

Izejmateriālu ķīmiskā un termiskā apstrāde un to nozīme produktu izstrādē (Apskats)

Ingunda Sperberga¹, Gaida Sedmale², Andris Cimmers³
¹⁻³Rīga Technical University

Kopsavilkums. Raksts dod ieskatu ģeopolimēru tehnoloģijas vēsturē, apkopo datus un analizē svarīgākās zinātniskās izpētes tendences pēdējos 30 gados. Parādīts, ka ģeopolimēriem (neorganiskiem polimēriem), atkarībā no izmantotajiem izejmateriāliem un apstrādes tehnoloģijas, ir raksturīgs plašs īpašību klāsts, ieskaitot ievērojamu spiedes stiprību, mazu sarukumu, labu skābju un uguns izturību, kā arī zemu siltumvadāmību. Šiem materiāliem atkarībā no īpašībām var būt atšķirīga potenciālā pielietojuma sfēra, t.sk. betona ielas segumu u.c. produktu aizstāšanai, toksisku, radioaktīvu u.c. bīstamu vielu imobilizācijai, kā strukturālā un ugunsizturīgā keramika, ugunsizturīgi kompozīti, kas var tikt pielietoti ēku būvniecībā, lidmašīnu, kuģu, sacīkšu automobiļu u.c. ražošanā.

Atslēgas vārdi: alumosilikātu izejviela, aktivācija, polimerizācija, spiedes stiprība, ģeopolimērs.

I. IEVADS

Dabā sastopamo alumosilikātu reakcijā ar stipri koncentrētiem sārmu vai sārmzemju metālu hidroksīdu vai silikātu šķīdumiem zemās temperatūrās un īsā laika periodā var veidoties sintētiski trīsdimensionāli sārmu alumosilikātu materiāli, kuru vispārīgo nosaukumu – ģeopolimēri – 1978.gadā devis franču materiālzinātnieks J.Davidovits [1]. V.Gluhovskis un viņa līdzstrādnieki bija pirmie, kas ievēroja, ka ģeoloģiskajos procesos no vairākiem magmatiskajiem iežiem to pārveidošanās procesā par nogulumiežiem zemās temperatūrās un pie zema spiediena, veidojas ceolīti, un šādus procesus varētu modelēt mākslīgi, lai iegūtu materiālus ar teicamu (mehānisku, ķīmisku, termisku utt.) izturību. V.Gluhovskis šīs sārmu alumosilikātu sistēmas nosauca par zemes (augšnes) silikātiem [2].

Termins „ģeopolimērs” vispār tiek lietots, lai aprakstītu sārmu alumosilikātu sintēzes procesa produktu, un tas radies alumosilikātu un sārmu hidroksīdu/silikātu reakcijas rezultātā, un reizēm šos produktus sauc arī par zemtemperatūras alumosilikātu stikliem [3], hidrokeramiku [4], ķīmiski saistīto keramiku [5], ģeocementu [6], sārmu aktivētu cementu [7], ceokeramiku un ceocementu [8]. Neskatoties uz nosaukumu dažādību, visi iepriekšminētie termini apraksta materiālus, kas iegūti, izmantojot vienas un tās pašas ķīmiskās reakcijas, kuras ietver sevī sarežģītus reakciju mehānismus, tāpēc biežāk izmanto šos materiālus vienojošu nosaukumu – neorganiskie polimēri vai ģeopolimēri [9].

Pirmie pētnieki norādīja, ka ģeopolimēru sintēze ir lēns process un tas var tikt realizēts, ja dabā esošus alumosilikātus apstrādā ar NaOH un ūdeni. Ģeopolimerizāciju var uzskatīt kā analoģu procesu ceolītu sintēzei, jo ķīmiskās reakcijas abos procesos ir līdzīgas, lai gan galaproduktu sastāvs un struktūra ir atšķirīga. Atšķirībā no ceolītiem, ģeopolimēru produktiem

nav stehiometriskā sastāva un tie satur maisījumus (no amorfa līdz puskrīstāliskam un krīstāliskam) un krīstāliskas daļiņas [10].

Ģeopolimerizācijas procesā pēc alumosilikātus saturoša pulvera sajaukšanas ar sārmu šķīdumu izveidojusies pasta ātri pāriet cietā ģeopolimērā. Šajā gadījumā gēlam vai pastai nav pietiekami laika un vietas, lai izveidotos par labi sakristalizējušos struktūru, kas ir būtiska atšķirība starp ceolītiem un ģeopolimēriem. Pēc īsāka saistīšanās un cietēšanas laika, veidojas ģeopolimēri ar blīvām puskrīstāliskām struktūrām, kam piemīt labākas mehāniskās īpašības, salīdzinot ar ceolītiem [11]. Ģeopolimerizācijas process ietver šķīdināšanu, difūziju, kondensāciju un cietēšanu, un tas notiek zemākās temperatūrās, nekā nepieciešams, lai veidotos ceolīti.

Kā norādīts [10], ģeopolimēri sastāv no $[AlO_4]$ un $[SiO_4]$ tetraedriem, kas polikondensēti zemās temperatūrās stipri bāziskos apstākļos trīsdimensionālās struktūrās. J.Davidovits apraksta trīs pamata polimerizācijas vienības – polisialātus $[O-Si-O-Al-O]M^+$, polisilokso sialātus $[O-Si-O-Al-O-Si-O]M^+$ un polidisilokso sialātus $[O-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O]M^+$, kas atbilst Si/Al attiecībai attiecīgi 1, 2 un 3, un kur M ir vienvērtīgs katjons, piemēram, Na^+ vai K^+ . Ģeopolimēra struktūrai ir komplekss raksturs, un tā sastāv no ķēdītēm, kārtām un karkasa, kas veidoti no dažādām $[SiO_4]$ un $[AlO_4]$ tetraedru kombinācijām [11].

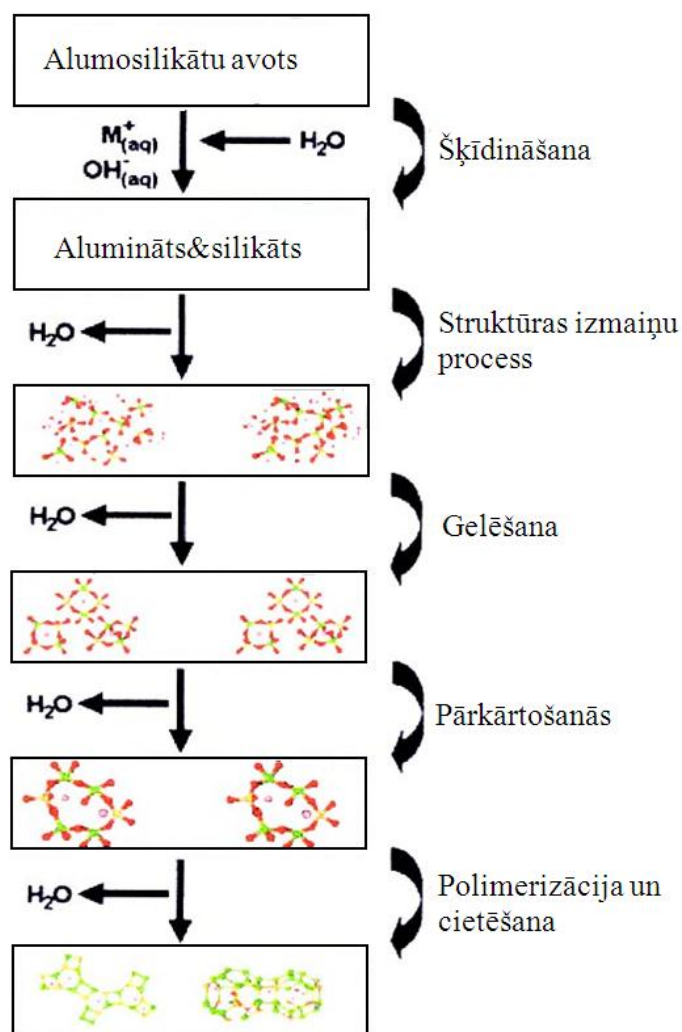
Ģeopolimērmateriālus var uzskatīt kā tradicionālu strukturālu materiālu aizstājējus, tos veiksmīgi var izmantot arī toksisku un radioaktīvu atkritumu imobilizācijai. Pētījumi parādījuši, ka ģeopolimēru stiprība ir atkarīga no izejmateriālu dabas – ģeopolimēriem, kas iegūti no termiski apstrādātām izejvielām, piemēram, metakaolīnīta, filtrputeļiem, izdedžiem, ir augstāka spiedes stiprība nekā materiāliem, kas iegūti no termiski neapstrādātiem izejmateriāliem, piemēram, kaolīnīta un citiem dabā esošiem minerāliem un to maisījumiem [9,11,12].

II. KONCEPTUĀLS ĢEOPOLIMERIZĀCIJAS MODELIS

Ģeopolimerizācija ir eksotermisks process, kas norisinās, veidojoties dimēriem un trimēriem, kas tālāk veicina trīsdimensionālas makromolekulāras struktūras veidošanos. Ģeopolimerizācijas process ietver cieto alumosilikātu šķīšanu MOH šķīdumā (kur M – sārmu metāls), difūziju jeb izšķīdušo Al un Si kompleksu pārvietošanos no daļiņu virsmām uz daļiņu iekšpusi, gēla fāzes rašanos un šīs fāzes sacietēšanu [11].

1.attēls parāda vienkāršotu ģeopolimerizācijas reakcijas shēmu. Šie procesi nenorisinās atrauti viens no otra, bet lielā mērā pārklājas. Sārmainā vidē alumosilikāti pārveidojas aktīvi

reaģējošos materiālos un, domājams, ka šķīšanas procesu izraisa hidroksiljonu klātbūtne. Augstāka hidroksiljonu koncentrācija veicina dažādu silikātu un alumīnātu veidu disociāciju, tā veicinot tālāku polimerizāciju [13,14]. Alumosilikātu šķīšana pie augsta pH ir strauja un ātri rodas pārsātināts šķīdums, kas tālāk noved pie gēlu veidošanās, tā kā oligomēri ūdens fāzē kondensācijas rezultātā veido lielas sazarotas struktūras. Šajā laikā atbrīvojas ūdens, kas ir bijis nepieciešams šķīšanas procesā. Ūdenim ir reakcijas vides loma, un tas ieiet gēla porās.



1.att. Konceptuāls ģeopolimerizācijas modelis[15].

Šo gēla tipu var uzskatīt kā sastāvošu no divām fāzēm – alumosilikātu saistvielas un ūdens. Laiks, kas nepieciešams, lai no pārsātināta šķīduma veidotos nepārtraukts gēls, ir ļoti dažāds atkarībā no izejmateriāla, šķīduma sastāva un sintēzes apstākļiem. Pēc gelēšanas sistēma turpina pārkārtoties un gēla struktūras nepārtrauktības pieauguma rezultātā veidojas trīsdimensionāls alumosilikātu režģis, ko parasti pieskaita pie ģeopolimēriem [15].

III. IZEJMATERIĀLU LOMA ĢEOPOLIMĒRU SINTĒZĒ

Sākotnēji J.Davidovits izmantoja kaolīnītu un apdedzinātu kaolīnītu (metakaolīnu) kā alumosilikātu izejmateriālus, lai sintezētu ģeopolimērus. Arī daudzi citi pētnieki kā

izejmateriālu, lai iegūtu ģeopolimēru produktus to rūpnieciskai pielietojšanai, kā galveno reaģentu izmantojuši vai nu kaolīnītu temperatūrās, kas augstākas par $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ un pie spiediena, kas augstāks par atmosfēras spiedienu vai metakaolīnītu istabas temperatūrā un pie atmosfēras spiediena [16-19]. Kaolīnītam ir ļoti liela loma struktūras veidošanā visā ģeopolimerizācijas procesā. Galvenais iemesls kaolīnīta vai metakaolīnīta lietošanai ir salīdzinoši augstais Al saturs to sastāvā un fakts, ka tie ir minerāli, kas viegli iegūstami lielā daudzumā ar labi salīdzināmām īpašībām. Kaolīnīta gadījumā sakarā ar tā zemo reaģētspēju nepieciešams pietiekami ilgs laiks izejmateriālu savstarpējai iedarbībai un gēla fāzes veidošanai [10].

Metakaolīnīta kā minerālas piedevas izmantošana tiek praktizēta cementa un betona iegūšanā. Metakaolīnīts uzlabo galaprodukta mehānisko stiprību. Ģeopolimēriem, kas iegūti no metakaolīna, nepieciešams liels ūdens daudzums sakarā ar porainības palielināšanos, kam savukārt seko mehāniskās stiprības pazemināšanās, tādēļ šādus materiālus nevar izmantot konstrukciju materiālos. Tomēr metakaolīns ir svarīga sastāvdaļa tādu ģeopolimēru iegūšanā, kurus tālāk izmantotu kā līmes, pārklājumus un hidrokeramiku [20].

Ja kā izejmateriālu izmanto dažādus alumosilikātu minerālus un kaolīnīta piedevu, lai sintezētu ģeopolimēru materiālus, tad rezultāti parādījuši, ka lielai daļai minerālu ir nepieciešama kaolīnīta piedeva gēla veidošanai. Savukārt, ja tiek izmantots tikai kaolīnīts, t.i., bez citu alumosilikātu klātbūtnes, tad iegūst vāju struktūru, un tas nozīmē, ka nepieciešama savstarpēja iedarbība starp vairākiem alumosilikātiem, un šī iedarbība ir ļoti svarīga ģeopolimerizācijas procesā [10].

Pēdējos gados plaši izplatīti pētījumi par minerālu un rūpniecisko atlikumu utilizāciju ģeopolimerizācijas procesā, kā arī par toksisku metālu imobilizācijas iespējām ģeopolimērmateriālos. Pētījumos tiek izmantotas dažādas izejmateriālu kombinācijas, secinot, ka labāku iedarbību starp izejmateriāliem un gēla fāzi nosaka lielas neizreāģējušu minerālu, piemēram, albīta daļiņas, kas gala rezultātā dod materiālu ar augstu mehānisko stiprību [15]. Savukārt [21] pētījumi parādījuši, ka spiedes stiprība palielinās līdz ar izejmateriāla pulvera daļiņu samazināšanos.

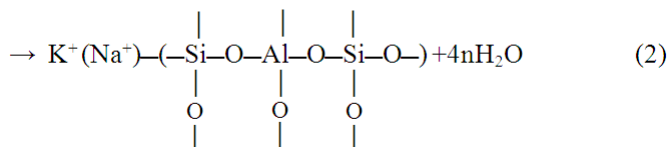
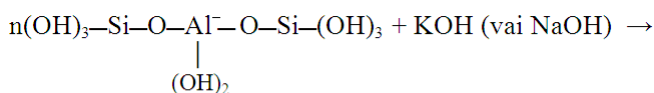
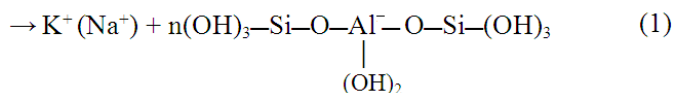
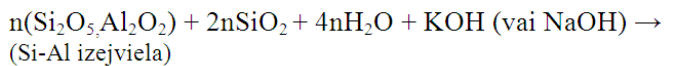
Lai iegūtu ģeopolimēru ar augstu mehānisko stiprību, nepieciešami izejmateriāli ar labu reaģētspēju. Turklāt būtu jāņem vērā arī mijiedarbība starp izejmateriāliem, kā arī starp izejmateriāliem un gēla fāzi. Kaolīnīts ar salīdzinoši zemāku reaģētspēju pieļauj šādas savstarpējās mijiedarbības, lai rezultātā pieaugtu ģeopolimerizācijas pakāpe. Vāja gēla veidošanās varētu saistīt ar ātru ģeopolimerizācijas procesu, kas noved pie straujas pārpalikušā ūdens iztvaikošanas, kas savukārt nepieciešams tālākai mijiedarbībai starp izejmateriālu un gēlu [15].

Vairāki pētījumi parādījuši, ka vidēja daudzuma kalciju saturošu izejmateriālu pievienošanai ģeopolimēriem var būt ievērojama ietekme uz šo ģeopolimēru struktūru un īpašībām [14,22-24]. Kalcija piedeva ģeopolimēru materiālā dažos gadījumos var ierosināt kalcija silikāta hidrāta (C-S-H) gēla veidošanos, tā pastiprinot struktūru, kas parādās kā mehānisko īpašību uzlabošanās. Kalcija karbonātu saturoši materiāli, tādi kā kalcīts (CaCO_3) un dolomīts ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ir diezgan plaši pieejamas un lētas dabīgās izejvielas. Atrasts, ka līdz 20 masas % kalcīta vai dolomīta piedeva pozitīvi ietekmē

ģeopolimēra materiāla mehānisko stiprību. Pārāk liela (>20 masas %) kalcīta vai dolomīta piedeva izraisa ģeopolimēra gēla zemāku veidošanās pakāpi. Tāpat šo minerālu lielākas piedevas pievienošana izraisa materiāla ievērojamu sarukumu. Savukārt kalcīta piedevas izmantošana noved pie mehāniski stiprāka materiāla veidošanās, nekā pievienojot izejmateriālam dolomītu, ko varētu izskaidrot ar kalcīta un dolomīta atšķirīgām virsmas īpašībām, kas ietekmē šo minerālu iesaistīšanos ģeopolimēru gēlā [25,26].

IV. AKTIVATORU LOMA ĢEOPOLIMERIZĀCIJAS PROCESĀ

Zināms, ka katjona tips, kas tiek izmantots aktivācijas procesā, ietekmē sistēmas mikrostruktūras attīstību, kā arī Si/Al attiecību pirmsceolīta gēlā. Kopumā var apgalvot, ka OH⁻ jons darbojas kā reakcijas katalizators un sārmu metālu jons - kā struktūru veidojošais elements, kompensējot struktūras negatīvo lādiņu, ko radījis četrkoordinētais alumīnijs, veidojoties Si-O-Al-O saitēm. Ķīmiskās reakcijas, kas norisinās ģeopolimerizācijas procesā, ir reakcijas starp alumosilikātu oksīdiem un silikātiem stipri sārmainos apstākļos, un tās shematiski var attēlot sekojoši [10]:



Teorētiski jebkurš sārmu (Li^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+) vai sārmzemju (Ca^{2+} , Mg^{2+}) metāla jons var tikt izmantots kā sārmu elements ģeopolimerizācijas reakcijā, lai gan lielais vairums pētījumu virzīti uz nātrija un kālija ietekmes izpēti. Sārmu metālu, ko izmanto ģeopolimerizācijas procesā, izvēle ir atkarīga no daudziem faktoriem, no kuriem galvenais ir izmantotais izejmateriāls, kā arī paredzamais iegūto ģeopolimēru pielietojums. Svarīga loma ir tā katjona klātbūtnei, kas ir pamatmateriālā, kā arī tam, kas tiek pievienots kā sārmu metālu hidroksīds sakarā ar to katalītisko lomu. Saskaņā ar [27] sārmu metālu katjoni kontrolē un ietekmē gandrīz visus ģeopolimerizācijas procesa etapus un jo īpaši gēla cietēšanu un kristālu veidošanos, katjoni sekmē ģeopolimēru struktūras veidošanos. Ģeopolimerizācijas procesā izejmateriālu sastāvā ietilpstošo sārmu metālu daudzumam var būt ievērojama ietekme uz mehāniskās stiprības uzlabošanu, pretēji betona ražošanai, kur sārmu

metālu klātbūtne ir nevēlama sakarā ar spriegumiem, ko rada sārmu aktivācijas process [10].

Arī katjona izmēri ievērojami ietekmē izveidojušos kristālu morfoloģiju. Nātrija jons, kas ir mazāks kā kālija jons, parāda spēju iedarboties ar mazākiem silikātu oligomēriem (piemēram, monomēriem). Lielākā izmēra kālija jons veicina lielāku oligomēru veidošanos, ar kuriem dod priekšroku saistīties $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Kālija jons ir atbildīgs par augstāku kondensācijas pakāpi, ja salīdzina ar nātrija jona lomu vienos un tajos pašos apstākļos. Paraugiem, kas satur kāliju, piemīt augstāka spiedes stiprība un lielāka īpatnējā virsma, kā arī zemāka kristāliskuma pakāpe un izturība pret HCl iedarbību. Tā kā kālijs ir bāziskāks, salīdzinot ar nātriju, tas uzlabo silikātu šķīšanas ātrumu. Pie tam kālija izmantošana intensificē polikondensācijas reakcijas, kas uzlabo matricas mehānisko stiprību [28,29]. KOH piedeva palielina polikondensācijas pakāpi sārmu metālu silikātu šķīdumos, kamēr NaOH piedeva palielina monomēru silikātu daudzumu. Fakts, ka nātrija un kālija joni dažādi ietekmē polikondensāciju, parādās tad, kad šķīšanas un jonizācijas reakcijas notiek ar dažādu ātrumu.

Pētījumi parādījuši, ka sārmu metāli, kas atrodas Al-Si saturošo izejvielu sastāvā atšķirīgi ietekmē ģeopolimerizācijas procesu. Sodalītam ($\text{Na}_4(\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl})$), kura struktūrā ir ievērojams Na_2O daudzums, piemīt zemāka šķīšanas pakāpe, apstrādājot to ar NaOH, nekā ar KOH šķīdumu, kas ir pretrunā ar vispārējo tendenci, kas raksturīga citiem minerāliem. Bez tam tika novērots, ka Al-Si minerāli ar augstāku K_2O saturu negatīvi ietekmē ģeopolimerizāciju KOH šķīdumā. Novērojumi parāda, ka ne tikai sārmu metālu jons sārmu šķīdumā, bet arī sārmu metālu katjoni, kas strukturēti Al-Si saturošos materiālos, ietekmē gēla fāzes veidošanos un visu ģeopolimerizācijas procesu kopumā. Lielāku mehānisko stiprību iegūst materiāli, kuru iegūšanā sārmu metālu jons, kas atrodas izejmateriālā, atšķiras no sārmu metālu jona, kas tiek izmantots aktivācijas procesā sārmu šķīdumā [10].

V. IZTURĒŠANAS/ŽĀVĒŠANAS UN TERMISKĀS APSTRĀDES NOZĪME ĢEOPOLIMERIZĀCIJAS PROCESĀ

Lielu lomu ģeopolimerizācijas procesā spēlē aktivēto izejmateriālu (mālu, filtrputeķļu utt.) izturēšanas/žāvēšanas apstākļi. Tika atrasts, ka izturēšanas apstākļiem ir ļoti liela ietekme uz ģeopolimēru fizikālām un ķīmiskām īpašībām [20,30].

Ģeopolimēru lielās poras satur relatīvi lielu ūdens daudzumu, kas noteiktos apstākļos iztvaiko. Tad, kad viegli iztvaikojošais ūdens pazūd no porām, gēla struktūras virsmas laukums palielinās, jo ūdens atbrīvojas no gēla virsmas un sarukuma rezultātā veidojas mazākas poras. Ūdens klātbūtne ģeopolimēros un pēc tam tā sekojoša iztvaikošana spēlē galveno lomu bezplaisu ģeopolimērmateriāla iegūšanā. Šis fakts parāda, ka nepieciešams izvairīties no straujas žāvēšanas procesa [31]. Vairāki pētnieki [32] parādījuši, ka izturēšana/žāvēšana ilgāku laiku paaugstinātās temperatūrās izraisa vājākas struktūras veidošanos. Ilgāks izturēšanas laiks paaugstinātās temperatūrās, iespējams, sagrauj ģeopolimēra sintēzes laikā izveidojušos gēla struktūru, kā rezultātā notiek dehidratācija un ļoti liels materiāla sarukums, kamēr ilga izturēšana istabas temperatūrā ir labvēlīga mehāniskās

stiprības paaugstināšanai [33]. Pie tam sākotnēja izturēšana paaugstinātā temperatūrā (virs 50-80 °C) neuzlabo spiedes stiprības rādītājus, salīdzinot ar tiem, kas iegūti, izturot istabas temperatūrā [34].

Pētījumi parādījuši, ka termiski apstrādāti izejmateriāli, tādi kā izdedži, filtrputeļi un metakaolinīts, kuri galvenokārt ir amorfi, parasti parāda labāku reaģētspēju ģeopolimerizācijas procesā, salīdzinot ar termiski neapstrādātiem izejmateriāliem. Minēto varētu izskaidrot ar faktu, ka termiskā apstrāde aktivizē materiālus, izmainot to struktūru no kristāliskas amorfā [10].

Literatūrā norādīts, ka, lai iegūtu ģeopolimēru materiālus, daudzi autori izejmateriālus ir termiski apstrādājuši dažādās temperatūrās: no 400 līdz 800 °C [20,35-37]. Izmēģinot plašāku temperatūras intervālu, par labāko [38,39] tika atzīta termiskā apstrāde 600-700 °C temperatūrā, kā izejmateriālu izmantojot metakaolinīta un filtrputeķļu maisījumu.

VI. SECINĀJUMI

Rakstā apkopotas svarīgākās tendences, kas attiecas uz izejmateriālu, t.sk. mālu, apstrādi ar sārmu/sārmzemju metālu hidroksīdiem/silikātiem, t.s. ģeopolimēru sintēzi. Parādīts konceptuāls ģeopolimerizācijas modelis, aprakstot ģeopolimēru sintēzes mehānismu un iespējamās reakcijas, kas norisinās izejmateriālos (filtrputeķļus, izdedžus, mālus, mālu minerālus utt.) apstrādājot ar sārmu vai sārmzemju metālu hidroksīdiem vai silikātiem.

Pētījumi parādījuši, ka vidēja daudzuma kalciju saturošu izejmateriālu pievienošanai var būt ievērojama ietekme uz ģeopolimēru struktūru un īpašībām.

Sārmu/sārmzemju metālu, ko izmanto ģeopolimerizācijas procesā, izvēle ir atkarīga no daudziem faktoriem, no kuriem galvenais ir izmantotais izejmateriāls, kā arī paredzamais iegūto ģeopolimēru pielietojums. Sakarā ar katjonu katalītisko lomu svarīga nozīme ir katjonam, kas ir pamatmateriālā, kā arī katjonam, kas tiek pievienots kā sārmu/sārmzemju metālu hidroksīds vai silikāts.

Ģeopolimēru materiālus var uzskatīt kā tradicionālu strukturālu materiālu aizstājējus, tos veiksmīgi var izmantot arī toksisku un radioaktīvu atkritumu imobilizācijai. Pētījumi parādījuši, ka ģeopolimēru stiprība ir atkarīga no izejmateriālu dabas – ģeopolimēriem, kas iegūti no termiski apstrādātām izejvielām, piemēram, metakaolinīta, filtrputeķļiem, izdedžiem, ir augstāka spiedes stiprība nekā materiāliem, kas iegūti no termiski neapstrādātiem izejmateriāliem, piemēram, kaolinīta un citiem dabā esošiem minerāliem un to maisījumiem.

LITERATŪRA

- Davidovits, J. Geopolymers: man-made rocks geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. *Journal of Mater. Educ.*, 1994, 16, 91-139.
- Komnitsas, K., Zaharakis, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, 2007, 20, 1261-1277.
- Rahier, H., Van Mele, B., Bieseman, M., Wastiels, J., Wu, X. Low temperature synthesised aluminosilicate glasses. *Journal of Materials Science*, 1996, 31, 1, 71-79.
- Meller, N., Hall, S., Phipps, J. S. A new phase diagram for the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O hydroceramic system at 200 °C. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40, 715-723.
- Mallicoat, S. W., Sarin, P., Kriven, W. M. Novel, alkali-bonded ceramic filtration membranes. *In: Proc. of 29th Internat. Conf. on Advanced Ceramics and Composites*, 2005, 37-44.
- Krivenko, P. Alkaline cements. *In: Proc. of the first Internat. Conference on Alkaline Cements, Concretes*. Kiev, Ukraine, 1994, 11-19.
- Roy, D. M. Alkali-activated cements. Opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29, 2, 249-254.
- Fernandez-Jimenez, A., Monzo, M., Vincent, M., Barba, A., Palomo, A. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 108, 41-49.
- Barbosa, V. F. F., Mackenzie, K. J. D., Thaumaturgo, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, 2, 309-317.
- Davidovits J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 1991, 37, 1633-1656.
- Xu, H., Van Deventer, J. S. J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 59, 3, 247-266.
- Singh, P. S., Bastow, T., Trigg, M. Structural studies of geopolymers by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR. *Journal of Materials Science*, 2005, 40., 3951-3961.
- Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., Schwartzman, A. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals. *Minerals Engineering*, 1999, 12, 1, 75-91.
- Phair, J. W., Van Deventer, J. S. J., Smith, J. D. Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash based geopolymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2000, 39, 8, 2925-2934.
- Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., Van Deventer, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 2007, 42, 2917-2933.
- Yip, C. K., Lukey, G. C., Van Deventer, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35, 9, 1688-1697.
- Xu, H., Van Deventer, J. S. J. Microstructural characterisation of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX and HREM. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32, 1705-1716.
- Barbosa, V. F. F., Mackenzie, K. J. D. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. *Materials Letters*, 2003, 57, 1477-1482.
- Barbosa, V. F. F., Mackenzie, K. J. D. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38, 2, 319-331.
- Cioffi, R., Maffucci, L., Santoro, L. Optimization of geopolymers synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources Conservation and Recycling*, 2003, 40, 1, 27-38.
- Xu, H., Van Deventer, J. S. J. Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering*, 2002, 15, 1131-1139.
- Nair, B. G., Zhao, Q., Cooper, R. F. Geopolymer matrices with improved hydrothermal corrosion resistance for high-temperature applications. *Journal of Materials Science*, 2007, 42, 3083-3091.
- Granizo, M. L., Alonso, S., Blanco-Varela, M. T., Palomo, A. Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide on the products of reaction. *Journal of American Ceramic Society*, 2002, 85, 1, 225-231.
- Dombrowski, K., Buchwald, A., Weil, M. The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers. *Journal of Materials Science*, 2007, 42, 9, 3033-3043.
- Yip, C. K., Lukey, G. C., Provis, J. L., Van Deventer, J. S. J. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38, 4, 554-564.
- Yip, C. K., Provis, J. L., Lukey, G. C., Van Deventer, J. S. J. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cement and Concrete Composites*, 2008, 30, 979-985.
- Fenter, P., Zhang, Z., Park, C., Sturchio N.C., Hu, X. M., Higgins, S. R. Structure and reactivity of the dolomite (104)-water interface: New insights into the dolomite problem. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71, 3, 566-579.

28. **Van Jaarsveld, J. G. S., Lukey, G. C., Van Deventer, J. S. J.** The stabilisation of mine tailings by reactive geopolymerisation. *In: Proc. of the MINREX 2000 Internat. Congress.* Melbourne, Australia, 363-371.
29. **Duxson, P., Mallicoat, S. W., Lukey, G. C., Kriven W. M., Van Deventer, J. S. J.** The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 292, 1, 8-20.
30. **Phair, J. W., Van Deventer, J. S. J.** Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering*, 2001, 14, 3, 289-304.
31. **Miller, N. A., Stirling, C. D., Nichol, C. L.** The relationship between cure conditions and flexural properties in flyash-based geopolymers. *In: Proc. of the World Congress on Geopolymers*, Saint Quentin, France, 2005, 121-122.
32. **Perera, D. S., Uchida, O., Vance, E. R., Finnie, K. S.** Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers. *Journal of Material Science*, 2007, 42, 3099-3106.
33. **Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., Lukey, G. C.** The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 89, 1-3, 63-73.
34. **Bakharev, T.** Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35, 1224-1232.
35. **Davidovits, J., Davidovits, M.** Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1988, 9, 842-853.
36. **Zibouche, F., Kerdjoudj, H., d'Espinose de Lacaillerie, J. B., Van Damme, H.** Geopolymers from algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. *Applied Clay Science*, 2009, 43, 3-4, 453-458.
37. **Palomo A., Macias, A., Blanco, M. T., Puertas, F.** Physical, chemical and mechanical characterisation of geopolymer. *In: Proc. of the 9th Internat. Congr. on the chem. of cements*, 1992, 505-511.
38. **Chareerat, T., Lee-Anansaksiri, A., Chindaprasit, P.** Synthesis of high calcium fly ash and calcined kaolin geopolymer mortar. *In: Proc. of Internat. Conf. Concr. Geopolymer*, Khon Kaen, Thailand, 2006, 327-335.
39. **Elimbi, A., Tchakoute, H. K., Njopwouo, D.** Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*, 2011, 25, 2805-2812.
- Ingunda Sperberga**, Dr.sc.ing. (1998), asoc.prof./lead.researcher in Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry, Institute of Silicate Materials. Author of more than 75 publications including 5 monographs and textbooks concerning crystallography, mineralogy, mineral raw materials of Latvia and physical chemistry of silicates.
Address: Azenes Str. 14/24, LV 1048, Riga, Latvia
Phone: + 371 67089266, Fax: + 371 67615765
E-mail: sperberga@ktf.rtu.lv
- Gaida Sedmale**, Dr.habil.chem, asoc.prof./lead researcher in Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry, Institute of Silicate Materials. Author of more than 200 scientific publications in the branch of glass and ceramic chemistry and technology. Main outputs of glassy and ceramic materials are protected by more than 50 patents of Latvia and Russia. Of late 20 years her scientific interest is connected with new high-temperature and traditional ceramic materials. She has the lecture course "Chemistry and technology of fine ceramic" for the bachelor and master of science degree students.
Address: Azenes Str. 14/24, LV 1048, Riga, Latvia
Phone: + 371 67089257, Fax: + 371 67615765
E-mail: gsedmale@ktf.rtu.lv
- Andris Cimmers**, Dr.sc.ing. (1987), lead.researcher in Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry, Institute of Silicate Materials. Author of more than 60 publications. The main outputs are protected by 15 patents of Latvia and Russia.
Address: Azenes Str. 14/24, LV 1048, Riga, Latvia
Phone: + 371 67615560, Fax: + 371 67615765
E-mail: cimmers@ktf.rtu.lv

Ingunda Sperberga, Gaida Sedmale, Andris Cimmers. Chemical and Thermal Treatment of Raw Materials and their Role in the Product Development

The article summarizes the most important developments concerning processing of raw materials with alkali/alkali earth metal hydroxides/silicates - geopolymer synthesis. The conceptual model of geopolymerisation describing geopolymer synthesis mechanism and the possible reactions taking place in raw materials (fly ash, slag, clay, clay minerals, etc.) treated with alkali or alkaline earth metal hydroxides or silicates are discussed. Studies have shown that adding of average amount of calcium-containing raw materials to geopolymers may have significant effect on the structure and properties of obtained products. Alkali/alkaline earth metal used in geopolymerisation process depends on many factors, of which the most important are raw materials, as well as estimated use of the synthesized geopolymers. Because of the catalytic role of cations, the cation in base material, as well as the cation, which is added as an alkali/alkaline earth metal hydroxide or silicate, are of particular importance. Geopolymer materials can be considered as traditional structural material substitutes, they could be successfully used for immobilisation of toxic and radioactive waste. Studies have shown that strength of the obtained products depends on the nature of raw materials – geopolymers derived from heat-treated materials, such as metakaolinite, fly ash, slags, they have a higher compressive strength than that of material produced from untreated raw materials, such as kaolinite and other minerals occurring naturally and their mixtures.

Ингунда Шперберга, Гайда Седмале, Андрис Циммерс. Химическая и термическая обработка сырья и их роль в разработке продуктов.

В статье приведены наиболее важные события, связанные с обработкой сырья с гидроксидами или силикатами щелочных/щелочно-земельных металлов – синтеза геополимеров. Показана концептуальная модель, описывающая механизм синтеза геополимеров и возможных реакций, протекающих в сырье (пыль фильтров, шлаки, глина, минералы глины и др.), обработанных гидроксидами или силикатами щелочных или щелочно-земельных металлов. Исследования показали, что добавка среднего количества кальцийсодержащего сырья к геополимерам может иметь значительное влияние на структуру и свойства полученных продуктов. Использование того или иного щелочного/щелочно-земельного металла в процессе геополимеризации зависит от многих факторов, из которых наиболее важным является используемое сырье, а также предполагаемая в результате использования синтезированного геополимера. Из-за каталитической роли катионов важным является катион в качестве базового материала, а также катион, добавляемый в качестве гидроксида или силиката щелочного/щелочноземельного металла. Геополимерные материалы можно рассматривать как заменители традиционных структурных материалов, они могут успешно быть использованы для иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов. Исследования показали, что прочность геополимеров на сжатие зависит от природы сырья. Геополимерам производным от термически обработанных исходных материалов, таких как метакеолинит, пыль фильтров, зола, прочность на сжатие более высокая, чем у материала, полученного из термически необработанного сырья, таких, как каолинит и других, встречающихся в природе, минералов и их смесей.