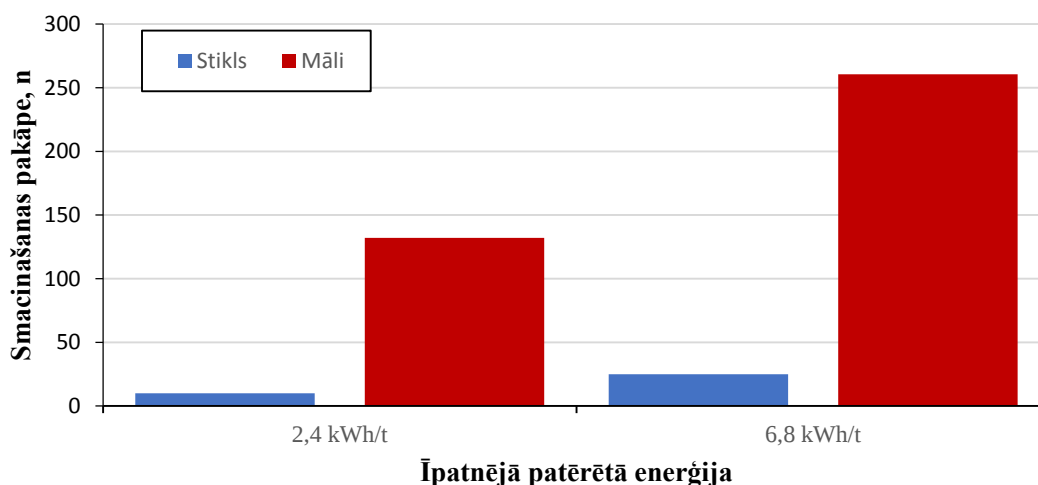
kur: D_{50} – vidējais daļiņu izmērs pirms smalcināšanas;
 d_{50} – vidējais daļiņu izmērs pēc smalcināšanas.

Pētītā mālu viena cikla smalcināšana dezintegratorā noved pie frakcijām ar smalcināšanas pakāpēm $n=71,4$ (~70%) un $n=714,2$ (~30%), iegūstot vidējo svērto smalcināšanas pakāpi $n=132,1$, bet stikla lausku viena cikla smalcināšanas gadījumā $n=10,0$, kā redzams 3.2. att.



3.2. att. Stikla un mālu daļiņu izmēru sadalījums atkarība no smalcināšanai patērētās enerģijas. Apzīmējums 1X un 2X attiecas uz pirmreizējo un atkārtoto smalcināšanu.

Mālu atkārtota smalcināšana rada smalkāko daļiņu īpatsvara palielināšanos no 30 līdz 70% un sasmalcināšanas pakāpes pieaugumu līdz $n=260$, attiecīgi iegūstot divu dominējošo izmērus daļiņas 0,035 un 0,0035 mm, kuru kumulatīvais daļiņu izmēru sadalījums (d_{50}) ir 50%. Stikla atkārtotas smalcināšanas gadījumā pēc granulometriskā sastāva iegūst relatīvi viendabīgu frakciju, smalcināšanas pakāpei palielinoties līdz $n=25,0$, attiecīgi d_{50} samazinoties no 0,25 līdz 0,1 mm. Īpatnējais elektroenerģijas patēriņš atkārtotās smalcināšanas gadījumā palielinās no $E_{ip}=2,4 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t}^{-1}$ (vienā ciklā) līdz $E_{ip}=6,8 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t}^{-1}$ (divu ciklu gadījumā), kā parādīts 3.3. att. Līdz ar to ir secināms, ka īpatnējās enerģijas patēriņa palielināšana pētītajās robežās rezultējas augstākā stikla un mālu smalcināšanas pakāpē.

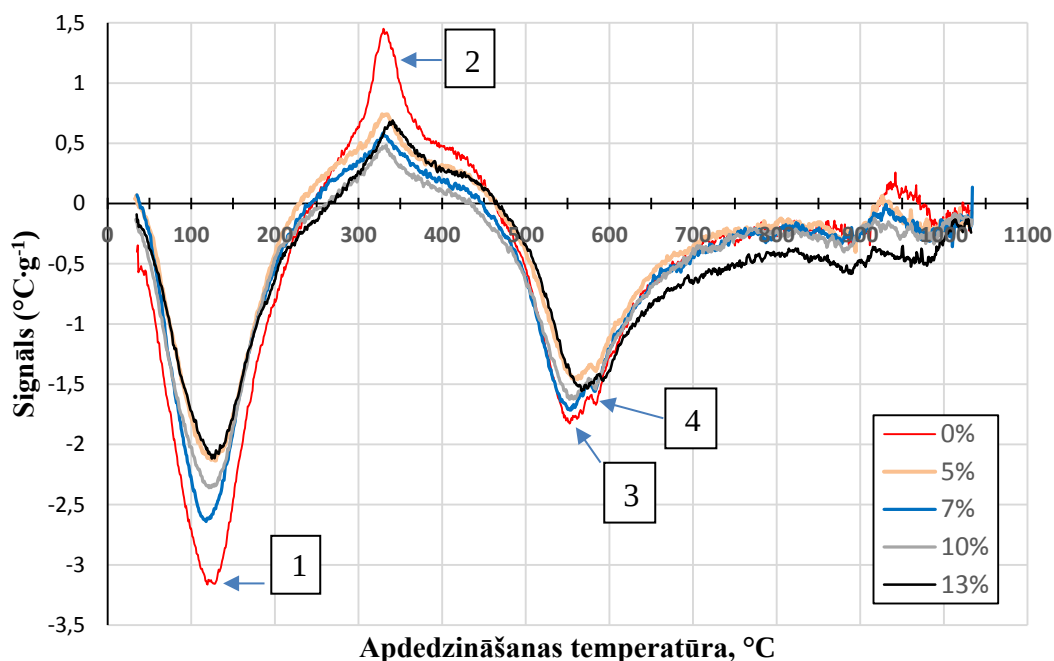


3.3. att. Smalcināšanas procesa īpatnējais elektroenerģijas patēriņš atkarībā no smalcināšanas pakāpes.

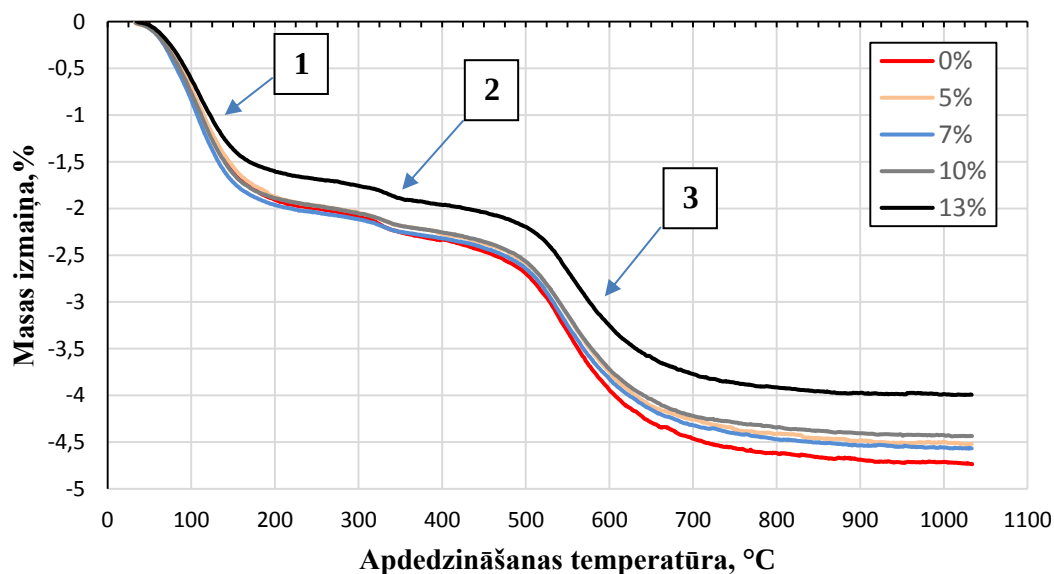
3.1.2. Iegūtā mālu-stikla keramikas struktūra un īpašības

Saķepšanas procesa analīzes rezultāti

DTA un TG analīzes pētījumiem mālam un mālu-stikla keramikai uzrāda divus endotermiskos efektus temperatūras intervālos no 20 līdz 200 °C (“1” - mehāniski saistītā ūdens izdalīšanās) un no 500 līdz 750 °C (“3” - kristālhidrātu sadalīšanās). Organisko vielu oksidēšana un sadalīšanās var novērot ar eksotermisko efektu temperatūras diapazonā no 200 līdz 400 °C, atzīmēts ar “2” (3.4. att.) un neliela masas zudumu “2” 3.5. att. Kvarca modifikācijas maiņa pie 573 °C, kas ir redzama 3.4. att., bet ar ievērojami mazāko eksotermisku signāla intensitāti, efekts “4” (3.4. att.).



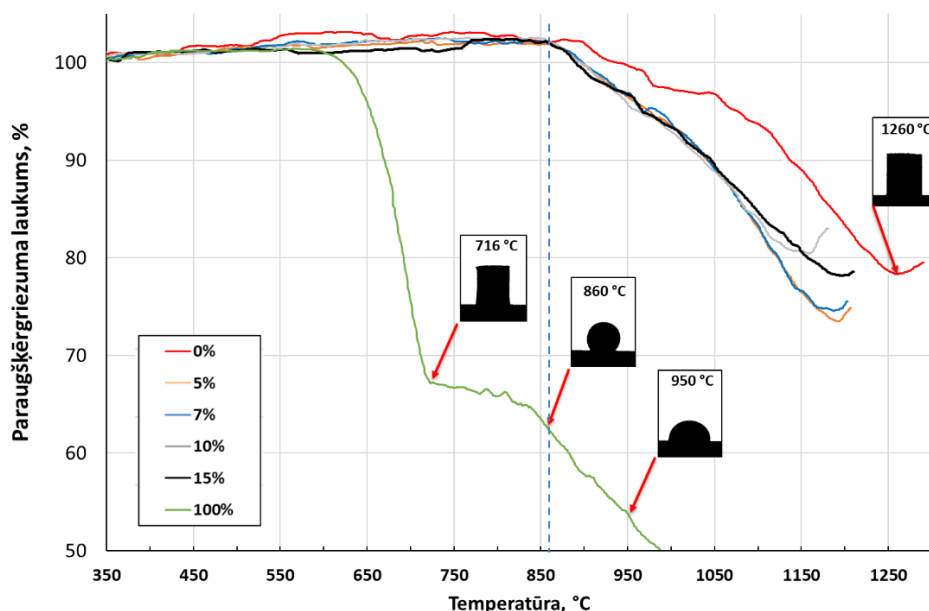
3.4. att. Mālu-stikla sastāvu DTA no 20 līdz 1030 °C.



3.5. att. Mālu-stikla sastāvu masas izmaiņas (TG) apdedzināšanas procesā.

Stikla satura palielināšana no 0 līdz 13 masas % samazina visu novēroto efektu intensitāti, raksturojot augstākminēto savienojumu koncentrācijas mazināšanos, ko apliecina arī paralēli veiktie termogravimetrijas mērījumu rezultāti šiem pašiem paraugiem, kā attēlots 3.5. att. Iegūtie rezultāti atbilst ar literatūrā atrodamajiem DTA mērījumu rezultātiem šim pašam mālam [37] (parādīti 1.3 tabulā).

Termiskās dilatometrijas mērījumu rezultāti raksturo mālu pulvera saķepšanas sākumu pie 900 °C un pētītā stikla sablīvēšanās sākumu pie aptuveni 550-600 °C ar sekojošu mīkstopšanas punkta (*Littleton point – angl.*) sasniegšanu pie 716 °C [181], [61], kas saistīts ar stikla viskozitātes samazināšanos līdz $6,6 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ (skat. 3.6. att.). Pie 900 °C stikla pulvera sablīvēšanās izbeidzas ar sekojošu šķidrās fāzes veidošanos, pieaugot līdz 1000 °C un turpmāku stikla viskozitātes samazināšanos, turpinot palielināt temperatūru, kas atbilst literatūrā aprakstītajos pētījumos novērotajiem efektiem [181], [182]. Stikla koncentrācijas palielināšana mālu keramikas masā no 5 līdz 13 masas % visu kompozītu gadījumos izraisa līdzīgu saķepšanas temperatūras samazināšanos no 900 °C (mālam) uz 860 °C, demonstrējot stikla piedevu kā mālu daļiņu sablīvējošu un poru izmēru samazinošu kusni pētīto mālu keramikas paraugu apdedzināšanas gadījumos.

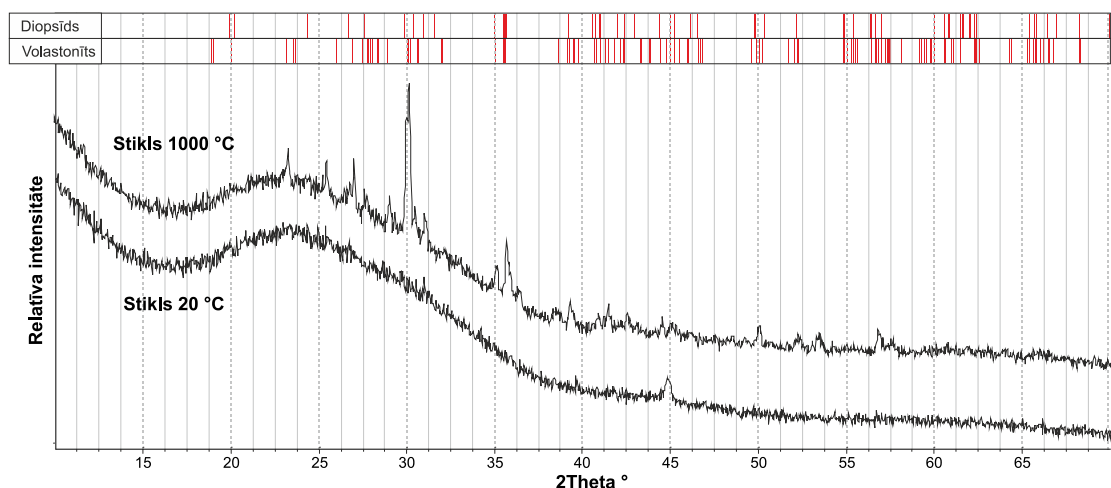


3.6. att. Mālu-stikla sastāvu dilatometriskās līknes, uz grafika dots stikla saturs masas %.

Fāžu izmaiņas mālu-stikla sistēmā saķepšanas procesā

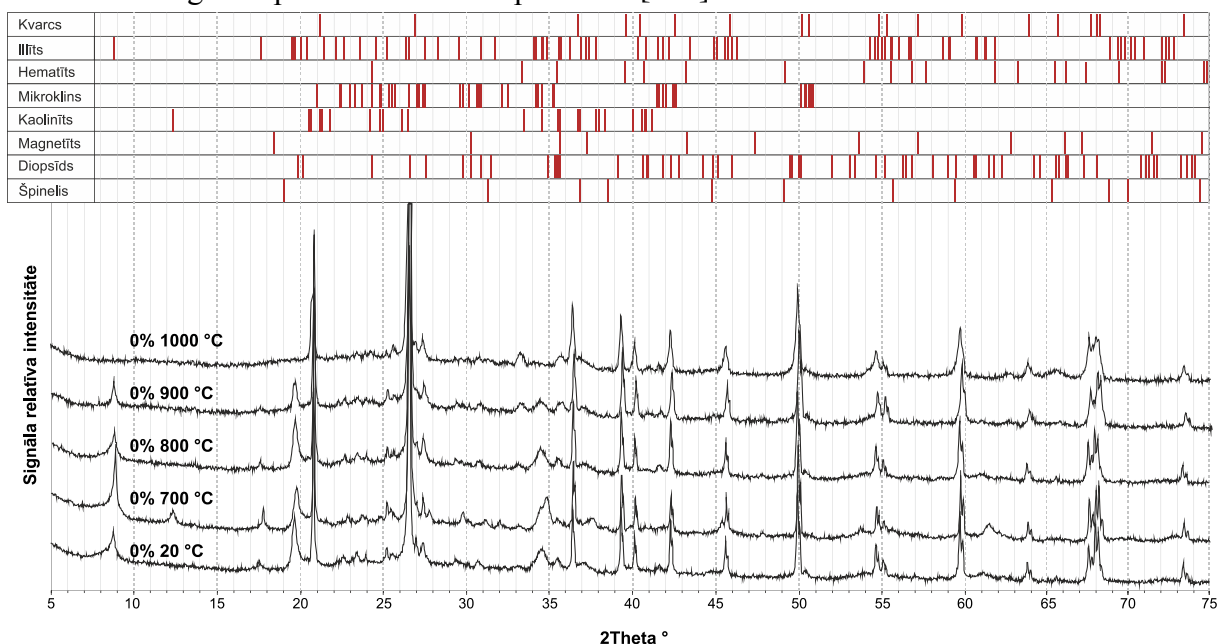
Mālu-stikla fāžu sastāvu izmaiņas apdedzināšanas procesā tika novērtētas, veicot atsevišķas pētītā mālu un stikla (pēc apdedzināšanas 1000 °C) rentgenogrammas, kā parādīts attiecīgi 3.7. att. un 3.8. att.

Liepas mālu keramikas XRD analīzes (skatīt 3.8. att.) parāda, ka illītam raksturīgie pīķi (piem., pie $2\theta=7,5, 17,5$ un $19,5^\circ$) saglabājas arī pēc apdedzināšanas 950 °C temperatūrā, bet pēc apdedzināšanas augstākās temperatūrās raksturīgie pīķi izzūd. Illīta sadalīšanās laikā rodas hematīts un kvarcs. Kvarcs tālāk iesaistās jaunu kristālisko fāžu veidošanā, bet kopējais kvarca daudzums saglabājas nemainīgs, jo kvarca difrakcijas līnijas dažādās temperatūrās praktiski nemainās. Jāatzīmē, ka hematīts jau sākotnēji ir *Liepas* mālu sastāvā piemaisījumu veidā uz graudu virsmas, piešķirot tiem raksturīgo sarkanbrūno krāsu.



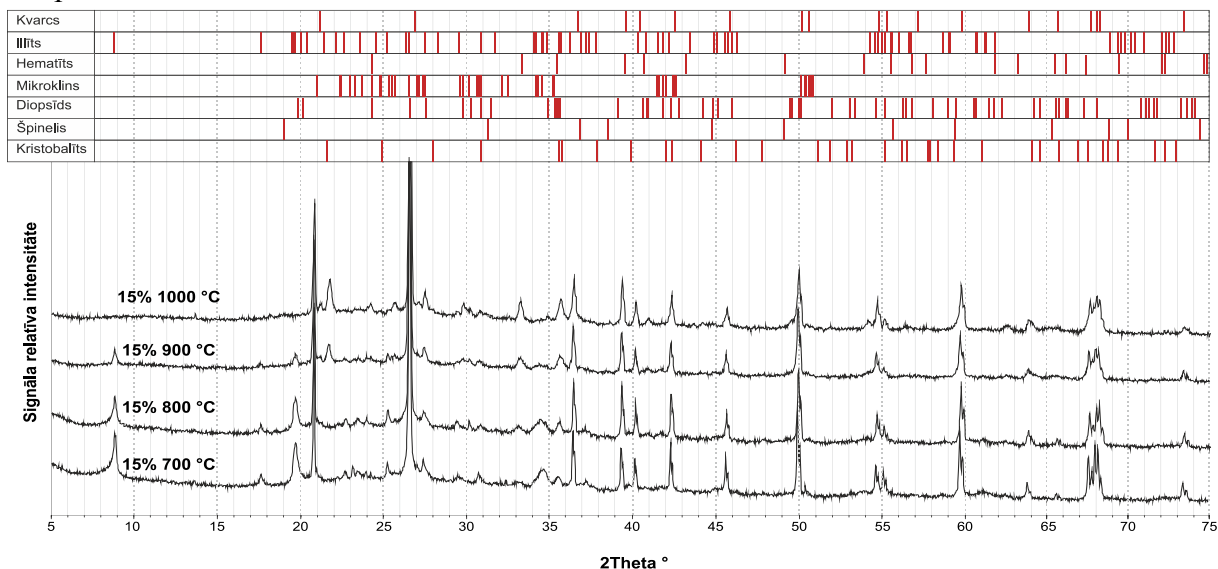
3.7. att. Stikla rentgenstaru difraktogrammas: neapdedzināts (apakšējā līkne) un pēc apstrādes 1000 °C (augšējā līkne).

Pētīto paraugu fāžu sastāvs uzrāda amorfā satura palielināšanos, paaugstinot temperatūru līdz 900 °C, kā parādīts 3.8. att., 3.9. att. un 3.1 tabulā. Temperatūrās virs 900 °C minerāls illīts strukturāli sabrūk: starpslāņu ūdens tiek zaudēts pie 350–400 °C, kam seko dehidroksilācija starp 450 un 700 °C un neatgriezeniska struktūras sadalīšanās pie 900 °C. Spineļa veidošanās parasti notiek pie 1000 °C un, palielinoties temperatūrai, tā daudzums un daļiņu lielums turpina pieaugt [183]–[187]. Illītam raksturīgais signāls izzūd pēc apdedzināšanas 1000 °C. Pēc stiklu nesaturošo mālu apdedzināšanas identificētas sekojošas minerālu fāzes: kvarcs (PDF#01-077-1060); muskovīts (PDF#00-007-0025); illīts (PDF#01-076-5970); diopsīds (PDF#01-071-3828); hematīts (PDF#00-033-0664); mikroklin (PDF#01-076-6582). Kalcīta klātbūtne izraisa jaunu minerālu fāžu (anortīts, gelenīts) veidošanos augstās apdedzināšanas temperatūrās [188].



3.8. att. Liepas mālu XRD rezultāti pēc paraugu apdedzināšanas 700, 800, 900 un 1000 °C temperatūrās (skatīt no lejas uz augšu).

Šajā darbā novērota tikai kristobalīta (PDF#00-027-0605) veidošanās pēc stikla pievienošanas pie temperatūras virs 900 °C. Savukārt stikla pievienošana samazina kvarca signāla intensitāti difraktogrammā mālu paraugos pēc apdedzināšanas augstākajās pētītajās temperatūrās.



3.9. att. 15 masas % stikla saturošu *Liepas* mālu-stikla paraugu XRD rezultāti pēc apdedzināšanas 700, 800, 900 un 1000 °C temperatūrās (skatīt no lejas uz augšu).

Salīdzinot 0 un 15 masas % stiklu saturošus *Liepas* mālu-stikla paraugus ir novērojams, ka pētītajā sistēmā stikla pievienošanas rezultātā diopsīda kristāliskās fāzes sāk veidoties zemākā (pie 800 °C) temperatūrā un lielākā daudzumā nekā paraugā bez stikla piedevas (3.8. att. un 3.1 tabula). To var skaidrot, ka diopsīda veidošanās cēlonis ir procesi, kas norit stiklā karsējot to pie 1000 °C. Tāpat stikla pievienošanas rezultātā 900 un 1000 °C apdedzināšanas temperatūrās rodas kristobalīta fāze ar koncentrācijām attiecīgi 3,5 un 6,4% attiecībā pret kopējo kristāliskās fāzes saturu (skat. 3.1 tab.). Špineļa veidošanās temperatūra pēc stikla pievienošanas samazinās no 1000 uz 900 °C, bet tas veidojas mazākā daudzumā (3,9 un 7,3 masas % pie 900 un 1000 °C attiecīgi).

3.1 tabula

Liepas māla, mālu-stikla keramikas un stikla fāžu sastāva izmaiņas atkarībā no apstrādes temperatūras.

Fāze,%	Stikla saturs										
	0 masas %					15 masas %				100 masas %	
	20,°C	700,°C	800,°C	900,°C	1000,°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	20,°C	1000,°C
Kvarcs	40,8	60,9	60,3	71,0	72,6	58,7	57,7	69,1	67,9		
Illīts	45,8	29,2	28,7	18,5		33,8	25,9	6,8			
Hematīts	3,1	1,5	1,8	3,0	5,3	3,6	5,3	5,0	4,6		
Mikroklinš	3,4	7,9	8,7	7,1	8,3	3,9	5,6	6,8	8,6		
Kaolinīts	6,9										
Magnetīts		0,5	0,5								
Diopsīds					1,7		5,5	4,8	5,3		60,4
Špinelis					12,2			3,9	7,3		
Kristobalīts								3,5	6,4		
Volastonīts											39,6
Amorfa fāze	13	13	14	21	26	16	15	21	26	~100	85

Tabulas ailēs, kurās nav norādītas vērtības, eksperimentos netika konstatēta šī minerāla klātbūtne. Ir jāņem vērā, ka kristālisko fāžu sastāvi ir aprēķināti neiekļaujot amorfo fāzi. Amorfā fāze reprezentē absolūto vērtību no kopējā parauga fāžu sastāva. Mineralogiskais sastāvs dots relatīvajos procentos ņemot vērā tikai kristālisko fāzi (bez amorfās fāzēs iekļaušanas).

3.1.3. Stikla piedevu ietekme uz keramikas fizikāli-mehāniskajām īpašībām

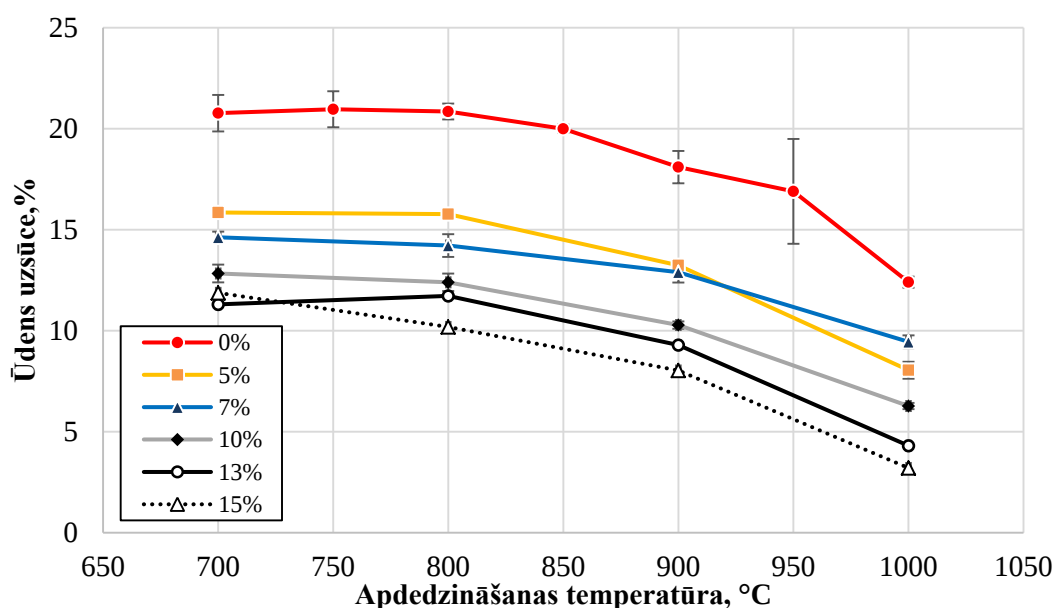
Darba praktiskajā daļā izgatavoti cilindriskas formas mālu keramikas paraugi ar dažādām stikla koncentrācijām atbilstoši 2.5.4 nodaļā aprakstītajai metodei. Mērķis ir noskaidrot literatūras avotos minēto stikla piedevu ietekmi uz šajā darbā izmantoto mālu īpašībām pēc apdedzināšanas 700, 800, 900 un 1000 °C temperatūrās. Izgatavotajiem paraugiem noteikta ūdens uzsūce, porainība, šķietamais blīvums, sarukums, mehāniskā stiprība, kā arī piedevu ietekme uz keramikas mikrostruktūru.

Ūdens uzsūce

Ūdens uzsūce ir viens no mālu keramikas īpašību raksturojošajiem parametriem, ko izmanto izstrādājuma saķepināšanas pakāpes un porainības noteikšanai.

Pētītā mālu ūdens uzsūce ievērojami samazinās no ~21 līdz ~13%, palielinot apdedzināšanas temperatūru intervālā no 800 līdz 1000 °C, parādot intensīvu saķepšanas sākšanos un slēgto poru veidošanos pie 900 °C (skat. 3.10. att.).

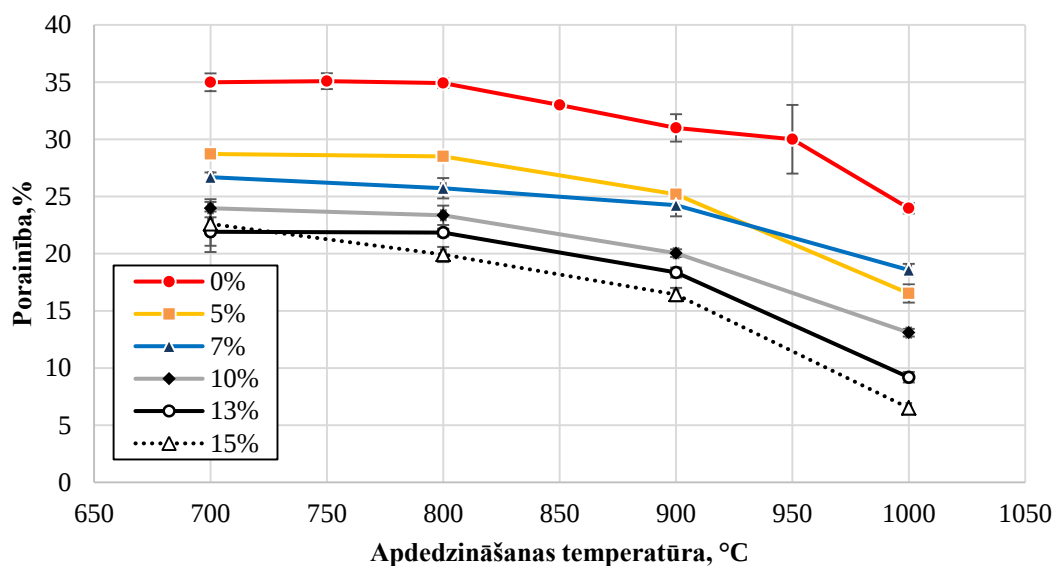
Keramikas masā esošo stikla piedevu kušana rada stiklveida fāzes veidošanos, sablīvējot mālu daļiņas. Stikla koncentrācijas palielināšana šādi izteikti samazina ūdens uzsūci visā pētītajā apdedzināšanas temperatūras intervālā. Šajā darbā noskaidrots, ka, palielinot stikla koncentrāciju no 0 līdz 15 masas %, ūdens uzsūce samazinās aptuveni divas līdz trīs reizes pēc apdedzināšanas attiecīgi 700 un 1000 °C temperatūrās (skat. 3.10. att.).



3.10. att. Dažādas koncentrācijas stikla piedevu (stikla saturs masas %) saturošu paraugu ūdens uzsūces atkarība no apdedzināšanas temperatūras.

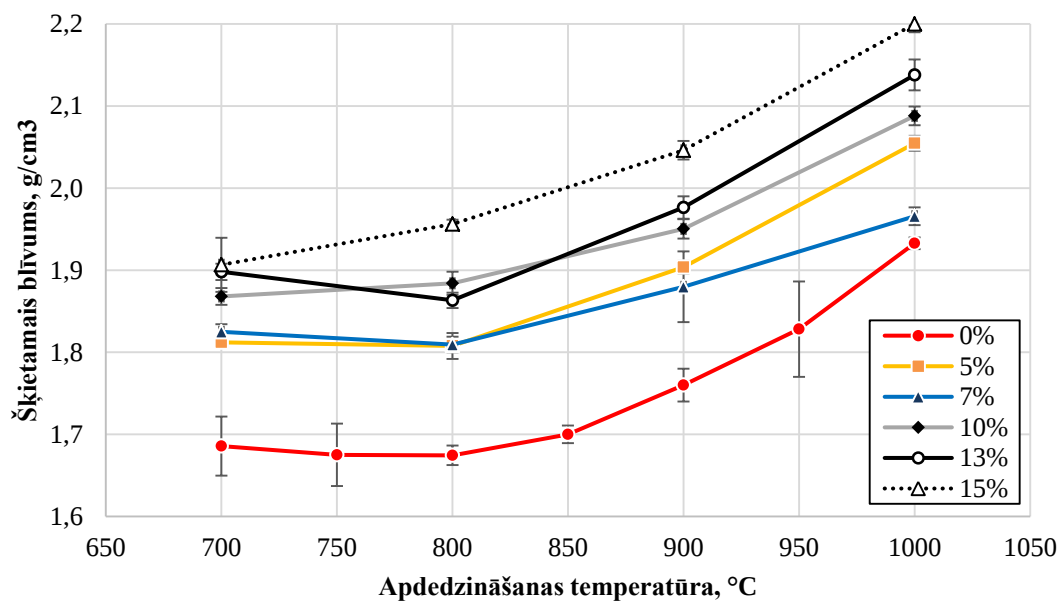
Porainība un šķietamais blīvums

Keramikas materiālu ūdens uzsūces spēja ir cieši saistīta ar materiālu porainību un to apgriezti proporcionālo vērtību – šķietamo blīvumu. Līdz ar to, šajā sadaļā aprakstītie efekti korelē ar iepriekšējās nodaļās aplūkoto rezultātiem.



3.11. att. Porainības atkarība no apdedzināšanas temperatūras dažādas stikla koncentrācijas saturošiem keramikas materiāliem (stikla saturs masas %).

Temperatūras palielināšana šajā intervālā samazina mālu keramikas šķietamo porainību no 35 līdz 24% un palielina šķietamo blīvumu no 1,68 līdz 1,92 g·cm⁻³, kā redzams attēlos 3.12. att. un 3.11. att. attiecīgi. Stikla piedevu pievienošana 5 masas % samazina keramikas materiāla porainību par vismaz 6% un ūdens uzsūci par vismaz 4%. Stikla koncentrācijas palielināšana paaugstina materiāla šķietamo blīvumu līdz 2,2 g·cm⁻³ (stikla saturs 15 masas % pēc apdedzināšanas pie 1000 °C) kā parādīts 3.12. att.

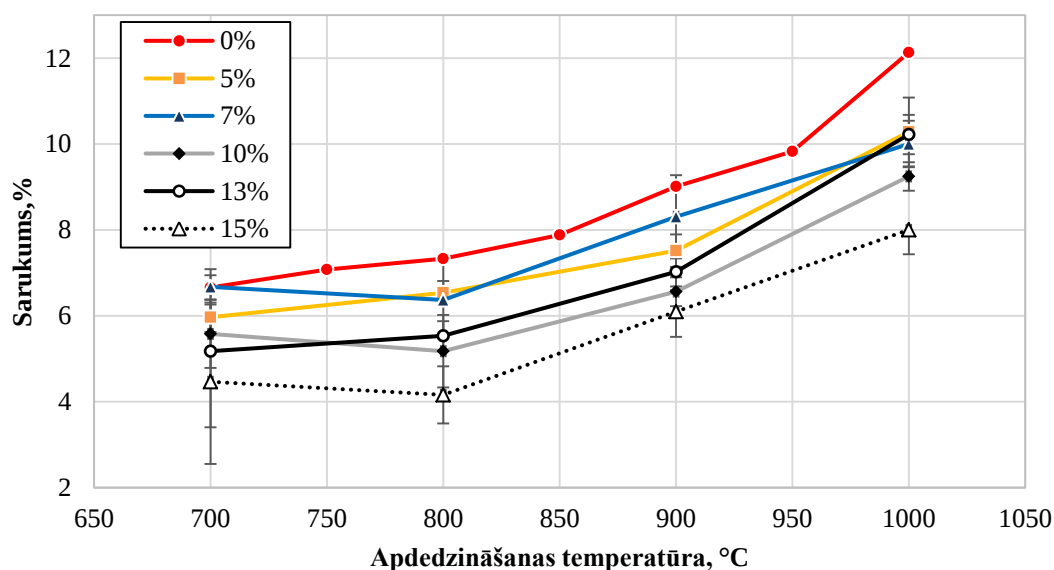


3.12. att. Blīvuma atkarība no apdedzināšanas temperatūras dažādas stikla piedevu koncentrācijas saturošiem keramikas materiālu sastāviem (stikla saturs masas %).

Sarukums

Māliem ir raksturīgs termiskais sarukums, ko definē kā lineāro izmēru samazināšanos fizikāli-ķīmisko procesu rezultātā, piemēram, kā keramikas izstrādājumu apdedzināšana, organisko pildvielu izdegšana, mālu minerālu dehidratācija, kvarca modifikācijas maiņa, un karbonātu sadalīšanās. Mālu termiskais sarukums ir atkarīgs no mālu sastāva un mālu daļiņu īpatsvara, kas parasti mainās no 2 līdz 14%.

Pētīto *Liepas* mālu sarukums palielinās no 7 līdz 12%, palielinot apdedzināšanas temperatūru no 700 līdz 1000 °C. To izraisa organisko pildvielu izdegšana, mālu minerālu dehidratācija, kvarca modifikācijas maiņa un karbonātu sadalīšanās, kā parādīts 3.13 att. Stikla piedevu pievienošana samazina keramikas izstrādājuma sarukumu vidēji par 2% pēc apdedzināšanas 700 °C līdz 4% pēc apdedzināšanas 1000 °C, pieaugot stikla saturam paraugā.

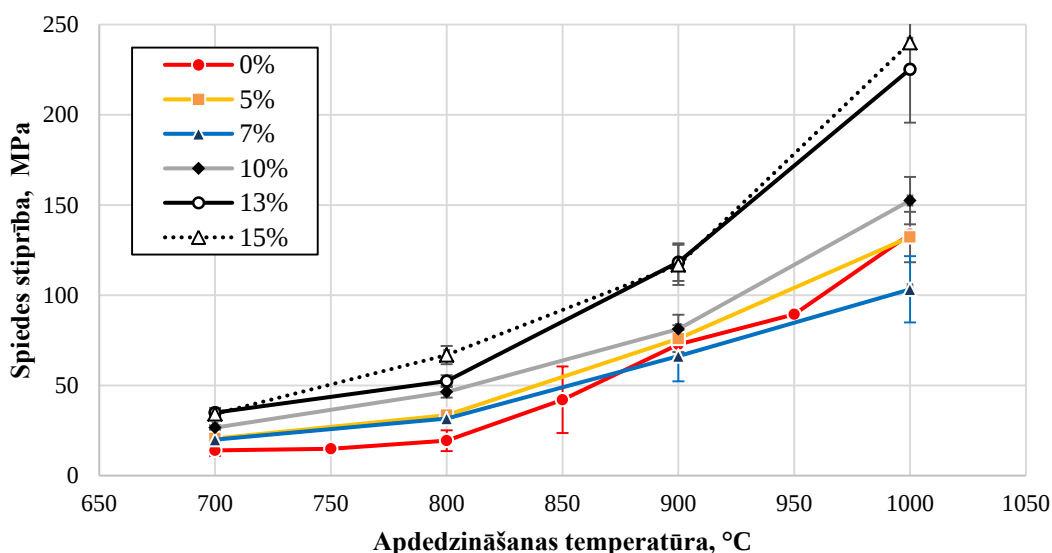


3.13 att. Sarukuma atkarība no apdedzināšanas temperatūras dažādas koncentrācijas stikla piedevas saturošiem keramikas materiālu sastāviem (stikla piedevu saturs masas %).

Jāatzīmē, ka keramisko paraugu ūdens uzsūces, šķietamā blīvuma, porainības un sarukuma vērtību izmaiņas ir savstarpēji saistītas un savstarpēji korelē.

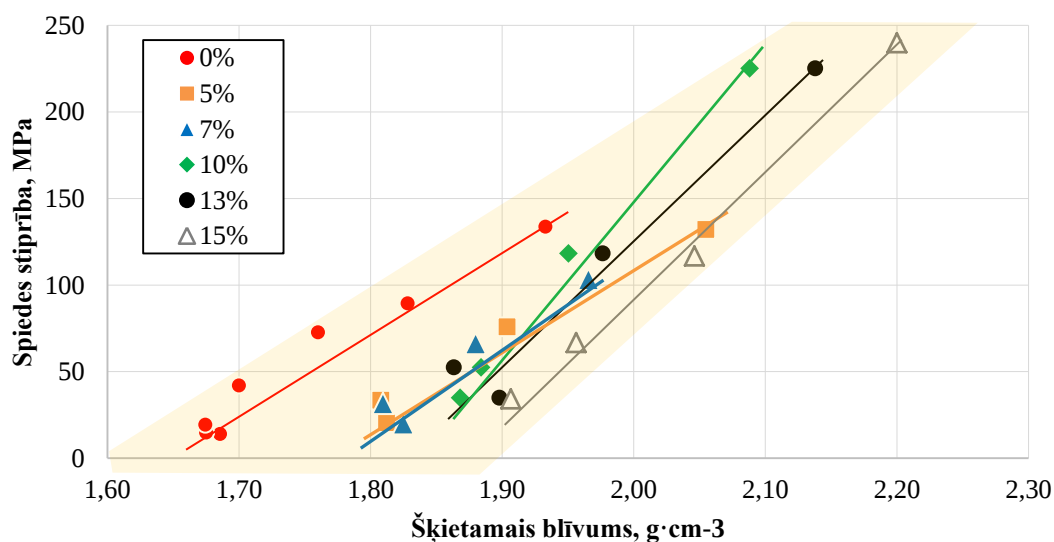
Mehāniskā stiprība

Lielākai daļai keramisko materiālu sagraušanai ir trausls raksturs, t.i., līdz sagraušanai praktiski nav novērojama plastiskā deformācija. Spiedes stiprības vērtība strauji palielinās pēc apdedzināšanas virs saķepšanas temperatūras (skat. 3.14. att.). Būtisks stiprības pieaugums ir novērojams keramiskiem paraugiem, kas satur vairāk kā 10 masas % stikla piedevu apdedzināti virs saķepšanas temperatūras (virs 900 °C), sasniedzot 240 MPa 15 masas % stikla saturošai keramikai apdedzinātai 1000 °C temperatūrā.



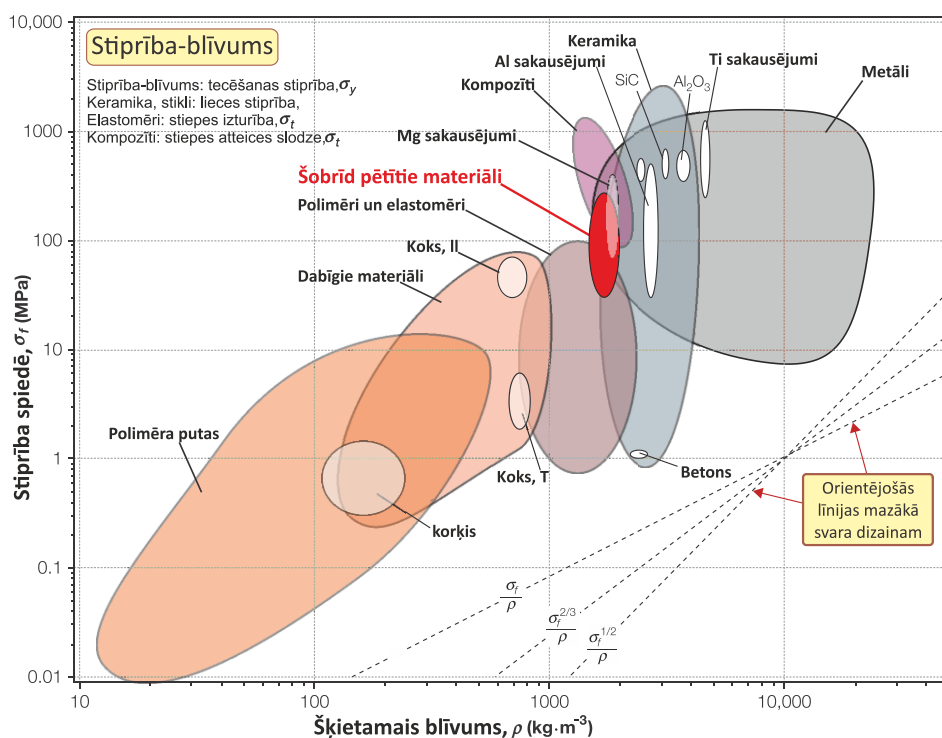
3.14. att. Mehāniskās stiprības atkarība no apdedzināšanas temperatūras dažādas koncentrācijas stikla piedevas saturošiem keramikas materiālu sastāviem (stikla piedevu saturs masas %).

Sakarība starp keramisko paraugu spiedes stiprības un to šķietamo blīvumu attēlota 3.15. att., kur novērojama tendence, ka blīvāko materiālu gadījumā tiek sasniegtas augstākas spiedes stiprības vērtības. Virknē darbu, tai skaitā arī M. Ešbija (*M.Ashby*) darbā [189] ir mēģināts materiālus sakārtot un klasificēt atkarībā no stiprības un blīvuma.



3.15. att. Mehāniskās stiprības atkarība no šķietama blīvuma pie dažādām apdedzināšanas temperatūrām un dažādiem stikla piedevas saturošiem sastāviem (stikla saturs masas %).

Literatūrā [189] izveidotā diagramma, kurā visdažādākie materiāli sakārtoti atkarībā no spiedes stiprības un blīvuma, ir dota 3.16. att. Ievietojot pētāmo paraugu fizikāli-mehānisko īpašību datus šajā diagrammā var konstatēt, ka tie praktiski atrodas apgabalā, kas ir raksturīgs dažādiem keramiskiem materiāliem (parādīts ar sarkanu ovālu).



3.16. att. Mālu-stikla keramikas un citu materiālu klašu īpašības diagrammā “Dažādu materiālu stiprība pret šķietamo blīvumu” (adoptēts no [189]).

Pētāmā materiāla stiprības un šķietamā blīvumā sakarība atrodas keramikai raksturīgās zonas augšējā daļā. Tas nozīmē, ka iegūtais materiāls raksturojas ar salīdzinoši zemu blīvumu un salīdzinoši augstu stiprību, kas ir viens no šī darba mērķiem.

3.1.4. Secinājumi

1. Palielinot stikla piedevu daudzumu šīhtā no 5 līdz 15% pie vienādas apdedzināšanas temperatūras samazinās keramikas paraugu porainība, vienlaicīgi palielinās blīvums un samazinās ūdens uzsūce, kas liecina par intensīvāku saķepšanas procesu.
2. Analizējot materiālu ar DTA, TG un XRD ir secināts, ka stikla piedevu pievienošana veicina jaunas fāzes kristobalīta veidošanos, fāze veidojas pie 900 un 1000 °C, bet diopsīda un špineļa kristāliskās fāzes sāk veidoties zemākas – attiecīgi, 800 un 900 °C temperatūrās.
3. Stikla no 5 līdz 15 masas % pievienošana mālu keramikas masā izraisa saķepšanas temperatūras samazināšanos no 920 °C (mālam) līdz 850 °C visu sastāvu gadījumos, demonstrējot stikla piedevu kā mālu daļiņu sablīvējošu un poru izmēru samazinošu kusni pētītā mālu keramikas apdedzināšanas gadījumā.
4. Palielinot stikla piedevu saturu pie visām apdedzināšanas temperatūrām samazinās *Liepas* mālu keramikas porainība. Intensīvākā porainības samazināšanās novērojama paraugiem ar 10 masas % stikla piedevu. Pētīto kompozītu šķietamais blīvums palielinās vidēji par 12% visā izmantoto stikla piedevu koncentrāciju un apdedzināšanas temperatūru diapazonā.
5. Mālu-stikla keramikas mehāniskā spiedes stiprība strauji palielinās pie apdedzināšanas temperatūras virs 900 °C, palielinot stikla koncentrāciju virs

10 masas % tā pārsniedzot 200 Mpa, visā pētītās temperatūras diapazonā (700-1000 °C) 13 vai 15 masas % stikla piedevu pievienošana palielina spiedes stiprību vidēji par 100%.

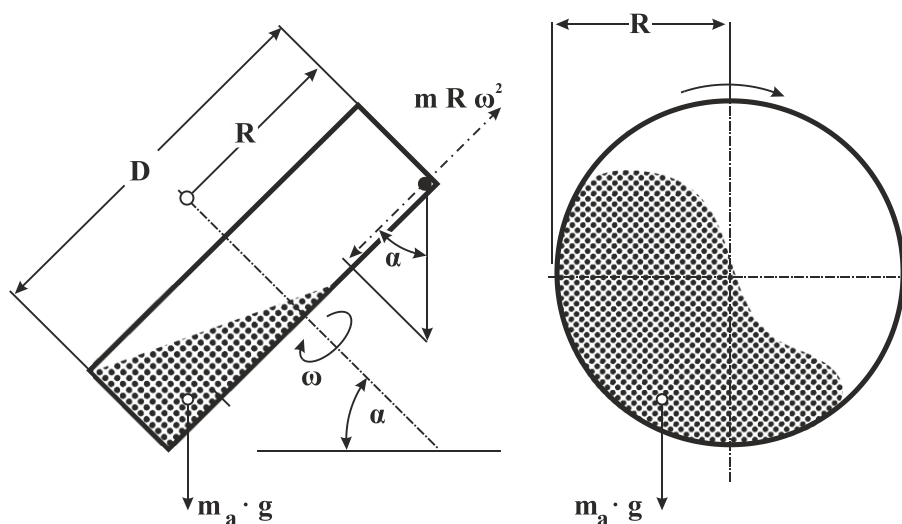
6. Atbilstoši *M.Ešbija* diagrammai, iegūtie *Liepas* mālu-stikla keramikas materiāli raksturojas ar zemākā šķietamā blīvuma un augstākās spiedes stiprību kombināciju, kas ļaus tiem atrasties “izdevīgākā”, keramikas materiāliem raksturīgajā zonā.

3.2. Keramisko dobo granulu iegūšana un īpašības

Stikla pievienošana mālu šihai uzlabo keramikas materiāla fizikālās un mehāniskās īpašības, kā tika noskaidrots iepriekšējā nodaļā. Tā kā Latvijas mālu izmantošanas iespējas joprojām tiek intensīvi meklētas, bija interesanti izpētīt KDG iegūšanas metodes un KGD pielietojuma par daudzfunkcionāliem sorbentiem, ūdens uzturēšanas aģentiem, vieglajiem būvmateriāliem u.c. iespējas. KDG iegūšanas metodes izstrādei un galveno iegūšanas tehnoloģisko parametru noteikšanai izmantoti sasmalcināti *Liepas* māli.

3.2.1. Keramisko dobo granulu izgatavošana

Ar izdegošā šablona (izmantojot PPS) metodi iegūto mālu KDG kvalitāte ir atkarīga no vairākiem granulēšanas parametriem, it īpaši no granulācijas iekārtas (skat. 3.17. att.) darba kameras rotācijas ātruma.



3.17. att. Granulācijas iekārtas darbību raksturojošie parametri [190].

Darba kameras rotācijas ātruma vērtība ir jāizvēlas tā, lai nodrošinātu intensīvu granulējamo materiālu velšanos, nepārsniedzot kritiskā rotācijas ātruma vērtību. Pie n_{kr} tiek sasniegts līdzsvars starp daļiņu smaguma spēku un centrālās spēku, kuru var aprēķināt pēc vienādojuma (13) [190]:

$$m_a \cdot R \cdot \omega_{kr}^2 = m_a \cdot g \cdot \cos \alpha, \quad (13)$$

kur: m_a – aglomerātu masa, kg;
 ω_{kr} – kritiskais leņķiskais ātrums, s^{-1} ;
 R – granulācijas iekārtas cilindra rādiuss, m;
 α – novietojuma slīpuma leņķis.

No vienādojuma (13) var izteikt kritisko rotācijas ātrumu (n_{kr}), ja $n_{kr} = T_{kr} \cdot (2R)^{-1}$ un $R = D \cdot r^{-1}$, ko aprēķina pēc vienādojumiem (14) un (15):

$$n_{kr} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{g \cdot \cos \alpha}{2D}}, \quad (14)$$

Parasti n izsaka $\min^{-1}$, šajā gadījumā iegūstot:

$$n_{kr} = 42,3 \sqrt{\frac{\cos \alpha}{D}}, \text{ min}^{-1} \quad (15)$$

Ievietojot eksperimentālās iekārtas parametrus vienādojumā (15), var aprēķināt n_{kr} pēc vienādojuma (16):

$$n_{kr} = 42,3 \sqrt{\frac{\cos 15}{0,16}} = 104 \text{ min}^{-1} \quad (16)$$

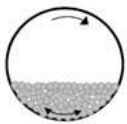
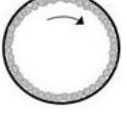
Darba un kritiskā rotācijas ātruma attiecība granulatoros parasti ir robežās, kas atbilst nosacījumiem (17):

$$\frac{n}{n_{kr}} \text{ ir no } 0,6 \text{ līdz } 0,85 \quad (17)$$

Mainot granulatora kameras apgriezienu skaitu vizuāli novērtē granulu veidošanas procesu (skat. 3.2 tabulu). Pārsniedzot aprēķināto kritisko apgriezienu skaitu $n > n_{kr}$, novērojama granulu izvietošanās pie cilindra sienām centrālās spēka ietekmē. Teorētiski aprēķinātais n_{kr} praktiski atbilst granulācijas procesā novērotajām parādībām. Par efektīvāko darba apgriezienu skaitu turpmākajos eksperimentos izvēlēts $n = 90 \text{ min}^{-1}$, pie kura novērojama intensīva granulu velšanās un krišana, sasniedzot augšējo punktu rotācijas kustības virzienā. Iegūtās granulas žāvēja un apdedzināja temperatūrās intervālā no 950 līdz 1150 °C.

3.2 tabula

Granulu pārvietošanās cilindriskā darba kamerā atkarībā no iestatītā rotācijas ātruma $n \text{ (min}^{-1}\text{)}$.

Rotācijas ātrums, min^{-1}	Granulu kustības shēma	Novērojumi, rezultāts
10–30		Novērojama granulu kustība cilindra apakšējā daļā.
30–80		Novērojama granulu velšanās un granulu pārvietošanās cilindra sānu daļā rotācijas kustības virzienā.
80–110		Novērojama intensīva granulu velšanās un granulu brīva krišana, sasniedzot augšējo punktu rotācijas kustības virzienā.
>110		Novērojama granulu izvietošanās pa visu cilindra sienu, centrālās spēka iedarbībā, to brīva krišana nenotiek.

3.2.2. Keramisko dobo granulu īpašības

Vidēji 85% visos eksperimentos iegūtās KDG nesatur vizuāli novērojamus defektus (iztrūkstošus fragmentus vai plaisas) pēc žāvēšanas un apdedzināšanas visos izvēlētajos temperatūras režīmos.

Porainības, ūdens uzsūces, šķietamā blīvuma un bēruma blīvuma rezultāti

Lai pilnveidotu KDG iegūšanas tehnoloģiju un izpētītu produkta pamatīpašības, tika iegūtas granulas bez stikla piedevas. Iegūtie šķietamā blīvuma, bēruma blīvuma, porainības, ūdens uzsūces un īpatnējās virsmas laukuma mērījumu rezultāti apkopoti 3.3 tabulā. Analizējot rezultātus var secināt, ka, sākot no 1050 °C apdedzināšanas temperatūras, porainība un ūdens uzsūcē ievērojami samazinās, bet visaugstākā porainība, ūdens uzsūce un īpatnējais virsmas laukums iegūstami pēc KDG apdedzināšanas 950 °C temperatūrā. Šo efektu varētu saistīt ar šķidrās fāzes izraisīto atvērto poru noslēgšanos saķepšanas procesa laikā un drumstalu sablīvēšanos, kas intensificējas sākot no aptuveni 900 °C, kā parādīts 3.6. att. (69.lpp.). Granulas pēc apdedzināšanas pie 1150 °C uzrāda viszemāko ūdens uzsūces spēju un porainību. Var secināt, ka, paaugstinoties apdedzināšanas temperatūrai, bēruma un šķietamā blīvuma palielināšanās ir pakāpeniska. Bēruma un šķietamais blīvumi pēc apdedzināšanas pie 1150 °C ir visaugstākie.

3.3 tabula

KDG (bez stikla piedevas) šķietamās porainības, ūdens uzsūces, šķietamā blīvuma un bēruma blīvuma rezultāti dažādās apdedzināšanas temperatūrās.

Parametrs	Apdedzināšanas temperatūra, °C				
	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C
Šķietamā porainība, %	66±1	33±1	34±1	21±3	21±3
Ūdens uzsūce, %	101±3	32±2	37±2	24±3	15±2
Šķietamais blīvums, g·cm ⁻³	1,51±0,06	1,52±0,08	1,54±0,04	1,59±0,05	1,66±0,15
Tilpuma masa, g·cm ⁻³	0,55±0,10	0,51±0,08	0,52±0,10	0,56±0,08	0,70±0,14
Īpatnējās virsmas laukums* (m ² ·g ⁻¹)	1,907	0,906	0,554	0,379	0,223
Poru tilpums* (cm ³ ·g ⁻¹)	0,062	0,050	0,018	0,012	0,006
Poru izmērs* (vidējais rādiuss, nm)	6,5	6,6	6,4	5,9	5,5

* - noteikts tikai KDG sienīnai, neieskaitot granulas dobuma tilpumu.

Ar slāpekļa adsorbcijas metodes (BET) palīdzību tika iegūts diferenciālais mezo- un mikro-poru tilpumu sadalījums, kas apkopots 3.3 tabulā. No iegūtajiem datiem var secināt, ka vislielākais poru tilpums ir granulām, kas apdedzinātas 950 °C temperatūrā, jo šajā apdedzināšanas temperatūrā mālu saķepšana vēl nav sākusies. Mālu saķepšanas sākšanās ir novērojama granulās, kuras ir apdedzinātas 1000 °C, tām ļoti strauji samazinās poru tilpums. Vismazākais poru tilpums ir tām granulām, kas apdedzinātas temperatūrā virs 1000 °C. Augstāk minētās īpašību izmaiņas apdedzināšanas procesā labi korelē ar optiskās dilatometrijas rezultātiem, kas parādīti 3.6. att. (69.lpp.).

Keramisko dobo granulu forma un morfoloģija

Iegūto KDG vidējais diametrs bija no 5,5 līdz 8,8 mm, vidējais sienīņu biezums bija no 0,65 līdz 0,85 mm. KDG virsma atšķiras no lodveida virsmas ar noapaļotiem izvirzījumiem, kuru augstums no nosacīti pieņemtās KDG ārējā diametra virsmas ir no 0,8 līdz 1,5 mm, kā

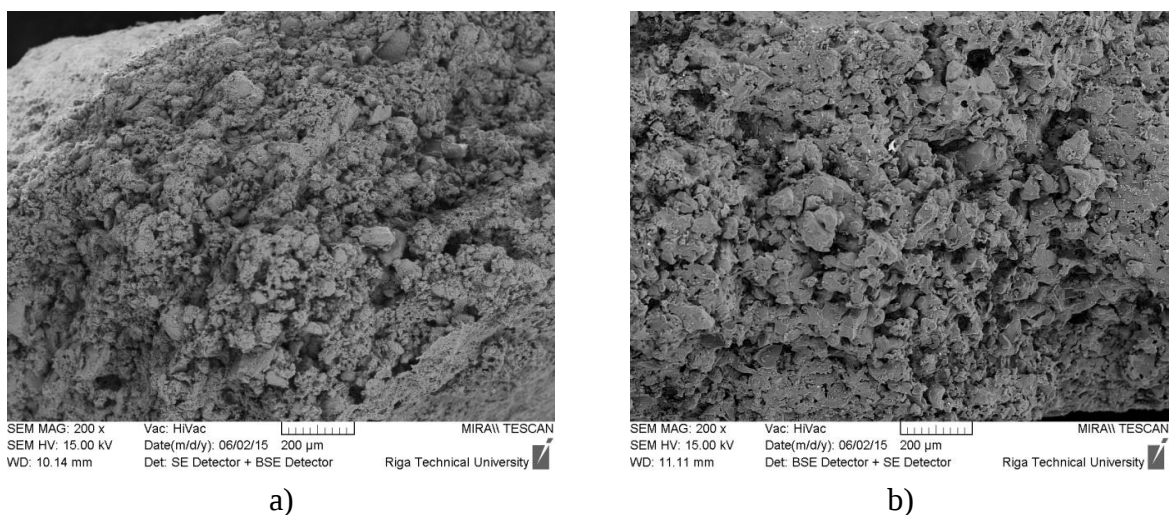
parādīts 3.18. att. Optiskās digitālās mikroskopijas attēlos novēroto darbā iegūto granulu virsmas un sienīņas ir izteikti porainas.

Apdedzināšanas temperatūras un stikla piedevu daudzuma palielināšana izraisa materiāla sablīvēšanos un ar to saistītu porainības samazināšanos (skatīt 3.19. att. a un b), līdzīgi kā aprakstīts darba 3.1 nodaļā.

Apkopojot iegūto informāciju par KDG īpašībām, kā arī ņemot vērā rezultātus par mālu-stikla sistēmas ar dažādām stikla piedevu koncentrācijām īpašībām pēc apdedzināšanas dažādās temperatūrās, keramiskās dobās granulas turpmākiem eksperimentiem ieguva no sastāviem, kas satur: 5, 7, 10 un 13 masas % stikla. Iegūtās granulas apdedzināja 800, 900 1000 un 1050 °C temperatūrās. Pētījumā izvēlētie apdedzināšanas temperatūras režīmi un pievienotā stikla koncentrācija būtiski neietekmē vizuāli novēroto KDG formu.



3.18. att. KDG a) pēc apdedzināšanas 1000 °C temperatūrā un b) pēc pāršķelšanas.

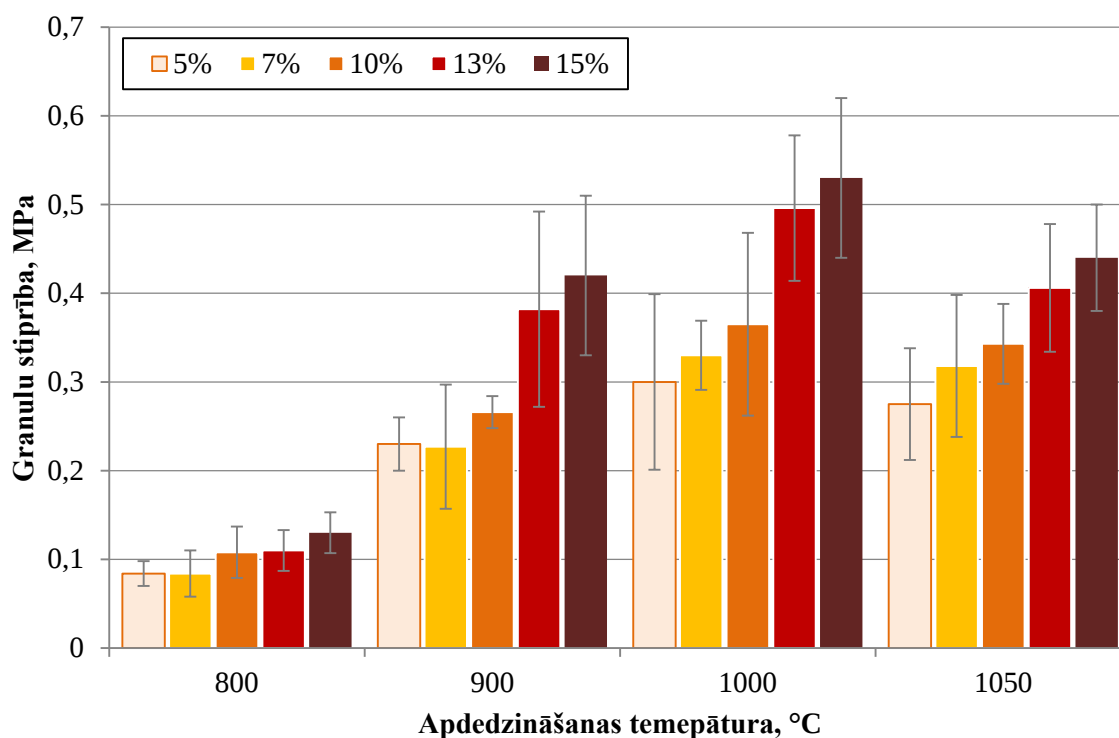


3.19. att. KDG lūzuma virsmas SEM attēli pēc apdedzināšanas a) 800 °C un b) 1050 °C temperatūrās.

3.2.3. KDG fizikāli-mehāniskās īpašības

Granulu mehāniskajai stiprībai ir liela nozīme to pielietošanai dažādās nozarēs, tāpat tai ir būtiska loma liela apjoma materiālu glabāšanas, dozēšanas, transportēšanas un tālākās izmantošanas procesos. Piemēram, granulveida materiāls ar mehāniskā transportiera palīdzību tiek iepildīts silosā, kura augstums var sasniegt 10-20 m. Materiāla mehāniskai stiprībai jānodrošina krītošo daļiņu trieciena izturība un izturība pret bērtā materiāla izraisīto spiedienu. Tā kā iegūtajām KDG ir neregulārā forma ar dažāda lieluma izvirzījumiem, tām praktiski nav piemērojamas individuālu granulu stiprības noteikšanas metodes. Tādēļ izvēlēta testēšanas metode pēc standarta “GOST 9758-2012 Mehāniskās stiprības noteikšana” (*Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний – kr.val.*) darbā iegūto granulu materiālu testēšanai. Granulu mehāniskās stiprības spiežot cilindrā rezultāti apkopoti 3.20. att.

KDG ar stikla piedevu paraugu mehāniskā stiprība spiežot cilindrā mainās no 0,08 līdz 0,11 MPa, attiecīgi palielinot stikla piedevu saturu līdz 10 un 13 masas % pēc apdedzināšanas 800 °C temperatūrā (skat. 3.20. att.). Apdedzināšanas temperatūras palielināšana līdz 900 vai 1000 °C ievērojami palielina visu pētīto KDG mehānisko izturību robežās attiecīgi no 0,22 līdz 0,38 MPa un no 0,3 līdz 0,49 MPa, kas labi korelē ar šo materiālu mehānisko stiprību spiedē (skat. 3.14. att.). Tālāka apdedzināšanas temperatūras palielināšana līdz 1050 °C, granulu mehānisko stiprību nepaaugstina.

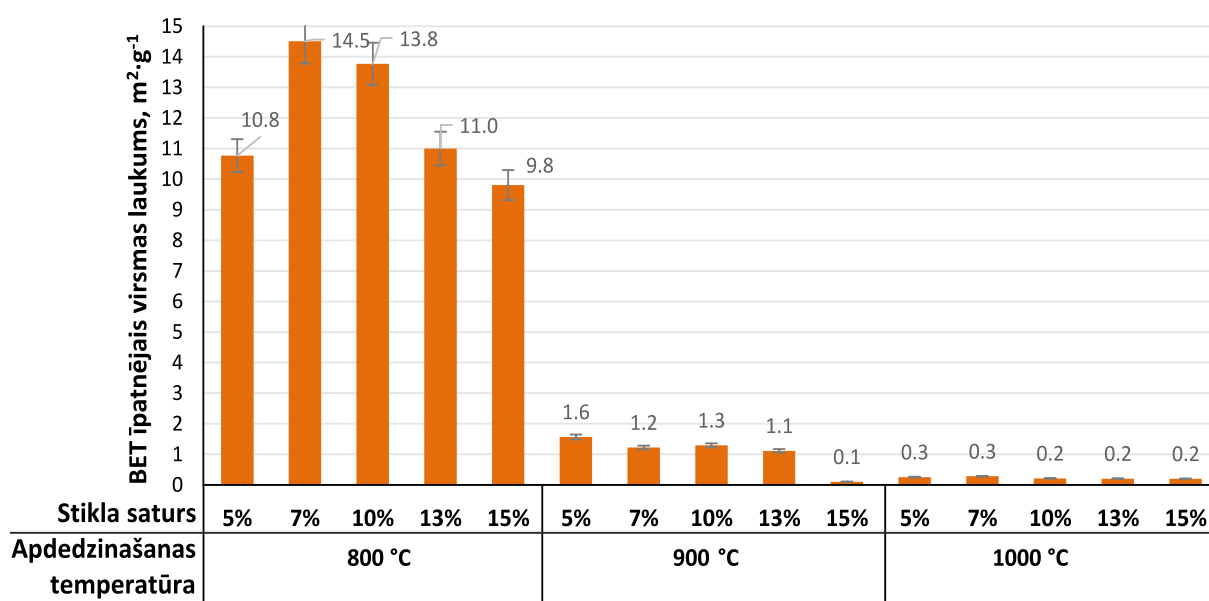


3.20. att. KDG mehāniska stiprība spiežot cilindrā atkarība no stikla piedevu koncentrācijas un apdedzināšanas temperatūras.

Iegūtajām keramiskajām dobajām granulām ar dažādu stikla saturu sastāvā, izmantojot BET metodi, tika noteikta īpatnējā virsma. Granulas, kas iegūtas apdedzinot 800 °C temperatūrā raksturojas ar lielu īpatnējo virsmu robežās no 11 līdz 14,5 m²·g⁻¹. Līdzīgi kā

keramiskā materiāla porainība, granulu īpatnējās virsmas laukums, palielinot apdedzināšanas temperatūru līdz 1000 °C, krasi samazinās un nepārsniedz 0,3 m²·g⁻¹ (skat 3.21. att.).

Kā secināms no veiktajiem pētījumiem, iegūtās KDG, tai skaitā stikla piedevu saturošās, raksturojas ar lielu īpatnējo virsmu un samērā augstu mehānisko stiprību. Pamatojoties uz iepriekšminēto, darbā tika iegūti sorbenti ar feromagnētiskām īpašībām. Tā šihtas sastāvā bez māla un stikla piedevām tika pievienots pulverveida dzelzs vai citi rūpnieciskie atkritumi (plāva), kas satur dzelzs oksīdu maisījumu (Fe₃O₄, FeO un Fe₂O₃), kas piešķir iegūtajām granulām feromagnētiskās īpašības. Feromagnētiskā sorbenta ideja un iegūšanas paņēmieni ir aizsargāti ar Latvijas patentu (LV14822B, 20.06. 2014). Iegūtais produkts un tā īpašības šī promocijas darba ietvaros tālāk netika pētītas.

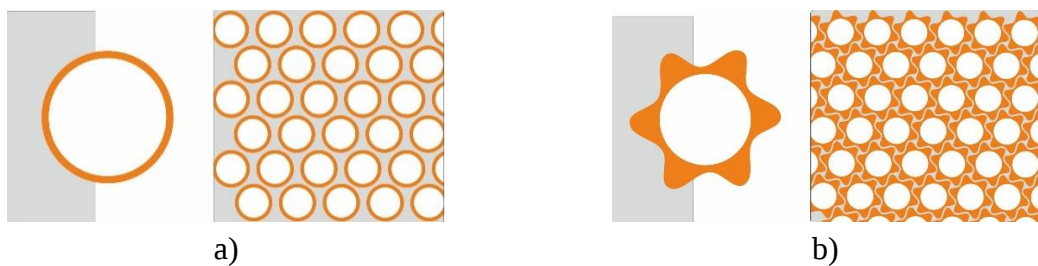


3.21. att. KDG īpatnējās virsmas laukuma (pēc BET N₂) atkarībā no stikla daudzuma (dots masas %) un apdedzināšanas temperatūras.

3.2.4. KDG-betona celtniecības bloki un to īpašības

Iepriekšējā nodaļā apskatīta specifiskas formas dobo keramikas granulu iegūšana no sasmalcinātas mālu-stikla šihtas pēc apdedzināšanas relatīvi zemās temperatūrās (800 °C) ar dažādos tehnoloģiskos procesos derīgu mehānisko izturību un porainību.

Viena no iegūto granulu pielietojuma jomām varētu būt celtniecības bloku izgatavošana, aizstājot keramzīta granulas, kuras Latvijā vairs neražo. Ņemot vērā KDG īpatnējo formu, var izteikt pieņēmumu, ka, atšķirībā no sfēriska tipa objektiem, KDG varētu būt lielāka savstarpējā saķere efektīvāka fiksācija (stiegrošanās) cita materiāla matricā, kā parādīts 3.22. att. Šī efekta novērtēšanai tika izgatavoti un uz mehānisko stiprību pārbaudīti betona bloki ar 900 °C temperatūrā apdedzinātām KDG, tos salīdzinot ar keramzītu pildītiem betona blokiem (references materiāls).



3.22. att. Materiāla iestiprinājuma matricā un bēruma stāvokļa teorētiskie izvietojuma pieņēmumi a) sfēriska tipa un b) KDG īpatnējās formas objektiem.

Sākotnējai bloku izgatavošanai izvēlēta literatūrā aprakstītā keramzīta bloku izgatavošanas receptūra un ražošanas tehnoloģija [191], kas sastāv no sekojošiem posmiem: javas iejaukšana, formu aizpildīšana, bloku cietēšana, gatavo bloku atveidošana un izturēšana līdz 28 dienām. Darba gaitā starp keramzīta-betona (KER-B) un KDG-betona bloku (KDG-B) izveidošanas procesu novērotas atšķirības: iejaucot KDG cementa javā novērota intensīva ūdens uzsūkšanās granulās, kas būtiski samazina javas plūstamību un KDG pārklājuma viendabīgumu.

Tādējādi pielāgota jauna tehnoloģiskā shēma, sadalot javas veidošanai nepieciešamo ūdens daudzumu divās daļās: vienu daļu KDG mitrināšanai, otru daļu cementa javas izveidei. Rezultātā izgatavoti divu veidu KDG-B: 3.23. att. a – viss ūdens daudzums tika izmantots cementa javas izveidei (receptūra K14) un 3.23. att. b - ūdens sadalīts divās daļās (receptūra K15).

Paraugam KDG-B ar 7 dienas ilgu izturēšanas laiku, izgatavotam pēc receptūrām K14 un K15, piemīt sekojošas fizikāli-mehāniskās īpašības: salīdzinot paraugu lieces stiprības rezultātus, paraugs K15 raksturojas ar 2,2 reizes lielāku stiprību nekā paraugs K14. Parauga K14 vidējā spiedes stiprība vērtība bija 1,46 MPa, bet parauga K15 – 3,77 MPa, kas ir gandrīz 2,6 reizes augstāka.



3.23. att. KDG betona bloku paraugi pēc lieces stiprības testēšanas a) K14 un b) K15.

Vizuāli novērtējot paraugus pēc lieces stiprības testēšanas, redzams, ka KDG-B K14 paraugā (3.23. att. a) ir daudz mazāk laužto dobo mālu granulu nekā paraugā K15 (3.23. att. b), kas nozīmē, ka paraugā K14 granulas nebija pietiekami sasaistītas ar cementa matricu, kā rezultātā betona matrica slogošanas laikā tika sagrauta ātrāk nekā KDG. Tā kā abiem paraugiem izmantota vienāda ūdens - cementa attiecība ($\bar{U}/C$), var secināt, ka KDG

mitrināšana uzlabo granulu un cementa matricas saistīšanās spēju, kas, savukārt, palielina paraugu spiedes stiprību. Turpmākiem eksperimentiem KDG-B izgatavošanai izmantota K15 receptūra.

Eksperimentu rezultātā izveidota tehnoloģiski optimāla receptūra (skat. 3.4 tabulu), betona maisījumam nepieciešamo ūdens daudzumu sadalot divās daļās: vienu daļu izmantojot KDG samitrināšanai, otru daļu iejaucot cementa javā. Kopējā Ū/C attiecība bija 0,9.

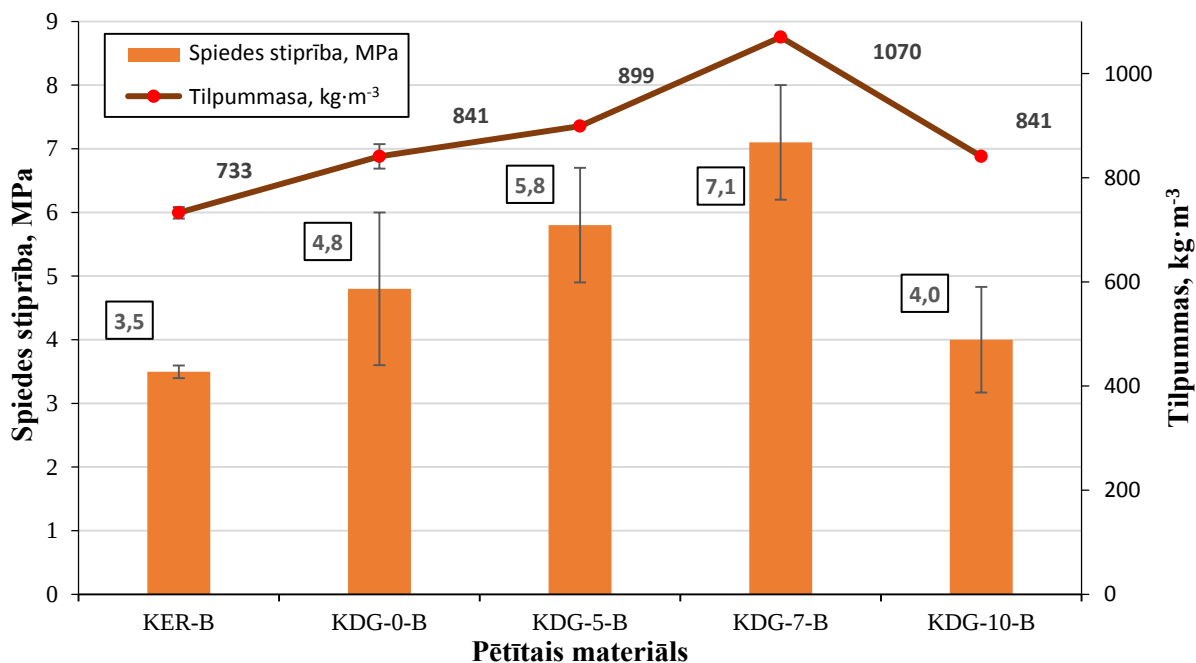
3.4 tabula

Receptūra KDG betona bloka izgatavošanai.

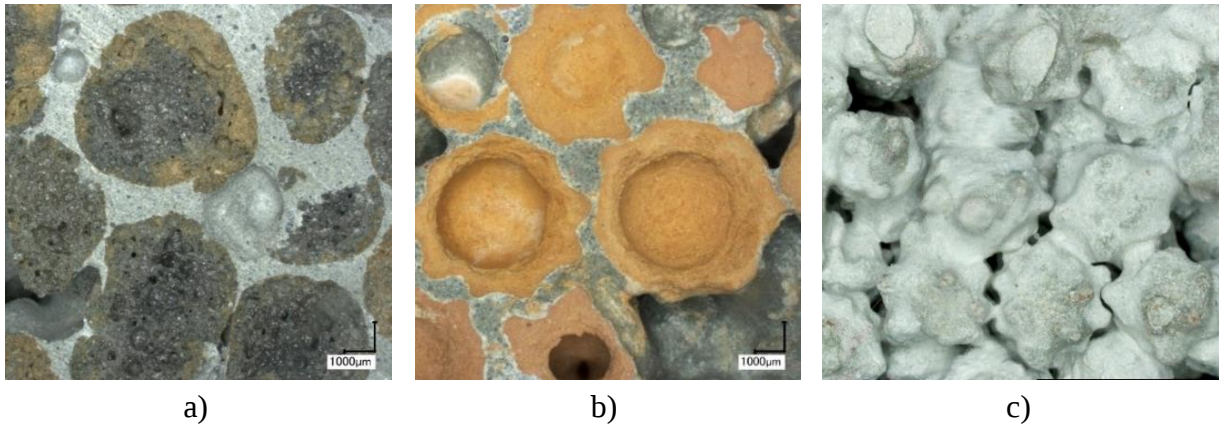
Viela	Daudzums, g	Daudzums, %	Ū/C
Cements	83,5	25,6	0,90
Mikrosilīcijs	17,4	5,3	
Ūdens	47,3(J) + 27,5(G) = 74,8	14,5(J) + 8,4(G) = 22,9	
Plastifikators	0,98	0,3	
KDG	150	45,9	

*J – ūdens daudzums javā; G – ūdens daudzums KDG samitrināšanai

KDG betona bloku (KDG-B) izgatavošanai izvēlētas granulas, kas iegūtas apdedzinot tās 900 °C temperatūrā un satur no 0, 5, 7 un 10 masas % stikla piedevas. Tika atlasītas granulas ar vienādu vidējo izmēru 8 ± 2 mm, atbilstoši 3.4 tabulā uzrādītajai receptūrai izveidojot betona maisījumu, ko iestrādāja un noblīvēja noteiktā izmēra (40×40×150 mm) formā, izturēja 28 dienas, atveidoja un izgatavoja KDG-B un keramzīta betona (KER-B) paraugus ar izmēriem 40×40×40 mm. Izgatavotajai paraugu sērijai noteica mehānisko spiedes stiprību un tilpuma masu (skat. 3.24. att.).



3.24. att. KER-B un KDG-B paraugu, kas satur KDG ar 0, 5, 7 un 10 masas % stikla piedevu (uz grafika apzīmēti KER-B, KDG-5-B, KDG-7-B un KDG-10-B attiecīgi), spiedes stiprība un tilpuma masa.

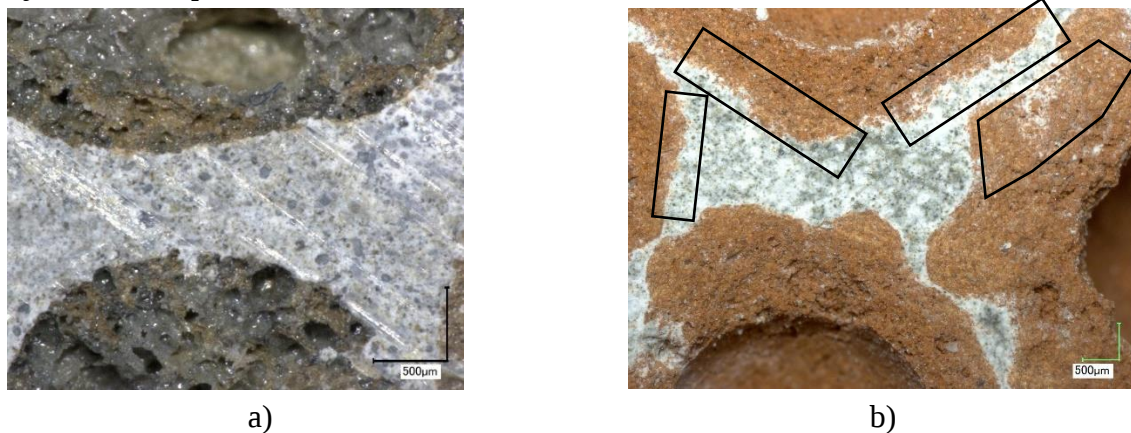


3.25. att. Optiskās mikroskopijas attēli a) KER-B un b) KDG-7-B šķērsgriezumiem, un c) KDG-7-B virsmi.

Kā zināms, vieglo betonu stiprība lielā mērā ir atkarīga no pildvielas stiprības, cementa patēriņa un betona sablīvēšanas pakāpes. Palielinot cementa patēriņu, pieaug sacietējušā cementa daļa betonā, pieaug betona stiprība, vienlaikus pieaug arī tā tilpuma masa un siltuma vadītspēja, kas nav vēlams. Kā redzams mūsu gadījumā, KDG-B salīdzinot ar KER-B visos gadījumos uzrāda būtiski lielākas spiedes stiprības vērtības, kas varētu būt skaidrojams ar KDG īpatnējo formu.

Aplūkojot paraugu griezumus un virsmu digitālajā mikroskopā (skatīt 3.25. att.) redzams, ka cementa java vienmērīgi pārklāj granulu virsmu abos gadījumos. Tai pat laikā KDG izvirzījumiem ir tendence saķerties vienam ar otru (3.25. att. c) un pilnīgāk nostiprināties cementā, kas būtiski palielina bloka mehānisko izturību.

Analizējot stikla piedevu ietekmi uz KDG-B mehānisko izturību, redzams, ka maksimālo stiprību 7,1 MPa, kas ir vairāk kā divas reizes lielāka nekā tādos pat apstākļos izgatavotam KER-B, sasniedz paraugu sērija, kas satur KDG ar 7 masas % stikla piedevu. Vienlaikus šiem paraugiem ir arī lielāka tilpuma masa. Tas, acīmredzot, ir saistīts ar KDG mehānisko stiprību (skat. 3.2.3 nodaļu) un virsmas īpatnībām, kas nodrošina maksimālo saķeri ar cementa akmeni. Aplūkojot paraugu griezumu (skatīt 3.26. att.) redzams, ka KDG un cementa java labi saistās. Šo efektu var skaidrot ar cementa javas iespiešanos KDG porainajās sienās, kas labi redzams 3.26. att. b attēlā. KER-B gadījumā novērojama ievērojami mazāka cementa piena difūzija keramzīta pildvielā.



3.26. att. Optiskās mikroskopijas attēli a) KER-B un b) KDG-7-B paraugu šķērsgriezumiem.

3.2.5. Secinājumi

1. Izmantojot cilindrisko rotācijas granulācijas iekārtu un izdegoša šablona metodi, izstrādāta tehnoloģija keramisko dobo granulu iegūšanai. Granulas atkarībā no lodveida formas, raksturojas ar attīstītu virsmu, kurā novērojami izteikti, līdz 1,5 mm augsti izvirzījumi.
2. Iegūto granulu virsmas un sieniņas, kuru biezums parasti nepārsniedz 0,85 mm, ir izteikti porainas. Stikla piedevu satura no 5 līdz 15% un apdedzināšanas temperatūras palielināšana no 800 līdz 1050 °C izraisa granulu ūdens uzsūces samazināšanos no 100 uz 15%, kā arī šķietamā blīvuma palielināšanos no 1,5 uz 1,66 g·cm⁻³.
3. KDG mehāniskā stiprība, līdzīgi ka mālu-stikla keramikas gadījumā, palielinās līdz ar stikla satura palielināšanu šīhtā un apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu, sasniedzot maksimālo vērtību (0,49 MPa), pēc apdedzināšanas 1000 °C temperatūrā izmantojot 15 masas % stikla piedevu.
4. Salīdzinot pēc keramzīta celtniecības bloku izgatavošanas tehnoloģijas izgatavotos keramzīta un izstrādāto KDG celtniecības blokus, secināts, ka ar KDG iegūtie celtniecības bloka paraugi raksturojās ar lielāku mehānisko izturību, sasniedzot līdz pat 100% lielāku spiedes stiprību.

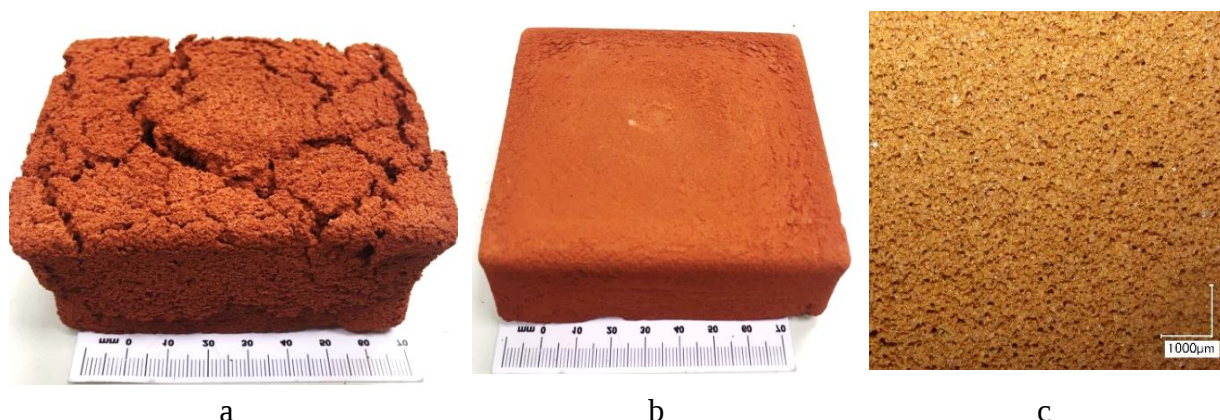
3.3. Augsti porainas stiklu saturošas mālu putu keramikas iegūšana un īpašības

Pēdējās desmitgades laikā paaugstinātu interesi izsauc augsti porainie putu keramikas materiāli. Šajā darbā pētītie mālu-stikla sastāvi apdedzinātai keramikai nodrošina augstu porainību. Līdz ar to šajā darbā nolemts izgatavot un izpētīt mālu putu keramikas (MPK) materiālus, kas iegūti no pētītajiem mālu-stikla šihtas sastāviem.

3.3.1. Iegūto MPK paraugu morfoloģija

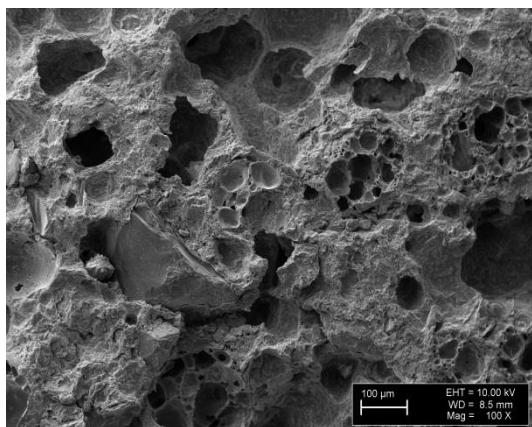
MPK iegūšanai izmantoti šajā darbā izpētītie mālu-stikla šihtas sastāvi ar stikla saturu 0, 5, 7 un 10 masas %, kas pēc izžāvēšanas fracionēti ar sietu metodi. Turpmākiem eksperimentiem izmantotas mālu-stikla šihtas ņemot vērā šī darba 3.1.1 nodaļā apkopotos datus par granulometrisku sastāvu. Augsti porainie materiāli iegūti no mālu-stiklu saturošas ūdens suspensijas, izmantojot tiešo uzputošanas paņēmieni ar rotācijas tipa dispergatora-kavitatora palīdzību, kā apskatīts šī darba 2.5.7 nodaļā. Iegūtā uzputotā suspensija iepildīta formās, žāvēta un apdedzināta temperatūru intervālā no 900 līdz 1050 °C. Iegūtajiem paraugiem pētīta virsmas morfoloģija un novērtētas fizikāli-mehāniskās īpašības.

Ar tiešo uzputošanas metodi iegūto MPK paraugu žāvēšana izraisa intensīvu paraugu sarukumu un plaisu veidošanos tajos, kā redzams 3.27. att. a. Sasmalcināta stikla, ar daļiņu izmēru no 0,03 līdz 0,07 mm, pievienošana izraisa keramikas masas liesināšanu, kas novērš plaisu veidošanos gan žāvēšanas, gan arī apdedzināšanas procesos, saglabājot relatīvi nemainīgu veidnē iegūto formu, kā parādīts 3.27. att. b un c. Homogenizācijas laikā saistītā gaisa radītās poras ar izmēriem no 20 līdz 150 μm ir ar vienmērīgu izkliedi materiālā, kā novērots drumstalu paraugos ar skenējošā elektronu mikroskopa (SEM) palīdzību. Mehāniski saistītā ūdens atbrīvošanās, organisko piemaisījumu izdegšana un karbonātu sadalīšanās izraisa poru ar izmēriem mazākiem par 1 μm veidošanos, kā parādīts 3.28. att.

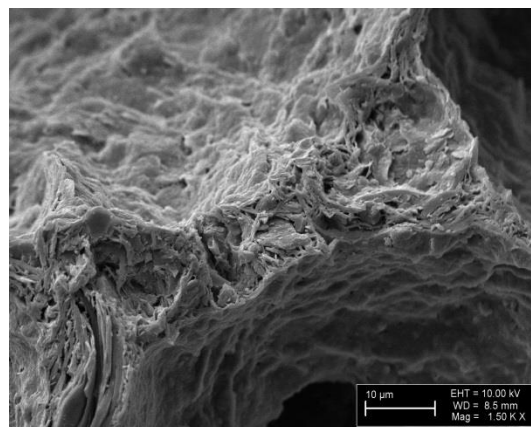


3.27. att. MPK paraugi pēc apdedzināšanas 1000 °C temperatūrā:

- a) WG0-1000 (bez stikla); b) WG10-1000 (ar pievienotu stiklu) parauga kopskats un
- c) WG10-1000 parauga virsmas optiskās mikroskopijas attēls (30× palielinājums).



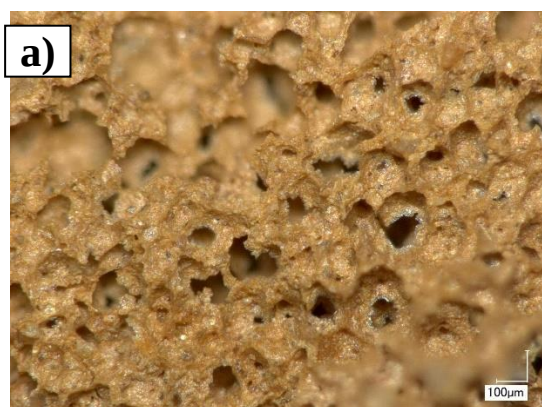
a)



b)

3.28. att. MPK WG5-900 drumstalas struktūras SEM attēli: a) poru struktūras (100× palielinājums) un b) poru sienīņas (1500× palielinājums).

Temperatūras paaugstināšana virs 900 °C izraisa sienīņu biezuma palielināšanos starp porām, kā parādīts 3.29. att. Stikla pievienošana un tā koncentrācijas palielināšana izsauc stiklveida fāzes transformāciju un materiāla blīvuma palielināšanos.

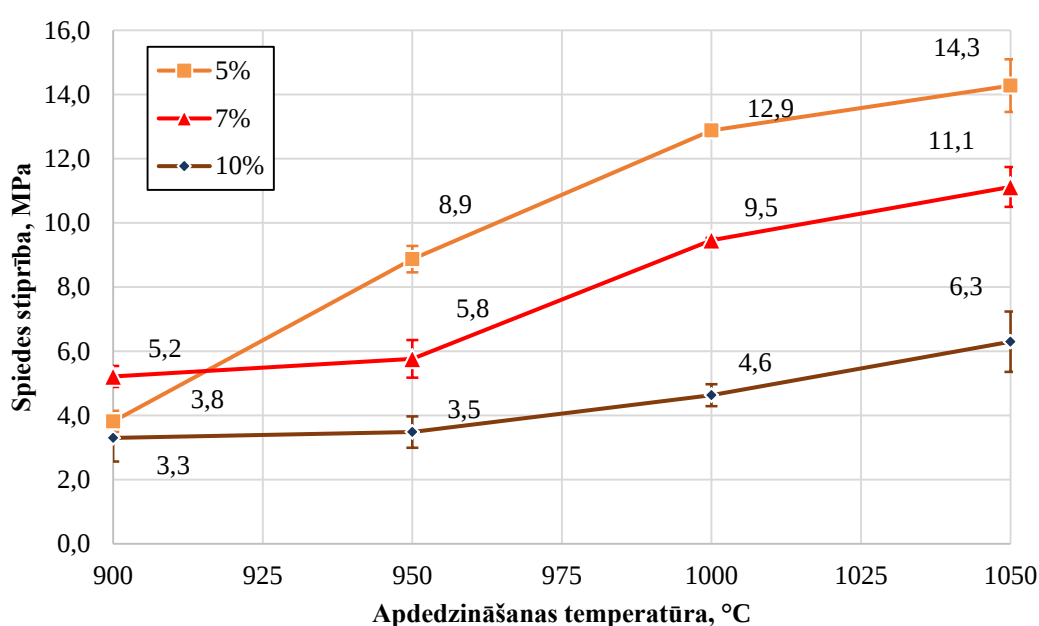


3.29. att. MPK ar stiklu šķērs griezuma optiskās mikroskopijas attēli 200× palielinājumā: a) WG5- 900 °C; b) WG5-1050 °C; c) WG10-900 °C; d) WG10-1050 °C.

3.3.2. Iegūto MPK paraugu fizikāli-mehāniskās īpašības

MPK spiedes stiprība

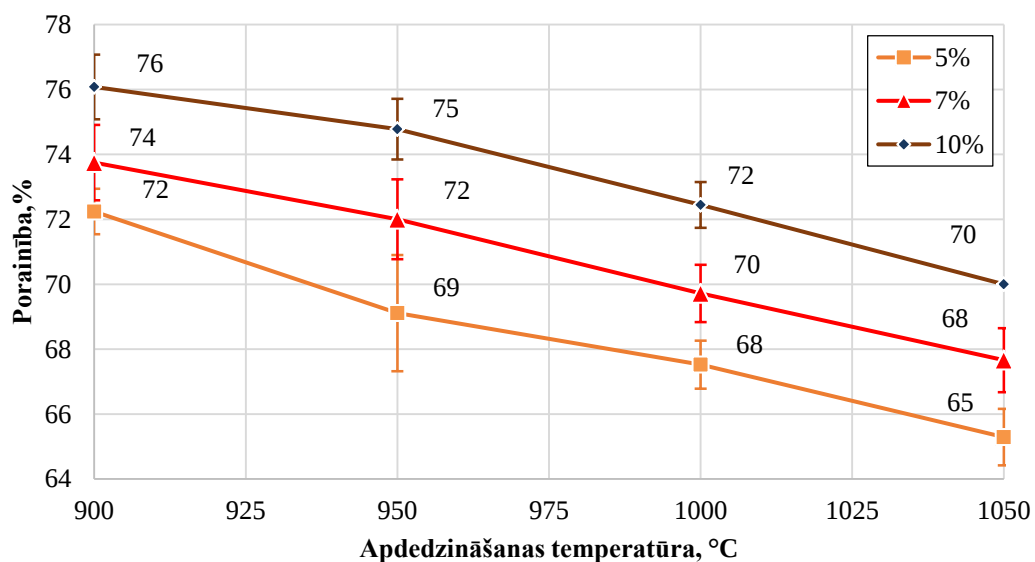
MPK ar stikla saturu 7 masas % raksturojas ar lielāku spiedes stiprību (5,2 MPa), salīdzinot ar 5 (3,8 MPa) vai 10 masas % (3,3 MPa) saturošiem paraugiem pēc apdedzināšanas 900 °C temperatūrā, kā parādīts 3.30. att. Apdedzināšanas temperatūras palielināšana intervālā no 950 līdz 1050 °C dod intensīvu spiedes stiprības pieaugumu 5 masas % saturošai MPK, sasniedzot 8,9 (950 °C), 12,9 (1000 °C) un 14,3 MPa (1050 °C). Mālu daļiņu saistīšanās ar lielāku koncentrāciju izkusušās stiklveida fāzes apdedzināšanas temperatūras intervālā no 950 līdz 1050 °C izraisa mazāk intensīvu spiedes stiprības palielināšanos MPK, sasniedzot attiecīgi no 5,8 līdz 11,1 MPa (7 masas %) un no 3,5 līdz 6,3 MPa (10 masas %). Šis efekts ir saistīts ar mazāk izturīgās amorfās fāzes sabrukšanu MPK struktūrā zem pieliktās slodzes.



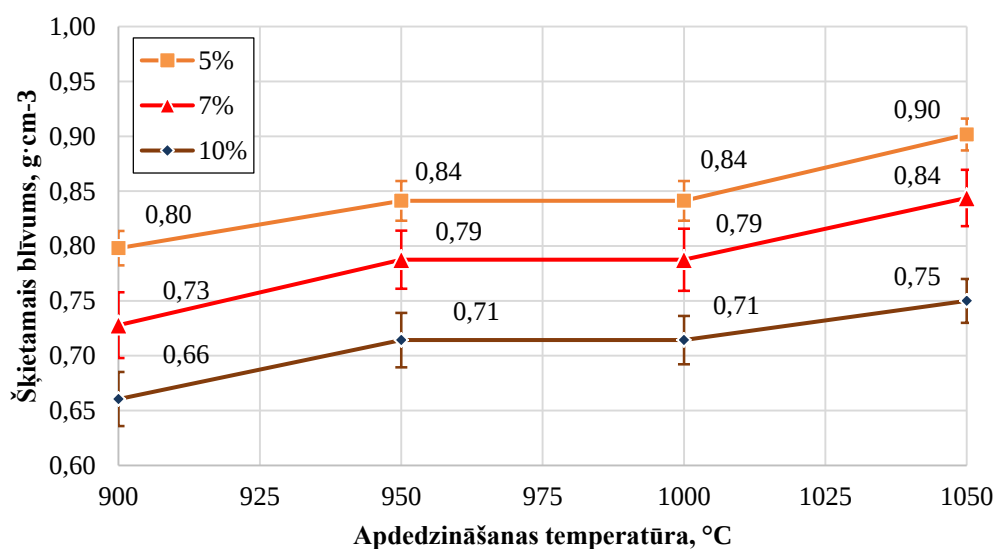
3.30. att. Spiedes stiprības atkarība no apdedzināšanas temperatūras un stikla satura.

MPK atvērtā porainība, šķietamais blīvums un ūdens uzsūce

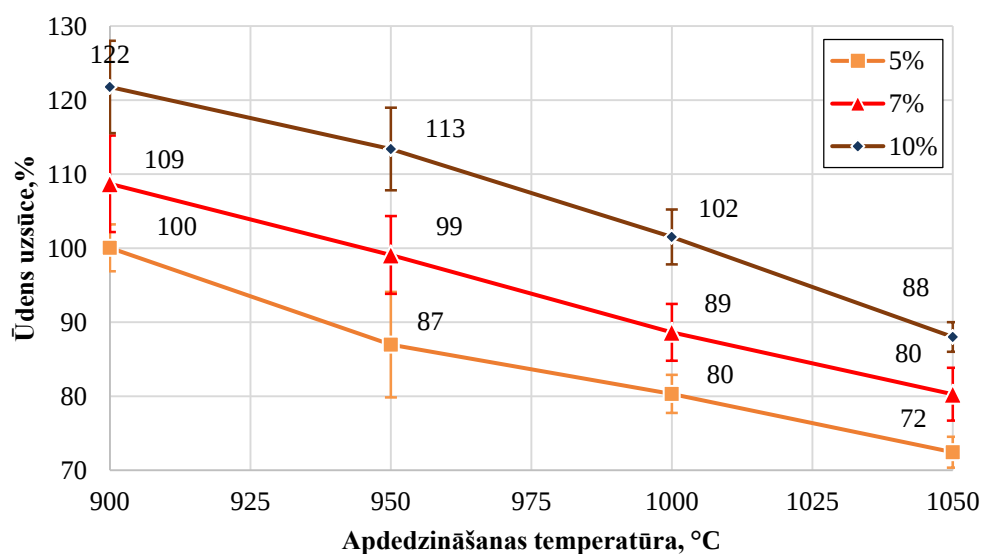
Ar Arhimēda metodi noteikts, ka pētīto MPK porainība pieaug par 2-3%, palielinot stikla koncentrāciju no 5 līdz 7%; un par 2-3%, palielinot stikla piedevas saturu no 7 līdz 10 masas %. Atvērtā porainība samazinās līdz ar apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu, jo materiāls saķepinās un poras apvienojas vai izzūd. Porainība samazinās par 2-2,5%, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru par 50 °C (skat 3.31. att.). Ar Arhimēda metodi noteikts arī tas, ka, palielinoties apdedzināšanas temperatūrai, palielinās MPK šķietamais blīvums. Tomēr šķietamais blīvums visiem paraugiem pēc apdedzināšanas temperatūras intervālā no 950 līdz 1000 °C: $0,84 \pm 0,02$ (5 masas %), $0,79 \pm 0,03$ (7 masas %) un $0,71 \pm 0,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (10 masas %) ir konstants, (skat. 3.31. att.), savukārt MPK ūdens uzsūkšanas spēja samazinās, palielinot apdedzināšanas temperatūru (skat 3.33. att.). Nepieciešams atzīmēt, ka salīdzinot ar mālu-stikla keramisko materiālu (skat 3.10. att.) MPK novērojama pretēja tendence. Maksimālo ūdens uzsūci uzrāda paraugi, kas satur 10 masas % stikla, kas pie 900 °C apdedzināšanas temperatūras sasniedz 122%.



3.31. att. Porainības atkarība no apdedzināšanas temperatūras un stikla satura.



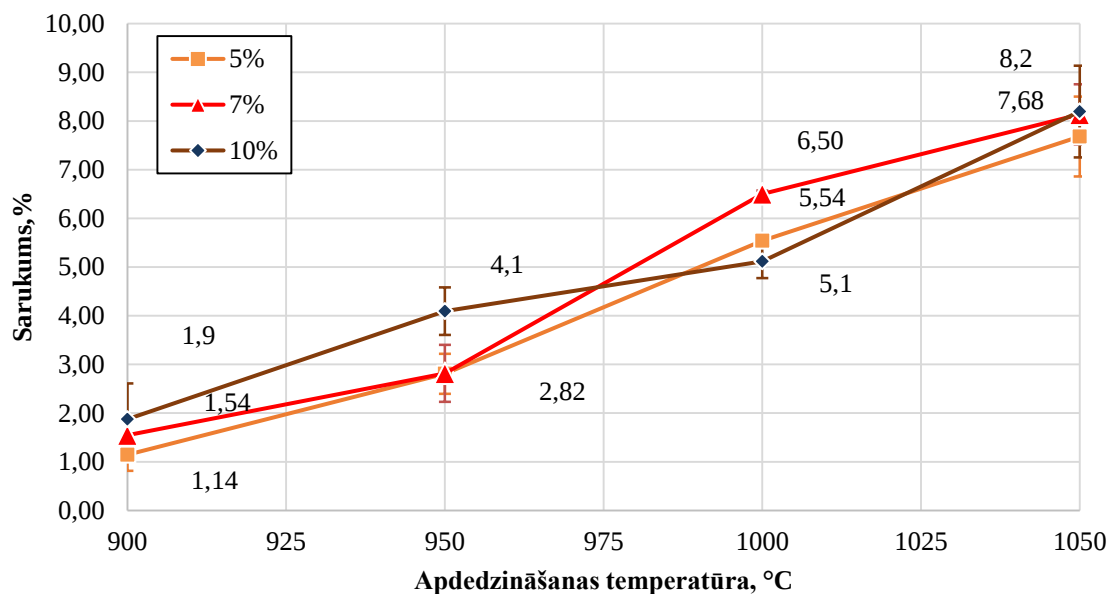
3.32. att. Šķietamā blīvuma atkarība no apdedzināšanas temperatūras un stikla satura.



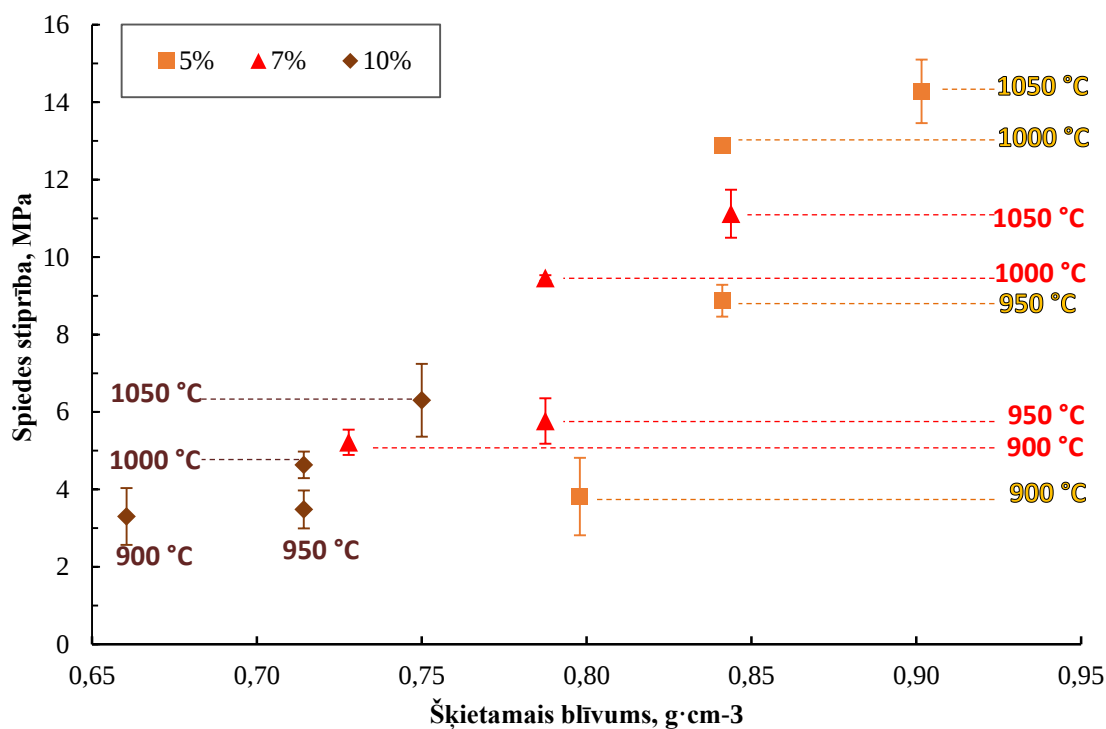
3.33. att. Ūdens uzsūces atkarība no apdedzināšanas temperatūras un stikla satura.

MPK paraugu sarukums

Apdedzināšanas temperatūras palielināšana izraisa visu MPK paraugu vienmērīgu sarukuma pieaugumu no 1-2% (900 °C) līdz 7,7-8,0% (1050 °C), kā parādīts 3.34. att. MPK sastāvā esošais gāzes saturošo poru tilpuma apjoms no 65 līdz 75% izsauc ievērojamu sarukuma samazināšanos, salīdzinot ar analogu sastāva blīvu keramiku, kuras sarukums ir no 4 (pie 900 °C) līdz 8-12% (pie 1050 °C). Korelācija starp MPK spiedes stiprības pieaugumu un šķietamā blīvuma palielināšanos ir tuvu lineāra visu paraugu gadījumos pēc apdedzināšanas vienādās temperatūrās (izņemot 900 °C), kā redzams 3.35. att.



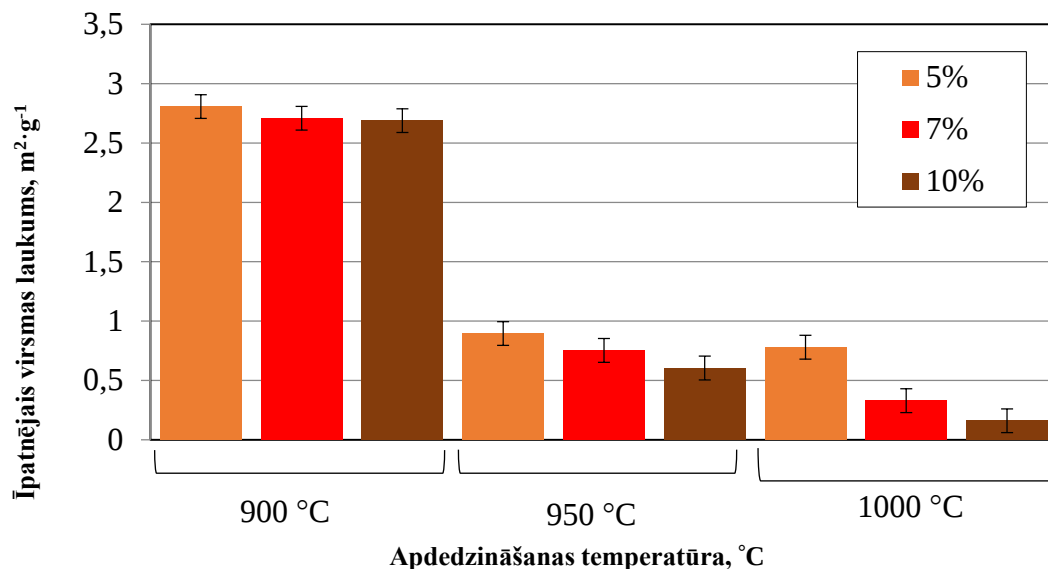
3.34. att. Sarukuma atkarība no apdedzināšanas temperatūras un stikla satura.



3.35. att. Spiedes stiprības atkarība no šķietamā blīvuma un stikla satura.

MPK īpatnējā virsma

Keramikas struktūras saķepšanas izraisītā visu pētīto MPK paraugu matricās esošo poru apvienošanās samazina īpatnējo virsmas laukumu no $\sim 2,8$ uz $\sim 0,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pēc apdedzināšanas temperatūras palielināšanas no 900 uz 950 °C. Apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana līdz 1000 °C ievērojami samazina īpatnējo virsmas laukumu tikai MPK paraugiem ar stikla saturu 7 un 10 masas %, sasniedzot attiecīgi 0,5 un $0,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (3.36. att.).



3.36. att. Stikla piedevu ietekme uz MPK īpatnējo virsmas laukumu (pēc N_2 BET).

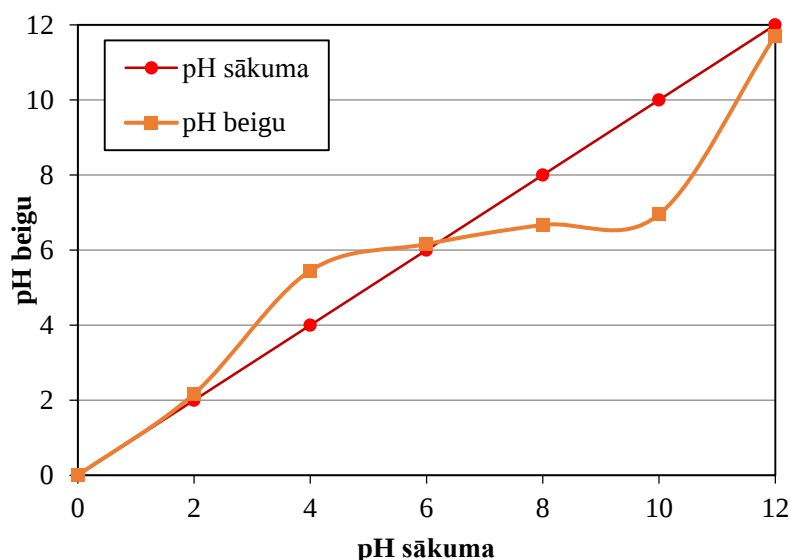
3.3.3. MPK sorbcijas īpašību pētījumi

Kā bija redzams no iepriekšējiem pētījumiem (skat. 3.30. att. un 3.31. att.), iegūtā putu keramika raksturojas ar augstu porainību, kas praktiski sasniedz 80% un vienlaicīgi, pietiekamu mehānisko stiprību. Šāds materiāls varētu būt potenciāli izmantojams kā sorbents ūdens piesārņojuma samazināšanai, piemēram, tekstilrūpniecībā. Bija nolemts veikt putu keramikas paraugu sorbcijas īpašību pētījumus, par modeļvielu izmantojot anjono tekstila krāsvielu BTB.

Pamatojoties uz 3.3.2 nodaļā parādīto eksperimentu rezultātiem (liela īpatnējā virsma un pietiekoša spiedes stiprība), par pētīšanas objektu izvēlēta putu keramika, kas satur 10 masas % stikla, pēc apdedzināšanas 900 °C temperatūrā.

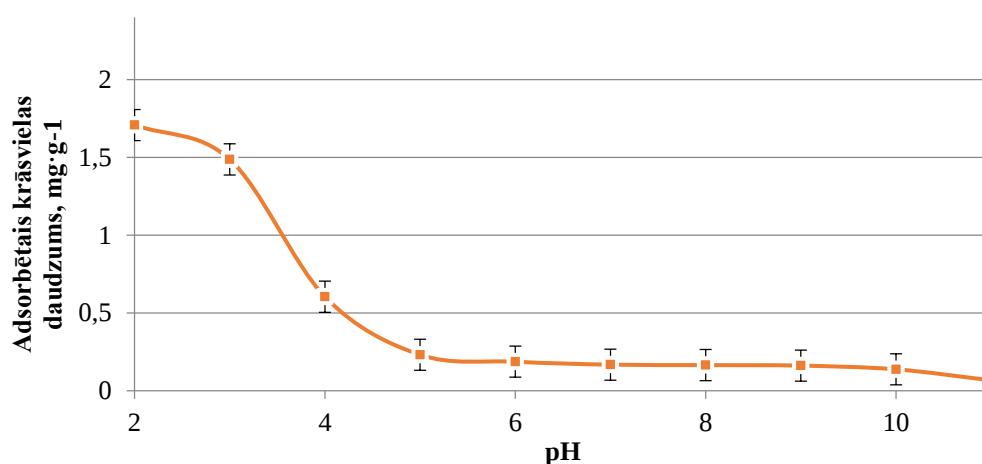
No dabīgajiem minerāliem iegūto sorbentu sorbcijas spēju var ievērojami ietekmēt vides pH. Sorbenta cieto daļiņu virsmas var raksturot ar pH nulles lādiņa punktu [152], [156], [169]. Nulles lādiņa punkts pH_{NLP} ir pH vērtība, pie kuras daļiņas virsmas kopējais lādiņš ir vienāds ar nulli. pH vērtības, kas atbilst pH_{NLP} , ir viens no vissvarīgākajiem minerālu sorbcijas spējas elektroķīmiskajiem raksturojumiem.

Piemēram, kvarcam (SiO_2) $\text{pH}_{\text{NLP}} = 2,9$ [192], kaolinītam ($\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$) pH_{NLP} ir robežās 5 – 7 [193], bet $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{pH}_{\text{NLP}} = 9,0 - 9,2$ [194]. Ja $\text{pH} > \text{pH}_{\text{NLP}}$, sorbenta virsma ir negatīvi lādēta un sorbents pamatā saistīs katjonus. Savukārt, ja $\text{pH} < \text{pH}_{\text{NLP}}$, tad sorbenta virsma ir pozitīvi lādēta, sorbents galvenokārt saistīs anjonus [152].



3.37. att. Nulles lādiņa punkta noteikšana paraugam.

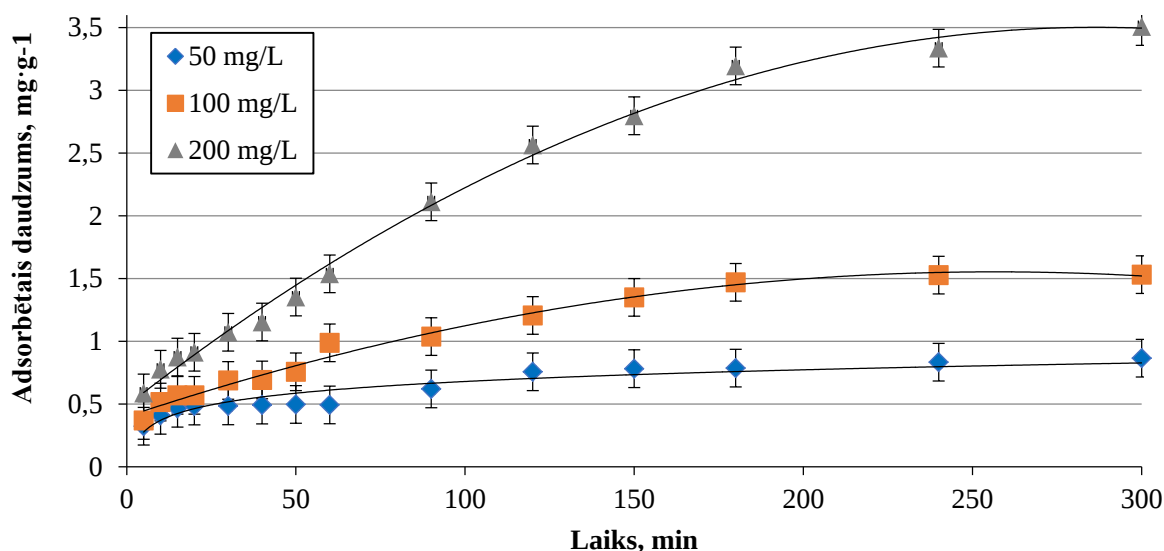
Darbā pētītajiem mālu putu keramikas (MPK) paraugiem ar stikla saturu 10 masas % noteikts, ka $\text{pH}_{\text{NLP}} = 6,16$ (3.37. att.). Pētītā BTB modeļviela ir anjona tipa krāsviela, līdz ar to maksimālā sorbcijas spēja ir sagaidāma skābā vidē.



3.38. att. Keramisko paraugu sorbcijas spējas atkarība no vides pH pēc 60 min ilgas sorbcijas. Modeļvielas sākotnējā koncentrācija $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Kā redzāms no 3.38. att., maksimālā sorbcijas spēja ir konstatēta vides $\text{pH}=2$ gadījumā. Vides pH palielināšana izraisa parauga sorbcijas spējas samazināšanos, sasniedzot relatīvi zemāko punktu pie vides $\text{pH}=5$.

Eksperimentāli iegūtās BTB adsorbcijas kinētiskās sakarības trīs BTB koncentrāciju gadījumiem (50 , 100 un $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ir parādītas 3.39. att.



3.39. att. BTB krāsvielas sorbcijas kinētika MPK paraugam.

Darbā konstatēts, ka adsorbcijas laika un krāsvielas sākotnējās koncentrācijas palielināšana šķīdumā izraisa adsorbētā BTB masas palielināšanos. Novērots, ka BTB sākotnējā koncentrācija modeļšķīdumā ietekmē arī līdzsvara sasniegšanai nepieciešamo laiku. Ja sākuma koncentrācija ir $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, sorbcijas līdzsvars tiek sasniegts pēc 50 min, bet, ja sākuma koncentrācija ir $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, adsorbcijas līdzsvars iestājas pēc 250 min.

Lai noskaidrotu adsorbcijas mehānismu un procesa limitējošās stadijas, eksperimentālos datus pietiekami apmierinoši iespējams aproksimēt dažādiem kinētiskiem modeļiem. Lai primāri nodalītu adsorbata ārējās un iekšējās difūzijas limitējošo ietekmi uz adsorbcijas procesu, var tikt izmantots Vēbera-Morisa (*Weber-Moriss* angl.) difūzijas modelis [195], kas attēlots vienādojumā (18):

$$q_t = K_{id} t^{0,5} + C, \quad (18)$$

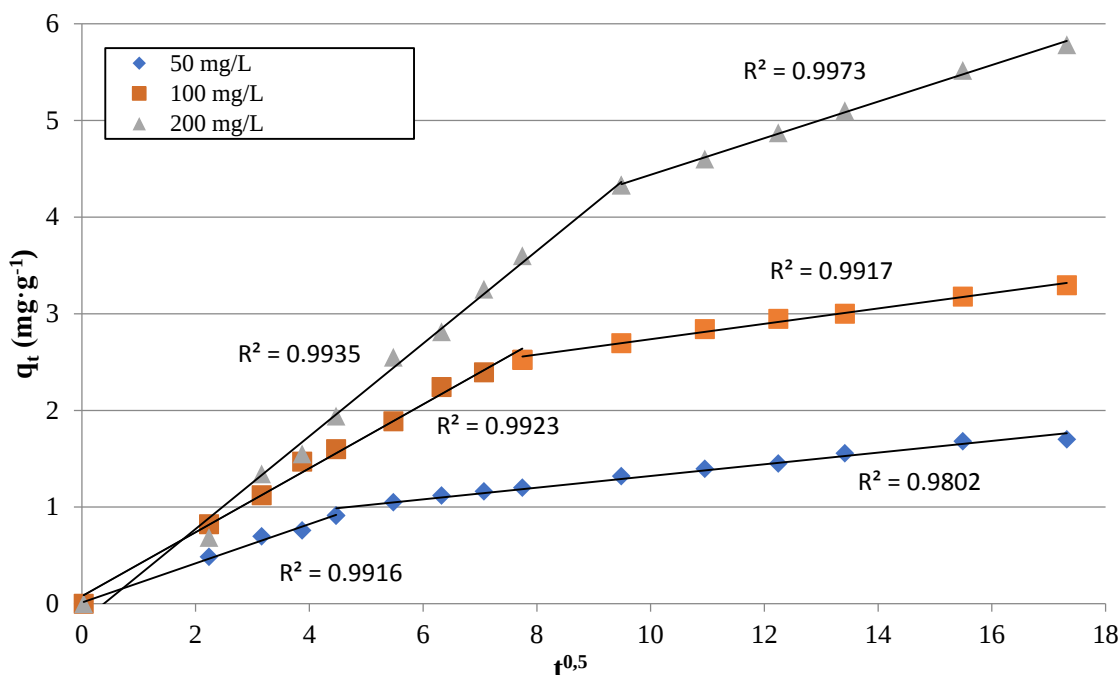
kur:

q_t – adsorbētās vielas daudzums, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

K_{id} – Vēbera-Morisa konstante jeb iekšējās difūzijas ātruma konstante porās, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$;

C – konstants parametrs, kas saistīts ar robežslāņa biezumu, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Sorbcijas procesam $q_t - t^{0,5}$ koordinātēs var izdalīt divas sorbāta masas pārnese stadijas. Stāvākais sakarības $q_t - t^{0,5}$ posms raksturo masas pārnese ārējās difūzijas izraisītu BTB molekulu difūziju no sorbāta tilpuma uz sorbenta virsmu. Pārējo posmu var attiecināt uz BTB molekulu difūziju sorbenta porās jeb tā saucamo iekšējo difūziju (skat. 3.40. att.).



3.40. att. BTB adsorbcijas procesa attēlojums $q_t-t^{0,5}$ koordinātēs atkarībā no BTB šķīduma sākotnējās koncentrācijas modeļvielā.

Pastāv uzskats, ka iekšējā difūzija ir adsorbcijas procesa norises ātruma limitējošā stadija, ja sakarība $q_t=f(t^{0,5})$ ir lineāra un šķērso koordinātes sākumpunktu ($C=0$). Gadījumos, kad konstante C nav nulle, adsorbcijas ātrumu būtiski ietekmē sorbāta difūzija caur robežslāni jeb iekšējā un ārējā difūzija vienlaicīgi [195]–[197].

Kā jau minēts, pieaugot krāsvielas BTB sākotnējai koncentrācijai šķīdumā, palielinās sasniedzamās adsorbcijas līdzsvara vērtības, kā arī nepieciešamais laiks šī līdzsvara sasniegšanai. Šis efekts ir saistīts ar iespējamo sadursmju skaita starp BTB molekulām un keramikas sorbenta virsmu palielināšanos, palielinot BTB koncentrāciju modeļvielā [197].

Adsorbcijas kinētiku uz cietas sorbenta virsmas ļoti bieži raksturo ar pseido-pirmās un pseido-otrās pakāpes kinētiskajiem modeļiem. Adsorbcijas kinētikas pseido-pirmās pakāpes vienādojumu izmanto adsorbcijas procesa raksturošanai uz robežvirsmas šķīdums – ciets ķermenis [198]. Šāda modeļa kinētiskā vienādojuma (19) arguments ir sorbenta sorbcijas spēja [169], [199].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (19)$$

Vienādojuma matemātiskas pārveidošanas rezultātā iegūst lineāro formu (20):

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)], \quad (20)$$

kur,

q_t – adsorbētās krāsvielas daudzums laikā t , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

q_e – adsorbētās krāsvielas daudzums līdzsvara stāvoklī, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

k_1 – pseido-pirmās pakāpes modeļa ātruma konstante, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

t – laiks, min.

Adsorbcijas kinētikas pseido-otrās pakāpes vienādojums ļauj novērtēt ne tikai difūzijas procesa limitējošo ietekmi uz adsorbcijas procesu ātrumu, bet arī reakcijas ietekmi uz sistēmas sorbāts-sorbents hemosorbciju un fizikālo sorbciju [200], [201]. Pseido-otrās pakāpes kinētikas modeļa vienādojumu klasiskā forma ir (21) [198]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2. \quad (21)$$

Šī vienādojuma atbilstošā lineārā forma (22) ir:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (22)$$

kur,

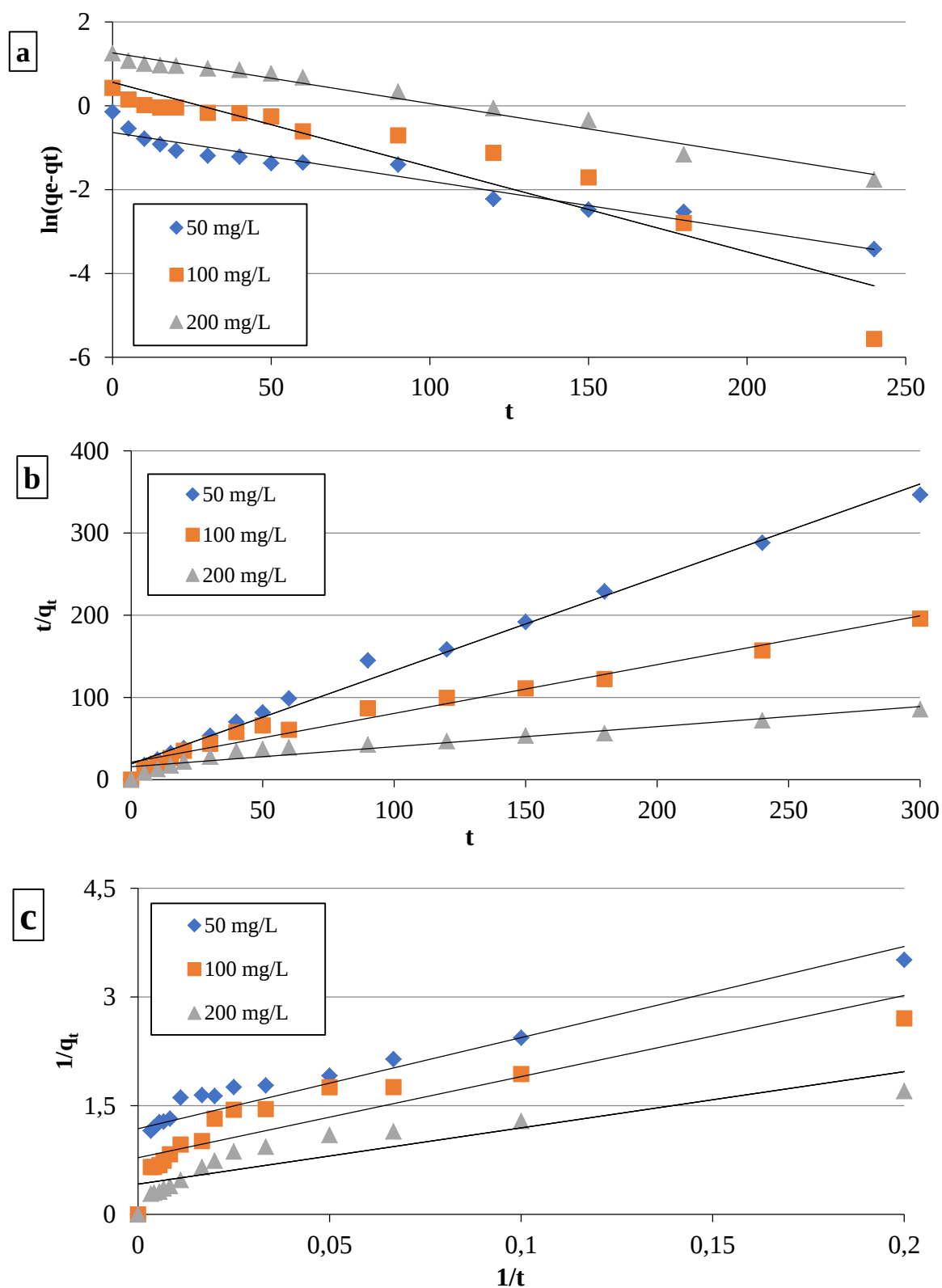
k_2 – pseido-otrās pakāpes modeļa ātruma konstante, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Adsorbcijas kinētiskie modeļi, to lineārās izteiksmes un sorbciju raksturojošie parametri ir apkopoti 3.5 tabulā [202]. BTB adsorbcijas eksperimentālo datu apstrādes rezultāti atbilstošajās adsorbcijas kinētisko modeļu koordinātēs ir parādīti 3.41. att. Pie tam pseido-otrās pakāpes kinētisko modeli var matemātiski pārveidot lineāros I un II tipa vienādojumos.

3.5 tabula

Adsorbcijas kinētiskie modeļi, lineārās izteiksmes un parametri.

Kinētikas modelis	Vienādojuma lineāra izteiksme	Mainīgie lielumi	Parametri
Pseido-pirmā pakāpe	$\ln q_t = \ln k + v \ln t$	$y = \ln(q_e - q_t); x = t$	$k = \exp$ (krustpunkts ar asi); $v = \text{virziena koeficients}$
Pseido-otrā pakāpe	I Tips $t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$	$y = t/q_t; x = t$	$q_e = (\text{virziena koeficients})^{-1}$; $k_2 = (q_e^2)/\text{krustpunkts ar asi}$
	II Tips $1/q_t = 1/(k_2 q_e^2) \cdot (1/t) + (1/q_e)$	$y = 1/q_t; x = 1/t$	$q_e = (\text{krustpunkts ar asi})^{-1}$; $k_2 = (q_e^2)/\text{virziena koeficients}$



3.41. att. Adsorbcijas kinētisko a) pseido-pirmās; pseido-otrās pakāpes b) I tipa un c) II tipa modeļi BTB adsorbcijas raksturošanai uz MPK sorbentu virsmām atbilstoši trīs dažādām BTB sākuma koncentrācijām modeļšķīdumos.

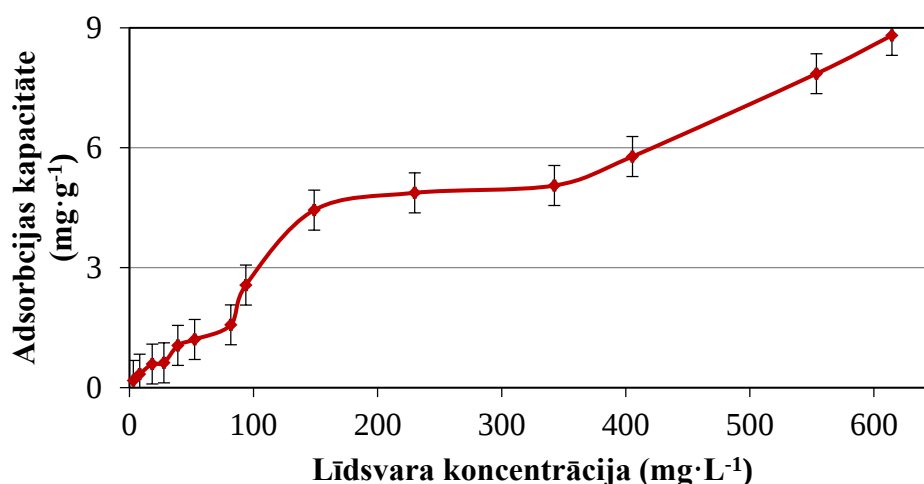
No iegūtajām sakarībām aprēķinātās pseido-pirmās un pseido-otrās pakāpes kinētisko vienādojumu konstantes ir apkopotas 3.6. tabulā.

BTB adsorbcijas kinētiskie parametri uz 10 masas % stikla saturošas MPK virsmas.

Sākuma konc.	Q_e $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ exp.	Pseido-pirma pakāpe			Pseido-otra pak. I tips			Pseido-otra pak. II tips		
		K_2 , $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	q_e , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	K_2 , $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	q_e , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	K_2 , $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	q_e , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
50	0,845	0,01	0,529	0,945	0,067	0,881	0,990	0,111	0,846	0,781
100	1,529	0,02	1,750	0,892	0,016	1,684	0,969	0,055	1,279	0,782
200	3,423	0,01	3,535	0,975	0,004	4,01	0,914	0,022	2,397	0,787

Lineārās regresijas mazākā kvadrātu metode izmantota BTB adsorbcijas uz porainās mālu keramikas sorbentiem atbilstības novērtēšanai kādam no apskatītajiem sorbcijas kinētikas modeļiem atbilstoši iegūtajiem rezultātiem. Kā redzams no iegūtajiem datiem (skat 3.6. tabulā) pseido-pirmās un pseido-otrās pakāpes I tipa modelim atbilst augstas determinācijas koeficientu vērtības, kas ir lielākas par ($R^2 > 0,9$). Tas ļauj secināt par šo kinētisko adsorbcijas modeļu piemērotību adsorbcijas procesa analīzei pētītajās sistēmās. Pie tam, eksperimentāli noteiktās un, izmantojot modeļus, aprēķinātās adsorbcijas līdzsvara vērtības ir pietiekami tuvas. Vistuvāk adsorbcijas procesu apraksta pseido-otrās pakāpes I tipa kinētiskais modelis, kas norāda, ka process norit jauktas difūzijas režīmā un to iespaido arī krāsvielas un sorbenta aktīvo centru mijiedarbība.

Datus par līdzsvaru sorbcijas procesos parasti attēlo sorbcijas izotermu veidā, kas pie konstantas temperatūras saista adsorbējamās vielas līdzsvara koncentrāciju sorbentā ar līdzsvara koncentrāciju šķīdumā. Izoterma forma atspoguļo adsorbcijas intensitāti, kā arī savstarpējo mijiedarbību starp adsorbātu un adsorbentu, nodrošinot informāciju par maksimālo sorbcijas spēju un sorbcijas konstantēm. Darbā noteiktā BTB sorbcijas no šķīduma izoterma uz 10 masas % stikla saturošu putu keramikas virsmu ir parādīta 3.42. att.



3.42. att. BTB sorbcijas izoterma uz putu mālu keramikas WG10-900 paraugam.

Lielākā daļa adsorbcijas izotermu var atbilst kādam no pieciem izotermu tiptiem, pamatojoties uz Brunauera klasifikāciju [203]. Šajā gadījumā iegūtā sakarība ir vislīdzīgākā I vai II tipa izotermām.

Darbā pētīto adsorbcijas izotermu raksturošanai izmantoti Lengmīra un Freindliha teorētiskie adsorbcijas modeļi. Lengmīra modelis pamatojas uz pieņēmumiem, ka adsorbcija notiek uz adsorbcijas centriem, visi centri ir enerģētiski ekvivalenti, katrs centrs saistās tikai ar vienu adsorbāta molekulu, kā arī sorbāta spēja saistīties nav atkarīga no tā vai blakus esošie centri ir brīvi vai aizņemti.

Darbā izmantots Lengmīra adsorbcijas modelis atbilstoši vienādojumam (23) [204]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (23)$$

kur:

q_e – adsorbētas vielas daudzums, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

q_m – maksimālā monoslāņa kapacitāte, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

C_e – adsorbāta koncentrācija šķīdumā līdzsvara apstākļos, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

K_L – Lengmīra konstante.

Lengmīra konstante K_L ir adsorbcijas kapacitātes indikators, kas raksturo monoslāņa aizpildīšanos un savstarpējo adsorbenta un adsorbāta saistīšanās tieksmi.

Freindliha adsorbciju raksturo empīrisks vienādojums (24), kuru lieto, lai aprakstītu vielas adsorbciju uz cieta adsorbenta virsmas esošajiem enerģētiski nevienādīgiem centriem [205], [206] ar nosacījumu, ka primāri aizpildās adsorbcijas centri ar mazāku enerģiju [207]. Pie konstantas temperatūras adsorbētas vielas daudzums ir proporcionāls līdzsvara koncentrācijai šķīdumā (vienādojums (24)):

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n}, \quad (24)$$

kur:

q_e – adsorbētais daudzums, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

C_e – adsorbēta līdzsvara koncentrācija, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

K_F un $1/n$ – Freindliha konstantes, kas attiecīgi raksturo adsorbcijas kapacitāti un intensitāti.

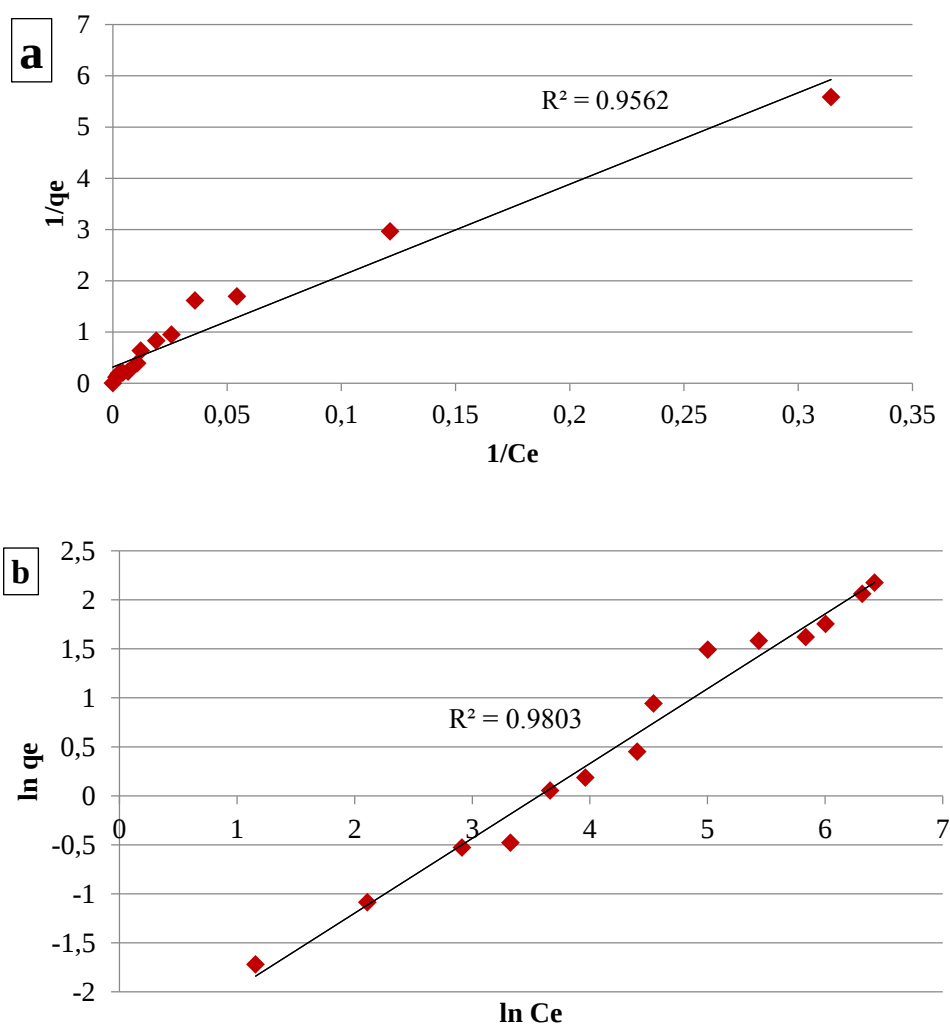
Lengmīra un Freindliha vienādojumus parasti attēlo lineārā formā (skat. 3.7 tabulu).

3.7 tabula

Adsorbcijas modeļu lineārās izteiksmes un parametri.

Izotermas modelis	Vienādojuma lineārā izteiksme	Mainīgie lielumi	Parametri
Freindliha	$\ln q_e = \ln K_F + n^{-1} \ln C_e$	$y = \ln q_e$; $x = \ln C_e$	$K_F = \exp(\text{krustpunkts ar asi})$; $n = (\text{virziena koeficients})^{-1}$
Lengmīra	(II) $1/q_e = (1/K_L q_m C_e) + (1/q_m)$	$y = 1/q_e$; $x = 1/C_e$	$q_m = (\text{krustpunkts ar asi})^{-1}$; $K_L = \text{virziena koeficients}$

Atbilstoši adsorbcijas teorijas lineārajām formām iespējams aprēķināt sorbenta maksimālo sorbcijas kapacitāti, kā arī adsorbcijas procesu raksturojošās konstantes. Sorbcijas izotermu aprēķinu rezultāti Lengmīra un Freindliha vienādojumu lineārās formās ir attēloti 3.43. att.



3.43. att. BTB adsorbcijas uz putu mālu keramikas Lengmīra (a) un Freindliha (b) vienādojumu lineārās formas, sorbcijas laiks 2 h.

Kā redzams, Lengmīra un Freindliha teorētiskie modeļi tuvināti raksturo pētīto adsorbcijas procesu ar relatīvi augstām determinācijas koeficienta vērtībām ($R^2 > 0,95$).

Atbilstoši teorētiskajiem adsorbcijas modeļiem aprēķinātas vienādojuma konstantes (abos gadījumos) un maksimālā sorbcijas kapacitāte (Lengmīra vienādojuma gadījumā), kā parādīts 3.8 tabulā.

3.8 tabula

Sorbcijas izotermu teorētisko modeļu parametri.

Adsorbcijas modelis	R^2	Parametri
Lengmīra	(II) 0,956	$q_m = 3,16 \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}; K_L = 0,018 \text{ (L} \cdot \text{mg}^{-1}\text{)}$
Freindliha	(II) 0,980	$K_F = 0,065 \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}; n = 0,855$

Kā redzams, izmantojot Lengmīra modeli, aprēķinātā maksimālā sorbcijas kapacitāte $q_m = 3,16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ir mazāka nekā eksperimentāli iegūtā (skat 3.42. att.), kas apstiprina iepriekš

izteiktos pieņēmumus par adsorbcijas sarežģīto raksturu. Acīmredzot, procesa sākumā dominē sorbcija uz mālu keramikas sorbenta aktīvajiem centriem, tajā pat laikā, saistītas molekulas var kalpot kā jauni adsorbcijas centri, veicinot polimolekulāru adsorbciju. Par to liecina arī noteiktā Frenkliha izoterma konstante, kas ir mazāka par 1 ($n=0,855$) un norāda uz iespējamu ķīmisko mijiedarbību starp sorbāta molekulām un virsmas aktīvajiem centriem.

3.3.4. MPK pielietošana celtniecības bloku siltumizolācijas īpašību uzlabošanai

Eiropas Savienība arvien lielāku nozīmi piešķir enerģijas patēriņa samazināšanai. Energoefektivitātes direktīva Nr. 2012/27/ES [208] paredz un pieprasa dalībvalstīm izvirzīt nacionālos energoefektivitātes mērķus, pieprasot līdz 2020. gadam samazināt enerģijas patēriņu par 20%. Energoefektivitātes standarti produktiem un ēkām ir noteikti energoefektivitātes direktīvā Nr. 2010/31/ES “Par ēku energoefektivitāti” [209]. Pēc ES Komisijas datiem, ēku enerģijas patēriņš veido 40% no kopējā enerģijas patēriņa. Uzlabojot ēku energoefektivitāti, kopējo enerģijas patēriņu ES varētu samazināt par 5-6%.

Lai uzlabotu dzīvojamo jaunbūvju energoefektivitāti, to būvniecībā plaši izmanto mālu šūnveida celtniecības blokus. Tie raksturojas ar šūnveida struktūru, ko veido noteiktas formas vertikāli kanāli. Baltijas valstu reģionā ir plaši pazīstami *Keraterm* bloki (AS Lode, Latvija), kas attiecīgi izvēlēti keramikas putu pielietošanas izmēģinājumu eksperimentiem šajā darbā. *Keraterm* bloki raksturojas ar samazinātu tilpuma masu un labākām siltumizolācijas īpašībām. Atkarībā no vertikālo kanālu skaita un formas, siltuma vadītspējas koeficients λ šādiem blokiem ir robežās no 0,2 līdz 0,3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [210]. Tradicionālam caurumotam celtniecības ķieģelim $\lambda=0,5\div0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [210]–[212]. Tai pat laikā, ieviešot Latvijā iepriekšminēto direktīvu Nr. 2010/31/ES, kuras mērķi ir veicināt gandrīz nulles enerģijas patērējošu ēku būvniecību, tirgū esošie keramiskie bloki nenodrošina augošās ēku energoefektivitātes prasības. Šādu bloku siltumizolācijas īpašības summējas no siltuma vadīšanas parādībām *Keraterm* bloku kanālu sienās un siltuma konvekcijas pašos kanālos. Siltuma pārnese konvekcijas veidā ir *Keraterm* bloku lielākais trūkums. Ir zināmi dažādi paņēmieni *Keraterm*-tipa bloku siltumizolācijas īpašības uzlabošanai, piemēram, aizpildot bloka kanālus ar uzputotu perlītu [213], kanālu aizpildīšanai izmanto uzputotu materiālu, ko iegūst no cementa suspensijas ar pievienotu uzputošanas aģentu [214].

Darbā, izmantojot šajā nodaļā aprakstīto putu mālu keramikas tiešo uzputošanas paņēmieni ar rotācijas tipa dispergatora-kavitatora palīdzību, tika izstrādāts paņemiens *Keraterm* bloku siltumizolācijas īpašību uzlabošanai. Šajā gadījumā tika izmantoti AS Lode izgatavotie gatavie bloki *Keraterm 17,5*. Mālu-ūdens suspensiju, kas satur 95% mālu pulveri un 5% smalcināta stikla piedevu (rēķinot uz sausnes saturu), virsmas aktīvās vielas un uzputošanas aģentu, uzputo rotācijas tipa dispergatorā-kavitatorā. Ar iegūto uzputoto suspensiju tika aizpildīti *Keraterm* bloku kanāli. Aizpildīto bloku žāvēja vienmērīgi ceļot temperatūru līdz 105 °C. Uzputotais materiāls pilnībā aizpilda bloka kanālus un blīvi pieguļ bloka kanālu sienām, kas praktiski izslēdz siltuma pārnesei bloka kanālos konvekcijas ceļā.

Komerčiāli pieejamiem un ar MPK aizpildītiem *Keraterm 17,5* blokiem noteica siltuma vadītspējas koeficientu. *Keraterm 17,5* blokiem vidējā eksperimentāli noteiktā siltuma vadītspējas koeficienta vērtība bija $\lambda=0,21 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, aizpildītam un izžāvētam blokam λ

vērtības nepārsniedza $0,16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Izmantojot piedāvāto putu materiālu iespējams samazināt celtniecības bloka siltuma vadītspējas koeficientu par vidēji 23%. Tehnoloģiski izdevīgāk būtu blokus aizpildīt ar uzputoto materiālu pirms apdedzināšanas, kas, iespējams, ļautu vēl būtiskāk samazināt celtniecības bloka λ vērtību.

Keraterm bloku siltumizolācijas īpašību uzlabošanas metode ir aizsargāta ar Latvijas patentu Nr. LV 15188 B.

3.3.5. Secinājumi

- 1) Izmantojot tiešo uzputošanas metodi ar rotācijas tipa dispergatoru-kavitatoru, tika iegūta mālu–stikla putu keramika ar dažādām stikla koncentrācijām, tika novērots, ka stikla piedevu izmantošana novērš plaisu veidošanos žāvēšanas procesā. Palielinot stikla piedevas koncentrāciju keramikā, samazinās tās mehāniskā izturība apdedzināšanas temperatūras diapazonā $950\text{--}1050^\circ\text{C}$. Stikla fāzei ir nozīmīga loma saķepināšanas procesā līdz 900°C temperatūrai, jo līdz ar stikla daudzuma palielināšanu, uzlabojas mehāniskā izturība. Tādējādi stikla atkritumus kā kušņus var izmantot putu keramikas ražošanai, kas pazemina apdedzināšanas temperatūru, padarot procesu energoefektīvāku, un kā piedevu, kas uzlabo putu keramikas mehānisko izturību pie zemām apdedzināšanas temperatūrām.
- 2) Iegūtā MPK uzrāda vērā ņemamas sorbcijas īpašības attiecībā pret anjona tipa testilkrāsvielu BTB. Sorbcijas procesa kinētiskās sakarības var tikt aprakstītas ar Vebera-Morisa, pseido-pirmās un pseido-otrās pakāpes kinētiskiem modeļiem, kas liecina par sorbcijas procesa sarežģīto raksturu, ko iespaido gan ārējā, gan iekšējā sorbāta difūzija uz sorbenta aktīvajiem centriem.
- 3) Iegūtā BTB adsorbcijas izoterma vistuvāk atilst I un II tipa izotermām, kuras apmierinoši var aprakstīt ar Lengmīra un Freindliha matemātiskajiem modeļiem. Teorētiski aprēķinātā maksimālā sorbcijas kapacitāte $3,16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ir mazāka nekā eksperimentāli iegūtā, kas apstiprina pieņēmumu par procesa jaukto raksturu, pie tam noteiktā Freindliha vienādojuma konstante $\sim 0,855$ norāda uz iespējamo ķīmisko mijiedarbību starp sorbātu un adsorbentu.
- 4) Iegūtā putu keramika var tikt izmantota kā efektīvs materiāls mālu celtniecības bloku siltumizolācijas īpašību uzlabošanai. Aizpildot celtniecības bloku ar izstrādāto putu materiālu, tā siltuma vadītspējas koeficients samazinās vidēji par 23%.

3.4. Granulēto putu mālu-stikla keramika

Iepriekšējā nodaļā parādīti augsti porainas mālu keramikas iegūšanas un īpašību pētījumu rezultāti, secinot, ka šādu materiālu izgatavošana ir iespējama, veicot izejvielas saturošas suspensijas tiešo uzputošanu rotācijas tipa dispergatorā-kavitatorā, tādējādi nodrošinot izstrādājumam celtniecības un vides ekoloģijas praksei piemērotas fizikāli-mehāniskās un sorbcijas īpašības.

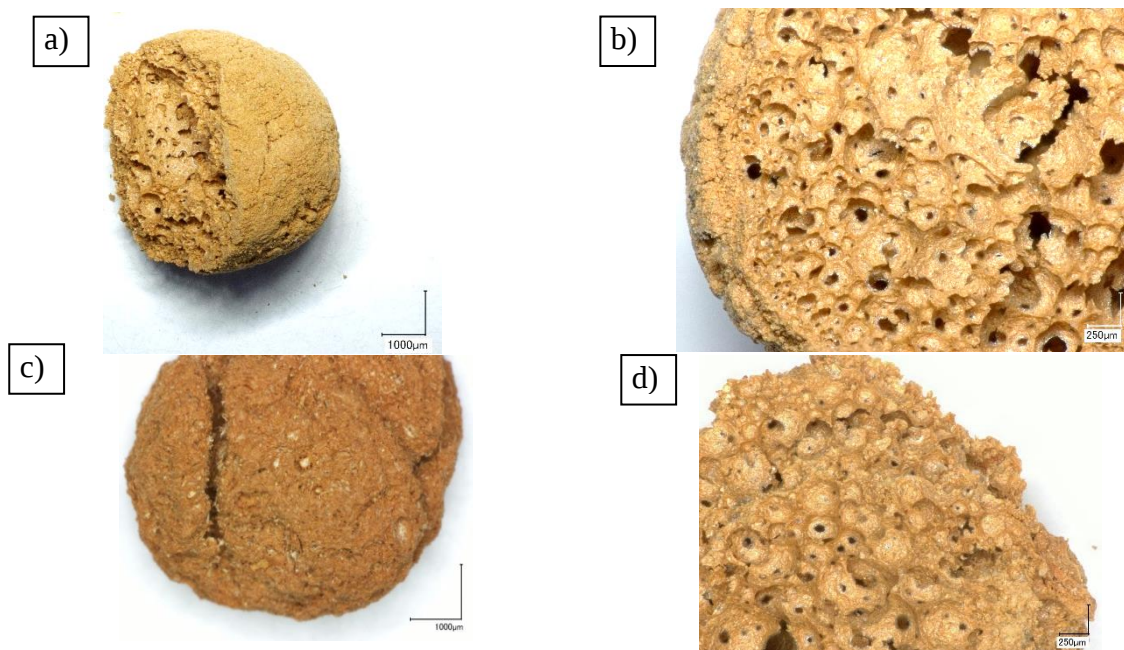
Šajā nodaļā tiks apskatīti putu keramikas granulu (PKG) iegūšanas no augsti porainas MPK un īpašību izpētes rezultāti, izmantojot šajā darbā attīstītos granulēšanas tehnoloģiskos parametrus un putu keramikas iegūšanas paņēmienus.

3.4.1. Putu keramikas granulu iegūšana un īpašības

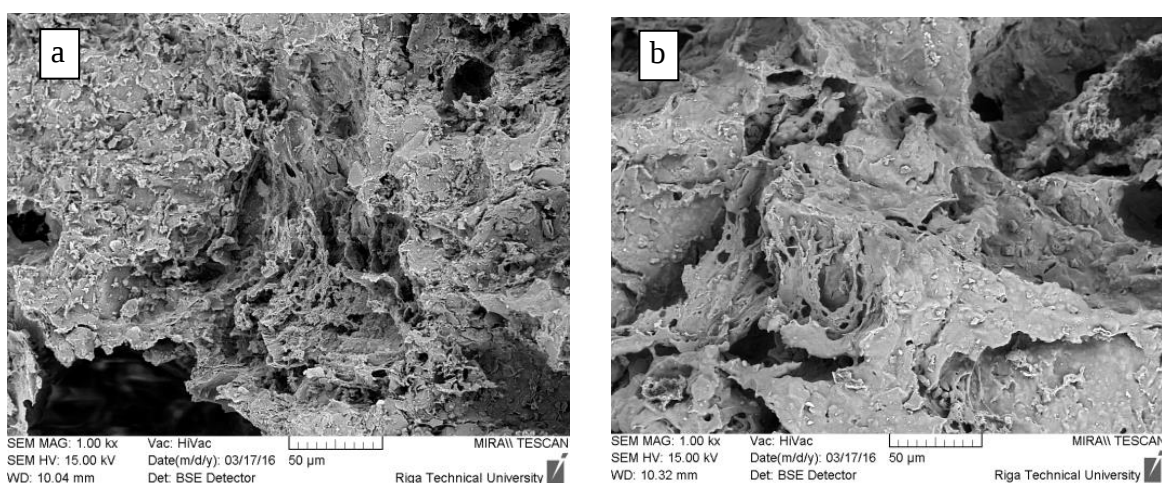
PKG izgatavošanai izmantots iepriekšējā nodaļā aprēķinātais mālu sastāvs ar 10 masas % stikla piedevu. Mālu suspensiju uzputoja ar dispergatora palīdzību (skat. 2.5.2. nod.) un, caur sprauslu dozēti ievadīja rotējošā cilindriskā veida granulācijas iekārtā (skat. 3.2. nod.). Granulu veidošanos nodrošināja izmantojot iepriekš sagatavotu pulverveida kūdru un mālus. Pulverveida materiāli kalpo kā uzputotu mālu granulu pretsalipšanas aģents, tādējādi uz granulas virsmas veido sausu mālu vai attiecīgi kūdras pārklājumu, kas neļaus granulām salipt kopā. Iegūtās granulas žāvēja un apdedzināja divās temperatūrās 950 un 1050 °C. Izmantojot kā pretsalipšanas aģentu mālus un kūdru tika attiecīgi iegūti granulveida materiāli, kas apzīmēti kā PKG-M un PKG-K.

Aplūkojot iegūtās granulas digitālajā optiskajā mikroskopā var konstatēt, ka PKG forma, pretēji iegūtajām KDG, ir tuvāka sfēriskai formai bez izteiktiem izvirzījumiem (skat. 3.44 att. a un c). Mālu pulveris uz PKG-M veido blīvāku apvalku, savukārt PKG-K gadījumā kūdras pulveris, granulas termiski apstrādājot, izdeg, veidojot attīstītu virsmu (3.44 att. c, d). Granulu šķērsgriezumā (3.44 att. b un d) var labi novērot poras ar izmēriem diapazonā no 50 līdz 300 μm.

Attīstīta poraina struktūra veidojas visā PKG-K granulas tilpumā, par ko liecina granulas drumstalu SEM attēli (3.45 att.). Palielinot apdedzināšanas temperatūru no 950 līdz 1050 °C, virsmas morfoloģija mainās. Notiek intensīvāks saķepināšanas process, daļa no porām saplūst, novērojamas plāksņu veida daļiņas un izteikti padziļinājumi starp tām.



3.44. att. Optiskās mikroskopijas attēli a), b) PKG-M un c), d) PKG-K virsmas; (a, c) un šķēsgriezums (b, d) pēc apdedzināšanas 950 °C



3.45. att. SEM attēli PKG-K paraugam: a) apdedzināšana temperatūra 950 °C, b) apdedzināšana temperatūra 1050 °C.

Kā jau iepriekš minēts, granulveida materiālu praktiskai pielietojšanai svarīgs nosacījums ir to mehāniskā izturība. Šajā gadījumā atsevišķu granulu mehānisko stiprību novērtēja pēc to spiedes stiprības. No iegūtajām granulām katram mērījumam atlasīja ne mazāk kā 50 paraugus ar vidējo diametru $4,5 \pm 0,5$ mm, vizuāli bez bojājumiem. Vienlaicīgi ar mehānisko stiprību novērtēja iegūto granulu īpatnējo virsmas laukumu ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) un, izmantojot hidrostatisko svēršanas metodi, paraugu atvērto porainību (skat. 3.9 tab.). Kā redzams no 3.9 tab. datiem, PKG-M raksturojas par 16-20% lielāku stiprību spiedē nekā PKG-K. Pie tam, līdzīgi kā KDG gadījumā, termiskās apstrādes temperatūra ietekmē granulu mehānisko

stiprību, palielinot apdedzināšanas temperatūru no 950 līdz 1050 °C, to stiprība pieaug vidēji par 20%.

3.9 tabula

PKG-M, PKG-K un KDG (apdedzinātas no 950 līdz 1050 °C temperatūrā) spiedes stiprība, īpatnējā virsma un atvērtā porainība.

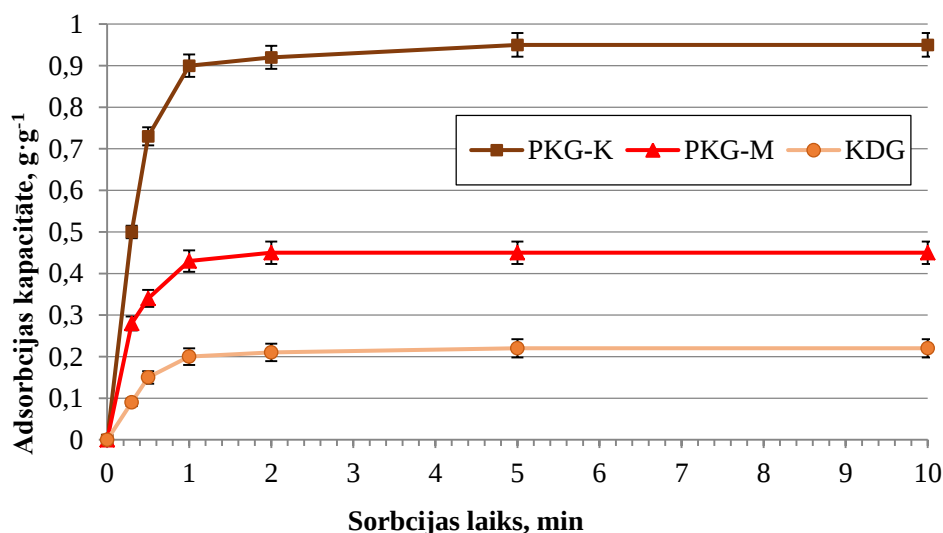
Paraugs	Spiedes stiprība, N		Īpatnējā virsma, (m ² ·g ⁻¹)		Porainība, %	
	950 °C	1050 °C	950 °C	1050 °C	950 °C	1050 °C
PKG-K	11±1,5	13±2,5	1,98	0,93	74	66
PKG-M	13±2	14±3	1,91	0,90	55	32
KDG	13±2	16±4	1,44	0,49	23	20

PKG salīdzinot ar KDG raksturojas ar lielāku īpatnējās virsmas laukumu, vidēji par 25% un, attiecīgi, izteiktāku lielāku porainību, vidēji 2 līdz 3 reizes. Lielāko īpatnējo virsmu (1,98 m²·g⁻¹) un porainību (74%) uzrāda PKG-K. Palielinot apdedzināšanas temperatūru, līdzīgi kā iepriekšējos gadījumos, paraugu īpatnējā virsma un porainība samazinās, pateicoties intensīvākam saķepināšanas procesam.

3.4.2. Naftas produktu saistīšana, izmantojot PKG

Kā parādīts 3.3.3 nodaļā, putu keramiku, kas iegūta ar tiešas uzputošanas paņēmieni dispergatorā no mālu šlikera ar stikla piedevām, var izmantot kā sorbentu krāsvielu adsorbijai no notekūdeņiem tekstilrūpniecībā. Bija interesanti noskaidrot, vai iegūtās PKG varētu izmantot dažādu organisku piesārņojumu, tai skaitā naftas produktu, saistīšanai.

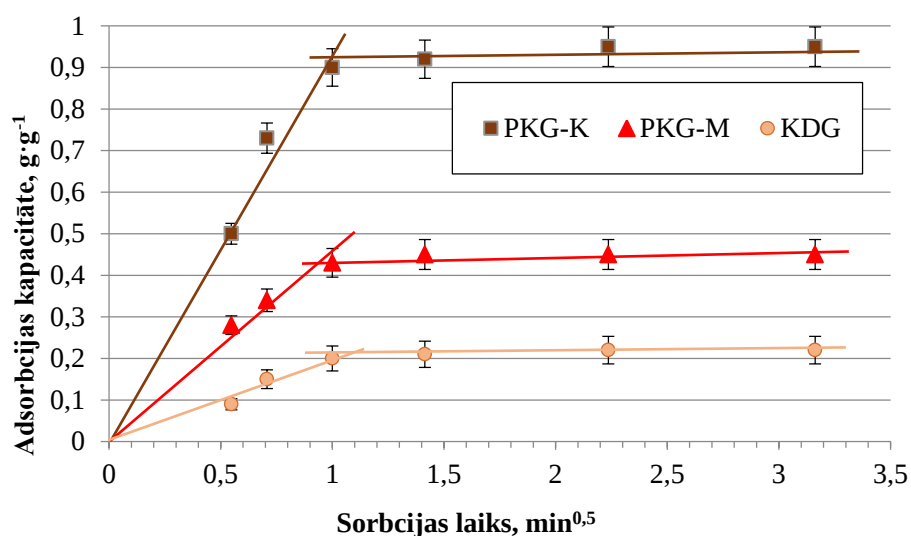
Iegūtās PKG (2 veidi) un KDG (salīdzināšanai), izmantoja naftas produktu (benzīns, dīzeļdegviela, motoreļļa) saistīšanai. Sākotnēji novērtēja dažādu PKG sorbcijas kinētiku, kā modeļvielu izmantojot dīzeļdegvielu (skat. 3.46. att.).



3.46. att. Dīzeļdegvielas adsorbijas kinētika uz keramisko granulu (PKG-K, PKG-M un KDG) virsmām.

Kā redzams, adsorbcijas kinētikas sakarībām visos gadījumos ir vienāds raksturs. Maksimālā adsorbcijas kapacitāte tiek sasniegta jau 2-3 minūtēs. Kā to varēja sagaidīt, vislielākā adsorbcijas spēja ir PKG-K, kas raksturojas ar lielāko porainību (74%) un attīstītu ārējo virsmu. Sorbcijas kapacitāte PKG-K gadījumā ir divas reizes lielāka salīdzinājumā ar PKG-M un vairāk kā četras reizes lielāka par KDG.

Lai varētu spriest par iespējamo naftas produktu adsorbcijas mehānismu ar zināmu tuvinājumu, pielietoja Vēbera-Morisa adsorbcijas kinētikas difūzijas modeli (skat vienādojumu (18), (20) - 3.3.3. nodaļā). Adsorbentiem ar attīstītu poru sistēmu, kuru izmērs ļauj sorbāta molekulām tur iekļūt un izvietoties, adsorbcijas ātrumu limitēs sorbāta difūzija adsorbenta porās. Šajā gadījumā adsorbētās vielas daudzums q_t laikā t ir proporcionāls $\sqrt{t}$ un sakarība $q_t = f(\sqrt{t})$ ir lineāra [195]. Kā redzams no 3.47. attēla, sakarības $q_t - t^{0,5}$ Vēbera-Morisa vienādojuma koordinātē nav lineāras, novērojami divi izteikti apgabali, kas liecina par adsorbcijas kinētikas jauktas difūzijas raksturu.



3.47. att Dīzeļdegvielas adsorbcijas kinētika uz keramiskām granulām (PKG-K, PKG-M un KDG) Vēbera-Morisa vienādojuma koordinātēs.

Pirmais etaps raksturo molekulu difūziju no tilpuma uz sorbenta virsmu, otrs etaps – molekulu difūziju adsorbenta porās (masas pārnesei iekšējās difūzijas rezultātā). Analizējot iegūto sakarību $q_t - t^{0,5}$ raksturu, var izdarīt secinājumu, ka visu trīs materiālu (PKG-K, PKG-M un KDG) granulu gadījumā ir novērojams vienāds sorbcijas procesa raksturs.

3.10 tabula

PKG-M, PKG-K un KDG sorbcijas kapacitāte attiecībā pret dažādiem naftas produktiem, granulas apdedzinātas 950 un 1050 °C temperatūrās (T_{apdz}).

Viela	Benzīns		Dīzeļdegviela		Motoreļļa	
	950 °C	1050 °C	950 °C	1050 °C	950 °C	1050 °C
Paraugs	Sorbcijas kapacitāte, (g·g ⁻¹)					
PKG-K	0,83	0,74	0,95	0,93	1,05	0,95
PKG-M	0,38	0,35	0,45	0,43	0,55	0,46
KDG	0,20	0,21	0,22	0,23	0,32	0,2

Salīdzinot paraugu sorbcijas spēju dažādiem naftas produktiem (skat. 3.2 tab.) vērojams, ka augstāko sorbcijas spēju attiecībā pret pētāmajiem naftas produktiem uzrāda PKG-K. Sorbcijas kapacitāte ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) pieaug rindā: benzīns, dīzeļdegviela, motoreļļa, kas, acīmredzot, ir saistīts ar vielu blīvumu šajā rindā, kas attiecīgi 20 °C temperatūrā ir 0,73, 0,81 un $0,83 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

3.4.3. PKG kā augsnes mitruma uzturēšanas materiāli

Ūdens ir viens no svarīgākajiem elementiem, kas nodrošina cilvēces pastāvēšanu. Palielinoties populācijai, pieaug ūdens lietojums, tādā veidā palielinot ūdens patēriņu. Tas, savukārt, veicina ūdens krājumu, kuri tiek izmantoti, piemēram, lauksaimniecībā, samazinājumu [138]. Klimata izmaiņu dēļ, pieaug reģionu skaits, kuros samazinās ūdens daudzums un ir apgrūtināta lauksaimniecība [139]. Iedzīvotāju skaitam pieaugot, nepieciešama lauksaimniecības attīstība un lauksaimniecībā izmantojamās zemes platības palielināšanās. Līdz ar to ir jāatrod veids kā samazināt ūdens patēriņu [140] un rodas pieprasījums pēc materiāliem, kuri uztur augsnes mitrumu.

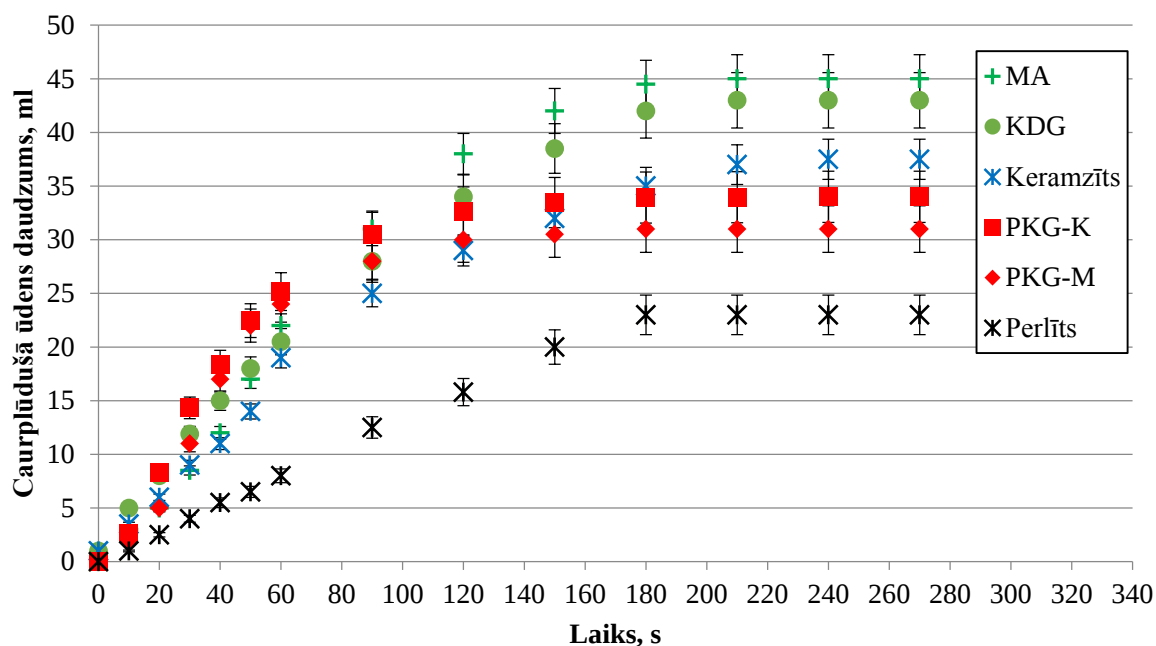
Mūsdienās ir pieejami vairāku veidu ūdens uzturēšanas materiāli [105]. Tomēr arvien tiek pētīti jauni materiālu veidi, pētītas un pilnveidotas jau esošo produktu īpašības, kā arī izstrādātas tehnoloģijas, kas ļautu lētāk ražot jau esošos materiālus. Katrā reģionā tiek meklēti materiāli, kas ir viegli pieejami un ērti apstrādājami, līdz ar to nerada lielus ražošanas izdevumus. Materiālam jābūt porainam, labi jāuzsūc ūdens, kā arī jānodrošina tā pakāpeniska pievadīšana augsnei. Tā kā materiāli paredzēti lauksaimniecībai un mājsaimniecībai, svarīgs ir arī to ķīmiskais sastāvs.

Ūdens uzturēšanas materiāli var būt dažāda veida un paredzēti atšķirīgām vajadzībām. Lauksaimniecībā tiek izmantoti granulveida un pulverveida materiāli, savukārt mājsaimniecībā praktiska nozīme ir tikai granulveida materiāliem. Plaši šiem nolūkiem izmanto porainus materiālu, tajā skaitā uzputoto perlītu.

Perlīts ir vulkānisks minerāls, kas atrodams zemes dzīlēs, līdzīgi kā māli. Tomēr, lai iegūtu augsti poraino perlītu, ir nepieciešama tā uzputošana. Tā notiek krāsnīs ar termiskā trieciena palīdzību pie 900-1100 °C. Šajā temperatūrā perlīts pāriet piroplastiskā stāvoklī, intensīvā (sprādzienvēidīgā) gāzes izdalīšana, galvenokārt saistītā ūdens dēļ, uzputo izkausēto stiklu, tādējādi, pārveido blīvo perlītu par augsti porainu struktūru. Viendabīgi izkļiedēts pa visu apjomu, saistītais ūdens, iztvaikojot, veido ļoti sīkus dobumus (stikla burbuļi) sakausētā stiklā. Termiskās apstrādes laikā perlīta apjomi ar porainību 70-90% palielinās 10 līdz 20 reizes [216]. Uzputota perlīta granulas ir sniegbaltas, un to maksimālais mitruma saturs ir 1%. Šim materiālam ir poraina struktūra un tas ātri uzsūc ūdeni, kā arī palielina skābekļa piekļuvi augu saknēm. Perlīts nav triecienizturīgs materiāls, triecien rezultātā tas sadalās mazākās granulās, bet ūdens uzsūkšanas spēja netiek ietekmēta [143].

Tā kā iegūtās PKG raksturojas ar pietiekami lielu īpatnējo virsmu un porainību (skat. 3.1 tab.) bija interesanti noskaidrot to iespējamo pielietojumu augsnes mitruma regulēšanai. Eksperimentiem izmantoja modeļaugsnī (MA), kas sastāvēja no 92,5% smilšu un 7,5% sijātas kūdras. MA modificēja ar darbā pētītajiem sorbentiem un references paraugam (perlītu un keramzītu), 30 tilpuma% no kopējā MA apjoma: MA+PKG-K, MA+KDG un salīdzināšanai

MA+perlīts (MA+P). Izmantoja 100 cm³ izvēlētās MA, 50 cm³ pētāma materiāla un 150 mL ūdens, eksperimentāli noteica caur augsnes slāni caurplūdošā ūdens daudzuma izmaiņas laikā (skat. 2.3.11. nod., 52. lpp., 2.5 att.).



3.48. att. Caurplūdušā ūdens daudzums, MA, MA ar KDG, keramzītu, PKG-M, PKG-K un perlītu.

Kā redzams no 3.48. att., visintensīvāk ūdens plūst caur MA. Eksperimenta sākuma posmā cauri iztecējušā ūdens daudzumu var ietekmēt slapināšanas parādības. Vidēji pēc 180 s visos gadījumos tiek sasniegts līdzsvars. No eksperimenta datiem noteica kopējo aizturētā mitruma daudzumus (AM_{kop}) aprēķina pēc vienādojuma (25):

$$AM_{kop} = SU - CU, \quad (25)$$

kur:

SU – sākotnējais ūdens daudzums, mL;

CU – cauri iztecējušais ūdens daudzums, mL 180 s laikā;

Un pielietoto sorbentu saistīto mitruma daudzumu (M_{sorb}) aprēķina pēc vienādojuma (26):

$$M_{sorb} = AM_{kop} - M_{aug}, \quad (26)$$

kur:

M_{aug} – aizturētais mitrums modeļaugsnē, mL;

M_{sorb} – aizturētais mitrums sorbentā, mL.

3.11 tabula

Aizturētais (AM) un sorbentos saistītais mitrums (SM).

Parametrs	MA	MA+ KDG	MA+ Ker	MA+ PKG-M	MA +PKG-K	MA +Perlīts
$M_{aug} + M_{sorb}$, mL	105	107	112	116	118	127
M_{sorb} , mL	--	2	7,5	11	13	22
M_{sorb} , mL/cm ³	--	0,04	0,15	0,22	0,26	0,44

Aprēķiniem izmantoja līdzsvara caurplūdušā mitruma daudzumu pēc trim minūtēm. Kā redzams no 3.11 tabulas datiem vislielāko ūdens saistīšanas efektu augsnē var panākt pielietojot perlītu, kas ir salīdzinoši dārgs materiāls. Tai pat laikā PKG, kas iegūtas izmantojot kūdru, ir sasniegts ievērojams (~12%) mitruma uzturēšanas efekts augsnē salīdzinot ar MA.

3.4.4. Secinājumi

1. No uzputotas mālu suspensijas ar rotējošo cilindrisku granulatoru iegūtas putu keramikas granulas, kā pretsalipšanas aģentus izmantojot pulverveida mālus vai kūdru. Iegūto granulu forma ir tuva sfēriskai ar vidējo izmēru $4,5 \pm 0,5$ mm.
2. Izmantojot kūdru kā pretsalipšanas aģentu, izgūto PKG-K porainība, apdedzinot 950 °C temperatūrā, sasniedz 74%, kas praktiski atbilst MPK porainībai. Savukārt PKG-M granulas raksturojas ar vidēji par 16-20% lielāku mehānisko stiprību nekā PKG-K.
3. Iegūtās PKG granulas raksturojas ar pietiekami augstas sorbcijas spēju attiecībā pret naftas produktiem. Sorbcijas procesu galvenokārt limitē naftas produktu difūzija sorbenta porās.
4. Izstrādātās PKG var tikt izmantotas kā mitruma uzturēšanas materiāls augsnei. To mitruma uzturēšanas spēja mazāka par uzputota perlīta granulām, tajā pašā laikā tā ir par 73% lielāka ne kā šim nolūkam plaši pielietots *Keramzīts*.

3.5. Izstrādātas porainas keramikas iegūšanas tehnoloģiska shēma

Promocijas darba īstenošanas laikā iegūtie eksperimentālie rezultāti izmantoti porainas keramikas iegūšanas tehnoloģiskās shēmas izveidošanai un materiālās bilances sastādīšanai. Kompleksa KDG, PKG un putu keramikas bloku ražošanas tehnoloģiskā shēma izstrādāta atbilstoši darbā aprobētiem paņēmieniem, tehnoloģiskajiem risinājumiem un izmantotajām iekārtām, kā parādīts 3.49. att. Šajā shēmā ar cipariem 1-30 ir apzīmētas iekārtas un ar latīņu mazajiem burtiem ir apzīmētas izejmateriālu un starpproduktu plūsmas. Ar lielo latīņu burtu "S" ir apzīmētas indeksētas siltuma rekuperācijas plūsmas. Principiālā ražošanas shēma iedalīta sekojošos posmos:

- Izejvielu sasmalcināšana un šihtas sagatavošana;
- Keramikas dobo granulu (KDG) izgatavošana;
- Putu keramikas granulas (PKG) izgatavošana;
- Putu keramikas bloka izgatavošana.

3.5.1. Izejvielu sasmalcināšanas un šihtas sagatavošanas shēma

Piegādāto izejvielu sagatavošanu veic ar iekārtām (1)-(8), kā parādīts 3.49. att. Mālu (1) un stikla lauskas (2) ievada attiecīgi veltņa drupinātājā (3) un vesera drupinātājā (4) un sadrupina līdz izmēriem, kas mazāki par 25 mm. Sadrupinātos izejmateriālus ievada nepārtrauktas smalcināšanas režīma dezintegratoros (5) un (6), iegūstot daļiņu izmērus robežās no 0,1 līdz 1 mm. Dezintegratora īpatnējais enerģijas patēriņš $E_{\text{tp}}=2,4 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$, iegūst stikla daļiņas ar $d_{50} = 0,25 \text{ mm}$ un mālu daļiņas $d_{50} = 0,1$, kā eksperimentāli noteikts sadaļā 3.1.1., att. 3.2. Sasmalcinātos izejmateriālus dozē atbilstoši plānotajam mālu-stikla šihtas sastāvam un vienlaicīgi ievada nepārtrauktas darbības dezintegratorā (7), kur tos atkārtoti sasmalcina un sajauc. Dozēšanu var veikt gan sinhronizējot izejmateriālu ievadīšanas ātrumus, gan ar papildus materiālu plūsmas ātruma regulatoru ievietošanu starp dezintegratoriem (5), (6) un (7). Eksperimentāli noteikts, ka dezintegratora (7) īpatnējais enerģijas patēriņš $E_{\text{tp}}=4,4 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$. Līdz ar to, eksperimentāli noteiktais kopējais īpatnējais enerģijas patēriņš šihtas sagatavošanai ir $E_{\text{tp}}=6,8 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$. Sasmalcināto mālu-stikla šihu ievada uzglabāšanas tornī (8).

3.5.2. KDG izgatavošana

KDG ražošanu veic ar iekārtām (8)-(15), kā parādīts 3.49. att. Mālu-stikla šihu, PPS granulas un saistvielu no uzglabāšanas torņiem attiecīgi (8), (9) un (10) ievada periodiskas darbības cilindriskā granulēšanas iekārtā (11). Cilindriskās granulēšanas iekārtas rotācijas ātrumu aprēķina atbilstoši vienādojumiem (3) un (6), lai nodrošinātu trešo kritisko ātrumu, kas raksturo granulu velšanos un brīvo krišanu. Granulēšanas procesa ilgums ir īsāks, salīdzinot ar žāvēšanas un apdedzināšanas procesa ilgumiem. Šī iemesla dēļ, sekojoši izvietotās cilindriskā veida granulēšanas (11), žāvēšanas (12) un apdedzināšanas iekārtas (13) ir atdalītas viena no otras, nodrošinot pietiekami efektīvu cilindriskās granulēšanas iekārtas (11) periodisko darbību, izvairoties no pārāk liela sagatavoto granulu apjoma. Periodiskas darbības cilindriskās granulēšanas, žāvēšanas un apdedzināšanas iekārtas ir iespējams aizvietot ar nepārtrauktas darbības rotācijas tipa cilindrisko granulēšanas iekārtu, kas veic visas trīs funkcijas atbilstoši projektētajam ražošanas apjomam. Šajā gadījumā ne tikai jāveic

cilindra garuma, slīpuma leņķa un rotācijas ātruma teorētiskie aprēķini, bet arī jākorrigē atbilstoši projekta mērogam izgatavotās iekārtas darbība. Ar mālu pārklātās PPS granulas ievada cilindriskā veida rotācijas žāvētājā (12) ar iestatītu žāvēšanas temperatūru 50-75 °C. Ievadīšanas procesa laikā atdala pulverveida šihtas pārākumu un sekojoši ievada pārstrādājamo materiālu cilindriskā veida rotācijas žāvētājā (15) ar iestatītu žāvēšanas temperatūru 50-75 °C, no kura izzāvēto materiālu atkārtoti ievada nepārtrauktas darbības dezintegratorā (7) kopā ar tāda pat sastāva mālu-stikla šihu. Izzāvētās, ar mālu pārklātās PPS granulas no cilindriskā veida rotācijas žāvētāja (12) ievada cilindriskā veida rotācijas apdedzināšanas krāsnī (13) ar iestatītu apdedzināšanas temperatūru 750- 900 °C, atkarībā no plānotā KDG pielietošanas mērķa. Cilindriskā veida rotācijas apdedzināšanas krāsns (13) garumu un rotācijas ātrumu aprēķina tā, lai nodrošinātu KDG sildīšanas ātrumu 5 °C·min⁻¹, 30 min ilgu izturēšanas laiku apdedzināšanas zonā un sekojošu KDG atdzesēšanu līdz 150 °C. Temperatūras intervālā no 150-250 °C izveidojušos PPS granulas sadalīšanās produktus ievada katalītiskās oksidēšanas iekārtā (14). Gāzveida oksidācijas produktus ar katalītiskās oksidēšanās procesā iegūto paaugstināto temperatūru ievada cilindriskā veida rotācijas žāvētajos (12) un (15), attiecīgi KDG (S1) un pārstrādājamās šihtas (S2) žāvēšanai. Apdedzināto KDG ievada vibrācijas vai cilindriskā sieta sijāšanas iekārtā (16). Pēc izmēriem sadalītos KDG ievada uzglabāšanas torņos (17).

3.5.3. PKG izgatavošana

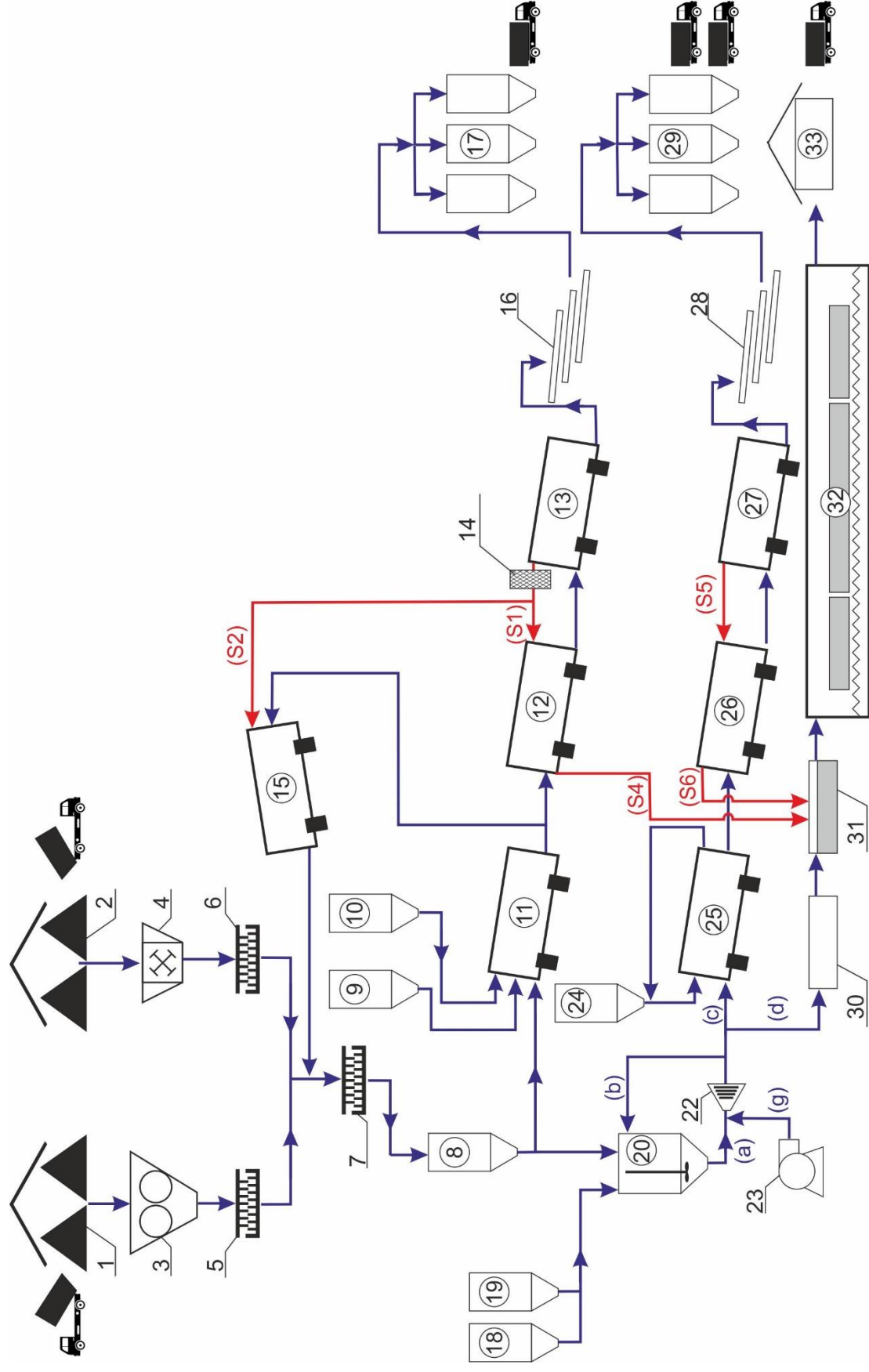
PKG ražošanu veic ar iekārtām (8), (18)-(29), kā parādīts 3.49. att. Mālu-stikla šihu un ūdeni ar elektrolītu no uzglabāšanas torņiem (8) un (18), attiecīgi, ievada ar propellera veida maisītāju aprīkotā reaktorā (20). Maisīšanas procesā iegūto šlikeri caur plūsmas kanālu (a) ievada nepārtrauktas darbības rotācijas tipa dispergatorā-kavitatorā (22). Apstrādāto šlikeri ievada caur plūsmas kanālu (b) ar propellera veida maisītāju aprīkotā reaktorā (20), nodrošinot recirkulācijas plūsmu. Recirkulācijas plūsmā ievada nepieciešamo daudzumu putu veidošanas aģentu no uzglabāšanas torņa (19) un vienlaicīgi ievada kompresora (23) saspiestu gaisu caur plūsmas kanālu (g) plūsmas kanālā (a), līdz uzputotais mālu-stikla šlikeris sasniedz nepieciešamo tilpumu reaktorā (20). Šlikerī ievadāmā gaisa kontroli veic, procesa laikā iegūstot paraugus un nosakot burbuļu izmērus ar optiskā mikroskopa palīdzību. Eksperimentāli noteikts, ka viss iegūtais uzputotā šlikera tilpums ir jāapstrādā rotācijas tipa dispergatorā-kavitatorā (22) ne mazāk kā 2-3 reizes pēc kompresora (23) saspiebtā gaisa ievadīšanas projektētajā apjomā, lai sasniegtu projektēto burbuļu izmērus robežās no 50 līdz 150 μm. Sagatavoto šlikeri caur plūsmas kanālu (c) un pretsalipšanas aģentu pārākumā no uzglabāšanas torņa (24) ievada periodiskas darbības cilindriskā granulēšanas iekārtā (25), turpinot recirkulācijas plūsmu caur kanāliem (a) un (b), lai novērstu uzputotā šlikera koalescenci. Sprauslas ar diametru no 1 līdz 3 mm pakļauj trieciena veida vibrācijām ar frekvenci robežās no 0,5 līdz 1 Hz, veicinot uzputotā šlikera pilienu atraušanos no sprauslām. Projektētais sprauslas diametrs, uzputotā šlikera plūsmas ātrums, gaisa saturs šlikerī un vibrācijas frekvence ietekmē PKG izmērus un porainību. Pārklātos PKG ievada cilindriskā veida rotācijas žāvētājā (26) ar iestatītu žāvēšanas temperatūru 50-75 °C. Neizlietoto sauso pulverveida pretsalipšanas aģentu atgriež uzglabāšanas tornī (24) atkārtotai ievadīšanai periodiskas darbības cilindriskā granulēšanas iekārtā (25).

Izzāvētās PKG ievada cilindriskā veida apdedzināšanas iekārtā (27) ar iestatītu apdedzināšanas temperatūru 750-900 °C, atkarībā no plānotā PKG pielietošanas mērķa. PKG granulēšanas cikla ilgums ir daudz īsāks par žāvēšanas un apdedzināšanas ciklu ilgumu. Tādēļ iekārtas (25), (26) un (27) ir atdalītas, nodrošinot pietiekami efektīvu cilindriskās granulēšanas iekārtas (25) periodisko darbību, izvairoties no pārāk liela sagatavoto granulu apjoma. Cilindriskā veida rotācijas apdedzināšanas krāsns (27) garumu un rotācijas ātrumu aprēķina tādu, lai nodrošinātu PKG sildīšanas ātrumu 5 °C·min⁻¹, 30 min ilgu izturēšanas laiku apdedzināšanas zonā un sekojošu PKG atdzesēšanu līdz 150 °C. Periodiskas darbības cilindriskās granulēšanas, žāvēšanas un apdedzināšanas iekārtas ir iespējams aizvietot ar nepārtrauktas darbības rotācijas tipa cilindrisko granulēšanas iekārtu, kas veic visas trīs funkcijas atbilstoši projektētajam ražošanas apjomam. Šajā gadījumā ne tikai jāveic cilindra garuma, slīpuma leņķa un rotācijas ātruma teorētiskos aprēķini, bet arī jākorrigē atbilstoši projekta mērogam izgatavotās iekārtas darbība. Cilindriskā veida rotācijas apdedzināšanas krāsnī (27) radītās dūmgāzes ievada caur plūsmas kanālu (S5) cilindriskā veida rotācijas žāvētājā (26). Apdedzināto KDG ievada vibrācijas vai cilindriskā sieta sijāšanas iekārtā (28). Pēc izmēriem sadalītos KDG ievada uzglabāšanas torņos (29).

3.5.4. Putu keramiska bloku izgatavošana.

Putu keramikas bloku ražošanu veic ar iekārtām (8), (17)-(21), (27)-(31), kā parādīts 3.49. att. Mālu-stikla šihlu un ūdeni ar elektrolītu no uzglabāšanas torņiem (8) un (18), attiecīgi, ievada ar propellera veida maisītāju aprīkotā reaktorā (20). Maisīšanas procesā iegūto šlikeri ievada caur plūsmas kanālu (a) nepārtrauktas darbības rotācijas tipa dispergatorā-kavitatorā (22). Apstrādāto šlikeri ievada caur plūsmas kanālu (b) ar propellera veida maisītāju aprīkotā reaktorā (20), nodrošinot recirkulācijas plūsmu. Recirkulācijas plūsmā ievada nepieciešamo daudzumu putu veidošanas aģenta no uzglabāšanas torņa (19) un vienlaicīgi ievada kompresora (23) saspiestu gaisu caur plūsmas kanālu (g) plūsmas kanālā (a), līdz uzputotais mālu-stikla šlikeris sasniedz nepieciešamo apjomu reaktorā (20). Šlikerī ievadāmā gaisa kontroli veic, procesa laikā iegūstot paraugus un nosakot burbuļu izmērus ar optiskā mikroskopa palīdzību. Eksperimentāli noteikts, ka viss iegūtais uzputotā šlikera tilpums ir jāapstrādā rotācijas tipa dispergatorā-kavitatorā (22) ne mazāk kā 2-3 reizes pēc saspiešā gaisa ievadīšanas nepieciešamā apjomā, lai sasniegtu projektēto burbuļu izmērus robežās no 50 līdz 150 μm. Sagatavoto uzputoto šlikeri ievada ar plūsmu (d) veidnē (30). Piepildīto veidni ievada žāvēšanas kamerā (31). Paliesto siltumu no žāvētāja (12) un (26) – plūsmas (S4) un (S6) var izmantot uzputoto materiālu žāvēšanai. Izzāvēto putu keramikas bloku ievada tuneļa veida krāsnī (32). Tuneļa veida krāsns garumu un tajā iebūvēto transportiera ātrumu aprēķina tā, lai nodrošināt putu keramiska bloka sakarsēšanas ātrumu 5 °C·min⁻¹, izturēšanas laiku pie iestatītās apdedzināšanas temperatūras 30 min un atdzesēšanu līdz 150 °C. Atdzesētos putu keramikas bloku ievada noliktavā (33).

Piedāvātās KDG, PKG un putu keramikas bloku ražošanas shēmas satur vairākas kopīgas iekārtas sākotnējā stadijā. Viena ražošanas iekārtas komplekta izmantošanu atšķirīgu produktu iegūšanai ļauj samazināt nepieciešamās izmaksas. Kā bija minēts 3.4.1. nodaļā, izmantojot divus dažādus pretsalīšanas aģentus – pulverveida kūdru vai mālus, ir iespējams iegūt divus atšķirīgus produktus: PKG ar blīvu vai porainu ārējo sienu.



3.49. att. Porainas keramikas (KDG, PKG, poraina keramiska bloka) iegūšanas tehnoloģiskā shēma.

4. SECINĀJUMI

1. Darbā pētīta mālu – stikla keramika, kas satur no 5 līdz 15 % smalcinātu otrreizējo (Na-silikāta) stiklu un apdedzināta temperatūras intervālā no 700 līdz 1050 °C. Konstatēts, ka stikla piedevas samazina mālu keramikas saķepšanas temperatūru vidēji par 60-70 grādiem, pie tam, konstatēta kristobalīta fāzes veidošanās 900 °C apstrādes temperatūrā un diopsīda veidošanās sākot ar 800 °C apstrādes temperatūru.
2. Iegūtā mālu-stikla keramika raksturojas ar augstāku spiedes stiprību, tā vidēji ir divas reizes lielāka pie stikla satura > 10% un apstrādes temperatūras lielākas par 900 °C, salīdzinot ar mālu keramiku bez piedevām. Vienlaicīgi stikla piedevas visā pētīto sastāvu un apstrādes temperatūru intervālā 2 – 3 reizes samazina iegūtās keramikas ūdens uzsūci un porainību, kas ir svarīgi prognozējot materiāla pielietojanas sfēras.
3. Izmantojot pētītos mālu – stikla sastāvus, izstrādāta metode keramisko dobo granulu iegūšanai ar izdegošā šablona metodi, noteikti optimālie granulācijas tehnoloģiskie parametri. Iegūtās granulas raksturojas ar izteikti attīstītu virsmu – noapaļotiem izvirzījumiem, kuru augstums vidēji ir 0,8 – 1,5 mm. Granulu maksimālā stiprība spiežot cilindrā tiek sasniegta pie apdedzināšanas temperatūras 1000 °C un stikla satura šīhtā 13 – 15%. Iegūtās granulas izmantotas eksperimentālu celtniecības bloku izgatavošanai, kas pēc savas stiprības ir praktiski divas reize lielāka nekā analogiem keramzīta-betona blokiem.
4. Promocijas darbā pētītas putu keramikas paraugu sorbcijas īpašības, parādīta iespēja izmantot tos kā adsorbentus tekstila krāsvielu saistīšanai no notekūdeņiem. Kā adsorbcijas procesa modeli izmantojot sistēmu putu keramika – anjonā Bezaktiv Turquoise Blue V-G krāsviela, pētīts iespējamais adsorbcijas procesa mehānisms. Pielietojot adsorbcijas kinētiskos modeļus un adsorbcijas izotermu Lengmīra un Freindliha modeļus secināts, ka krāsvielu sorbcijai uz keramiskā sorbenta virsmas ir sarežģīts raksturs, ko limitē gan ārējās gan iekšējās difūzijas procesi uz sorbenta aktīvajiem centriem, tāpat ir iespējama ķīmiskā mijiedarbība starp tiem.
5. Darbā izpētītas un piedāvātas stikla piedevu saturošas putu mālu keramikas praktiskas izmantošanas iespējas: ar uzputoto materiālu aizpildītot mālu celtniecības blokus *Keraterm*, iespējams samazināt to siltuma vadītspējas koeficientu līdz pat 20%. Izmantojot izstrādāto granulācijas metodi no uzputotā materiāla ieguva divu veidu granulas, kas raksturojas ar labu naftas produktu saistīšanas spēju, līdz pat 0,95 g·g⁻¹ PKG-K gadījumā. Iegūtās granulas var tikt izmantotas augsnes mitruma uzturēšanai, to ūdens uzturēšanas spēja sasniedz 0,26 mL·cm⁻³, kas atpaliekot no perlīta (0,44 mL·g⁻¹), bet pārsniedz plaši izmantotā keramzīta ūdens uzturēšanas spēju (0,15 mL·g⁻¹).
6. Pamatojoties uz promocijas veiktajiem pētījumiem un iegūtajiem rezultātiem izveidota iespējamā tehnoloģiskā shēma darbā izstrādāto produktu rūpnieciskai ražošanai.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] V. Segliņš, 'Valsts pētījumu programmas projekta "Zemes dzīles" svarīgākie rezultāti un perspektīvas', *Mater. Sci. Appl. Chem.*, vol. 29, no. 29, p. 7, Feb. 2014.
- [2] Anne Marie Mohan, 'EU glass packaging recycling rate is stable at 74% | Greener Package', 2019. [Online]. Available: https://www.greenerpackage.com/recycling/eu_glass_packaging_recycling_rate_stable_74. [Accessed: 04-Sep-2019].
- [3] O. K. M. Ouda, S. A. Raza, A. S. Nizami, M. Rehan, R. Al-Waked, and N. E. Korres, 'Waste to energy potential: A case study of Saudi Arabia', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 61, pp. 328–340, 2016.
- [4] A. Kumar, T. P. Singh, and S. Gautam, 'International and National Framework on Access and Benefit Sharing', 2017, pp. 3–15.
- [5] Eurostat, 'Municipal waste landfilled, incinerated, recycled and composted in the EU-27, 1995 to 2015', 2017. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Municipal_waste_landfilled,_incinerated,_recycled_and_composted_in_the_EU-27,_1995_to_2015_update.png. [Accessed: 19-Oct-2017].
- [6] Eurostat, 'Packaging waste statistics - Statistics Explained', 2017. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Packaging_waste_statistics. [Accessed: 19-Oct-2017].
- [7] Eurostat, 'Packaging waste statistics', *on-line*, 2020. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Packaging_waste_statistics#Waste_generation_by_packaging_material. [Accessed: 01-Mar-2020].
- [8] European Commission, '2050 long-term strategy | Climate Action', *2050 long-term strategy*, 2018. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en. [Accessed: 12-Mar-2020].
- [9] G. Taveri, J. Tousek, E. Bernardo, N. Toniolo, A. R. Boccaccini, and I. Dlouhy, 'Proving the role of boron in the structure of fly-ash/borosilicate glass based geopolymers', *Mater. Lett.*, vol. 200, pp. 105–108, 2017.
- [10] M. Marangoni, B. Nait-Ali, D. S. Smith, M. Binhussain, P. Colombo, and E. Bernardo, 'White sintered glass-ceramic tiles with improved thermal insulation properties for building applications', *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 3, pp. 1117–1125, 2017.
- [11] A. Rincón, M. Marangoni, S. Cetin, and E. Bernardo, 'Recycling of inorganic waste in monolithic and cellular glass-based materials for structural and functional applications', *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 91, no. 7, pp. 1946–1961, 2016.
- [12] M. Marangoni *et al.*, 'Porous, Sintered Glass-Ceramics from Inorganic Polymers Based on Fayalite Slag', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 6, pp. 1985–1991, 2016.
- [13] R. K. Chinnam, A. R. Boccaccini, E. Bernardo, and H. Epstein, 'Glass-ceramic composites from borosilicate glass and alumina-rich residues', *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. S2, pp. E19–E27, 2015.
- [14] M. Marangoni *et al.*, 'Cellular glass-ceramics from a self foaming mixture of glass and basalt scoria', *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 403, pp. 38–46, 2014.
- [15] A. Shayan and A. Xu, 'Value-added utilisation of waste glass in concrete', *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 81–89, 2004.
- [16] İ. B. Topçu and M. Canbaz, 'Properties of concrete containing waste glass', *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 2, pp. 267–274, 2004.
- [17] P. B. Vandiver, Soffer O., B. Klima, and J. Svoboda, 'The Origins of Ceramic Technology at Dolni Vecaronstonice, Czechoslovakia', *Science (80-.)*, vol. 246, no.

- 4933, pp. 1002–1008, Nov. 1989.
- [18] V. Segliņš, A. Stinkule, and Ģ. Stinkulis, 'Derīgie izrakteņi Latvijā'. LU Akadēmiskais apgāds, Rīga, p. 184, 2013.
 - [19] A. Stinkule, 'Māli Latvijas zemes dzīlēs'. RTU Izdevniecība, Rīga, p. 121, 2014.
 - [20] J. P. Nguetkam, R. Kanga, F. Villieras, G. E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo, and J. Yvon, 'Alteration of cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents', *Appl. Clay Sci.*, vol. 52, no. 1–2, pp. 122–132, 2011.
 - [21] M. Nuruzzaman, M. M. Rahman, Y. Liu, and R. Naidu, 'Nanoencapsulation, Nano-guard for Pesticides: A New Window for Safe Application', *J. Agric. Food Chem.*, vol. 64, no. 7, pp. 1447–1483, 2016.
 - [22] T. Al-Ani and O. Sarapaa, 'Clay and Clay Mineralogy. Physical – Chemical Properties and Industrial Uses'. Geological Survey of Finland, p. 94, 2008.
 - [23] Latvijas Universitāte, 'Valsts Pētījumu programma', *Mālu minerālu pētījumu vēsture Latvijā*, 2011. [Online]. Available: <https://www.lu.lv/vpp/arhivs/zeme/malu-petijumi/malu-mineralu-petijumi/malu-mineralu-petijumi-latvija/>. [Accessed: 12-Oct-2018].
 - [24] V. Lakevics, A. Ruplis, and L. Berzina-Cimdina, 'Latvijas mālu sorbtīvās īpašības un pētījumi mālu inovatīvam pielietojumam', *Mater. un lietišķā ķīmija*, vol. 24, pp. 20–25, 2011.
 - [25] Latvijas Universitāte, 'Māli Latvijā', 2010. [Online]. Available: <http://www.lu.lv/vpp/arhivs/zeme/malu-petijumi/latvija/>. [Accessed: 19-Oct-2017].
 - [26] *Latvijas būvmateriālu izejvielu atradnes. Paskaidrojuma teksts II daļa*. Rīga: Valsts ģeoloģijas dienests, 2004.
 - [27] Latvijas Republikas Saeima, 'Latvijas ilgtspējīgas attīstības stratēģija līdz 2030. gadam', p. 100, 2010.
 - [28] C. Viseras, C. Aguzzi, P. Cerezo, and A. Lopez-Galindo, 'Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products', *Applied Clay Science*, vol. 36, no. 1–3, pp. 37–50, 2007.
 - [29] I. Dusenкова, V. Stepanova, J. Vecstaudza, V. Lakevics, J. Malers, and L. Berzina-Cimdina, 'Rheological properties of Latvian illite clays', *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, vol. 10, no. 4, pp. 459–464, 2013.
 - [30] I. Jurgelāne, J. Vecstaudža, V. Stepanova, J. Mālers, and L. Bērziņa-Cimdiņa, 'Viscosity and Plasticity of Latvian Illite Clays', *14th Int. Meet. Exp. Mineral. Petrol. Geochemistry Abstr. Vol.*, pp. 56–56, 2012.
 - [31] S. Sen Gupta and K. G. Bhattacharyya, 'Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II)', *Applied Clay Science*, vol. 30, no. 3–4, pp. 199–208, 2005.
 - [32] O. Muter *et al.*, 'Comparative study on bacteria colonization onto ceramic beads originated from two Devonian clay deposits in Latvia', pp. 134–140, 2012.
 - [33] A. Lopez-Galindo and C. Viseras, 'Clay surfaces: fundamentals and applications', in *Pharmaceutical and cosmetic applications of clays*, Elsevier., London, 2004, pp. 267–290.
 - [34] A. Trubaca-Boginska, A. Actins, R. Švinka, and V. Švinka, 'The Matrix Effect and Application of the Multi-Parameter Optimization Method for X-Ray Spectrometric Determination of the Quantitative Composition of Clays', *Key Eng. Mater.*, vol. 788, pp. 108–113, 2018.
 - [35] M. F. Brigattia, E. Galanb, and B. K. G. Thengc, 'Structures and Mineralogy of Clay Minerals', in *Handbook of Clay Science*, Elsevier Science, 2006, pp. 19–86.
 - [36] U. Sedmalis and I. Šperberga, 'Porainu keramzīta tipa materiālu ieguve no kārtainiem silikātiem tos termiski apstrādājot 600-1250°C temperatūras intervālā', *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, vol. 19, pp. 88–92, 2009.
 - [37] G. Sedmale, *Keramika. Ķīmija un tehnoloģija*, RTU izdevn. Rīga, 2010.
 - [38] U. Sedmalis, I. Šperberga, and G. Sedmale, 'Latvijas minerālās izejvielas un to

- izmantošana'. RTU Izdevniecība, Rīga, p. 196, 2002.
- [39] R. B. Heimann, 'Classic and Advanced Ceramics', vol. 53, no. 9. pp. 1689–1699, 2010.
 - [40] V. Svinka, L. Bidermanis, R. Svinka, L. Lindina, A. Cimmers, and I. Timma, 'Termoķīmiskas reakcijas mālu minerālos šūnu keramikas iegūšanai.pdf', vol. 24, pp. 56–60, 2011.
 - [41] A. K. Varshneya and J. C. Mauro, 'Introduction', in *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Elsevier, 2019, pp. 1–18.
 - [42] GlassAlliance, 'Statistical report 2018-2019', Brussels, 2020.
 - [43] J. Barr, 'Glass Basic Properties', *Glas. Tempering Handb. Underst. Glas. Tempering Process*, p. 6.
 - [44] E. A. Porai-Koshits and V. I. Averjanov, 'Primary and secondary phase separation of sodium silicate glasses', *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 1, no. 1, pp. 29–38, Dec. 1968.
 - [45] S. Vargas, F. J. Frandsen, and K. Dam-Johansen, 'Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates', *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 27, no. 3, pp. 237–429, 2001.
 - [46] O. V. Mazurin, 'The man who discovered inhomogeneity in glass On the occasion of the 80th birthday of E.A. Porai-Koshits', *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 99, no. 1, pp. 1–11, 1988.
 - [47] A. K. Varshneya and J. C. Mauro, 'Fundamentals of the glassy state', in *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Elsevier, 2019, pp. 19–35.
 - [48] A. K. Varshneya and J. C. Mauro, 'Glass compositions and structures', in *Fundamentals of Inorganic Glasses*, vol. 2, Elsevier, 2019, pp. 101–164.
 - [49] A. K. Varshneya and J. C. Mauro, 'Density and molar volume', in *Fundamentals of Inorganic Glasses*, vol. 7, Elsevier, 2019, pp. 173–186.
 - [50] F. W. Preston, 'The Mechanical Properties of Glass', *J. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 10, pp. 623–634, 1942.
 - [51] A. K. Varshneya and J. C. Mauro, 'Strength and toughness', in *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Elsevier, 2019, pp. 487–535.
 - [52] R. . Ropp, Ed., 'Inorganic Polymeric Glasses', in *Studies in Inorganic Chemistry*, vol. 15, no. C, Elsevier Science Publishers B.V, 1992, pp. 1–86.
 - [53] A. K. Varshneya and J. C. Mauro, 'Glass formation principles', in *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Elsevier, 2019, pp. 37–69.
 - [54] G. D. L.L.C., 'Product Information: CORNING®PYREX 7740', *Product Information: CORNING®PYREX 7740*, 2015. [Online]. Available: <http://www.glassdynamicsllc.com/pyrex7740.html>. [Accessed: 21-Nov-2020].
 - [55] A. K. Varshneya and J. C. Mauro, 'Thermal expansion of glass', in *Fundamentals of Inorganic Glasses*, vol. 126, no. 3170, Elsevier, 2019, pp. 253–271.
 - [56] M. Hubert, 'Industrial Glass Processing and Fabrication', in *Springer Handbook of Glass*, J. D. Musgraves, J. Hu, and L. Calvez, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 1195–1231.
 - [57] W. Deng *et al.*, 'Exploratory research in alternative raw material sources and reformulation for industrial soda-lime-silica glass batches', *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 340–356, 2020.
 - [58] M. I. Ojovan, 'Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides', *Adv. Condens. Matter Phys.*, vol. 2008, pp. 1–23, 2008.
 - [59] O. M. Olofinnade, A. N. Ede, and J. M. Ndambuki, 'Experimental investigation on the effect of elevated temperature on Compressive strength of concrete containing waste glass powder', *Int. J. Eng. Technol. Innov.*, vol. 7, no. 4, pp. 280–291, 2017.
 - [60] M. A. Abuh, C. A. Agulanna, P. E. Chimezie, and J. U. Bethel-Wali, 'Implications and characterization of waste glass cullet – kaolinite clay ceramics', *J. Appl. Sci. Environ. Manag.*, vol. 23, no. 3, p. 513, 2019.
 - [61] M. T. Souza, B. G. O. Maia, L. B. Teixeira, K. G. de Oliveira, A. H. B. Teixeira, and

- A. P. Novaes de Oliveira, 'Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes', *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 111, pp. 60–64, 2017.
- [62] C. N. Djangang, E. Kamseu, A. Elimbi, G. L. Lecomte, and P. Blanchart, 'Net-Shape Clay Ceramics with Glass Waste Additive', *Mater. Sci. Appl.*, vol. 05, no. 08, pp. 592–602, 2014.
- [63] I. Ponsot *et al.*, 'Recycling of pre-stabilized municipal waste incinerator fly ash and soda-lime glass into sintered glass-ceramics', *J. Clean. Prod.*, vol. 89, pp. 224–230, 2015.
- [64] M. Marangoni, I. Ponsot, R. Kuusik, and E. Bernardo, 'Strong and chemically inert sinter crystallised glass ceramics based on Estonian oil shale ash', *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 113, no. 2, pp. 120–128, 2014.
- [65] P. Colombo, 'Conventional and novel processing methods for cellular ceramics.', *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 364, no. 1838, pp. 109–24, Jan. 2006.
- [66] J. Rouquerol *et al.*, 'Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)', 1994.
- [67] K. Kaneko, 'Determination of pore size and pore size distribution. 1. Adsorbents and catalysts', *Journal of Membrane Science*, vol. 96, no. 1–2, pp. 59–89, 1994.
- [68] B. Bindra, O. P. Jasuja, and A. K. Singla, 'Poroscopy: A method of personal identification revisited', *Anil Aggrawal's Internet J. Forensic Med. Toxicol.*, vol. 1, no. 1, 2000.
- [69] L. Chang, Z. Zhang, L. Ye, and K. Friedrich, 'Tribological properties of high temperature resistant polymer composites with fine particles', *Tribol. Int.*, vol. 40, no. 7, pp. 1170–1178, 2007.
- [70] J. Zhang, Y. Fu, and X. Zeng, 'Compressive properties of open-cell ceramic foams', *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 16, pp. s453–s456, 2006.
- [71] S. Jayasinghe and M. Edirisinghe, 'A novel method of forming open cell ceramic foam', *J. Porous Mater.*, pp. 265–273, 2002.
- [72] H. Haugen, J. Will, A. Köhler, U. Hopfner, J. Aigner, and E. Wintermantel, 'Ceramic TiO₂-foams: Characterisation of a potential scaffold', *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 4, pp. 661–668, 2004.
- [73] V. Manakari *et al.*, 'Dry sliding wear of epoxy/cenosphere syntactic foams', *Tribol. Int.*, vol. 92, pp. 425–438, 2015.
- [74] D. Luong, D. Lehmhus, N. Gupta, J. Weise, and M. Bayoumi, 'Structure and Compressive Properties of Invar-Cenosphere Syntactic Foams', *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 2, p. 115, 2016.
- [75] L. Licitra, D. D. Luong, O. M. Strbik, and N. Gupta, 'Dynamic properties of alumina hollow particle filled aluminum alloy A356 matrix syntactic foams', *Mater. Des.*, vol. 66, pp. 504–515, 2014.
- [76] R. K. B. Binner Jon, Wight John, Srinivasa Rao Boddapati, *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [77] J. K. Cochran, 'Ceramic hollow spheres and their applications', *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 474–479, 1998.
- [78] K. Rugele, D. Lehmhus, I. Hussainova, J. Peculevica, M. Lisnanskis, and A. Shishkin, 'Effect of Fly-Ash Cenospheres on Properties of Clay-Ceramic Syntactic Foams', *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 7, p. 828, 2017.
- [79] Deutsche-Gesellschaft-für-Materialkunde-E-V, 'Conference Cellular Materials - CellMAT 2012', 2012. [Online]. Available: <http://www.conventus.de/cellmat/>.
- [80] L. Montanaro, O. Y. Jorand, G. Fantozzib, and A. Negroa, 'Ceramic Foams by Powder Processing', vol. 18, pp. 1339–1350, 1998.
- [81] T. Ohji, *Chapter 11.2.2 - Porous Ceramic Materials*, Second Edi. Elsevier Inc., 2013.
- [82] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gauckler, 'Processing Routes

- to Macroporous Ceramics: A Review', *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 6, pp. 1771–1789, 2006.
- [83] V. R. Salvini, B. a. Sandurkov, R. F. K. Gunnewlek, D. S. Rosa, and V. C. Pandolfelli, 'Porous ceramics with tailored properties', *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 86, no. 3, pp. 9401–9405, 2007.
- [84] G. Liu, 'Fabrication of porous ceramics and composites by a novel freeze casting process', *Measurement*, no. March, p. 247, 2011.
- [85] J. Luyten, S. Mullens, J. Coymans, A. M. De Wilde, I. Thijs, and R. Kemps, 'Different methods to synthesize ceramic foams', *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 5, pp. 829–832, 2009.
- [86] E. Baumeister, 'Lightweight, hollow-sphere-composite (HSC) materials for mechanical engineering applications', *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 155–156, pp. 1839–1846, 2004.
- [87] V. Švinka, A. Cimmers, S. Čertoks, R. Švinka, and L. Bīdermanis, 'Formation of Pore Structure in the Silicate Ceramic Materials', *Mater. un lietīšķā ķīmija*, vol. 19, pp. 100–108, 2009.
- [88] X. Lingling, G. Wei, W. Tao, and Y. Nanru, 'Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio', *Construction and Building Materials*, vol. 19, no. 3, pp. 243–247, 2005.
- [89] H. S. Mann, G. S. Brar, K. S. Mann, and G. S. Mudahar, 'Experimental Investigation of Clay Fly Ash Bricks for Gamma-Ray Shielding', *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 48, no. 5, pp. 1230–1236, 2016.
- [90] T. Çiçek and Y. Çinçin, 'Use of fly ash in production of light-weight building bricks', *Construction and Building Materials*, vol. 94, pp. 521–527, 2015.
- [91] O. Kayali, 'High Performance Bricks from Fly Ash', *2005 World of Coal Ash (WOCA)*, pp. 1–13, 2005.
- [92] M. Sutcu and S. Akkurt, 'The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity', *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 7, pp. 2625–2631, 2009.
- [93] I. Demir, M. S. Baspinar, and M. Orhan, 'Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production', *Build. Environ.*, vol. 40, no. 11, pp. 1533–1537, 2005.
- [94] M. Sutcu and S. Akkurt, 'Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics', *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 8, pp. 1785–1793, 2010.
- [95] A. A. Kadir, A. Mohajerani, F. Roddick, and J. Buckeridge, 'Density , Strength , Thermal Conductivity and Leachate Characteristics of Light-Weight Fired Clay Bricks Incorporating Cigarette Butts', *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 53, no. 5, pp. 1035–1040, 2009.
- [96] A. A. Kadir and A. Mohajerani, 'Possible Utilization of Cigarette Butts in Light-Weight Fired Clay Bricks', in *International Journal of Environmental, Ecological, Geological and Mining Engineering*, 2008, vol. 2, no. 9, pp. 1–11.
- [97] R. R. Menezes, H. S. Ferreira, G. A. Neves, H. de L. Lira, and H. C. Ferreira, 'Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles', *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 7, pp. 1149–1158, 2005.
- [98] S. Dhanapandian and M. Shanthi, 'Utilization of marble and granite wastes in brick products', *Journal of Industrial Pollution Control*, vol. 25, no. 2, pp. 155–160, 2009.
- [99] N. Bilgin, H. A. Yeprem, S. Arslan, A. Bilgin, E. Günay, and M. Maroglu, 'Use of waste marble powder in brick industry', *Construction and Building Materials*, vol. 29, pp. 449–457, 2012.
- [100] I. Demir, 'An investigation on the production of construction brick with processed waste tea', *Build. Environ.*, vol. 41, no. 9, pp. 1274–1278, 2006.
- [101] G. Prashast, A. Rounak, and K. Rakesh, 'Utilization of WTP sludge & tea waste in

- brick manufacturing', *Int. J. Adv. Technol. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 1663–1670, 2015.
- [102] A. a Shakir and A. A. Mohammed, 'Manufacturing of Bricks in the Past, in the Present and in the Future: A state of the Art Review', *Int. J. Adv. Appl. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 145–156, 2013.
- [103] M. Samara, Z. Lafhaj, and C. Chapiseau, 'Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment', *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, no. 2–3, pp. 701–710, 2009.
- [104] Z. Lafhaj, M. Samara, F. Agostini, L. Boucard, F. Skoczylas, and G. Depelsenaire, 'Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks', *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 755–762, 2008.
- [105] F. El Fgaier, Z. Lafhaj, and C. Chapiseau, 'Use of clay bricks incorporating treated river sediments in a demonstrative building: Case study', *Constr. Build. Mater.*, vol. 48, pp. 160–165, 2013.
- [106] D. Eliche-Quesada, F. A. Corpas-Iglesias, L. Pérez-Villarejo, and F. J. Iglesias-Godino, 'Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing', *Constr. Build. Mater.*, vol. 34, pp. 275–284, 2012.
- [107] P. Muñoz V., M. P. Morales O., V. Letelier G., and M. A. Mendivil G., 'Fired clay bricks made by adding wastes: Assessment of the impact on physical, mechanical and thermal properties', *Constr. Build. Mater.*, vol. 125, pp. 241–252, 2016.
- [108] A. Shayan and A. Xu, 'Value-added utilisation of waste glass in concrete', *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 81–89, 2004.
- [109] I. Rozenstrauha, R. Cimdinis, L. Berzina, D. Bajare, J. Bossert, and A. R. Boccaccini, 'Sintered glass-ceramic matrix composites made from Latvian silicate wastes', *Glas. Sci. Technol. Glas. Berichte*, vol. 75, no. 3, pp. 132–139, 2002.
- [110] E. Bernardo, R. Castellan, and S. Hreglich, 'Sintered glass-ceramics from mixtures of wastes', *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 1, pp. 27–33, 2007.
- [111] A. Cimmers, R. Svinka, V. Svinka, and H. Moertel, 'Pore structure of porous building ceramic materials from illite containing raw materials', *C e Ca*, vol. 35, no. 1, pp. 9–13, 2005.
- [112] I. Rozenstrauha, D. Bajare, R. Cimdinis, L. Berzina, J. Bossert, and A. R. Boccaccini, 'The influence of various additions on a glass-ceramic matrix composition based on industrial waste', *Ceram. Int.*, vol. 32, no. 2, pp. 115–119, 2006.
- [113] Y. Pontikes, A. Christogerou, G. N. Angelopoulos, E. Rambaldi, L. Esposito, and A. Tucci, 'Use of scrap soda-lime-silica glass in traditional ceramics', *Glas. Technol.*, vol. 46, no. 2, pp. 200–206, 2005.
- [114] E. Bernardo, 'Micro- and macro-cellular sintered glass-ceramics from wastes', *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 6, pp. 2415–2422, Jan. 2007.
- [115] E. Bernardo and R. Dal Maschio, 'Glass-ceramics from vitrified sewage sludge pyrolysis residues and recycled glasses', *Waste Manag.*, vol. 31, no. 11, pp. 2245–2252, 2011.
- [116] I. Rozenstrauha, G. Sosins, L. Krage, G. Sedmale, and D. Vaičiukynienė, 'Elaboration of new ceramic composites containing glass fibre production wastes', *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 52, no. 2, pp. 88–92, 2013.
- [117] I. Rozenstrauha *et al.*, 'Functional properties of glass-ceramic composites containing industrial inorganic waste and evaluation of their biological compatibility', *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 7, pp. 8007–8014, 2013.
- [118] L. Mahnicka-Goremikina, R. Svinka, and V. Svinka, 'Influence of Metal Oxides Additives on the Porous Mullite Ceramics', *Key Eng. Mater.*, vol. 604, pp. 293–296, 2014.
- [119] M. A. Binhussain, M. Marangoni, E. Bernardo, and P. Colombo, 'Sintered and glazed

- glass-ceramics from natural and waste raw materials', *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 2, pp. 3543–3551, 2014.
- [120] M. Rundans, I. Sperberga, and G. Sedmale, 'Porous and Dense Cordierite Ceramic from Illite Clay', *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 123, p. 012042, 2016.
- [121] R. Svinka, V. Svinka, and J. Bobrovik, 'Modification of porous cordierite ceramic', *Key Eng. Mater.*, vol. 721 KEM, pp. 322–326, 2017.
- [122] M. D. Tousey, 'The granulation process 101, basic technologies for tablet making', *Pharm. Technol. Tableting Granulation Yearb.*, pp. 8–13, 2002.
- [123] В. А. Копылов, Т. И. Завертяева, А. М. Андрейченко, and Л. П. Буслакова, 'Производство двойного суперфосфата (Double superphosphate production, in Russian)', *Химия (Himia)*, Москва (Moscow), p. 192, 1976.
- [124] В. Н. Кочетков, *Гранулирование минеральных удобрений (Granulirovaniye mineral'nykh udobreniy 36/5000 Granulation of mineral fertilizers, in Russian)*. Москва (Moscow): Химия (Himia), 1975.
- [125] C. A. M. da Silva, J. J. Butzge, M. Nitz, and O. P. Taranto, 'Monitoring and control of coating and granulation processes in fluidized beds – A review', *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 1, pp. 195–210, 2014.
- [126] S. Veliz *et al.*, 'Fluidized-bed melt granulation: The effect of operating variables on process performance and granule properties', *Powder Technol.*, vol. 286, pp. 654–667, 2015.
- [127] Glatt, 'Fluidbed coating coating technologies', *on-line*, 2014. [Online]. Available: <https://www.glatt.com/cm/en/process-technologies/coating/fluid-bed-coating.html>. [Accessed: 03-Jan-2015].
- [128] P. C. Knight, J. P. K. Seville, A. B. Wellm, and T. Instone, 'Prediction of impeller torque in high shear powder mixers', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, pp. 4457–4471, 2001.
- [129] Feeco International Inc, 'Agglomeration Solutions'. Green Bay, p. 16, 2019.
- [130] A. Royce, J. Suryawanshi, U. Shah, and K. Vishnupad, 'Alternative Granulation Technique: Melt Granulation', *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 22, no. 9–10, pp. 917–924, 1996.
- [131] J. Wang, Y. Zheng, and A. Wang, 'Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency', *Ind. Crops Prod.*, vol. 40, pp. 178–184, 2012.
- [132] M. de Araújo Medeiros, M. T. C. Sansiviero, M. H. Araújo, and R. M. Lago, 'Modification of vermiculite by polymerization and carbonization of glycerol to produce highly efficient materials for oil removal', *Appl. Clay Sci.*, vol. 45, no. 4, pp. 213–219, 2009.
- [133] J.-P. Camp and S. Bensaid, 'Pumice stone with a carbon content, process for its production and its applications', US007517831B2, 2009.
- [134] D. Bastani, a. a. Safekordi, a. Alihosseini, and V. Taghikhani, 'Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15K', *Sep. Purif. Technol.*, vol. 52, no. 2, pp. 295–300, 2006.
- [135] M. Roulia, K. Chassapis, C. Fotinopoulos, T. Savvidis, and D. Katakis, 'Dispersion and Sorption of Oil Spills by Emulsifier-Modified Expanded Perlite', *Spill Sci. Technol. Bull.*, vol. 8, no. 5–6, pp. 425–431, 2003.
- [136] R. Svinka, V. Svinka, and L. Dabare, 'Porainu kvartāra mālu keramikas granulu sorbcijas īpašības', *Sci. J. Riga Tech. Univ.*, vol. 29, p. 63, 2014.
- [137] R. Švinka, V. Švinka, and E. Pētersone, 'Latvijas mālu sorbcijas īpašības un to izmantošana ūdens attīrīšanai', *Latv. ķīmijas žurnāls*, no. 3, p. 280, 1994.
- [138] M. A. Hanjra and M. E. Qureshi, 'Global water crisis and future food security in an era of climate change', *Food Policy*, vol. 35, no. 5, pp. 365–377, 2010.
- [139] A. K. Misra, 'Climate change and challenges of water and food security', *Int. J. Sustain. Built Environ.*, vol. In press, 2014.
- [140] C. Wang *et al.*, 'Strengthen Water Conservancy Construction, Use Water Resources

- Scientifically, and Develop Modern Agriculture’, *Procedia Environ. Sci.*, vol. 10, pp. 1595–1600, 2011.
- [141] S. Benigno, K. Dixon, and J. Stevens, ‘Increasing Soil Water Retention with Native-Sourced Mulch Improves Seedling Establishment in Postmine Mediterranean Sandy Soils’, *Restor. Ecol.*, vol. 21, no. 5, pp. 617–626, 2013.
- [142] Z. Zhang and B. Wang, ‘Preparation and properties of clay-based air-permeable and water-retention material’, *Procedia Eng.*, vol. 27, no. 2011, pp. 475–481, 2012.
- [143] M. Jamei, H. Guiras, Y. Chtourou, a. Kallel, E. Romero, and I. Georgopoulos, ‘Water retention properties of perlite as a material with crushable soft particles’, *Eng. Geol.*, vol. 122, no. 3–4, pp. 261–271, 2011.
- [144] P. Ferrante, M. La Gennusa, G. Peri, G. Scaccianoce, and G. Sorrentino, ‘Comparison Between Conventional and Vegetated Roof by Means of a Dynamic Simulation’, *Energy Procedia*, vol. 78, pp. 2917–2922, 2015.
- [145] V. Sandoval *et al.*, ‘Impact of the Properties of a Green Roof Substrate on its Hydraulic and Thermal Behavior’, *Energy Procedia*, vol. 78, pp. 1177–1182, 2015.
- [146] A. Graceson, M. Hare, J. Monaghan, and N. Hall, ‘The water retention capabilities of growing media for green roofs’, *Ecol. Eng.*, vol. 61, no. PA, pp. 328–334, 2013.
- [147] K. Vijayaraghavan and U. M. Joshi, ‘Application of seaweed as substrate additive in green roofs: Enhancement of water retention and sorption capacity’, *Landsc. Urban Plan.*, vol. 143, pp. 25–32, 2015.
- [148] C. Farrell, X. Q. Ang, and J. P. Rayner, ‘Water-retention additives increase plant available water in green roof substrates’, *Ecol. Eng.*, vol. 52, pp. 112–118, 2013.
- [149] T. Young, D. D. Cameron, J. Sorrill, T. Edwards, and G. K. Phoenix, ‘Importance of different components of green roof substrate on plant growth and physiological performance’, *Urban For. Urban Green.*, vol. 13, no. 3, pp. 507–516, 2014.
- [150] M. F. Rajemi *et al.*, ‘Energy Analysis in Turning and Milling’, *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. 12, pp. 149–152, 2010.
- [151] D. Goljandin and P. Kulu, *Disintegrators and Disintegrator Treatment of Materials*. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015.
- [152] L. Ansone-Bērtna, ‘V un VI grupas metaloīdu sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem’. LU Akadēmiskais apgāds, Rīga, p. 119, 2015.
- [153] Ö. Kaftan, M. Açıkel, A. E. Eroğlu, T. Shahwan, L. Artok, and C. Ni, ‘Synthesis, characterization and application of a novel sorbent, glucamine-modified MCM-41, for the removal/preconcentration of boron from waters’, *Analytica Chimica Acta*, vol. 547, no. 1, pp. 31–41, 2005.
- [154] A. Е. Тимофеев and О. С. Мисников, ‘Методы модификации формованных сорбционных материалов на основе торфа (Methods for modifying molded sorption materials based on peat, in Russian)’, *Тверский государственный технический университет*, pp. 112–120, 2009.
- [155] C. Moreno-Castilla, ‘Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials’, *Carbon*, vol. 42, no. 1, pp. 83–94, 2004.
- [156] S. Kushwaha, H. Soni, V. Ageetha, and P. Padmaja, ‘An Insight Into the Production, Characterization, and Mechanisms of Action of Low-Cost Adsorbents for Removal of Organics From Aqueous Solution’, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 5, pp. 443–549, 2013.
- [157] M. Thommes *et al.*, ‘Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)’, *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [158] I. Štubňa, A. Trník, A. Chmelík, and L. Vozár, ‘Mechanical Properties of Kaolin-Base Ceramics During Firing’, in *Advances in Ceramics - Characterization, Raw Materials, Processing, Properties, Degradation and Healing*, InTech, 2011, pp. 229–44.
- [159] Keyence, ‘Digital Microscope - VHX-1000 series | KEYENCE International Belgium’,

2017. [Online]. Available: <http://www.keyence.eu/products/microscope/digital-microscope/vhx-1000/index.jsp>. [Accessed: 23-Oct-2017].
- [160] R. Podoba and Ľ. Podobník, 'Upgrading of TGA/DTA analyzer derivatograph', *Epa. - J. Silic. Based Compos. Mater.*, vol. 64, no. 1–2, pp. 28–29, 2012.
- [161] Kahl, 'Pellet Hardness Tester', 2017. [Online]. Available: http://promarchive.ru/en/catalog/detection_-_measurement/metrology_and_test_equipment/hardness_testers/pellet_hardness_tester_-_max_1000_n/. [Accessed: 18-Aug-2016].
- [162] 'Zwick/Roell Z100 testing machine for tests at elevated temperature up to 1200°C'. .
- [163] 'Keramikas flīzes - 3. daļa. Ūdens absorbcijas, šķietamās porainības, šķietamā un patiesā blīvuma noteikšana'. LVS EN 10545-3:2002.
- [164] R. Švinka, *Laboratorijas darbi vispārīgā silikātu tehnoloģijā*. Rīga: RPI, 1973.
- [165] K. G. Harry and A. Johnson, 'A non-destructive technique for measuring ceramic porosity using liquid nitrogen', *J. Archaeol. Sci.*, vol. 31, no. 11, pp. 1567–1575, 2004.
- [166] S. Bhattachary, 'Water Holding Capacity', 2017. [Online]. Available: <http://www.biologydiscussion.com/plants/soil-and-water-relations-of-plants-with-formula/21860>. [Accessed: 03-Mar-2018].
- [167] G.M.Walker, 'Granulation', 2007, p. 220238.
- [168] A. E. Pirbazari, E. Saberikhah, M. Badrouh, and M. S. Emami, 'Alkali treated Foumanat tea waste as an efficient adsorbent for methylene blue adsorption from aqueous solution', *Water Resour. Ind.*, vol. 6, pp. 64–80, 2014.
- [169] C. Escudero, N. Fiol, I. Villaescusa, and J. C. Bollinger, 'Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, no. 2–3, pp. 533–541, 2009.
- [170] C. Cojocaru, M. Macoveanu, and I. Cretescu, 'Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: Application of artificial neural network modeling', *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 384, no. 1–3, pp. 675–684, Jul. 2011.
- [171] V. Lakevičs *et al.*, 'Solving Environmental Problems with Latvian Clay-Based Sorbents', *Latv. J. Chem.*, vol. 51, no. 4, pp. 389–397, 2012.
- [172] J. Kers, P. Kulu, D. Goljandin, and V. Mikli, 'Reuse of reinforced acrylic plastic waste in new composite material development', in *Proceedings of the International Conference of DAAAM Baltic 'Industrial Engineering'*, 2006, pp. 267–272.
- [173] V. Mironov, E. Indriksons, D. Goljandin, and A. Shishkin, 'Obtaining of SiC Fine Powder from the Used Heating Elements by Milling and Grinding by High-Energy Disintegrator', in *23rd International Baltic Conference on Materials Engineering*, 2014, vol. 1, no. X, p. 31.
- [174] J. Kers *et al.*, 'Recycling of electronic wastes by disintegrator mills and study of the separation technique of different materials', *Medziagotyra*, vol. 14, no. 4, pp. 296–300, 2008.
- [175] A. Polyakov and E. Polykova, 'Mixser-Disperser', DE202007014913.1, 2007.
- [176] A. Polyakov and E. Polyakova, 'Dispergators-maisītājs', 13592 B, 2007.
- [177] A. Shishkin, V. Mironovs, D. Goljandin, and A. Korjamins, 'Influence of Milled Waste Glass to Clay Ceramic Foam Properties Made by Direct Foaming Route', *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.*, vol. 10, no. 5, pp. 565–568, 2016.
- [178] A. Shishkin, A. Korjamins, and V. Mironovs, 'Using of Cavitation Disperser for Porous Ceramic and Concrete Material Preparation', *Int. J. Environ. Chem. Ecol. Geol. Geophys. Eng.*, vol. 9, no. 5, pp. 540–543, 2015.
- [179] A. Shishkin, A. Korjamins, and V. Mironovs, 'Using of Cavitation Disperser, for Porous Ceramic and Concrete Material Preparation', *Int. J. Environ. Chem. Ecol. Geol. Geophys. Eng.*, vol. 9, no. 5, pp. 511–515, Jun. 2015.
- [180] R. Švinka and V. Švinka, *Silikātu materiālu ķīmija un tehnoloģija*. 1997.
- [181] A. Fluegel, 'Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling

- approach', *Glas. Technol. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part A*, vol. 48, no. 1, pp. 13–30, 2007.
- [182] R. Felisberto, M. C. Santos, S. Arcaro, T. M. Basegio, and C. P. Bergmann, 'Assessment of environmental compatibility of glass–ceramic materials obtained from galvanic sludge and soda–lime glass residue', *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 120, pp. 72–78, 2018.
- [183] D. L. Carroll, T. F. Kemp, T. J. Bastow, and M. E. Smith, 'Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite', *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 28, no. 1, pp. 31–43, 2005.
- [184] J. Ondruška, V. Trnovcová, I. Štubňa, Š. Csáki, and L. Vozár, 'Influence of texture on DC conductivity and dimensional changes of kaolin and illitic clay', *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 2, pp. 2425–2431, 2019.
- [185] Š. Csáki, J. Ondruška, V. Trnovcová, I. Štubňa, P. Dobroň, and L. Vozár, 'Temperature dependence of the AC conductivity of illitic clay', *Appl. Clay Sci.*, vol. 157, pp. 19–23, 2018.
- [186] Š. Csáki *et al.*, 'Influence of mechanical treatment on thermophysical processes in illitic clay during firing', *Appl. Clay Sci.*, vol. 141, pp. 240–247, 2017.
- [187] T. Ondro, T. Húlan, O. Al-Shantir, Š. Csáki, T. Václavů, and A. Trník, 'Kinetic analysis of the formation of high-temperature phases in an illite-based ceramic body using thermodilatometry', *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 0123456789, 2019.
- [188] Š. Csáki *et al.*, 'Electrical conductivity and thermal analyses studies of phase evolution in the illite – CaCO₃ system', *Appl. Clay Sci.*, vol. 178, p. 105140, Sep. 2019.
- [189] M. F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*, Fourth. Oxford: Butterworth Heinemann, 2010.
- [190] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997.
- [191] L. Popovs, *Būvmateriāli un būvīzstrādāumi*. Rīga: Zvaigzne, 1990.
- [192] S. Phanichphant, A. Nakaruk, and D. Channei, 'Photocatalytic activity of the binary composite CeO₂/SiO₂ for degradation of dye', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 387, pp. 214–220, 2016.
- [193] M. Chelly, A. Kriaa, N. Hamdi, and E. Srasra, 'Evolution of PZC with thermal transformation of Tunisian kaolinite', *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, vol. 45, no. 3, pp. 232–238, 2009.
- [194] J. L. Reyes Bahena, A. Robledo Cabrera, A. López Valdivieso, and R. Herrera Urbina, 'Fluoride adsorption onto α -Al₂O₃ and its effect on the zeta potential at the alumina–aqueous electrolyte interface', *Sep. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 8, pp. 1973–1987, 2002.
- [195] W. Weber, J. Morris, and J. Sanit, 'Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution', *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, pp. 31–38, 1963.
- [196] A. Ozer, 'Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran', *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 753–761, Mar. 2007.
- [197] A. L. Ahmad, C. Y. Chan, S. R. Abd Shukor, and M. D. Mashitah, 'Adsorption kinetics and thermodynamics of β -carotene on silica-based adsorbent', *Chem. Eng. J.*, vol. 148, no. 2–3, pp. 378–384, 2009.
- [198] S. Lagergren, 'Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens', *Handlingar*, vol. 24, no. 4, pp. 1–39, 1898.
- [199] Y. Ho and G. McKay, 'A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith', *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 25, no. 3–4, pp. 171–193, 1999.
- [200] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, and Q. Zhang, 'Critical review in adsorption kinetic models', *J. Zhejiang Univ. A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, May 2009.
- [201] Y. S. Ho and G. McKay, 'Pseudo-second order model for sorption processes', *Process Biochem.*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [202] A. Behnamfard and M. M. Salarirad, 'Equilibrium and kinetic studies on free cyanide

- adsorption from aqueous solution by activated carbon', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 1, pp. 127–133, 2009.
- [203] L. B. McCusker, F. Liebau, and G. Engelhardt, 'Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts', *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 58, no. 1, pp. 3–13, Feb. 2003.
- [204] I. Langmuir, 'The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, no. 9, pp. 1848–1906, 1917.
- [205] C.-K. Lee, S.-S. Liu, L.-C. Juang, C.-C. Wang, K.-S. Lin, and M.-D. Lyu, 'Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater', *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 3, pp. 997–1005, 2007.
- [206] L. . Chan, W. . Cheung, S. . Allen, and G. McKay, 'Error Analysis of Adsorption Isotherm Models for Acid Dyes onto Bamboo Derived Activated Carbon', *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 20, no. 3, pp. 535–542, 2012.
- [207] X. Wang *et al.*, 'Mesoporous silica SBA-15 functionalized with phosphonate and amino groups for uranium uptake', *Sci. China Chem.*, vol. 55, no. 9, pp. 1705–1711, 2012.
- [208] Eiropas Komisija, 'Eiropas parlamenta un padomes direktīva 2012/27/es', *Eiropas Savienības Oficiālais Vēstnesis*, 2012. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LV/TXT/HTML/?uri=CELEX:32012L0027&from=LV>. [Accessed: 10-Aug-2019].
- [209] E. Komisija, 'Eiropas parlamenta un padomes direktīva 2010/31/es', *Eiropas Savienības Oficiālais Vēstnesis*, 2010. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010L0031&from=EN>. [Accessed: 10-Aug-2019].
- [210] S. Keraterm, 'Celtniecības bloks KERATERM 25 : Lode'. [Online]. Available: <http://www.lode.lv/lv/keramiskie-bloki/keramiskais-celtniecibas-bloks-keraterm-25>. [Accessed: 18-Dec-2016].
- [211] H. Harris and S. Projects, 'Thermal Conductivity Common Clay Masonry Material', 2016. [Online]. Available: [http://www.claybrick.org/sites/default/files/downloads/technical notes/TN%2301 - Thermal Conductivity of Clay Masonry.pdf](http://www.claybrick.org/sites/default/files/downloads/technical_notes/TN%2301-Thermal%20Conductivity%20of%20Clay%20Masonry.pdf). [Accessed: 18-Dec-2016].
- [212] Comfortable_Low_Energy_Architecture, 'Thermal Conductivity', 2015. [Online]. Available: http://www.new-learn.info/packages/clear/thermal/buildings/building_fabric/properties/conductivity.html. [Accessed: 18-Dec-2016].
- [213] Schlagmann_Poroton, 'POROTON-S8', 2013. [Online]. Available: <http://www.schlagmann.de/poroton-s-acht>. [Accessed: 10-Dec-2016].
- [214] X. Yang, B. Yang, M. Gao, and C. Ye, 'An internal core cast composite self-insulation foam concrete block and its preparation method', CN 103306422 B, 2013.
- [215] A. J. Headley, M. B. Hileman, A. S. Robbins, E. S. Piekos, E. K. Stirrup, and C. C. Roberts, 'Thermal conductivity measurements and modeling of ceramic fiber insulation materials', *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 129, pp. 1287–1294, 2019.
- [216] W. Pichór and A. Janiec, 'Thermal stability of expanded perlite modified by mullite', *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 1, pp. 527–530, 2009.