

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**VIRSMAS APSTRĀDES IETEKME UZ KERAMIKAS
GRANULU SORBCIJAS SPĒJU**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Oskars Leščinskis**

Studenta apliecības Nr.: 0114007

Darba vadītāji: Dr.sc.ing., asoc.prof. Ruta Švinka, Dr.chem., prof. Andris Actiņš

ANOTĀCIJA

Virsmas apstrādes ietekme uz keramikas granulu sorbcijas spēju. Leščinskis O., zinātniskie vadītāji Dr.sc.ing. asoc.prof. Švinka R., Dr.chem., prof. Actiņš A. Maģistra darbs, 56 lappuses, 39 attēli, 12 tabulas, 46 literatūras avoti, 1 pielikums. Latviešu valodā.

Literatūras apskatā ir apkopota informācija par māliem, to minerāliem, radiācijas ietekmi uz tiem, kā arī fotokatalītiskiem materiāliem. Darba eksperimentālajā daļā ir pētīta Latvijas Devona perioda Kupravas atradnes mālu keramikas granulu, kas apdedzinātas 800 un 900°C temperatūrās ar dažādām izdegošām piedevām, adsorbcijas spēja. Adsorbcija tika noteikta metiloranžam un etiķskābei ūdens šķīdumos. Tika noteikta paātrināto elektronu ($E=5\text{MeV}$) ietekme uz keramikas granulu adsorbcijas spēju. Uz keramikas granulām tika uzness ZnO slānis, lai pētītu fotokatalītiskās īpašības dažāda viļņu garuma gaismas ietekmē. Keramikas granulām tika veikta rentgenfāžu analīze, ūdens pH izmaiņa pēc to iemērkšanas tajā, dzīvsudraba porozimetrija, zeta potenciāla mērījumi, kā arī tika uzņemti skenējošās elektronu mikroskopijas attēli un Furjē infrasarkanās spektroskopijas spektri.

KERAMIKA, RADIĀCIJA, MĀLI, DEFEKTI, FOTOKATALĪZE

ABSTRACT

Influence of surface treatment on the sorption ability of ceramic pellets. Leščinskis O., supervisors Dr.sc.ing. asoc.prof. Švinka R., Dr.chem., prof. Actiņš A. Master`s thesis, 56 pages, 39 figures, 12 tables, 46 literature references, 1 appendice. In Latvian.

Literature review contains information about clays, clay minerals, influence of irradiation on them and photocatalytic materials. In the experimental part the sorption ability of ceramic pellets obtained from Latvia`s Devonian clay deposit Kuprava fired at temperatures 800 and 900°C with different combustible additives concerning methyl orange and acetic acid water solutions, as well as accelerated electrons ($E=5\text{ MeV}$) influence on ceramic pellets sorption ability is investigated. ZnO layer was coated on ceramic pellets to investigate photocatalytic abilities in influence of different wavelenghts of light. Thermal analysis, X-ray phase analysis, pH of water immersion of ceramic pellets, porosity, Zeta potential, SEM images and FTIR spectrums were used for the characterisation of raw clay and fired materials.

CERAMICS, RADIATION, CLAYS, DEFECTS, PHOTOCATALYSIS

SATURS

| | |
|---|----|
| Ievads..... | 4 |
| 1. Literatūras apskats | 5 |
| 1.1. Latvijas mālu vispārīgs raksturojums | 5 |
| 1.2. Apdedzināšanas laikā notiekošie galvenie procesi | 7 |
| 1.3. Poraini materiāli, to iegūšana un raksturošana | 8 |
| 1.4. Adsorbcija un adsorbenti | 13 |
| 1.5. Fotokatalītiskie materiāli | 15 |
| 1.6. Radiācijas ietekme uz keramiku un mālu minerāliem..... | 22 |
| 2. Eksperimentālā daļa..... | 25 |
| 2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti | 25 |
| 2.2. Izejvielu raksturojums | 26 |
| 2.3. Keramikas granulu sagatavošana | 26 |
| 2.4. Paraugu īpašību un struktūras pētīšana..... | 28 |
| 2.5. Sorbcijas analīzes | 30 |
| 2.6. Fotokatalītiska organisko vielu noārdīšana | 31 |
| 3. Rezultātu izvērtējums | 32 |
| 3.1. Izejmateriālu un paraugu īpašību un struktūru pētīšana | 32 |
| 3.2. Adsorbcijas rezultāti | 45 |
| 3.3. Fotokatalītiska organisko vielu noārdīšana | 47 |
| Secinājumi | 50 |
| Izmantotā literatūra..... | 52 |
| Pielikums..... | 56 |

IEVADS

Apkārtējās vides piesārņošana ar ķīmiskiem savienojumiem ir potenciāli bīstama ar to, ka tie no hidrosfēras un litosfēras caur metaboliskām ķēdēm iekļūst dzīvajos organismos [1]. Ūdens attīrīšanai aizvien vairāk tiek izmantoti dabīgie materiāli – māli, ceolīti u.c [2]. Keramiskajiem materiāliem piemīt ķīmiskā, termiskā, mehāniskā stabilitāte un tie ir samērā lēti. Keramikas izstrādājumus (sorbentus) pārsvarā gatavo no māliem [3] un tuvākajā nākotnē jauna tipa materiālu izgatavošanai būs liela nozīme [4].

Ļoti perspektīvi sorbcijas efektivitātes palielināšanai ir izmantot kompozītmateriālus [5]. Lielāko daļu dabīgo mālaino materiālu pēc klasiskām metodēm aktivē gan ķīmiski, gan termiski [6]. Sorbentiem rodas specifiskas īpašības gan attiecībā uz organiskiem, gan neorganiskiem piesārņotājiem. Mērķtiecīgas ir arī ultraskaņas, mikroviļņu un jonizējošā starojuma sorbentu aktivācijas metodes. Jonizējošā starojuma ietekmē sorbentu materiālos rodas elektronu un caurumu tipa radiācijas defekti [7], kuri tad arī kalpo kā papildus sorbcijas centri.

Plaši izmantots veids, kā samazināt ūdens piesārņojumu no organiskām vielām, ir fotokatalītiska organisko vielu noārdīšana dažādu viļņa garuma gaismas ietekmē. Lai palielinātu šā procesa efektivitāti, izmanto fotokatalizatorus kā ZnO, TiO₂ u.c., tos uznesot uz dažādām matricām un liekot šķīdumā. Izmantojot abas metodes vienlaicīgi (gan fotokatalizatora klātbūtni, gan gaismas ietekmi), organiskie savienojumi tiek noārdīti daudz lielākā daudzumā [8].

Darba mērķis: noskaidrot, vai ir iespējams uzlabot Kupravas mālu keramikas granulu sorbcijas spējas un fotokatalītiskās īpašības, izmantojot dažādus virsmas aktivācijas veidus.

Darba uzdevumi:

- 1) izveidot no Kupravas māliem keramikas granulas gan ar skaidu, gan skaidu un glicerīna piedevu;
- 2) daļu izejas keramikas granulu ar skaidu piedevu apstarot ar paātrinātajiem elektroniem;
- 3) daļu izejas keramikas granulu gan ar skaidu, gan ar skaidu un glicerīna piedevu pārklāt ar ZnO pārklājumu;
- 4) salīdzināt izejas un dažādi apstrādātas keramikas granulu adsorbcijas spējas metiloranža un etiķskābes ūdens šķīdumos;
- 5) noskaidrot ar ZnO pārklāto keramikas granulu fotokatalītiskās īpašības.

1. Literatūras apskats

1.1. Latvijas mālu vispārīgs raksturojums

Māli ir paši izplatītākie nogulumieži, kas veido lielāko daļu Zemes garozas augšējo horizontu. Izņēmums nav arī Latvijas teritorija, kurā gandrīz visu ģeoloģisko periodu nogulumu satur mālainus iežus, sevišķi daudz to ir kembrija nogulumu apakšējā daļā un vidusdaļā, triasa, juras un kvartāra nogulumos. Kaut arī māli ir plaši izplatīti, tiem kā iezim nav īsas un precīzas definīcijas, bet tos raksturo vairāku pazīmju kopums: māli ir zemjaini ieži, tie sastāv no ļoti smalkām daļiņām, to galvenie komponenti ir māla minerāli, samitrinātiem māliem piemīt plastiskas īpašības [9].

Par māliem sauc smalki dispersus noguluma iežus, kas veidojušies no magmatisko un metamorfo iežu sairšanas produktiem. Mālu galvenās oksīdu formulvienības ir SiO_2 , Al_2O_3 un H_2O . Bez šīm oksīdu formulvienībām mālos vēl ir Fe_2O_3 (FeO), TiO_2 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , un CO_2 . No mineraloģiskā sastāva viedokļa, māli ir noguluma ieži, kas ievērojamā daudzumā satur kārtainos silikātus (filosilikātus) vai alumosilikātus – tā saucamos tipiskos māla jeb mālainos minerālus, kuru daļiņu izmēri parasti ir $\leq 0,005$ mm [10].

Vairums dabisko mālu ir jaukti ieži, kas bez pašas mālvienības satur arī lielāku vai mazāku daudzumu aleirīta (putekļu), smilts, karbonātu u.c. piemaisījuma. Pēc daļiņu izmēriem mālos visbiežāk nodala 3 pamatfrakcijas:

- māla frakcija ($\leq 0,005$ mm, Vācijas standartos $\leq 0,002$ mm);
- putekļu frakcija (0,05 – 0,005 mm);
- smilts frakcija ($\geq 0,05$ mm).

Šādi jaukti ieži formāli būtu saucami pēc dominējošās frakcijas, tomēr nereti, it īpaši derīgo izrakteņu aspektā, māliem pieskaita iežus, kuros māla frakcija nebūt nav dominējošā un kuri visbiežāk pēc granulometriskā sastāva atbilst aleirītiem (aleirolītiem). Praktiskiem nolūkiem ir svarīgi, lai mālaino daļiņu būtu pietiekami attiecīgās produkcijas ražošanai. Apdedzināšanas procesā tieši visvieglāk kūstošās daļiņas nodrošina nepieciešamo izstrādājumu sablīvēšanās pakāpi, kamēr rupjākā izmēra daļiņas, it īpaši smilts, šķidrās fāzes veidošanā piedalās minimāli [9].

Māls tiek izmantots jau kopš cilvēces attīstības pirmsākumiem, un plašā spektrā tiek lietots šodien kā industriāls un komerciāls materiāls. To lieto celtniecībā, portlandcementsa klinkera ražošanā, ugunsizturīgos materiālos, papīra ražošanā, keramikā, kā adsorbentu, kā pildvielu gumijas un kaučuka izstrādājumos, krāsvielās, blīvējuma materiālos u.c. radniecīgos materiālos, kosmētikā, farmācijā, pārtikā [11].

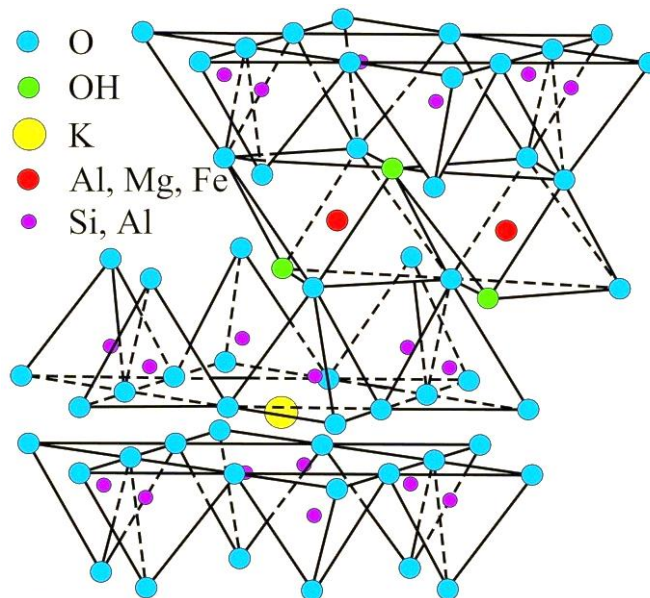
Mālu minerāli ir hidratēti slāņainas struktūras tipa alumosilikāti, izplatītākie ir kaolinīts, illīts (hidrovizlas), montmorilonīts un smektīti – jaukta tipa slāņainie minerāli, hlorīts. Katram no šiem minerāliem raksturīgas savas specifiskas īpašības, piemēram, kaolinīta keramiskajiem izstrādājumiem piemīt augsta ugunsizturība, smektītam – augsta adsorbcijas, jonu apmaiņas un uzbriešanas spēja u.c. Māli parasti ir poliminerāli ieži, monominerāli māli sastopami reti [9].

Dotajā darbā tiek pētīti Devona perioda māli, kuru galvenais minerāls ir illīta tipa hidrovizlas, tāpēc tieši šis minerāls tiks apskatīts plašāk nekā citi mālu minerāli.

Devona perioda iežu veidošanās sākusies pirms apmēram 400 milj. gadu. Zemes virspusē tieši zem kvartāra nogulumiem tie ir ļoti izplatīti, redzami arī daudzos atsegumos, galvenokārt Latvijas ziemeļu un ziemeļrietumu daļā.

Devona mālu rentgenfāžu analīze parāda, ka mālu minerāli tajos pārstāvēti galvenokārt illīta tipa hidrovizlas veidā. Kaolinīta un hlorīta saturs ir samērā neliels. Bez mālu minerāliem devona māli vēl satur kvarcu, nedaudz karbonātus – kalcītu un dolomītu. Devona māli ir tā saucamie bezkarbonātu māli, kuros CaCO_3 un MgCO_3 kopīgais saturs ir neliels. Nozīmīgs devona mālu piemaisījums ir dzelzs savienojumi. Devona mālos dzelzs savienojumi parasti sastopami kā oksīdu vai hidroksīdu (hematīta, getīta vai limonīta) plēvītes uz graudu virsmas [9, 10, 12].

Hidrovizlu grupas minerāli ir illīts, glaukonīts u.c. Illīts savukārt ir hidromuskovīts, kas ir sastopams augsnēs un nogulumiežos. Hidrovizlas galvenokārt veidojas Zemes garozas sadēdēšanas rezultātā, sadaloties un hidratējoties muskovītam, biotītam un citām vizlām, tās var arī rasties, pārveidojoties laukšpatiem. Hidrovizlas uzskatāmas kā starpprodukti starp vizlām un mālainiem minerāliem – kaolinītu un montmorilonītu. Hidrovizlas ir daudzu mālu galvenā sastāvdaļa. Šīs grupas mālu minerālu uzbūves elements ir trīsslāņu pakete (2:1), kuru veido divi tetraedriskie slāņi un viens starp tiem esošs oktaedriskais slānis (1.1. attēls). Tetraedriskajos slāņos daļa $[\text{SiO}_4]$ tetraedru aizvieto $[\text{AlO}_4]$ tetraedri. Savukārt oktaedriskā slānī daļu $[\text{AlO}_6]$ oktaedru hidrobiotītā aizvieto $[\text{MgO}_6]$ oktaedri. Paketes savā starpā parasti saista kālija joni [10, 12].



1.1. att. Illīta struktūra [13]

1.2. Apdedzināšanas laikā notiekošie galvenie procesi

Visus keramisko izstrādājumu apdedzināšanas procesus var iedalīt vairākās grupās, no kurām galvenās varētu būt:

- 1) izejvielu sadalīšanās reakcijas – sadalās kristālhidrāti (galvenokārt mālu minerāli), karbonāti, sulfāti;
- 2) oksidēšanās – reducēšanās reakcijas;
- 3) jaunu minerālu veidošanās;
- 4) fāžu pārejas – polimorfisms, saķepšana, daļēja kušana, rekristalizācija.
 - līdz 200°C – pēc žāvēšanas palikušā mehāniski saistītā ūdens izdalīšanās;
 - 200 - 400°C – organisko piemaisījumu izdegšana;
 - 500 - 600°C – kristālhidrātu dehidratācija;
 - 580 - 600°C – kaolinīta sadalīšanās maksimālais ātrums;
 - 700 - 800°C – $MgCO_3$ sadalīšanās;
 - 800 - 900°C – $CaCO_3$ sadalīšanās;
 - 1000 - 1025°C – Fe_2O_3 reducējas par FeO un veidojas bezkrāsaini silikāti un alumosilikāti, kas veicina šķidrās fāzes parādīšanos zemākā temperatūrā;
 - 1000 - 1100°C – mālu saķepšanas sākums;
 - 1200 - 1250°C – mālu saķepšanas beigas;
 - 1000°C – laukšpatu kušana, kristālisko komponentu šķīšana, jaunu savienojumu kristalizācija;
 - 1100 - 1150°C – laukšpatu kausējumā šķīst metakaolinīts un kvarcs;

- 1280 - 1320°C – beidzas mullīta kristalizācija.

Nevienmērīgs granulometriskais sastāvs un temperatūras paaugstināšana palielina saķepšanas ātrumu. Saķepšanu ietekmē arī temperatūras celšanas ātrums. Strauja temperatūras celšana veicina ilgāku defektu saglabāšanos un tādēļ saķepšanas process intensificējas [12].

1.3. Poraini materiāli, to iegūšana un raksturošana

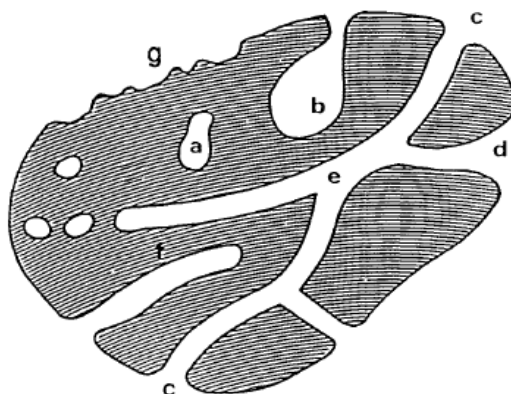
Cieti materiāli, kuri satur dažādus dobumus un caurumus, var tikt uzskatīti par porainiem materiāliem.

Poras parasti raksturo pēc to pieejamības ārējai šķidrums plūsmai. 1.2. attēlā ir attēlotas dažāda veida poras. Slēgtās poras ir pilnībā izolētas un tām ārējais šķidrums piekļūt nevar (1.2.att. a). Slēgtās poras ietekmē tādas īpašības kā tilpuma masa, mehāniskās īpašības un siltuma vadāmība, bet nepiedalās tādos procesos kā šķidrums plūsma un gāzu adsorbpcija. Vaļējas poras ir poras, kurām ir izeja uz parauga virsmu (1.2. att. b, c, d, e, f). Vaļējās poras var būt vaļējas tikai vienā virzienā (1.2. att. b un f), kā arī tām var būt izeja uz parauga virsmu arī divos virzienos, un tās sauc par caurejošām porām (1.2. att. e).

Poras tiek raksturotas arī pēc to formas. Kopumā izšķir 4 veidu poru formas:

- cilindriskas (vaļējas 1.2. att. c un slēgtas 1.2. att. f);
- tintnīcas formas (1.2. att. b);
- piltuves formas (1.2. att. d);
- spraugas veida formas.

Bez porainības izdala arī ārējās virsmas raupjumu (1.2. att. g). Virsmu uzskata par porainu, nevis raupju, ja veidojumu dziļums ir lielāks par to platumu [14].



1.2 att. Porainas cietas vielas shematisks šķērsgriezums: a – slēgtās poras, b – tintnīcas formas poras vaļējas vienā virzienā, c – cilindriskas formas vaļējas poras, d – piltuves formas poras, e – caurejošas poras, f – cilindriskas formas slēgtas poras, g – virsmas raupjums [14]

Porainība ir definējama kā poru tilpuma un kopējā materiāla tilpuma attiecību. Šīs attiecības vērtība ir atkarīga no metodēm, ar kurām nosaka materiāla kopējo tilpumu (ģeometriskā metode, šķidruma izspiešana), un poru tilpumu (adsorbēcija un kapilārā kondensācija, šķidruma izspiešana, ultraskaņas izmantošana u.c.). Ir metodes, ar kurām var noteikt tikai vaļējās poras (metodes, kurās izmanto šķidrumu), kā arī ir tādas metodes, kas ļauj konstatēt slēgtās poras (metodes, kurās izmanto starojumu). Tāpēc porainības lielums ir atkarīgs ne tikai no paša materiāla, bet arī no izvēlētajās pētīšanas metodes. Gadījumos, kad tiek noteikta slēgtā un vaļējā porainība vienlaikus, šo lielumu sauc par kopējo porainību.

Poru izmērus lielumus, tāpat kā īpatnējo virsmas laukumu, ir grūti precīzi definēt, jo poru forma mēdz būt neregulāra un ļoti dažāda, līdz ar to patiesais jeb absolūtais lielums ir grūti nosakāms. Turklāt poru sistēmas parasti sastāv no savstarpēji saistītiem poru tīkliem, un iegūtie rezultāti bieži būs atkarīgi no kārtības, kādā poras tiks analizētas katrā konkrētajā metodē, tāpēc kvantitatīvais apraksts parasti tiek balstīts uz modeļa sistēmām.

Īpatnējais virsmas laukums ir cietas vielas pieejamais virsmas laukums uz materiāla masas vienību. Tāpat kā porainību, īpatnējās virsmas laukuma rezultātu ietekmēs pētīšanas metode, eksperimenta apstākļi un citi faktori, kā piemēram, adsorbāta molekulas. Iegūtie rezultāti nebūs absolūti, bet gan relatīvi, jo mērījumu aprēķini parasti tiek balstīti uz pieņēmumiem, kā rezultātā rezultāti var būtiski atšķirties no patiesajiem rezultātiem [14].

Pēc IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sistēmas poras pēc to izmēriem iedala 3 grupās:

- mikroporas (poru diametrs <2 nm);
- mezoporas (poru diametrs no 2 līdz 50 nm);
- makroporas (poru diametrs >50 nm) [12, 15].

Bez IUPAC poru izmēru klasifikācijas tiek piedāvātas arī citas klasifikācijas, kas ietver sevī sīkāku poru izmēru sadalījumu. Viens no piedāvātajiem klasifikāciju veidiem ir zinātnieka T.J. Mays klasifikācija. Dotā klasifikācija ir balstīta uz priedēkļu izmantošanu Starptautiskajā mērvienību sistēmā. Minētā klasifikācijas princips parādīts 1.3. attēlā.

| Poru izmēru klases | | | | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|------------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|
| Nanoporas | | | Mikroporas | | | Miliporas | | | |
| sub- | inter- | super- | sub- | inter- | super- | sub- | inter- | super- | |
| 0,1 nm | 1 nm | 10 nm | 100 nm | 1 μm | 10 μm | 100 μm | 1 mm | 10mm | 100 mm |

1.3. att. T.J. Mays poru klasifikācija salīdzinājumā ar IUPAC klasifikāciju [16]

Iepriekš aprakstītie lielumi (porainība un īpatnējais virsmas laukums) labi raksturo poraino keramiku. Šos lielumus arī attiecina uz adsorbentu īpašībām. Adsorbēcija ir viena no visvairāk izmantotajām šķidrums un gāzu attīrīšanas metodēm, jo tai piemīt augsta selektivitāte, zemas izmaksas, ērta lietošana [17]. Ar porainās keramikas palīdzību ir iespējams attīrīt ūdeni no cietām daļiņām, organiskiem savienojumiem, joniem, baktērijām un viensūnu organismiem [18].

Porainās keramikas iegūšanai izmanto ķīmiski iegūtus oksīdus kā alumīnija oksīds, titāna oksīds, cirkonija oksīds u.c. Šiem materiāliem piemīt hidrofilis raksturs. Salīdzinot ar citiem ūdens attīrīšanas materiāliem, porainā keramika neizmainās procesa laikā. Tās ilgais mūžs un lielā izturība augstās temperatūrās, lielos spiedienos un korozīvos šķīdumos padara to par ļoti pateicīgu materiālu ūdens attīrīšanai. Porainā keramika spēj tikai aizturēt baktērijas, nevis tās iznīcināt [19]. Atdalīšanas īpašības atkarīgas no membrānas materiāla modifikācijas un laukuma [20].

Lai iegūtu porainu keramiku, pirms tās apdedzināšanas mālu masai jāpievieno izdegoša piedeva. Par poru veidotājiem var izmantot organiskas izcelsmes atkritumproduktus, kā, piemēram, zāģu skaidas, polistirolu, ogli un koksu. Šie uzskaitītie produkti ir pieejami lielos apjomos, tie nav dārgi, un kā atkritumprodukti tie tiek izmantoti lietderīgi, šajā gadījumā, kā poru veidotāji [21].

Viens no vienkāršākajiem poru veidotājiem ir zāģu skaidas. Tās piejauc mālu masai, viendabīgi samaisa, izveido izstrādājumu un apdedzina. Apdedzināšanas laikā, sadegot skaidām, izdalās CO₂, kā rezultātā keramiskajā izstrādājumā veidojas poras. Zāģu skaidas tiek uzskatītas par kokapstrādes atkritumproduktu, līdz ar to šis ir viens no veidiem, kā to var racionāli izmantot [22].

Darbā [23] tika noteikta keramikas paraugu īpašības, kuriem pirms apdedzināšanas tika piejauktas zāģu skaidas dažādos daudzumos. Tika noteikta paraugu porainība atkarībā no pievienotā zāģu skaidu daudzuma. Dotie paraugi tika gatavoti pēc sausās metodes – māli, kas sajaukti kopā ar skaidām, tika ievietoti formā 9,5x1,8x1,8 cm un pēc tam sapresēti ar hidrauliskās preses palīdzību. Iegūtie paraugi tika apdedzināti 1000°C temperatūrā. Iegūtie porainības rezultāti parādīti 1.1. tabulā.

1.1. tabula

Materiāla porainība atkarībā no pievienotā zāģu skaidu daudzuma [23]

| | | | | | | |
|----------------------|----|----|----|----|----|----|
| Zāģu skaidas, masas% | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 |
| Porainība, % | 37 | 39 | 43 | 49 | 57 | 61 |

Pēc 1.1. tabulas rezultātiem var secināt, ka, palielinot zāģu skaidu masas daļu paraugā, palielinās tā porainība, līdz ar to zāģu skaidas var tikt izmantotas kā poru veidotājs keramiskajos materiālos.

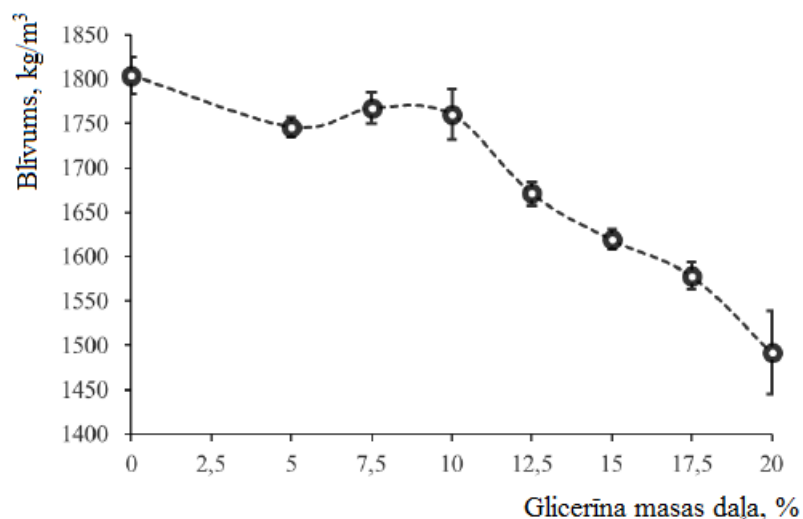
Mūsdienās biodīzeļa degviela tiek ražota ļoti lielos apjomos, bet kā blakusprodukts lielos apjomos rodas glicerīns, kas ir bez smaržas, bez krāsas, ļoti viskozs un maztoksisks savienojums. Glicerīnu var izmantot kā poru veidotāju keramikas rūpniecībā. Darbā [24] kā izdegošā piedeva ķieģeļu ražošanā ir izmantots glicerīns. Glicerīns tika pievienots dažādos daudzumos māliem. Izstrādājumi apdedzināti 950°C temperatūrā un izturēti šajā temperatūrā 1 stundu. Krāsns temperatūras celšanas ātrums ir 8 °C/min. Pēc apdedzināšanas nevienam paraugam netika novērotas plaisas vai uzpūšanās. Salīdzināmajam parauga (paraugs, kuram netika pievienots glicerīns) pēc apdedzināšanas tika novērots sarukums, savukārt visiem pārējiem paraugiem, kuriem bija pievienots glicerīns, tika novērota izplešanās. Tas ir tāpēc, ka glicerīna atkritumos organisko vielu frakcija sastāda 92,2%, un sadegšanas rezultātā, izdaloties gāzveida produktiem, tas palielina materiāla tilpumu. Pievienotais glicerīna daudzums paraugos ļoti maz ietekmē paraugu izplešanos, jo izplešanās visos gadījumos bija 0,5 – 0,8% robežās. Masas zudumi pēc karsēšanas pieauga paraugiem, kam bija pievienots glicerīns. Ūdens uzsūce paraugiem, kuriem glicerīns tika pievienots līdz 12,5%, samazinājās, bet pārējiem paraugiem ar glicerīna piejaukumu virs 12,5% ūdens uzsūce palielinājās, kas ir saistīta ar palielinātu porainību. Iegūtie rezultāti ir apkopoti 1.2. tabulā.

1.2. tabula

Glicerīna masas% ietekme uz ķieģeļu fizikālajām īpašībām [24]

| Nr.p.k. | Glicerīna masas daļa, % | Lineārais sarukums, % | Masas zudumi pēc karsēšanas, % | Ūdens uzsūce, kg/m ² ·min |
|---------|-------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1. | 0 | 0,33 ± 0,07 | 14,15 ± 0,15 | 2,87 ± 0,82 |
| 2. | 5 | -0,80 ± 0,08 | 16,15 ± 0,24 | 2,10 ± 0,19 |
| 3. | 7,5 | -0,78 ± 0,09 | 17,50 ± 0,95 | 2,09 ± 0,07 |
| 4. | 10 | -0,74 ± 0,09 | 18,99 ± 1,16 | 2,11 ± 0,10 |
| 5. | 12,5 | -0,54 ± 0,05 | 24,52 ± 0,34 | 2,82 ± 0,05 |
| 6. | 15 | -0,67 ± 0,08 | 23,85 ± 0,50 | 3,45 ± 0,08 |
| 7. | 17,5 | -0,57 ± 0,08 | 21,02 ± 0,78 | 3,73 ± 0,08 |
| 8. | 20 | -0,50 ± 0,13 | 29,54 ± 3,42 | 4,34 ± 0,56 |

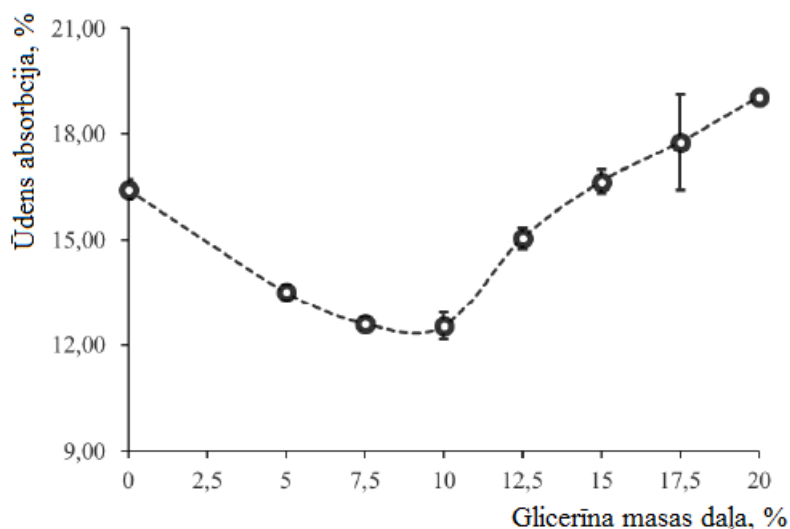
Paraugu blīvums ir atkarīgs no pievienotā glicerīna daudzuma. Paraugu blīvumu atkarība no glicerīna masas daļas parādīta 1.4. attēlā.



1.4. att. Paraugu blīvums atkarībā no pievienotās glicerīna masas daļas [24]

Blīvuma samazināšanās, palielinoties glicerīna masas daļai, bija mazāka, nekā tika gaidīts. Tas varētu būt skaidrojams ar to, ka glicerīns ir salīdzinoši viskozs šķidrums, un tas varētu darboties kā smērviela paraugu veidošanas laikā, ļaujot māliem sablīvēties ciešāk nekā bez glicerīna.

Paraugiem tika noteikta arī ūdens absorbcijas spēja, kas ir viens no vissvarīgākajiem radītājiem, kas liecina par ķieģeļa izturību. Jo mazāka ir ūdens absorbcija, jo lielāka ir varbūtība, ka dotais materiāls būs ilgmūžīgāks apkārtējās vides ietekmē. Ūdens absorbcija atkarībā no glicerīna masas daļas parādīta 1.5. attēlā.



1.5. att. Ūdens absorbcija atkarībā no pievienotā glicerīna masas daļas [24]

Pēc 1.5. attēla ir redzams, ka paraugiem ar glicerīna masas daļu līdz 10%, ūdens absorbcija samazinās, salīdzinot ar atskaites paraugu. Ūdens absorbcijas samazinājums ir skaidrojams ar to, ka glicerīns novietojās mālu matricā un apdedzināšanas laikā tas palīdz veidot

lielāku daļu slēgtu sfērisku poru, kā rezultātā ūdens tajās nav spējīgs iekļūt un līdz ar to samazinās ūdens absorbcija.

Izmantojot glicerīnu kā piedevu keramikas ražošanai, ir iespējams vai nu samazināt materiāla porainību, vai arī to palielināt atkarībā no pievienotā glicerīna daudzuma [24].

1.4. Adsorbcija un adsorbenti

Par adsorbentiem izmanto cietus porainus materiālus ar lielu virsmu. Uz viena un tā paša adsorbenta dažādas vielas adsorbējas dažādi. Ja caur adsorbenta slāni plūst vairāku komponentu maisījums (gāze vai šķīdums), tad adsorbējas tie maisījuma komponenti, kuriem ir lielāka adsorbcijas spēja. Adsorbcijas procesa pamatā ir adsorbenta selektivitāte [25].

Raksturīgās prasības komerciāli pieejamiem adsorbentiem ir:

- liela porainība un liels īpatnējais virsmas laukums;
- laba adsorbcija plašā adsorbāta koncentrāciju diapazonā;
- labs optimāls sadalījums starp mikro- un makroporām;
- hidrofoba virsma;
- termiska stabilitāte materiāla reģenerēšanai;
- mehāniskā izturība;
- zemas izmaksas materiāla iegūšanai un utilizācijai [26].

Viens no tādiem materiāliem, kas atbilst iepriekšminētajiem nosacījumiem, ir keramikas membrānas. Keramikas membrānas izmanto pārtikas un farmācijas rūpniecībā šķīdumu filtrācijai. Vislielākā priekšrocība keramikas membrānām, salīdzinot ar polimēru membrānām, ir to viegla reģenerēšanas iespēja. Keramikas membrānu aizsērēšanas gadījumā to apstrādā ķīmiski un termiski augstās temperatūrās. Šāda apstrāde keramikas membrānas būtiski neietekmē, bet polimēru membrānas neiztur temperatūras, kas pārsniedz 200 - 300°C. Tā kā keramikām membrānām piemīt arī spēja izturēt atkārtotus sterilizācijas ciklus ar UV un γ -starojumiem, tās vairākkārtīgi ir iespējams izmantot biotehnoloģiju vajadzībām [27].

Sīkporainiem adsorbentiem ir liela īpatnējā virsma. To poru rādiuss ir ≤ 6 nm. Rupjporainu adsorbentu poru rādiuss ir 6 – 80 nm. 1.3. tabulā ir apkopoti dažādu sorbentu fizikālie parametri.

Dažādu adsorbentu raksturojums [26]

| Adsorbents | Daba | Vidējais poru diametrs, nm | Porainība, % | Īpatnējais virsmas laukums, m ² /g | Sorbcijas kapacitāte, kg/kg |
|---------------------------|------------------------|----------------------------|--------------|---|-----------------------------|
| Aktivēts alumīnija oksīds | Hidrofils, amorfs | 4 – 14 | 50 | 320 | 0,1 – 0,33 |
| Aktīvais ogleklis | Hidrofobs, amorfs | 1 – 4 | 40 – 85 | 200 – 1200 | 0,3 – 0,7 |
| Molekulārs oglekļa siets | Hidrofobs, strukturēts | 0,3 – 0,6 | 35 – 50 | 400 | 0,2 – 0,5 |
| Molekulārs ceolītu siets | Hidrofils, kristālisks | 0,3 – 1 | 20 – 50 | 600 – 700 | 0,12 – 0,42 |
| Polimēru adsorbents | Hidrofobs, amorfs | 4 – 25 | 40 – 60 | 80 – 700 | 0,45 – 0,55 |
| Silikagēls | Hidrofils, amorfs | 2 – 5 | 47 – 71 | 300 – 850 | 0,35 – 0,5 |

Viens no visplašāk izmantotajiem adsorbentiem ir aktivētais ogleklis, kura fizikālie parametri mainās ļoti plašā diapazonā. No visiem uzskaitītajiem adsorbentiem tam var būt vislielākā porainība, īpatnējais virsmas laukums un arī sorbcijas kapacitāte (maksimālā sorbcijas kapacitāte spēj sasniegt pat 0,7 kg/kg. Neskatoties uz to, ka aktivētajam alumīnija oksīdam porainība un īpatnējais virsmas laukums ir liels, tam piemīt vismazākā sorbcijas kapacitāte (0,1 – 0,33 kg/kg).

Svarīgs adsorbcijas procesa raksturotājs ir adsorbcijas ātrums. Tas atkarīgs no ārējās difūzijas, t.i., no ātruma, ar kādu adsorbējamās vielas molekulas nokļūst uz adsorbenta virsmas, un no iekšējās difūzijas, t.i., no ātruma, ar kādu adsorbējamās vielas molekulas pārvietojas adsorbenta porās.

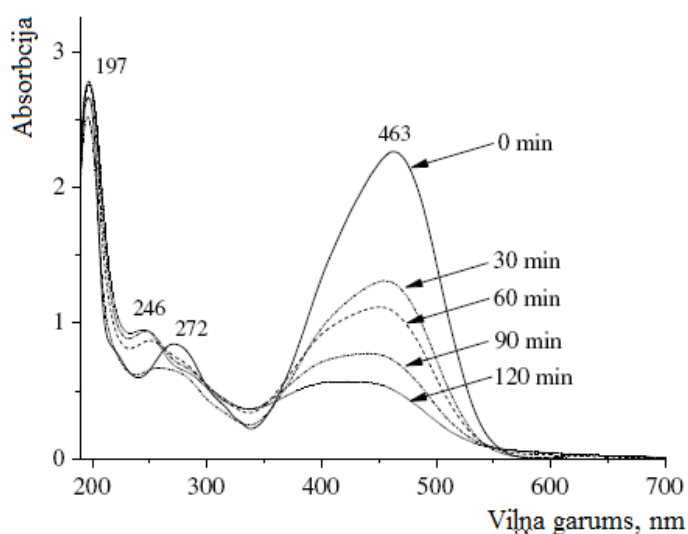
Adsorbcijas ātrumu var noteikt ārējā difūzija, iekšējā difūzija vai arī abas difūzijas vienlaikus. Atkarībā no tā, kāds difūzijas veids ir pārsvarā, adsorbcijas ātrumu iedala ārējās difūzijas, iekšējās difūzijas un jauktās difūzijas adsorbcijas ātrumā.

Vielu adsorbcija uz sorbenta virsmas var notikt kā fizikālas, tā ķīmiskas iedarbības rezultātā. Fizikālās iedarbības rezultātā adsorbāti uz sorbenta virsmas tiek piesaistīti ar vājiem Van der Vālsa pievīkšanās spēkiem. Ķīmiskās sorbcijas rezultātā starp sorbentu un sorbātu izveidojas ķīmiska saite [25].

Sorbenta efektivitāte (mg/g) ir atkarīga no tā virsmas laukuma un aktīvo sorbcijas centru koncentrācijas, kā arī no adsorbējamo vielu ķīmiskās dabas un koncentrācijas. Adsorbcijas ātrums ir atkarīgs no sorbenta daļiņu izmēra, sorbāta masas pārneses ātruma, sorbāta koncentrācijas, temperatūras un reakcijas vides [25].

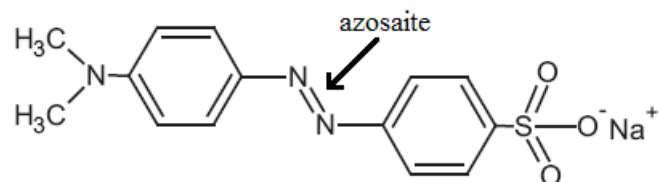
1.5. Fotokatalītiskie materiāli

Viens no variantiem, kā attīrīt ūdeni no piesārņotājiem, ir sadalīt tā piesārņotājus ar dažādiem gaismas avotiem. Šādai iedarbībai ļoti labi pakļaujas organiskās vielas. Viens no šādiem starojuma avotiem ir γ -starojums, kas spēj sašķelt piesārņotājus ūdenī, tai skaitā azokrāsvielas. Viena no visvairāk pētītajām krāsvielām ir metiloranžs, no kura pagatavo modeļšķīdumus un veic pētījumus ar tiem. Darbā [28] tika pētīta metiloranža ūdens šķīduma koncentrācijas samazināšanās laika gaitā atkarībā no starošanas jaudas ar gamma starojumu. 1.6. attēlā ir parādīts, kā izmainās metiloranža absorbcija (līdz ar to arī koncentrācija) atkarībā no apstarošanas ilguma ar gamma stariem. Metiloranža sākuma koncentrācija ir 1,0 mmol/L un starojuma jauda 92 Gy/min.



1.6. att. Metiloranža ūdens šķīduma gaismas absorbcijas izmaiņa atkarībā no šķīduma starošanas laika [28]

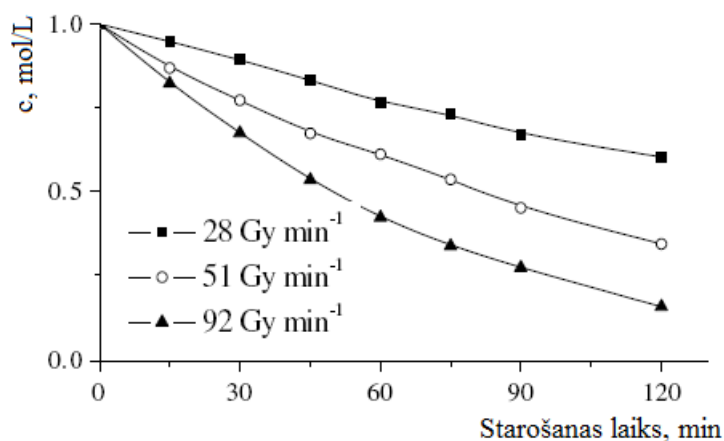
Jo ilgāk metiloranža ūdens šķīdums ir pakļauts gamma starojuma iedarbībai, jo vairāk tas tiek noārdīts un jo mazāka kļūst tā koncentrācija laika gaitā. Josla pie viļņa garuma 463 nm atbilst krāsvielas daļai, kas ir saistīta ar azosaiti. Metiloranža struktūra attēlota 1.7. attēlā.



1.7. att. Metiloranža struktūrformula [8]

Dotais starojums sašķeļ šo azosaitei, kā rezultātā samazinās joslas intensitāte, kas liecina par krāsvielas noārdīšanu. UV-VIS spektrā eksperimenta laikā parādās jaunas absorbcijas joslas pie viļņa garumiem 246 un 272 nm, kas liecina par fotolītisku metiloranža sadalīšanās produktu rašanos.

Metiloranža noārdīšana ir atkarīga ne tikai no starošanas laika, bet arī no starošanas jaudas. 1.8. attēlā ir salīdzināta metiloranža koncentrācijas izmaiņas laika gaitā dažādās starojuma jaudās. Šķīduma sākotnējā koncentrācija ir 1 mmol/L.



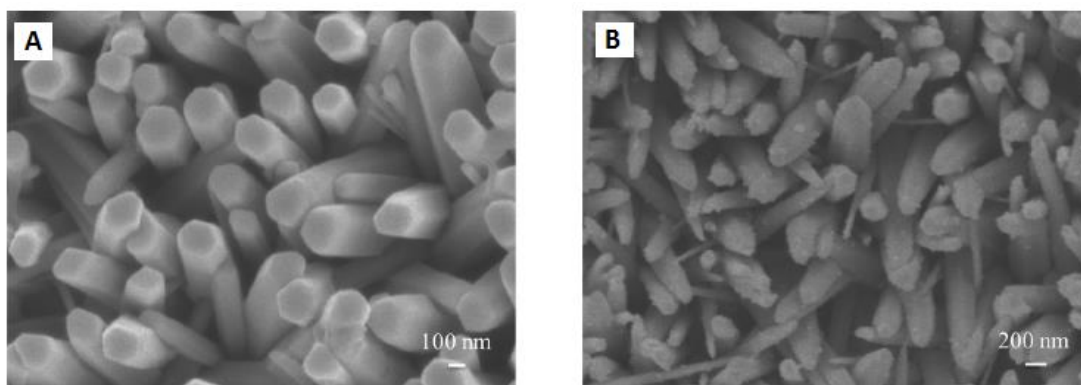
1.8. att. Metiloranža koncentrācijas izmaiņas atkarībā no starojuma jaudas [28]

Pie starojuma jaudas 92 Gy/min 2 stundu laikā tiek noārdīts 98% un sākotnējās metiloranža daudzuma.

Lai palielinātu piesārņotāju sadalīšanu, var izmantot materiālus, kuriem piemīt fotokatalītiski aktīvas īpašības, kā rezultātā dotie materiāli papildus sašķeļ piesārņotājus. Viens no materiāliem, kam piemīt fotokatalītiskas īpašības un kuru mēdz izmantot kā fotokatalizatoru, ir cinka oksīds ZnO. ZnO ir pusvadītājs ar aizliegtās zonas platumu 3,2 eV, tas ir ķīmiski stabils un tam piemīt zema toksicitāte. ZnO izmanto daudzās jomās, tai skaitā saules aizsargkrēmos un kokmateriālu aizsargpārklājumos. Salīdzinot ar TiO₂, ZnO kā fotokatalizators ir labāks materiāls, jo tas absorbē UV gaismu daudz plašākā viļņu garumu diapazonā nekā TiO₂, kā arī ZnO piemīt mazāks atstarošanas koeficients [29].

Lai noārdītu organiskās krāsvielas ar fotoķīmisku materiālu palīdzību, nav nemaz nepieciešami speciāli gaismas avoti – izrādās, ka pietiek arī ar gaismu, kas ir redzamajā spektra daļā. Darbā [30] zinātnieki kā fotokatalizatoru izmanto kompozītu, kas sastāv no ZnO nanostieņiem, kas ir pārklāti ar zeltu (Au). Šis ZnO/Au kompozīts tika uznešts uz iepriekš attīrītas sakausējuma matricas (Fe-Co-Ni) ar slapjo ķīmisko metodi, kas ir sīkāk aprakstīta darbā [31]. Dotais ZnO/Au kompozīts tika salīdzināts ar ZnO, kas tika iegūts pēc tādas pašas metodes kā ZnO/Au, tikai bez zelta uzklāšanas stadijas.

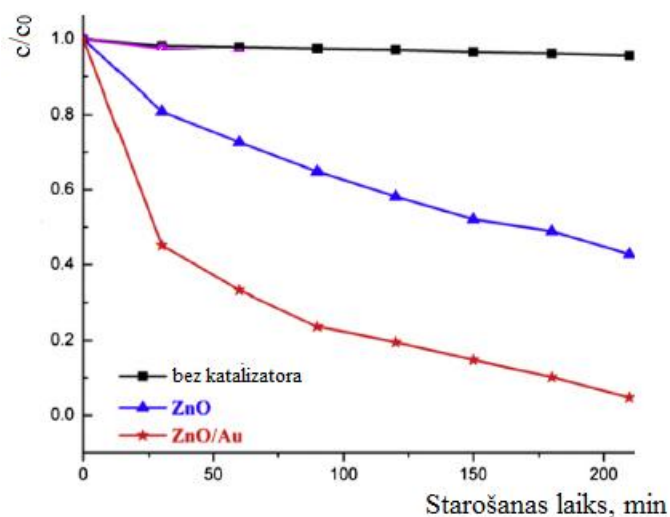
Abiem diviem pārklājumiem tika uzņemti FESEM attēli (lauka emisijas skenējošā elektronu mikroskopija), pēc kuriem var novērot, ka pēc zelta uzklāšanas uz ZnO nanostieņiem rodas raupjāka virsma nekā tīram ZnO materiālam (1.9.attēls).



1.9. att. ZnO (A) un ZnO/Au (B) FESEM attēli dažādos palielinājumos [31]

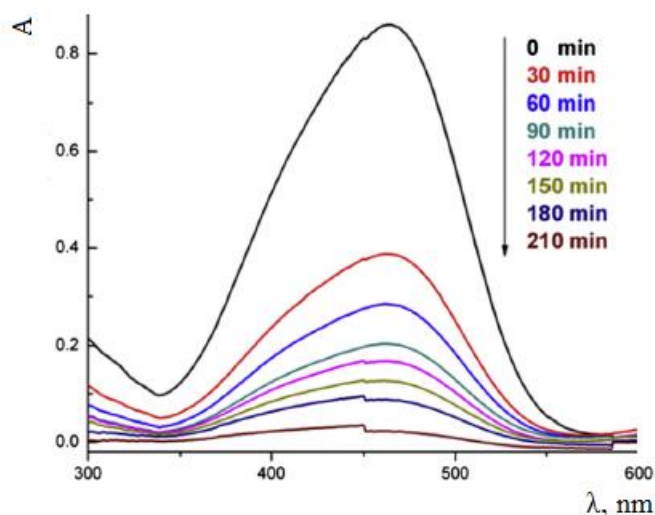
Dotie fotokatalizatori tika iegremdēti 40 mL metiloranža ūdens šķīdumā ar koncentrāciju 20 mg/L. Pirms apstarošanas ar gaismu, tie tika 1 stundu uzglabāti un maisīti tumsā, lai iestātos adsorbcijas/desorbcijas līdzsvars starp organisko krāsvielu un fotokatalizatora matricu. Pēc tam dotā sistēma (šķīdums/fotokatalizators) tika apstarots ar gaismu, ko dod 500 W ksenona lampa, kurai tika pievienots UV gaismas filtrs ($\lambda > 400$ nm) [30].

1.10. attēlā parādītas metiloranža koncentrācijas izmaiņas atkarībā no katalizatora klātbūtnes un tā veida. Vislabāk metiloranža degradācija notiek fotokatalizatora ZnO/Au klātbūtnē, bet savukārt sistēmā bez katalizatora metiloranžs noārdīts praktiski netiek.



1.10. att. Metiloranža koncentrācijas izmaiņa laika gaitā atkarībā no katalizatora veida/klātbūtnes gaismas ietekmē ($\lambda > 400$ nm) [30]

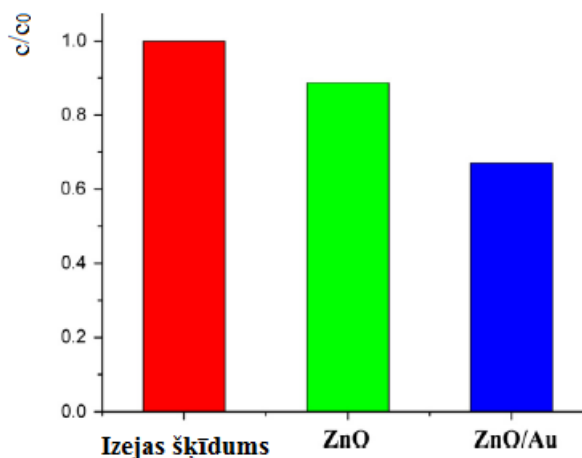
1.11. attēlā parādīta metiloranža gaismas absorbcijas spektra izmaiņas laika gaitā ZnO/Au fotokatalizatora ietekmē. 210 minūšu laikā tiek noārdīts gandrīz viss metiloranžs. Dotajos metiloranža spektros neparādās nekādas jaunas absorbcijas joslas, kas liecina par to, ka krāsviela tiek noārdīta pilnībā un noārdīšanas laikā nerodas nekādi fotolītiski produkti.



1.11. att. Metiloranža ūdens šķīduma absorbcijas izmaiņa atkarībā no laika ZnO/Au fotokatalizatora klātbūtnē [30]

Izrādās, ka fotokatalizatoriem ZnO un ZnO/Au piemīt ne tikai spēja fotokatalītiski sadalīt metiloranžu ūdens šķīdumos, bet arī to adsorbēt. Laikā, kad šie metiloranža modeļšķīdumi kopā ar fotokatalizatoriem tika atstāti tumšā 1 stundu, fotokatalizatori adsorbēja metiloranžu. Pēc 1 stundas, kad bija iestājies adsorbcijas/desorbcijas līdzsvars starp metiloranžu un

fotokatalizatoru, tika noteikta metiloranža koncentrācija ūdens šķīdumā. Izmērītās metiloranža koncentrācijas šķīdumos atšķīrās. 1.12. attēlā ir parādīta palikusī metiloranža koncentrācija šķīdumos kopā ar fotokatalizatoriem pēc 1 stundas izturēšanas tumsā.

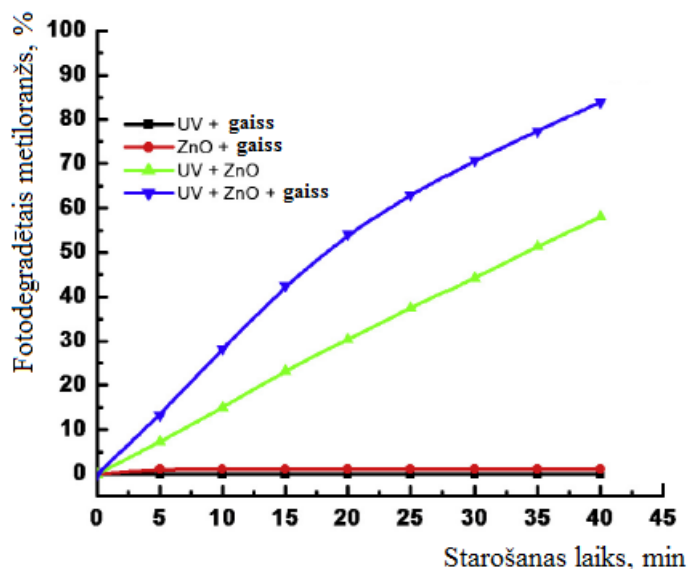


1.12. att. Metiloranža ūdens šķīduma koncentrācijas izmaiņa atkarībā no fotokatalizatora veida pēc 1 stundas uzglabāšanas tumsā [30]

Pēc dotā attēla var secināt, ka šiem fotokatalizatoriem piemīt arī sorbcijas spējas. ZnO fotokatalizators pēc 1 stundas spēj adsorbēt $\approx 10\%$ metiloranža no tā sākotnējās koncentrācijas, bet ZnO/Au – vairāk nekā 25%, kas ir 2,5 reizes vairāk nekā ZnO gadījumā. Var secināt to, ka ZnO/Au adsorbcijas spēja ir pat ļoti augsta, ņemot vērā to, ka tikai 1 stundas laikā tas spēj adsorbēt vairāk $\frac{1}{4}$ daļu no sākotnējā metiloranža daudzuma.

Izrādās, ka organiskās krāsvielas fotodegradācija UV gaismas ietekmē palielinās, ja krāsvielas ūdens šķīdums satur papildus izšķīdušu skābekli.

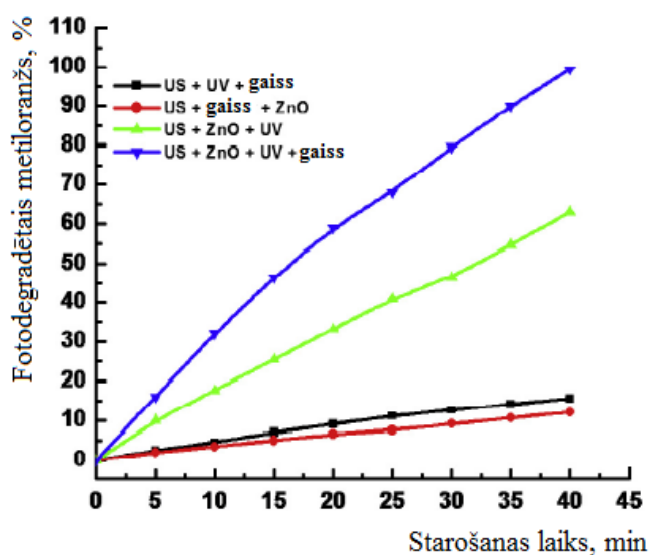
Fotokatalizatora darbību var ierosināt ne tikai ar gaismas enerģiju, bet arī ar skaņas enerģiju. Procesu, kurā notiek ierosināšana ar skaņas enerģiju, sauc par sonifikāciju. Darbā [8] autori salīdzina metiloranža sadalīšanos fotokatalizatora ZnO klātbūtnē, kuru ierosina vai nu ar UV starojumu, vai arī ar UV starojumu un ultraskaņu vienlaicīgi. 1.13. attēlā parādīta metiloranža sadalīšana ZnO un gaisa klātbūtnē salīdzinot bez fotokatalizatora klātbūtnes. Fotodegradācija tika noteikta 150 mL metiloranža ūdens šķīdumam ar koncentrāciju 20 ppm.



1.13. att. Metiloranža fotodegradācija dažādu faktoru ietekmēs [8]

Fotodegradācija ir novērojama tikai tajās sistēmās, kurās fotokatalizators ZnO izmantots kopā ar UV starojumu. Sistēmās, kurās nav šīs kombinācijas, metiloranža fotodegradācija nenotiek. 1.13. attēlā ir ļoti izteikts gaisa klātbūtnes efekts – sistēmā, kura ir aerēta, metiloranža fotodegradācija ir par 30% lielāka nekā sistēmā, kura ir pakļauta UV starojumam ZnO klātbūtnē.

1.14. attēlā parādīta ultraskaņas ietekme uz metiloranža fotodegradāciju. Fotodegradācija ar ultraskaņu tika noteikta tādām pašām šķīduma daudzumam un koncentrācijai kā bez tās (150 mL metiloranža ūdens šķīdums ar koncentrāciju 20 ppm).



1.14. att. Ultraskaņas ietekme uz metiloranža fotodegradāciju [8]

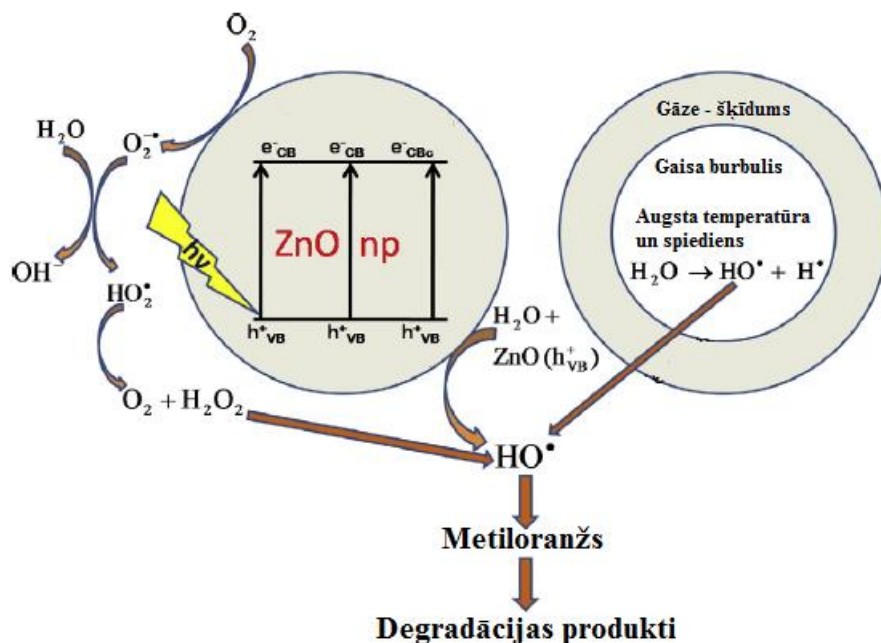
Var novērot sinerģētisku efektu – ultraskaņa visos gadījumos palielina fotodegradāciju, sevišķi tajos gadījumos, kad tā tiek izmantota kopā ar UV starojumu. Sistēmā, kurā ir ZnO un gaisa klātbūtne un kura ir pakļauta UV starojuma un ultraskaņas iedarbībai, tiek noārdīts praktiski viss metiloranžs. Kopējs metiloranža samazināšanās daudzums dažādās sistēmās apkopots 1.4. tabulā.

1.4. tabula

Fotodegradētais MO daudzums dažādās sistēmās pēc 40 minūtēm [8]

| Sistēmas apstākļi | Degradētais MO pēc 40 min, % |
|-----------------------|------------------------------|
| UV + gaiss | 0,00 |
| ZnO + gaiss | 1,12 |
| US + gaiss + ZnO | 12,12 |
| US + UV + gaiss | 15,66 |
| UV + ZnO | 58,02 |
| US + ZnO + UV | 62,99 |
| UV + ZnO + gaiss | 83,98 |
| US + ZnO + UV + gaiss | 99,45 |

Metiloranža noārdīšanai gan ZnO, gan gaisa klātbūtnē ir piedāvāts sekojošs mehānisms, kas attēlots 1.15. attēlā.



1.15. att. Metiloranža noārdīšanas mehānisms ZnO/UV un ultraskaņas ietekmē [8]

Fotons ar mazāku viļņa garumu par 390 nm spēj izveidot elektronu caurumu pāri ZnO materiālā, kas, difundējot šķīdumā, veido radikāļus O₂^{*} no šķīdumā izšķīdušajam skābekļa

molekulām. Radikāļu reakciju sērijā rodas ūdeņraža peroksīds, kas, sadaloties UV starojuma ietekmē, dod divus hidroksilradikāļus OH[•]:

- 1) $O_2 + e^-_{cb} \rightarrow O_2^{\bullet-}$
- 2) $O_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO_2^{\bullet} + HO^-$
- 3) $HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$
- 4) $H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO^{\bullet} + HO^- + O_2$

Šis HO[•] radikālis, papildus UV starojumam, arī noārda metiloranža krāsvielu.

Ultraskaņas ietekmē notiek ūdens molekulu saspiešana un izretināšana, kā rezultātā ūdens sāk iztvaikot, veidojot burbuļus, kuros rodas paaugstināta temperatūra un spiediens, un ūdens molekula tiek pārvērsta par hidroksilradikāļiem. Burbulim plīstot, daļa šo radikāļu uzreiz piedalās metiloranža noārdīšanā, bet daļa rekombinējas, veidojot ūdeņraža peroksīdu, kas UV gaismas ietekmē sadalās atpakaļ par hidroksilradikāļiem:

- 1) $H_2O + \gamma \rightarrow HO^{\bullet} + H^{\bullet}$
- 2) $HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$
- 3) $H_2O_2 + UV \rightarrow HO^{\bullet} + HO^{\bullet}$

1.6. Radiācijas ietekme uz keramiku un mālu minerāliem

Radiācijas efekti keramikas materiālos ir pētīti daudzus gadus, bet visaktīvākā pētīšana notika 20. gs. 60. un 70. gados. Laba izpratne par radiācijas ietekmi uz keramikas materiāliem nepieciešama tāpēc, ka keramiskos materiālus plaši izmanto elektriskās iekārtās, radioaktīvo atkritumu uzglabāšanā u.c.

Ir daudz faktoru, kuri nosaka to, ka radiācijas ietekme uz keramikas materiāliem ir daudz sarežģītāka un grūtāk izskaidrojama nekā metālos. Viens no galvenajiem iemesliem ir tas, ka māli ir poliminerāli materiāli un to sastāvā vidēji ir 8 līdz 10 oksīdu formulvienības. Apdedzināšanas rezultātā keramikas materiālos mālu minerālu un piemaisījumu minerālu vietā veidojas jaunas kristāliskās un amorfās fāzes. Papildus tam, piemēram, jonizējošais starojums var radīt defektus materiālā un ietekmēt šo defektu migrāciju materiālā.

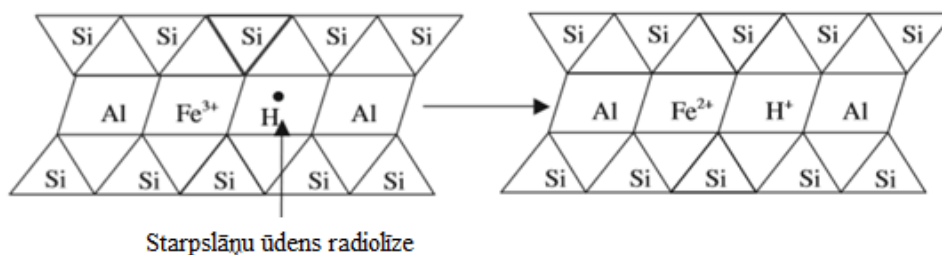
Radiācijas ietekmi keramikas materiālos var pētīt ar vairākām metodēm. Tās būtu optiskā spektroskopija (absorbcijas, luminiscences, radioluminiscences u.c.), elektronu paramagnētiskā rezonanse, termiski stimulētā spektroskopija (luminiscence, elektrības vadītspēja), rentgendifraktometrija. Optiskās spektroskopijas un elektronu paramagnētiskās rezonances metodes ir īpaši vērtīgas un izmantojamas, jo ar tām ir iespējams iegūt informāciju par specifiskiem punktveida defektiem materiālā, kā arī noteikt to lādiņu (piemēram, F⁺ centri, skābekļa elektronu vakances). Šāda specifiska punktveida defektu zondēšana metālos nav

iespējama. Tomēr ar šīm metodēm ir iespējams noteikt tikai mazu daļu no visiem punktveida defektiem, kas rodas materiālā radiācijas ietekmē [32].

Tā kā mālu ķīmiskais sastāvs ir mainīgs un daudzveidīgs, ir ļoti grūti iegūt precīzu informāciju par radiācijas ietekmi uz tiem. Dotajā maģistra darbā izmantotajos mēros silīcija dioksīds, alumīnija oksīds un dzelzs(III) oksīds sastāda lielāko daļu (70 – 80%) no to kopējā ķīmiskā sastāva, tāpēc ir pamats uzskatīt, ka radiācijas ietekme visvairāk varētu skart tieši šīs māla komponentes. Paātrināto elementu jonu (Kr^+ , Fe^+ , Zr^+ , Al^+ , H^+ , He^+ , I^+) radītie radiācijas defekti ir pētīti magnija un alumīnija oksīdos un silīcija nitrīdā [33]. Salīdzinot ar sārnu metālu halogenīdiem, radiācijas defekti oksīdu materiālos ir daudz mazāk pētīti un ir zināms tas, ka to rašanās efektivitāte ir apmēram 3 kārtas mazāka nekā sārnu metālu halogenīdos [34, 35].

Apstarošanas rezultātā daļa $Fe(III)$ jonu reducējas līdz $Fe(II)$ joniem, par ko liecina elektronu paramagnētiskās rezonanses (EPR) signāla samazināšanās. Darbā [36] montmorilonīta māli ar paaugstinātu $Fe(III)$ saturu tika apstaroti ar gamma starojumu, un salīdzinātas EPR $Fe(III)$ signālu intensitātes. $Fe(III)$ signālu intensitāte pēc apstarošanas bija samazinājusies, salīdzinot ar neapstarotiem māliem. $Fe(III)$ reducēšanās par $Fe(II)$ ir skaidrojama ar to, ka apstarošanas laikā no starppakešu ūdens molekulām rodas ūdeņraža radikāļi un solvatēti elektroni. Radies ūdeņraža radikālis var difundēt vakantajā vietā pie $Fe(III)$ jona, kā rezultātā rodas $Fe(II)$ un H^+ joni. Kamēr radušies protoni ir oktaedriskajā slānī, slāņa lādiņš paliek nemainīgs, bet laika gaitā protons var difundēt laukā no tā, kas noved pie oktaedriskā slāņa lādiņa un katjonu apmaiņas kapacitātes samazināšanās [36].

Darbā [37] arī tika izmantoti montmorilonīta māli (ūdens saturs $\approx 10\%$), kas tika apstaroti ar gamma starojumu. Tika novērota $Fe(III)$ jonu daudzuma samazināšanās. Pie radiācijas dozas 84 kGy, $Fe(II)$ jonu daudzums pieauga par 3%. Reducēšanās mehānisms izskaidrots līdzīgi kā iepriekšējā darbā [16] – radies H^+ radikālis no starpslāņu ūdens molekulām ir spēcīgs reducētājs un tas reducē $Fe(III)$ par $Fe(II)$. Šī parādība ir pilnīgi atgriezeniska, jo $Fe(III)$ koncentrācija atjaunojas 3 nedēļu laikā. Analógiska $Fe(III)$ reducēšanās ir novērojama arī alfa un beta radiācijas ietekmē pie radiācijas dozām GGy. Cits $Fe(III)$ reducēšanās skaidrojums varētu būt tāds, ka caurumu defektu veidošanās procesā rodas elektroni, kas arī piedalās reducēšanās procesā [37].



1.16. att. Fe(III) reducēšanās par Fe(II) smektītu minerālos [37]

Fe(III) reducēšanās par Fe(II) rezultātā mainās minerāla virsmas potenciāls, un līdz ar to mainās sorbcijas īpašības [38].

Radiācija ietekmē arī materiāla īpatnējo virsmas laukumu. Darbā [39] tika pētīta dažādu mālu minerālu īpatnējās virsmas laukuma (m^2/g) atkarība no radiācijas dozas (Gy). Iegūtie rezultāti redzami tabulā 1.5. tabulā.

1.5. tabula

Mālu minerālu īpatnējās virsmas laukuma atkarība no gamma starošanas dozas [39]

| Mālu minerāli | Doza (Gy) | Īpatnējais virsmas laukums, m^2/g |
|-----------------------|----------------|-------------------------------------|
| Gluhoveckas kaolinīts | 0 | 9 |
| | $3 \cdot 10^7$ | 9,8 |
| Gluhovas kaolinīts | 0 | 70 |
| | $3 \cdot 10^7$ | 70,3 |
| Paligorskīts | 0 | 191 |
| | $3 \cdot 10^7$ | 249 |
| Montmorilonīts | 0 | 158 |
| | $3 \cdot 10^7$ | 171 |

Pēc iegūtajiem rezultātiem var redzēt, ka mālu minerālu apstarošana ar γ -stariem palielina to īpatnējo virsmas laukumu. Kaolinītam īpatnējās virsmas palielināšanās ir ļoti niecīga, salīdzinot ar montmorilonīta vai paligorskīta minerāliem. Kaolinīta gadījumā īpatnējās virsmas pieaugums ir 9%, montmorilonītam 8% un paligorskītam 30%. Īpatnējās virsmas pieaugums varētu būt saistīts ar daļēju mālu minerālu destrukciju apstarošanas laikā [39].

2. Eksperimentālā daļa

2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti

Aparatūra:

- Laboratorijas svāri SHIMADZU UX2200H, $m_{\max} = 2200$ g, $d = \pm 0,01$ g;
- Analītiskie svāri AUW220, $m_{\max} = 220$ g, $d = \pm 0,1$ mg;
- Žāvskapis MEMMERT;
- Mufelkrāšns Nabertherm, $t_{\max} = 1300$ °C, $V = 9$ L;
- Termiskās analīzes iekārta SETERAM SETSYS Evolution – 1750;
- Rentgendifraktometrs, Rigaku Ultima+, $P_{\max} = 3$ kW; $U_{\max} = 60$ kV;
- Dzīvsudraba porozimētrs, Quantachrome PoreMaster 33, poru noteikšana no 950 μm līdz 6,4 nm, $p = 0 - 60$ psia;
- Skenējošais elektronu mikroskops, Hitachi TM 3000;
- pH mētrš, Mettler Toledo SevenMulti™, -2 – 20 pH, $d = \pm 0,002$ pH;
- LED lampa GREYO MCOB-50-GR, 40 W, 2700 lm, 460 nm
- UV lampa Blak-Ray B-100AP, Hg lampa, 100 W, 365 nm;
- Spektrofotometrs GENESYS G10S UV-Vis;
- ĶSP noteikšanas iekārta Aqualitic AL200, LED gaismas avots, 430 nm $\Delta\lambda = 5$ nm un 610 nm $\Delta\lambda = 6$ nm, $d = \pm 1$ nm;
- Termoreaktors, Aqualitic AL125, $t_{\max} = 150$ °C;
- IS Furjē spektromētrs 21 Prestige Shimadzu Corp;
- Zeta potenciāla mēriekārta Malvern Zeta Sizer, He-Ne lāzers 633 nm;
- Lineārais elektronu paātrinātājs, Электроника” ЭЛУ-4.

Šķīdumi:

- Metiloranža ūdens šķīdums, $\gamma = 10$ mg/L (Sigma Aldrich, krāsvielas saturs 85%);
- Cinka acetāta ūdens šķīdums, 30% (Sigma Aldrich, piemaisījumi $\leq 0,005\%$).

2.2. Izejvielu raksturojums

Granulu iegūšanas izejviela ir Devona perioda Kupravas atradnes māls. Galvenais minerāls šajos mālos ir illīta tipa hidrovizlas, un šie māli ir mazkarbonātu māli ($\text{CaO}+\text{MgO} < 5 - 7 \%$). Šo mālu ķīmiskais sastāvs ir dots 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Izmantoto mālu ķīmiskais sastāvs masas procentos

| Oksīdu formulvienības | Masas procenti |
|--------------------------|----------------|
| SiO_2 | 53 |
| Al_2O_3 | 18 |
| Fe_2O_3 | 7 |
| TiO_2 | 1 |
| CaO | 2 |
| MgO | 3 |
| K_2O | 4 |
| Karsēšanas zudumi 1000°C | 12 |

2.3. Keramikas granulu sagatavošana

Keramikas granulas ar zāģu skaidām

Mālu keramikas granulu sagatavošana tika veikta, izmantojot plastisko mālu masu. Tika iegūta smalka pulverveida mālu masa. Keramikas granulu porainības palielināšanai mālu masai kā izdegošas piedevas tika pievienots 2% skaidu, kuru izmērs bija mazāks par 2 milimetriem. Mālu un zāģu skaidu maisījumam tika pievienots ūdens, un visa masa tika vienmērīgi samaisīta. Plastiskā mālu masa tika spiesta cauri sietam ar acs izmēru 1 cm, iegūstot mālu granulas, kuras pēc tam tika žāvētas žāvskapī 60°C temperatūrā.

Granulas tika apdedzinātas 800 un 900°C temperatūrās gaisa atmosfērā. Dotās apdedzināšanas temperatūras izvēlētas vadoties pēc darba [40] kā efektīvākās apdedzināšanas temperatūras keramikas granulām, kurām piemīt vislielākā sorbcijas spēja. Krāsns temperatūras celšanas ātrums 300°C/h, un granulu izturēšanas laiks attiecīgajā temperatūrā – 1 stunda.

Kopumā tika sagatavotas 2 keramikas granulu partijas – vienkārši apdedzinātas keramikas granulas un ar paātrinātajiem elektroniem apstarotas keramikas granulas (10 MGy).

Keramikas granulas ar glicerīna piedevu

Keramikas granulas ar glicerīnu kā izdegošu piedevu tika iegūtas analogi kā keramikas granulas ar zāģu skaidu piedevu. Sausai mālu un zāģu skaidu masai tika pievienots 5% glicerīns, un visa masa tika vienmērīgi samaisīta. Tālākā apstrāde bija tāda pati kā granulām bez glicerīna piedevas, kas aprakstīta nodaļā *Keramikas granulas ar zāģu skaidām*.

Keramikas granulu pārklāšana ar ZnO

Abu divu partiju keramikas granulas (gan ar glicerīna piedevu, gan bez) tika pārklātas ar ZnO fotokatalītiskiem eksperimentiem. Tika pagatavots 30% zinka acetāta $Zn(CH_3COO)_2$ ūdens šķīdums, kurā tika iemērkta keramikas granulas ar zināmu masu uz 3 stundām. Pēc tam tās tika izņemtas no cinka acetāta ūdens šķīduma, ievietotas Petrī trauciņos un ieliktas žāvskapī $60^\circ C$ uz 2 stundām. Pēc tam dotās keramikas granulas tika apdedzinātas krāsnī $800^\circ C$ temperatūrā gaisa atmosfērā, lai izveidotos ZnO pārklājums. Temperatūras celšanas ātrums krāsnī bija $300^\circ C/h$, izturēšanas laiks $800^\circ C$ temperatūrā – 1 stunda.

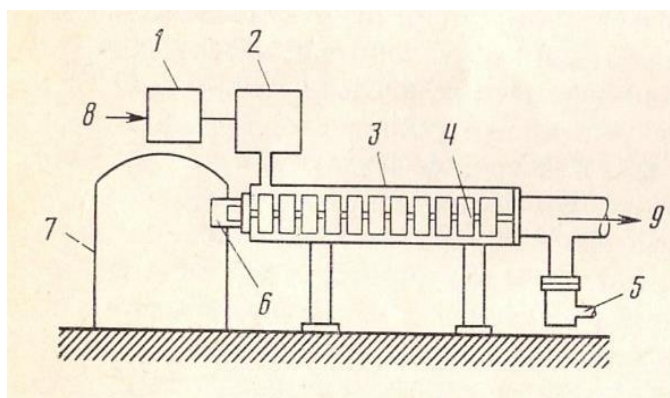
Keramikas granulu apstarošana ar paātrinātajiem elektroniem

Ar paātrinātajiem elektroniem tika apstarotas tikai tās granulas, kurām kā izdegošā piedeva tika pievienotas zāģu skaidas.

Elektronu paātrinātājs ir ierīce, kurā elektroni tiek paātrināti elektriskajā laukā. Ir divu veidu elektronu paātrinātāji:

- lineārie, kuros lādētās daļiņas tiek paātrinātas lineārā trajektorijā;
- cikliskie, kuros lādēto daļiņu kustība notiek pa riņķi.

Lineārā elektronu paātrinātāja „Электроника” ЭЛУ-4 shēma parādīta 2.1. attēlā.



2.1. att. Lineārā elektronu paātrinātāja „Электроника” ЭЛУ-4 shēma: 1 – modulators, 2 – magnetrons, 3 – viļņu vads, 4 – diafragma, 5 – vakuumsūknis, 6 – inžektors, 7 – inžektora barošanas bloks, 8 – maiņstrāvas pievada bloks, 9 – paātrināto elektronu logs [41]

Iegūtās keramikas granulas tika ievietotas alumīnija folijā un novietotas pretim elektronu paātrinātāja elektronu logam. Paātrināto elektronu enerģija ir 5 MeV. Absorbētā doza paraugos 10 MGy. Impulsu biežums 200 Hz. Impulsa ilgums 4,5 mikrosekundes. Elektronu noskrējiens gaisā ir 1,5 m, bet keramikas granulās pāris cm. Iekārtas elektriskā jauda ne lielāka par 75 kW.

2.4. Paraugu īpašību un struktūras pētīšana

Diferenciālā termiskā analīze

Ar termiskās analīzes iekārtu tika analizēts izejmateriāls Kupravas māls. Izmantojot šo metodi, var noteikt vielai raksturīgos karsēšanas rezultātā radušos efektus (endo- un eksoefektus), kā arī masas pieaugumu vai tās samazinājumu. Kupravas māla paraugs ar iesvaru 43,731 mg tika ievietots analīzes tīģelī un ievietots termiskās analīzes iekārtā. Analīze tika veikta gaisa atmosfērā temperatūru intervālā no 50 - 1100°C ar temperatūras celšanas ātrumu 10°C/min.

Rentgenfāžu analīze

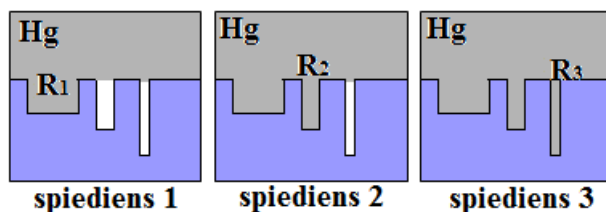
Rentgenfāžu analīze ir viena no vissvarīgākajām vielu pētīšanas metodēm. Ar rentgendifraktometru tika analizētas keramikas granulas gan ar skaidu piedevu, gan arī skaidu un glicerīna piedevu, kā arī izejmateriāls Kupravas māls pēc pulvera metodes. Katrs no paraugiem pirms analīzes tika smalki saberzts pietā, pēc tam analizēts, izmantojot Cu K_α starojumu, spriegums uz Cu anoda 40 kV, strāvas stiprums 20μA, mērījumu diapazons 6 – 60 2θ grādi ar griešanās ātrumu 2 grādi minūtē.

Dzīvsudraba porozimetrija

Dzīvsudraba porozimetrija ir viena no nedaudzajām pētīšanas metodēm, kas ļauj iegūt datus par materiāla poru struktūra salīdzinoši plašā poru izmēru intervālā, izmantojot tikai vienu teorētisko modeli. Ar šo metodi ir iespējams pētīt poras no 3,5 nm līdz 500 μm diapazonā [42].

Ar dzīvsudraba porozimetrijas palīdzību nosaka materiāla poru izmērus, to sadalījumu, poru tilpumu un īpatnējo virsmas laukumu, izmantojot dzīvsudraba iespiešanos vaļējās porās. Doto metodi var lietot tad, ja materiāla poru sienīņas ir mehāniski izturīgas, jo dzīvsudrabs tiek iespiests materiāla porās ar papildu spiedienu. Poru izmēri pēc tam tiek noteikti atkarībā no iespiestā dzīvsudraba daudzuma pie attiecīgā spiediena. Pēc iegūtajiem poru izmēriem var aprēķināt īpatnējo virsmas laukumu. Dzīvsudrabs tiek izmantots tāpēc, ka tas ir neslapējošs šķidrums attiecībā pret lielāko daļu materiālu [43].

Dzīvsudraba porozimetrijas darbības princips balstās uz fizikālu parādību, ka ar materiālu nereaģējošs šķidrums, šajā gadījumā dzīvsudrabs, kas neslapina konkrētā materiāla virsmu, neiespiežas tā porās, ja netiek pielikts spiediens [44].



2.2. att. Dzīvsudraba iespiešanās porās atkarībā no pieliktā spiediena:

spiediens 1 < spiediens 2 < spiediens 3 ; $R_1 < R_2 < R_3$ [45]

Ar dzīvsudraba porozimetriju tika analizētas keramikas granulas gan ar skaidu, gan arī ar skaidu un glicerīna piedevu. Tika piemeklētas keramikas granulas ar iesvaru 0,9 – 1,0 g, kuras varēja ievietot dzīvsudraba porozimetrijas stikla kapilāra caurulē.

Ūdens pH pēc granulu iegremdēšanas

Ūdens pH pēc granulu iegremdēšanas tajā tika analizēts granulām ar skaidu piedevu, gan arī skaidu un glicerīna piedevu. Tika ņemts granulu iesvars ar masu 5 g, un tas tika iegremdēts 50 mL destilētā ūdenī. Ūdens pH, kurā tika iemērkatas keramikas granulas, tika mērīts pēc 60 minūtēm.

Skenējošā elektronu mikroskopija

Mikroskopija tradicionāli pazīstama kā optiska metode maza izmēra priekšmetu aplūkošanai lielā palielinājumā. Ja klasiskā optiskā mikroskopija izmanto gaismas starus, lai konstruētu priekšmeta attēlu, tad elektronu mikroskopija šim nolūkam lieto elektronu starus.

Skenējošās elektronu mikroskopijas attēli tika iegūti visiem keramikas granulu paraugiem. Granulas tika pielīmētas ar speciālas līmlentes palīdzību pie paraugu turētāja, ievietotas vakuumbakārē, un tām tika uzņemti attēli 1000 reižu palielinājumā.

Zeta potenciāla mērījumi

Zeta potenciāls ir lādiņš, kas raksturo virsmas potenciālu un lādiņu uz daļiņas virsmas. Zeta potenciāls nosaka adsorbentu spēju adsorbēt vielas un jonus – jo negatīvāks zeta potenciāls, jo izteiktāk tas sorbēs katjonus, jo pozitīvāks zeta potenciāls, jo izteiktāk tas adsorbēs anjonus.

Malvern Zeta Sizer iekārtas princips balstās uz elektroforēzes un daļiņu ātruma mērīšanu pēc Doplera lāzera metodes. Ar elektroforēzes palīdzību daļiņām tiek piešķirts konkrēts kustības virziens un ar lāzera palīdzību tiek noteikts daļiņu ātrums.

Zeta potenciāli tika noteikti granulām ar un bez glicerīna piedevu, kā arī granulām, kas tika apstarotas ar paātrinātajiem elektroniem. Pirms analīzes keramikas granulas tika smalki saberztas.

Infrasarkanā Furjē spektrometrija

Paraugi tika smalki saberzti pietā. Uz analītiskajiem svāriem nosvēra 0,0006 g parauga, kuram pievienoja 0,2994 g tīra KBr pulvera. Iegūto maisījumu rūpīgi samaisīja, un ar presformas palīdzību ieguva tabletes, kurām tika uzņemti FTIR spektri. Spektri tika uzņemti viļņu skaitļu diapazonā no 4000 – 500 1/cm granulām ar skaidu piedevu, kā arī ar skaidu un glicerīna piedevu.

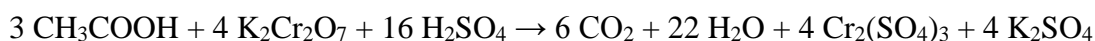
2.5. Sorbcijas analīzes

Sorbcijas analīzes metiloranža ūdens šķīdumā

Sorbcijas analīzēm metiloranža ūdens šķīdumā tika ņemtas granulas ar iesvaru 5 g, kas tika ievietotas koniskās 100 mL kolbās un pārlietas ar 50,0 mL metiloranža ūdens šķīdumu, kura koncentrācija bija $\gamma = 10$ mg/L. Šķīdumu koncentrācija tika noteikta ik pēc 1 stundas, 3 stundas pēc kārtas spektrofotometriski viļņu garuma diapazonā no 400 – 600 nm.

Sorbcijas analīzes etiķskābes ūdens šķīdumā

Sorbcijas analīzēm etiķskābes ūdens šķīdumā tika ņemtas granulas ar iesvaru 5 g, kas tika ievietotas koniskās 100 mL kolbās un pārlietas ar 50,0 mL etiķskābes ūdens šķīdumu, kura koncentrācija bija $\gamma = 1062$ mg/L. Šķīdumu koncentrācija tika noteikta ik pēc 2 stundām spektrofotometriski pēc ķīmiskā skābekļa patēriņa metodes (pēc kālija dihromāta metodes), izmantojot jau gatavus $K_2Cr_2O_7$ standartšķīdumus, kuri papildus satur arī sērskābi un dzīvsudraba sulfātu kā katalizatoru. 2 mL etiķskābes ūdens šķīduma pēc sorbcijas eksperimenta tika ielieti sagatavotajās mēģenēs, kas paredzētas ĶSP diapazonam 0 – 1500 mg/L. Tās tika noslēgtas ar korķi, sakratītas un karsētas 2 stundas 150°C temperatūrā speciāli dotajām mēģenēm paredzētajā termoreaktorā Aqualitic AL125. Karsēšanas laikā etiķskābe tiek nooksidēta, kā rezultātā rodas ogļskābā gāze un ūdens:



Pēc karsēšanas mēģenes tika atdzesētas līdz istabas temperatūrai un tika noteikts ķīmiskais skābekļa patēriņš ar speciāli tam paredzētu un izstrādātu spektrometru Aqualitic AL200, kas,

pārrēķinot šķīduma uzrādīto gaismas absorbcijas lielumu, uzrāda patērēto skābekļa daudzumu uz 1 L ūdens (mg/L). Iegūtais ķīmiskais skābekļa patēriņš tika pārrēķināts uz adsorbenta masas vienību.

2.6. Fotokatalītiska organisko vielu noārdīšana

Fotokatalītiska metiloranža noārdīšana

Fotokatalītiskai metiloranža noārdīšanai ūdens šķīdumā tika ņemtas granulas, kas ir pārklātas ar ZnO slāni, ar iesvaru 5 g, kuras tika ievietotas 50 mL vārglāzēs un pārlietas ar 30,0 mL metiloranža ūdens šķīdumu, kura koncentrācija bija $\gamma = 10$ mg/L. Sagatavotie paraugi tika apgaismoti gan ar UV (365 nm), gan redzamo gaismu (460 nm). Apgaismošana tika veikta no augšas 5 cm attālumā no šķīduma virsmas. Šķīdumu koncentrācija tika noteikta pēc 3 stundām spektrofotometriski viļņu garuma diapazonā no 400 – 600 nm.

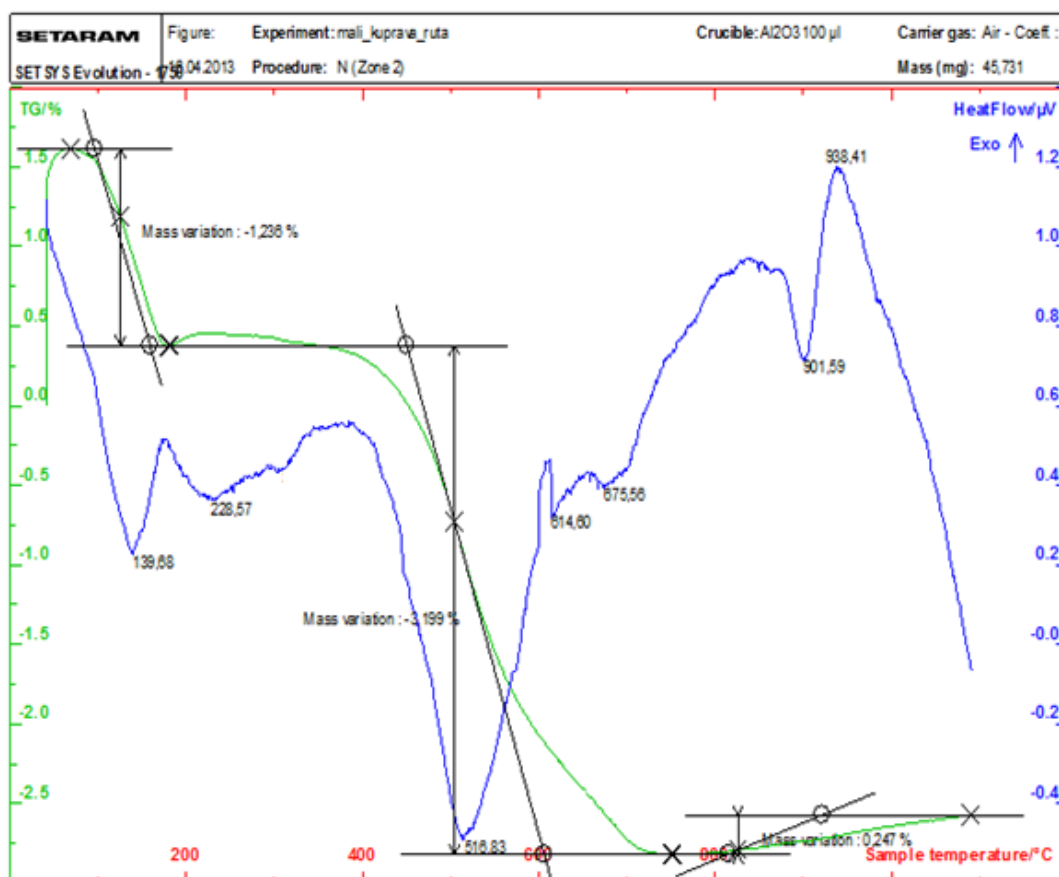
Fotokatalītiska etiķskābes noārdīšana

Fotokatalītiskai etiķskābes noārdīšanai ūdens šķīdumā tika ņemtas granulas, kas ir pārklātas ar ZnO slāni, ar iesvaru 5 g, kas tika ievietotas 50 mL vārglāzēs un pārlietas ar 30,0 mL etiķskābes ūdens šķīdumu, kura koncentrācija bija $\gamma = 1062$ mg/L. Sagatavotie paraugi tika apgaismoti gan ar UV (365 nm), gan redzamo gaismu (460 nm). Apgaismošana tika veikta no augšas 5 cm attālumā no šķīduma virsmas. Šķīdumu koncentrācija tika noteikta pēc 2 stundām spektrofotometriski pēc ķīmiskā skābekļa patēriņa metodes (pēc kālija dihromāta metodes). Dotā metode ir aprakstīta 2.5. apakšnodaļā *Sorbcijas analīzes etiķskābes ūdens šķīdumā*.

3. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

3.1. Izejmateriālu un paraugu īpašību un struktūru pētīšana

Diferenciālā termiskā un termogravimetriskā analīze

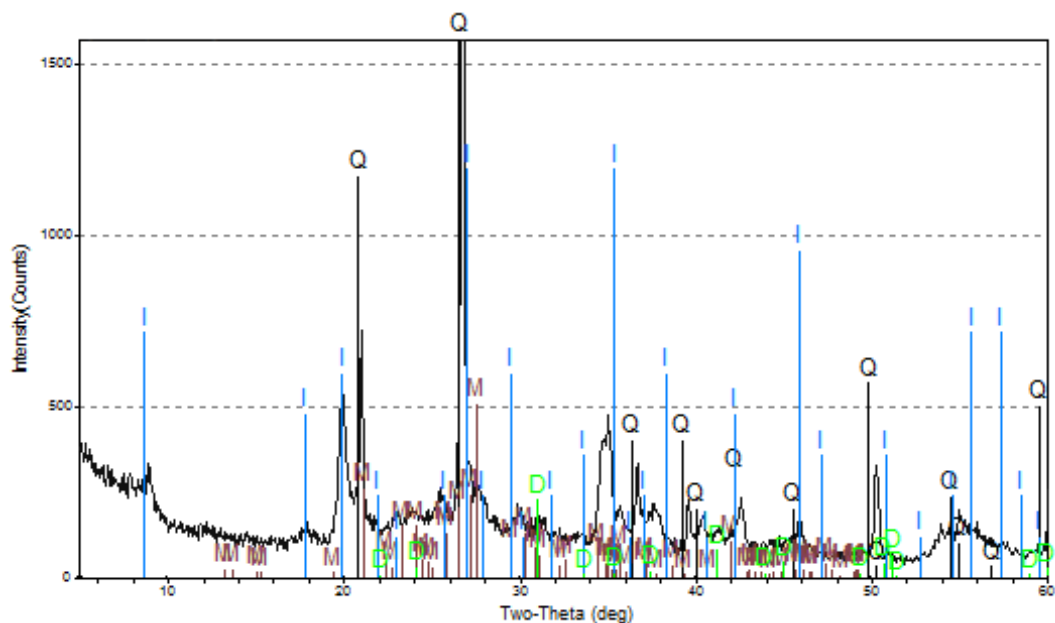


3.1. att. Kupravas atradnes mālu termogramma

3.1. attēlā ir parādīta Kupravas atradnes mālu termogramma. Endotermiskie efekti temperatūru intervālā no 140 – 230⁰C ir saistīti ar mālos fizikāli saistītā ūdens un organiskās frakcijas izdalīšanos, par ko liecina arī masas zudumi. Endotermiskais efekts 516⁰C temperatūrā ir saistīts ar mālos ķīmiski saistītā ūdens izdalīšanos jeb ar mālu minerālu dehidroksilāciju. Endotermiskie efekti 614 un 675⁰C temperatūrās liecina par magnija karbonāta MgCO₃ un kalcija karbonāta CaCO₃ sadalīšanos. Visi iepriekšminētie endotermiskie efekti notiek ar masas zudumiem.

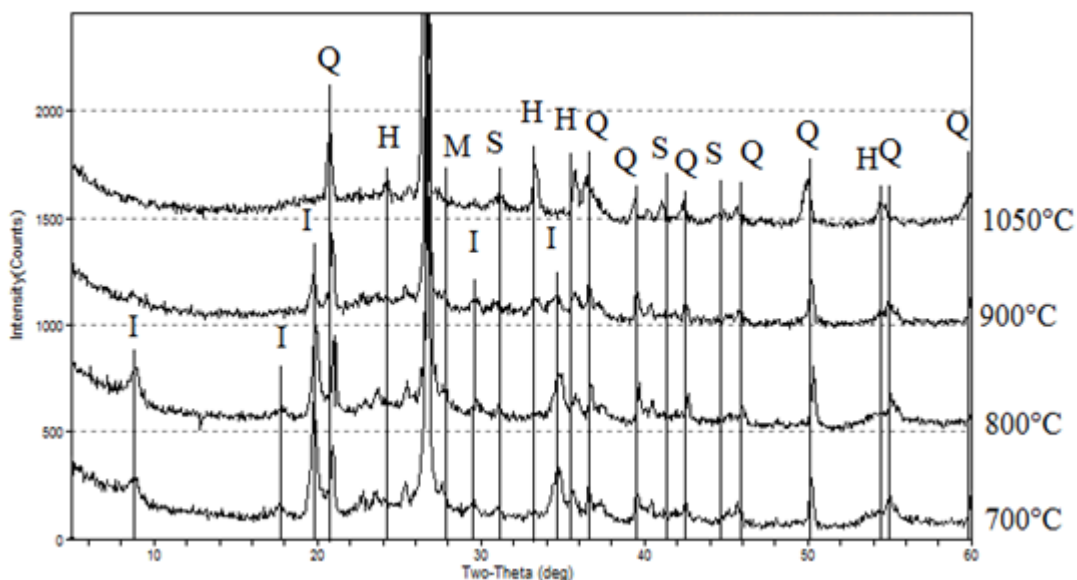
Endotermiskais efekts 901⁰C temperatūrā liecina par šķidrās fāzes parādīšanos. Eksotermiskais efekts 938⁰C temperatūrā liecina par jaunas kristāliskas fāzes špīneļa veidošanos, ko apstiprina keramikas granulu rentgenstaru difraktogrammas (3.3. att.).

Rentgenstaru difrakcijas analīze



3.2. att. Kupravas atradnes mālu rentgendifraktogramma: Q – kvarcs; M – mikroklīns; I – illīts; D - dolomīts

3.2. attēlā ir parādīta Kupravas atradnes mālu difraktogramma. Redzams, ka visintensīvākās ir illīta un kvarca līnijas, līdz ar to šie 2 minerāli Kupravas mālos ir pārsvarā. Dolomīta un mikroklīna līnijas ir mazintensīvas, kas liecina par šo 2 minerālu mazu daudzumu Kupravas mālos.

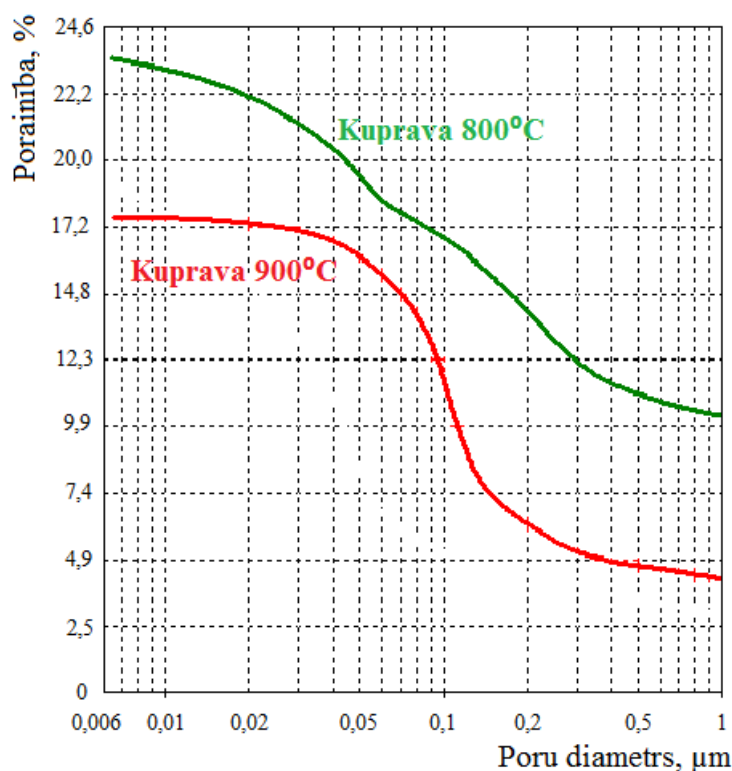


3.3. att. Rentgendifraktogrammas dažādās temperatūrās apdedzinātām keramikas granulām: Q – kvarcs; I – illīts; S – špinelis; H – hematīts; M – mikroklīns

3.3. attēlā keramikas granulu difraktogrammās var redzēt, ka keramikas granulām, kas ir apdedzinātas gan 800, gan 900⁰C temperatūrās, saglabājas illīta līnijas. Dolomīta līnijas, salīdzinot ar mālu rentgendifraktogrammu, neparādās nevienā no apdedzināšanas temperatūrām, jo apdedzināšanas rezultātā noārdās tā kristāliskais režģis. Apdedzināšanas procesā rodas hematīts visās apdedzināšanas temperatūrās. Mikroklīna līnijas saglabājas paraugos, kas apdedzināti līdz 900⁰C temperatūrai. Kvarca līnijas novērojas visās apdedzināšanas temperatūrās. Apdedzināšanas temperatūrā virs 900⁰C rodas jauna kristāliska fāze špinelis. Šie rezultāti ir saskaņā ar termiskās analīzes rezultātiem.

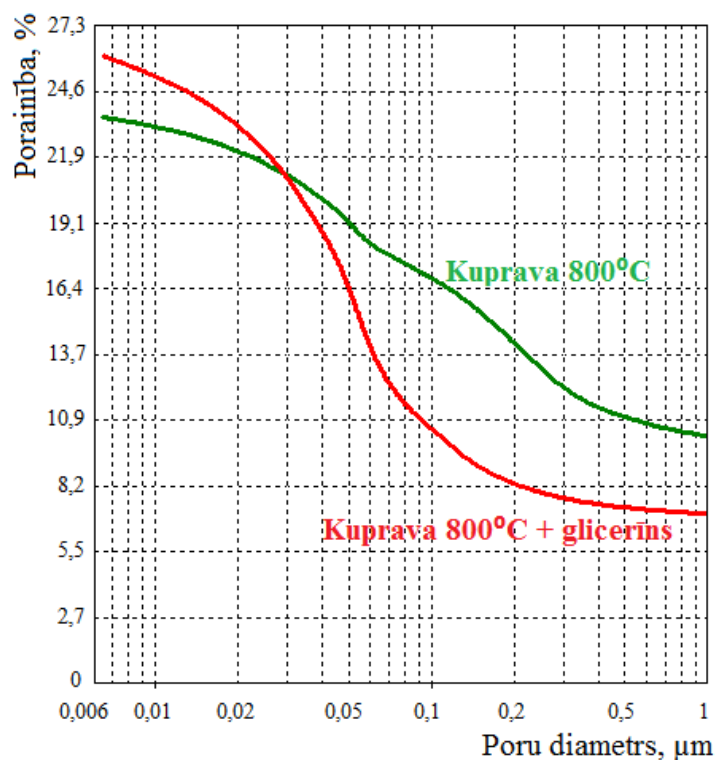
Dzīvsudraba porozimetrija

Dzīvsudraba porozimetrija tika veikta, lai noskaidrotu doto keramikas granulu porainību, virsmas laukumu un citas raksturīgas fizikālas īpašības, kā arī lai noskaidrotu izdegošo piedevu ietekmi uz porainību.



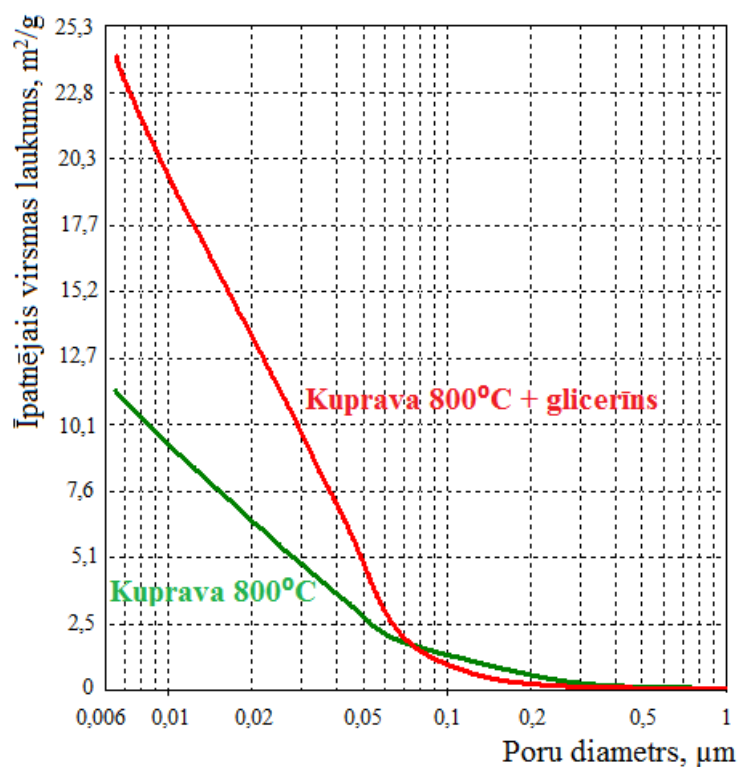
3.4. att. Porainības salīdzinājums 800⁰C un 900⁰C temperatūrās apdedzinātām keramikas granulām

Granulām ar zāģu skaidām porainība samazinās, palielinoties apdedzināšanas temperatūrai (3.4.att.), jo sākas materiāla saķepšana. Abās apdedzināšanas temperatūrās lielāko ieguldījumu materiāla porainībā dod mazā izmēra poras.



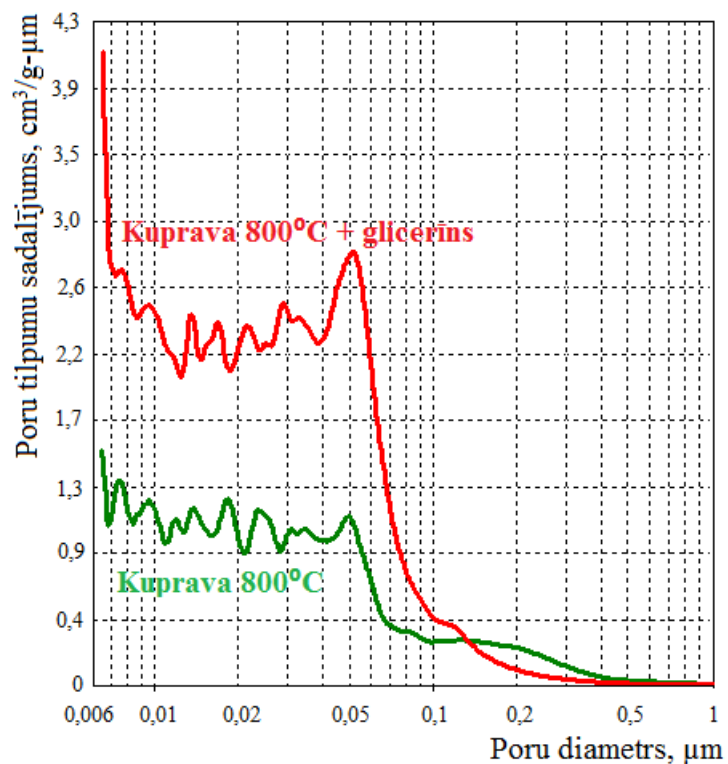
3.5. att. Porainības salīdzinājums 800°C temperatūrā apdedzinātām keramikas granulām ar un bez glicerīna

Pēc 3.5. attēla var secināt, ka glicerīna pievienošana kā papildus izdegoša piedeva (5 masas%), samazina materiāla kopējo porainību. Izņēmums ir apgabals pie maziem poru diametriem ($\leq 0,03 \mu\text{m}$), kurā nedaudz lielāka porainība ir paraugiem ar glicerīna piedevu. Porainības samazināšanās varētu būt skaidrojama ar to, ka glicerīns, kas ir pievienots keramikas izejvielu masai (mālu masai) salīdzinoši mazā daudzumā, palīdz mālu daļiņām savā starpā sablīvēties ciešāk, līdz ar to veidojot blīvāku masu. Tas notiek tāpēc, ka glicerīns ir salīdzinoši viskozs šķidrums un tas uz mālu daļiņām iedarbojas kā smērviela [24].

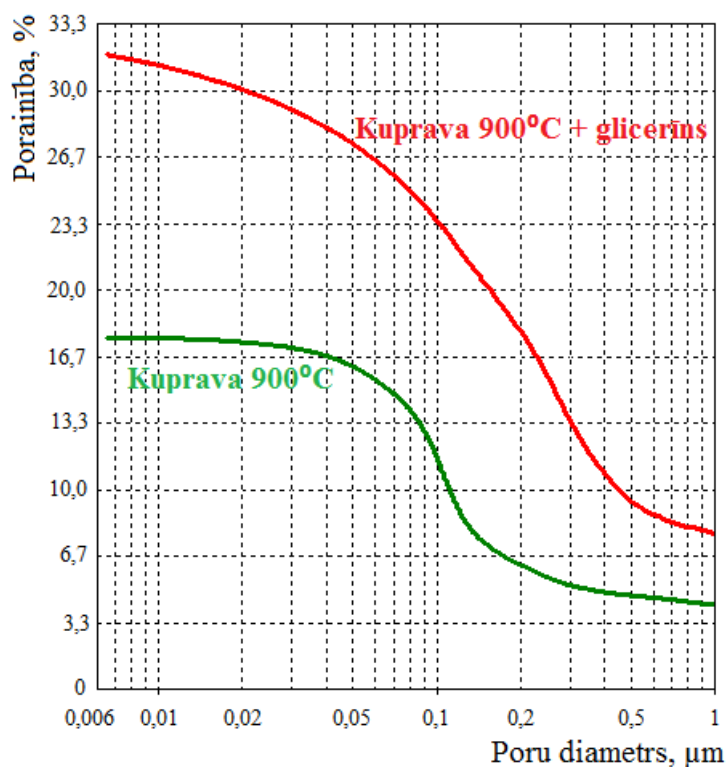


3.6. att. Īpatnējās virsmas salīdzinājums 800°C temperatūrā apdedzinātām keramikas granulām ar un bez glicerīna

Savukārt granulas ar glicerīna piedevu, kas ir apdedzinātas 800°C temperatūrā, uzrāda lielāku īpatnējo virsmu nekā granulas bez glicerīna piedevas (3.6.att.). Tas ir skaidrojams ar to, ka paraugiem ar glicerīna piedevu ir vairāk maza izmēra poru, kuras tad arī sastāda lielo īpatnējo virsmu, bet paraugiem bez glicerīna piedevas tāda paša izmēra poru diferenciālais tilpums ir mazāks, kas samazina īpatnējo virsmu. Par to, ka paraugiem ar glicerīna piedevu ir vairāk sīko poru, liecina diferenciālā poru tilpumu sadalījuma grafiks (3.7.att.), kurā ir novērojams, ka pārsvarā visa izmēra poras sastāda lielāku daļu no kopējā poru tilpuma nekā paraugiem bez glicerīna piedevas.



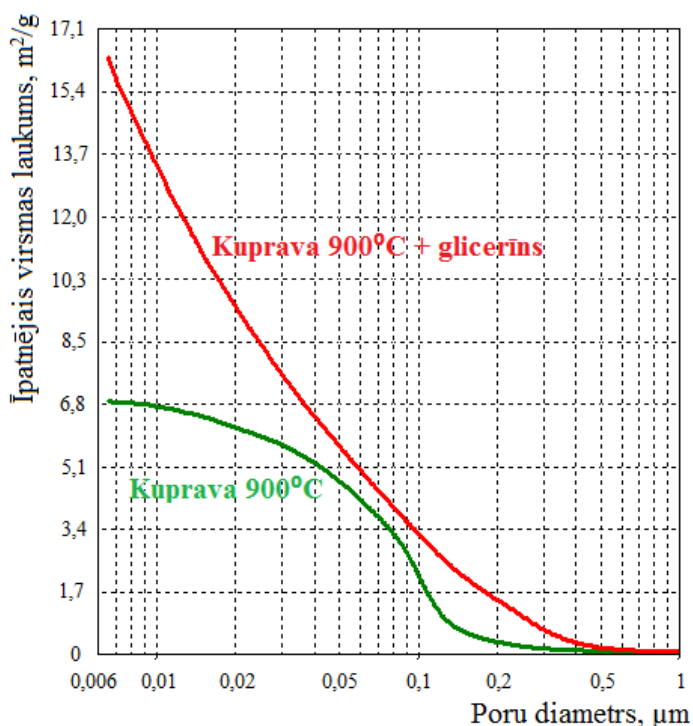
3.7. att. Diferenciālā poru tilpumu sadalījuma salīdzinājums 800°C temperatūrā apdedzinātām granulām



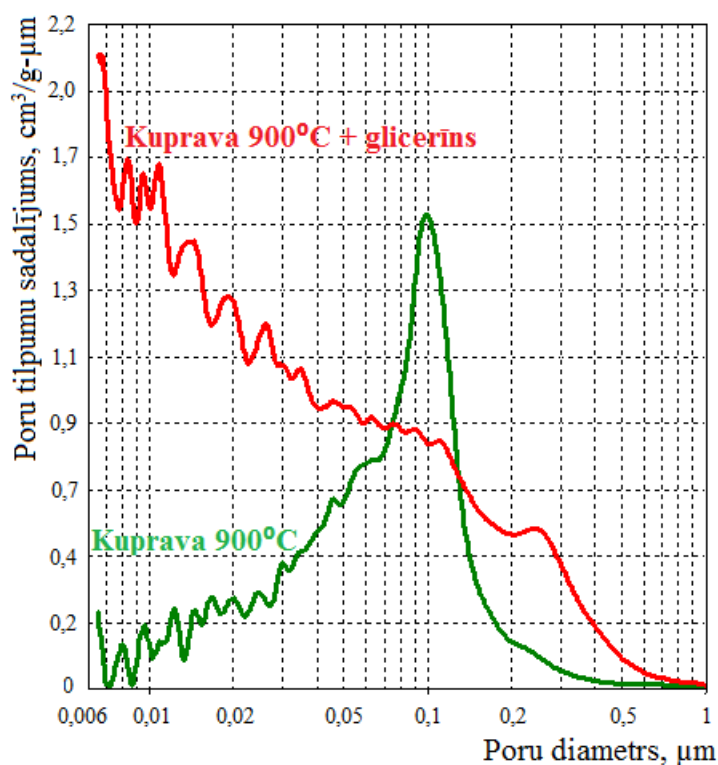
3.8. att. Porainības salīdzinājums 900°C temperatūrā apdedzinātām keramikas granulām ar un bez glicerīna

Granulām, kas ir apdedzinātas 900°C temperatūrā (3.8.att.), ir novērojama glicerīna kā poru veidotāja pozitīva iedarbība – granulām ar glicerīna piedevu porainība ir lielāka nekā bez tā. Porainības palielināšanās ir novērojama visā poru izmēru diapazonā. 900°C apdedzināšanas temperatūrā glicerīns darbojas kā poru veidotājs, pretēji, kā tas ir 800°C apdedzināšanas temperatūrā. Apdedzinot paraugus virs 800°C, glicerīns turpina termiski sadalīties, veidojot gāzveida vielas, kā rezultātā palielinās materiāla porainība.

Keramikas granulas, kas apdedzinātas 900°C temperatūrā ar glicerīna piedevu, uzrāda lielāku īpatnējās virsmas laukumu visā poru diametru diapazonā nekā tajā pašā temperatūrā apdedzinātas granulas bez glicerīna (3.9. attēls). Savukārt poru tilpumu sadalījuma grafikā (3.10. attēls) var secināt, ka pārsvarā pie visiem poru diametriem granulām ar glicerīna piedevu diferenciālais poru tilpums ir lielāks nekā bez glicerīna piedevas. Kopumā var secināt, ka 900°C temperatūrā apdedzinātas granulas bez glicerīna piedevas ir vairāk saķepušas, līdz ar to tās arī ir blīvākas un ar mazāku porainību, gan arī mazāku īpatnējās virsmas laukumu.



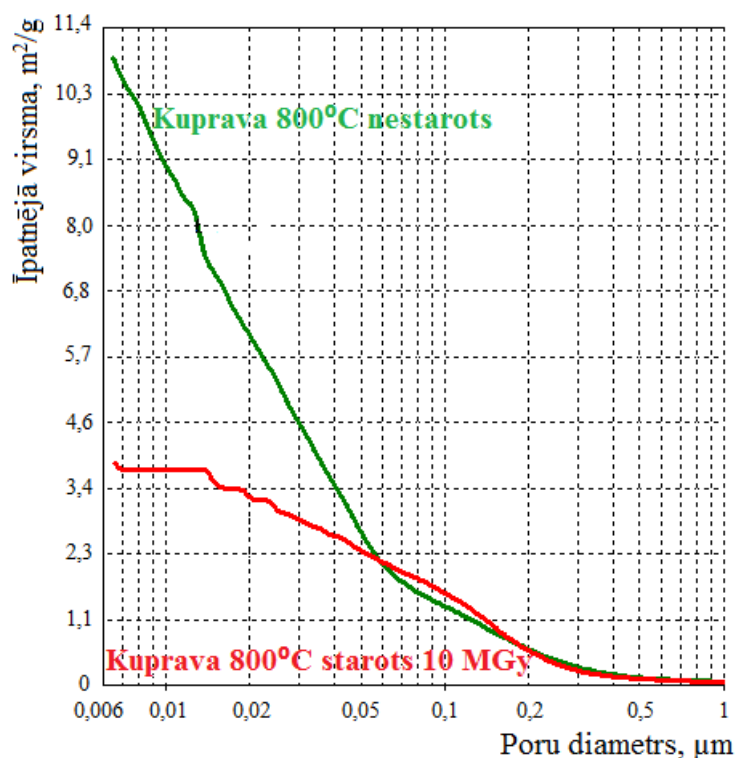
3.9. att. Īpatnējās virsmas salīdzinājums 900°C temperatūrā apdedzinātām keramikas granulām ar un bez glicerīna



3.10. att. Diferenciālā poru tilpumu sadalījuma salīdzinājums 900°C temperatūrā apdedzinātām granulām ar un bez glicerīna

3.10.attēlā uzskatāmi redzama atšķirība starp poru struktūru granulās, kas iegūtas no māliem tikai ar zāģu skaidu piedevu un granulām, kas iegūtas no māliem ar zāģu skaidu un glicerīna piedevu. Glicerīna piedeva māliem palielina mazo poru tilpumu, salīdzinot ar granulām bez šīs piedevas, kur lielākais tilpums ir porām ar diametru 0,05 – 0,18 μm.

Jonizējošā starojuma (paātrināto elektronu) ietekmē keramikas granulas izmaina savus fizikālos parametrus. Granulas ar zāģu skaidām, kuras tika pakļautas jonizējošajam starojumam un kuru absorbētā doza ir 10 MGy, uzrāda ievērojami mazāku virsmas laukumu nekā nestarotām granulām. 3.11. attēlā ir parādīta virsmas laukuma izmaiņa jonizējošā starojuma ietekmē granulām ar zāģu skaidām, kas ir apdedzinātas 800°C temperatūrā. Virsmas laukuma samazināšanās skaidrojama ar to, ka starošanas procesā paātrinātie elektroni, ejot cauri materiālam un sākot bremsēties, atdod savu enerģiju granulu materiālā, un šis process notiek ar ievērojamu temperatūras paaugstināšanos (paātrinātie elektroni, bremsējoties materiālā, spēj uzkarstēt to vairāk nekā līdz 1300°C temperatūrai), līdz ar to notiek papildus materiāla saķepšana. Jonizējošā starojuma ietekmē samazinās arī porainība, līdz ar to varētu secināt to, ka adsorbcijas spēja šiem materiāliem varētu samazināties, jo tā lielā mērā ir tieši atkarīga no porainības un virsmas laukuma.



3.11. att. Īpatnējās virsmas salīdzinājums 800°C temperatūrā apdedzinātām apstarotām un neapstarotām keramikas granulām

Ūdens pH pēc granulu iemērķšanas

3.1. tabula

Ūdens šķīduma pH, kurā iemērķas granulas

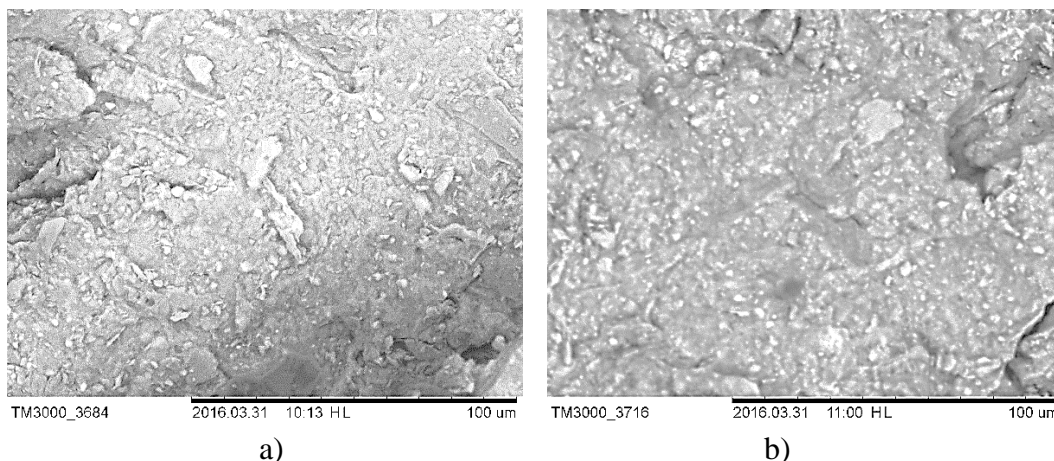
| Paraugs | Ūdens šķīduma pH pēc 60 min |
|-------------------------|-----------------------------|
| Kuprava 800 | 10,2 ± 0,3 |
| Kuprava 900 | 9,9 ± 0,2 |
| Kuprava 800 + glicerīns | 11,3 ± 0,2 |
| Kuprava 900 + glicerīns | 10,8 ± 0,3 |

Granulas, kas ir apdedzinātas 900°C temperatūrā, ūdens šķīdumos rada mazāk bāzisku vidi nekā tās granulas, kas ir apdedzinātas 800°C temperatūrā. Šī tendence ir vērojama gan tām granulām, kurām nav glicerīna piedeva, gan arī tām, kam ir glicerīna piedeva. Bet, ņemot vērā kļūdu intervālus, var secināt, ka 800 un 900°C temperatūrās apdedzinātām granulām ūdens šķīdumu pH maz atšķiras.

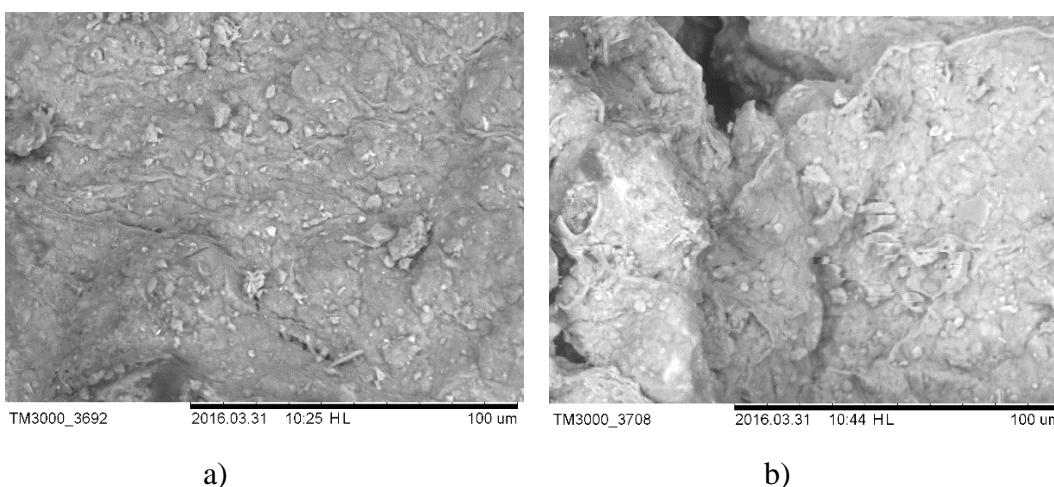
Dotās granulas ūdenī rada bāzisku vidi, jo šajās temperatūrās apdedzināšanas laikā sadalās dolomīts, veidojot kalcija un magnija oksīdus, kuri, reaģējot ar ūdeni, dod bāzisku vidi (skat. termogrammu (3.1.att.) un apdedzinātu granulu difraktogrammas (3.3.att.)).

Granulas, kurām tika pievienots glicerīns, ūdens šķīdumos uzrāda lielāku pH vērtību par vienu vienību. Tas varētu būt skaidrojams ar to, ka glicerīns kā izdegoša piedeva palīdz karbonātiem sadalīties ārāk un efektīvāk, rezultātā rodoties vairāk magnija un kalcija oksīdiem, tāpēc pieaug arī ūdens šķīdumu pH vērtības.

Skenējošā elektronu mikroskopija



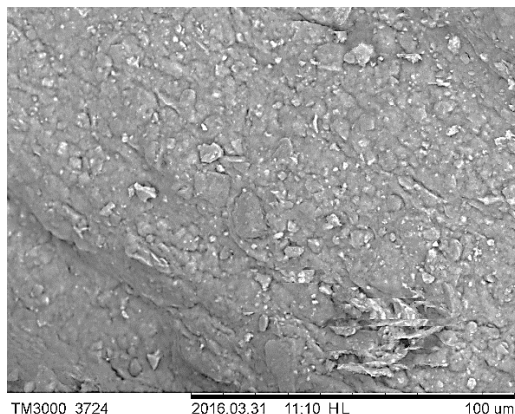
3.12. att. SEM attēli granulu virsmām 1000 reižu palielinājumā a) bez glicerīna; b) ar glicerīnu 800°C temperatūrā apdedzinātām keramikas granulām



3.13. att. SEM attēli granulu virsmām 1000 reižu palielinājumā a) bez glicerīna; b) ar glicerīnu 900°C temperatūrā apdedzinātām keramikas granulām

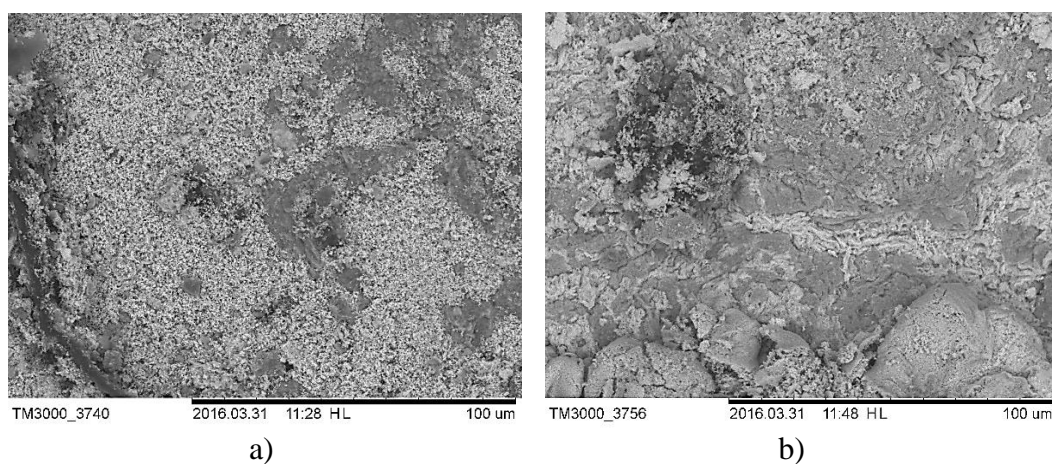
Pēc SEM 3.12. attēlu salīdzinājuma var secināt, ka glicerīna piedeva neatstāj būtisku ietekmi uz granulu virsmu, kas ir apdedzinātas 800°C temperatūrā – abos gadījumos virsmas ir līdzīgas. Savukārt granulām ar glicerīna piedevu, kas apdedzinātas 900°C temperatūrā (3.13. att.), virsma ir raupjāka nekā granulām bez glicerīna piedevas. Var secināt, ka glicerīns kā izdegoša piedeva labāk darbojas 900°C apdedzināšanas temperatūrā. Tomēr glicerīna ietekme

galvenokārt saistīta ar poru izmēru sadalījuma izmaiņu (3.10.att.), t.i., palielinās mazo poru tilpums.



3.14. att. SEM attēls granulas virsmi, kas apdedzināta 900°C temperatūrā, 1000 reižu palielinājumā jonizējošā starojuma ietekmē ar absorbēto dozu 10 MGy

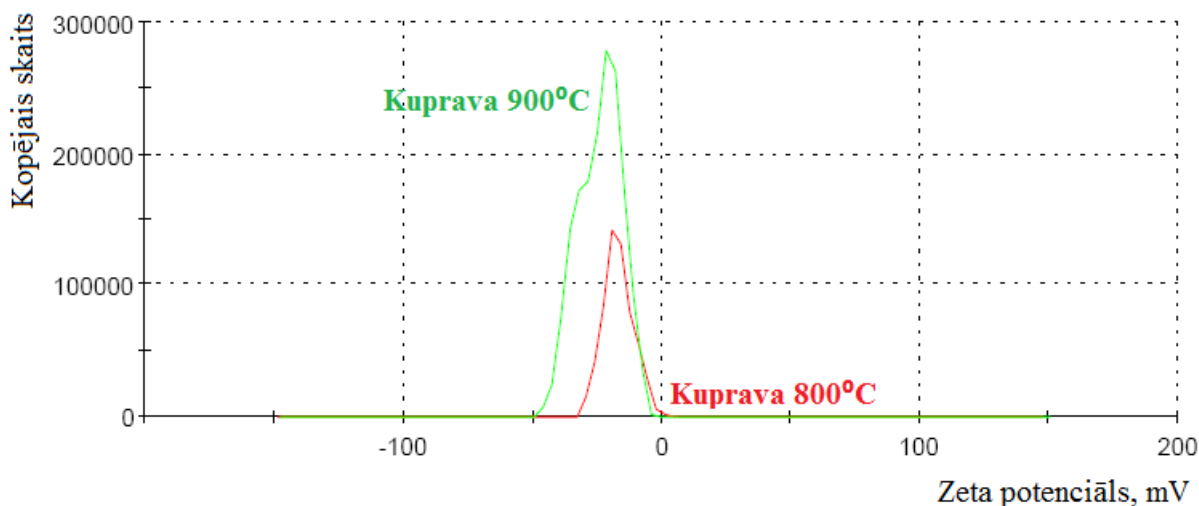
Jonizējošais starojums uz granulu ārējo virsmu neatstāj ievērojamas izmaiņas (3.14.att.). Virsma ir ļoti līdzīga to granulu virsmi, kas iegūtas no māliem bez glicerīna piedevas. Jonizējošā starojuma ietekmē virsmas struktūra tiek maz ietekmēta tāpēc, ka elektrons savu lielāko daļu enerģijas atdod granulu iekšienē, nevis uz granulu virsmas, kā arī punktveida defekti, ko rada paātrinātie elektroni, ir mazāki par 1 nm, līdz ar to tie nav saskatāmi SEM attēlu palielinājumos.



3.15. att. SEM attēli granulu virsmām ar ZnO pārklājumu 1000 reižu palielinājumā a) bez glicerīna; b) ar glicerīnu, kas apdedzinātas 800°C temperatūrā

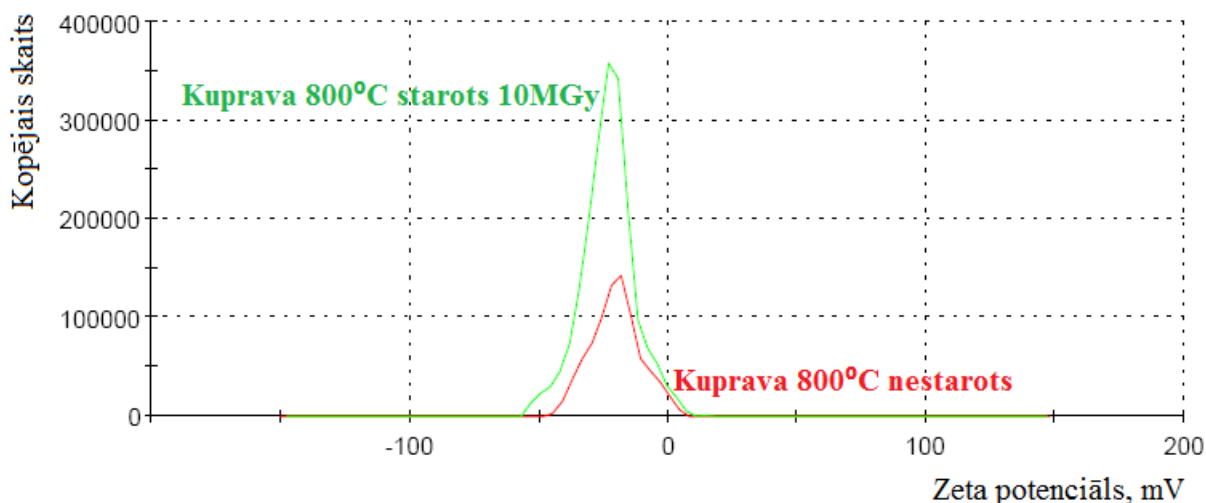
3.15. SEM attēlos var redzēt ZnO ietekmi uz keramikas granulu virsmu – virsma granulām, kas ir apdedzinātas 800°C temperatūrā, ar ZnO ir noklāta vienmērīgāk salīdzinot ar virsmu granulām, kas ir apdedzinātas 900°C temperatūrā.

Zeta potenciāls



3.16. att. Zeta potenciālu sadalījums 800°C un 900°C temperatūrās apdedzinātām keramikas granulām

Pēc 3.16. attēla var secināta, ka, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, samazinās arī zeta potenciāla vērtība. Keramikas granulām, kas tika apdedzinātas 800°C temperatūrā, zeta potenciāla vērtība ir -16,8 mV, bet 900°C temperatūrā apdedzinātām granulām – -23,9 mV, kas ir ievērojama atšķirība. Glicerīna piedeva maz ietekmē apdedzināto granulu zeta potenciālu – keramikas granulām ar glicerīna piedevu, kas apdedzinātas 800°C temperatūrā, zeta potenciāla vērtība ir tāda pati kā bez glicerīna piedevas (-16,8 mV), bet granulām ar glicerīna piedevu, kas apdedzinātas 900°C temperatūrā, zeta potenciāla vērtība ir -22,2 mV.

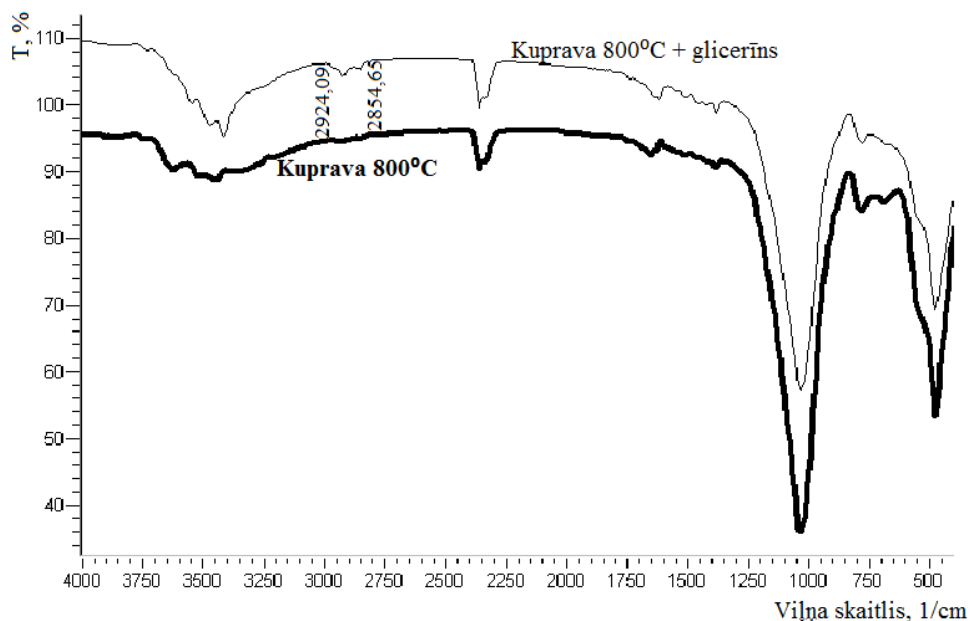


3.17. att. Zeta potenciālu sadalījums 800°C temperatūrā apdedzinātām apstarotām un neapstarotām granulām

Jonizējošā starojuma ietekmē granulu virsmas lādiņš samazinās (skat.3.17.att.). Neapstarotu granulu gadījumā zeta potenciāls ir -16,8 mV, bet apstarotu granulu gadījumā – -19,2 mV. Pēc iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka granulu spējai adsorbēt katjonus ir jāpalielinās, bet, savukārt, adsorbcijas spējai attiecībā uz anjoniem būtu jāsamazinās.

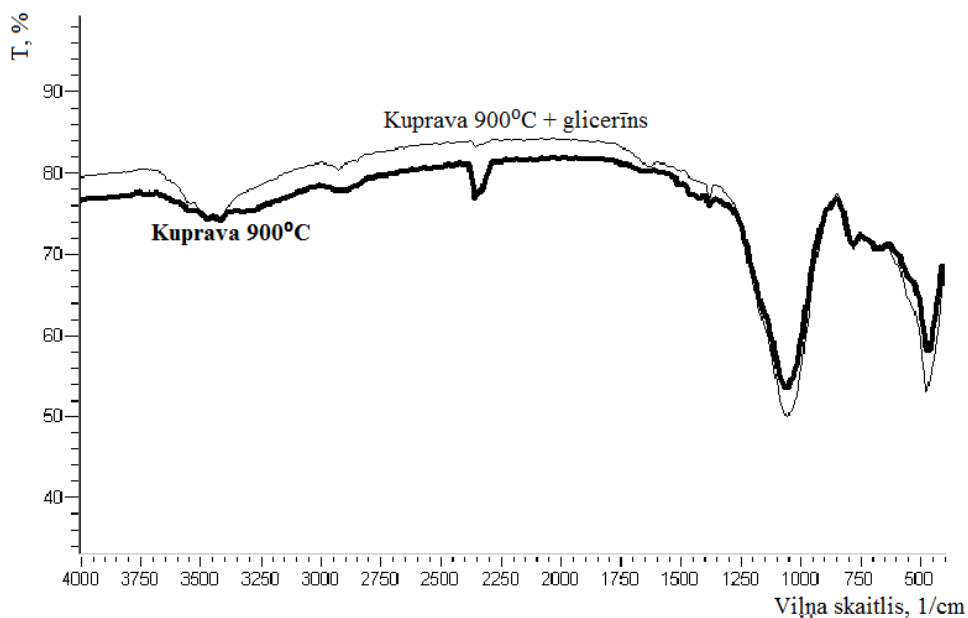
Infrasarkanā Furjē spektroskopija

Infrasarkanā Furjē spektroskopija tika veikta granulām ar un bez glicerīna piedevas, lai novērtētu glicerīna ietekmi uz granulu materiālu, kā arī lai uzzinātu, vai glicerīns vai tā daļējas sadalīšanās produkti pēc apdedzināšanas ir saglabājušies keramikas granulās, vai nav.



3.18. att. FTIR spektru salīdzinājums 800°C temperatūrā apdedzinātām keramikas granulām ar un bez glicerīna piedevas

Keramikas granulām ar glicerīna piedevu, kas ir apdedzinātas 800°C temperatūrā, FTIR spektros parādās 2 glicerīnam raksturīgās joslas pie viļņu skaitļiem 2924 un 2825 1/cm (3.18.att.) [46]. Tas nozīmē, ka glicerīns šajā apdedzināšanas temperatūrā nav paspējis pilnībā sadalīties, tāpēc FTIR spektros parādās tam raksturīgās joslas, bet to intensitāte ir ļoti maza, kas liecina par nelielu glicerīna sadalīšanās produktu klātbūtni granulās.



3.19. att. FTIR spektru salīdzinājums 900°C temperatūrā apdedzinātām keramikas granulām ar un bez glicerīna piedevas

Keramikas granulām ar glicerīna piedevu, kas ir apdedzinātas 900°C temperatūrā (skat. 3.19.att.), FTIR spektros arī parādās 2 glicerīnam raksturīgās joslas pie viļņa skaitļiem 2924 un 2825 1/cm, bet to intensitāte ir mazāka, salīdzinot ar 800°C temperatūrā apdedzinātām granulām (3.19.att.). Var secināt, ka, palielinoties apdedzināšanas temperatūrām, glicerīns sadalās pilnīgāk, bet arī 900°C temperatūrā apdedzinātām granulām glicerīnam raksturīgās absorbcijas joslas ir novērojamas.

3.2. Adsorbcijas rezultāti

Metiloranža adsorbcija

Visas keramikas granulas (gan bez glicerīna piedevas, gan ar glicerīna piedevu, kā arī apstarotās un ar ZnO pārklātās granulas) parastos apstākļos istabas temperatūrā neuzrāda nekādu adsorbcijas spēju attiecībā uz metiloranža ūdens šķīdumu. Metiloranža ūdens šķīdumam, kurā tika iemērkta granulas, laika gaitā (2 dienu laikā) nesamazinājās gaismas absorbcijas intensitāte raksturīgās gaismas absorbcijas joslā (350 – 550 nm), līdz ar to,

domājams, dotās keramikas granulas nespēj adsorbēt uz savas virsmas un porās metiloranžu, precīzāk, metiloranža anjono daļu. Tam par iemeslu varētu būt:

- ļoti lielā metiloranža molekula (molmasa 327 g/mol), kuras iekļūšana porās ir apgrūtināta un ir atkarīga no to izmēra;
- keramikas granulu negatīvās zeta potenciāla vērtības, kas ir traucējošs faktors metiloranža anjono daļu piesaistīšanai uz negatīvi lādētās granulu virsmas.

Sākotnēji līdzīgs eksperiments tika veikts arī uz organiskās krāsvielas eozīna ūdens šķīdumiem, kā rezultātā arī eozīna molekulas netika adsorbētas, līdzīgi kā tas ir ar metiloranžu.

No šiem iegūtajiem rezultātiem var izdarīt pieņēmumus:

- 1) metiloranža krāsvielas adsorbcija nenotiek tās lielās molekulas dēļ;
- 2) keramikas granulas varētu būt vairāk piemērotas vai nu neitrālu savienojumu vai arī katjonu sorbcijai;
- 3) ķīmiska sorbcija šajā gadījumā ir maz iespējama materiāla negatīvā virsmas lādiņa dēļ.

Etiķskābes adsorbcija

3.2. tabula

Etiķskābes adsorbcijas iegūtie rezultāti granulām ar un bez glicerīna piedevas

| Paralēlie mērījumi | Etiķskābes adsorbcija, mg/g | | | | | |
|-------------------------|-----------------------------|-------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | Kuprava 800 | Kuprava 900 | Kuprava 800+glic | Kuprava 900+glic | Kuprava 800 10MGy | Kuprava 900 10MGy |
| 1. | 0,57 | 0,61 | 4,06 | 4,11 | 4,02 | 4,03 |
| 2. | 0,53 | 0,49 | 4,06 | 4,07 | 4,02 | 4,01 |
| 3. | 0,59 | 0,58 | 4,07 | 4,10 | 3,98 | 3,97 |
| Vidēji | 0,56 | 0,56 | 4,07 | 4,09 | 4,01 | 4,00 |
| <i>Sn</i> | 0,03 | 0,06 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,03 |
| $\Delta x, t_{0,95; 3}$ | 0,07 | 0,15 | 0,01 | 0,05 | 0,07 | 0,07 |

Pēc iegūtajiem 3.2. tabulas datiem var secināt, ka glicerīna piedeva un jonizējošā starojuma ietekme palielina keramikas granulu adsorbcijas spēju attiecībā pret etiķskābi. Adsorbcijas vērtības pieaug vismaz 7 reizes granulām ar glicerīna piedevu, kā arī apstarotajām granulām. Etiķskābes adsorbcija šajā gadījumā saistīta ar to, ka etiķskābes molekula ir salīdzinoši maza izmēra, kura var iekļūt dziļāk granulu porās, pretēji kā tas bija metiloranža gadījumā. Visas rezultātu kļūdas un standartnovirzes tika rēķinātas, izmantojot datorprogrammas EXCEL funkcijas STDEV.S. un CONFIDENT.T.

3.3. Fotokatalītiska organisko vielu noārdīšana

Fotokatalītiska metiloranža noārdīšana

Pirms fotokatalīzes eksperimentiem keramikas granulām uz virsmas tika uzness ZnO slānis, kā rezultātā pieauga granulu masa. Uznestā ZnO slāņa masa uz keramikas granulām, kas apdedzinātās dažādās temperatūrās, parādīta 3.3. un 3.4. tabulās.

3.3. tabula

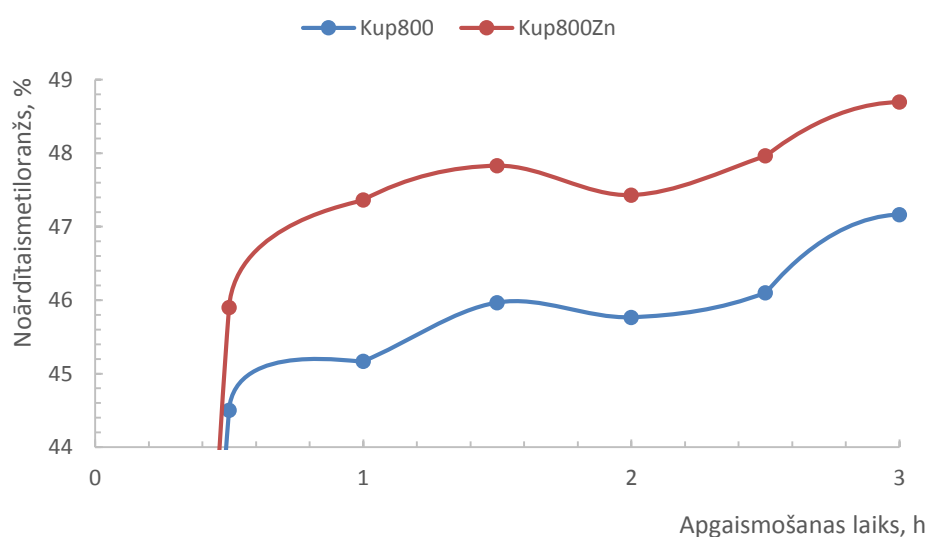
Uznestā ZnO masa uz keramikas granulām, kas apdedzinātās 800°C temperatūrā

| Paralēlie paraugi | Masa granulām bez ZnO, g | Masa granulām ar ZnO, g | Δm , g |
|-------------------|--------------------------|-------------------------|----------------|
| 1. | 5,01 | 5,23 | 0,22 |
| 2. | 5,08 | 5,29 | 0,21 |
| 3. | 5,01 | 5,20 | 0,19 |

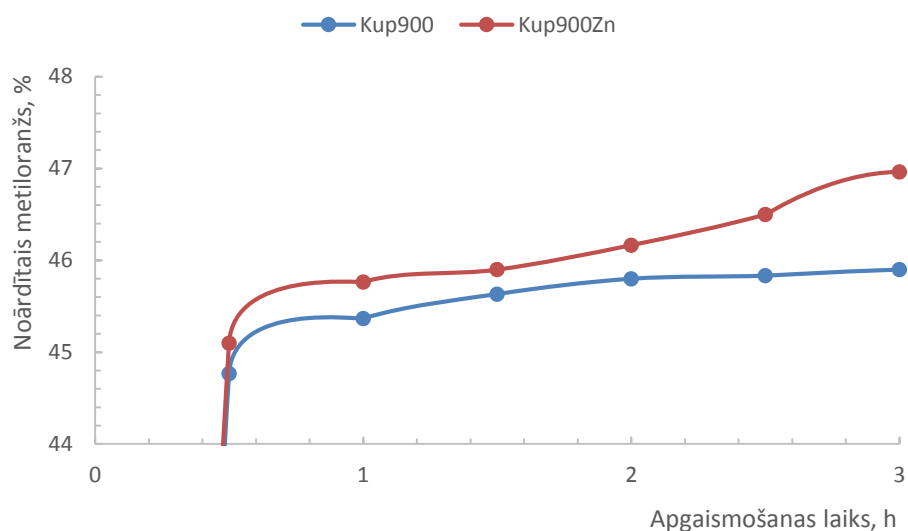
3.4. tabula

Uznestā ZnO masa uz keramikas granulām, kas apdedzinātās 900°C temperatūrā

| Paralēlie paraugi | Masa granulām bez ZnO, g | Masa granulām ar ZnO, g | Δm , g |
|-------------------|--------------------------|-------------------------|----------------|
| 1. | 5,01 | 5,18 | 0,17 |
| 2. | 5,08 | 5,24 | 0,16 |
| 3. | 5,06 | 5,19 | 0,13 |



3.20. att. Fotokatalītiska metiloranža noārdīšana 800°C temperatūrā apdedzinātām keramikas granulām ar un bez ZnO pārklājuma redzamās gaismas (460 nm) ietekmē



3.21. att. Fotokatalītiska metiloranža noārdīšana 900°C temperatūrā apdedzinātām keramikas granulām ar un bez ZnO pārklājuma redzamās gaismas (460 nm) ietekmē

Pēc iegūtajiem grafikiem (3.20. un 3.21.att.) var secināt, ka 3 stundu laikā tiek noārdīts līdzīgs daudzums metiloranža abās sistēmās. ZnO pārklājumam redzamās gaismas ietekmē (460 nm) nav būtiskas lomas metiloranža noārdīšanā ūdens šķīdumā.

3.5. tabula

Metiloranža fotokatalītiska noārdīšana UV (365 nm) starojuma ietekmē, mg/g

| Paralēlie mērījumi | Fotokatalītiski noārdītais metiloranžs pēc 3 stundām, mg/g | |
|-------------------------|--|-----------------|
| | Kuprava 800+ZnO | Kuprava 900+ZnO |
| 1. | 0,0023 | 0,0030 |
| 2. | 0,0019 | 0,0023 |
| 3. | 0,0020 | 0,0026 |
| Vidēji | 0,0021 | 0,0026 |
| <i>Sn</i> | 0,0002 | 0,0004 |
| $\Delta x, t_{0,95; 3}$ | 0,0005 | 0,0009 |

Pēc 3.5. tabulas rezultātiem var secināt, ka 2 stundu laikā UV gaismas un ZnO fotokatalizatora ietekmē metiloranžs daļēji noārdās: 2 stundu laikā noārdās 12 un 13 % no sākotnējā metiloranža daudzuma ūdens šķīdumā attiecīgi 800 un 900°C temperatūrā apdedzinātām granulām, kas pārklātas ar nanoizmēra ZnO. Paralēlos mērījumos, kuros tika izmantotas granulas bez ZnO pārklājuma un kuras pakļāva UV gaismai, sākotnējā metiloranža koncentrācija nemainījās.

Etiķskābes fotokatalītiska noārdīšana redzamās gaismas (460 nm) ietekmē, mg/g

| Paralēlie mērījumi | Izmantoto granulu veids | | | |
|-------------------------|-------------------------|----------------|---------------------|---------------------|
| | Kuprava 800+Zn | Kuprava 900+Zn | Kuprava 800+Zn+glic | Kuprava 900+Zn+glic |
| 1. | 4,07 | 3,94 | 3,41 | 3,75 |
| 2. | 4,03 | 4,06 | 3,40 | 3,83 |
| 3. | 4,07 | 4,04 | 3,43 | 3,69 |
| Vidēji | 4,06 | 4,01 | 3,41 | 3,76 |
| <i>Sn</i> | 0,02 | 0,06 | 0,01 | 0,07 |
| $\Delta x, t_{0,95; 3}$ | 0,06 | 0,16 | 0,03 | 0,17 |

Pēc 3.6. tabulas rezultātiem var secināt, ka granulas, uz kurām ir uznešts ZnO, fotokatalītiski noārda etiķskābi redzamās gaismas ietekmē ar viļņa garumu 460 nm. Etiķskābes fotokatalītiska noārdīšana samazinās, ja granulām ir pievienots glicerīns. Savukārt granulu sākotnējā apdedzināšanas temperatūra arī nedaudz ietekmē etiķskābes fotokatalītisko sadalīšanos, pie tam granulu, kas iegūtas no mālu masas ar glicerīna piedevu, apdedzināšanas temperatūras paaugstināšana palielina noārdītās etiķskābes daudzumu.

SECINĀJUMI

1. Apdedzinot 800 un 900°C temperatūrās Kupravas mālus, kuri satur 2 – 5 masas% izdegošas piedevas (zāģu skaidas, glicerīns dažādās kombinācijās), iegūtas granulas ar lielu mazo poru ieguldījumu kopējā porainībā.
2. Glicerīna piedeva keramikas granulām ietekmē gan porainību, gan īpatnējās virsmas laukumu atkarībā no apdedzināšanas temperatūras: īpatnējās virsmas laukums abās temperatūrās apdedzinātām granulām ir lielāks nekā granulām bez glicerīna piedevas.
3. Granulu porainība maz ietekmē etiķskābes adsorbciju – abās temperatūrās apdedzinātām granulām ar atšķirīgu porainību adsorbētais etiķskābes daudzums ir līdzīgs.
4. ZnO nanodaļiņu pārklājums redzamās gaismas (460 nm) ietekmē palielina metiloranža noārdīšanu 800 un 900°C apdedzināšanas temperatūrās, savukārt UV gaismas (365 nm) ietekmē tiek noārdīti 12 - 13% no sākotnējās metiloranža masas (0,3 mg).
5. Ar paātrinātiem elektroniem ($E=5\text{MeV}$) apstarotām granulām ($D_{\text{abs}}=10\text{ MGy}$) adsorbcijas spēja attiecībā uz metiloranžu nepalielinās, bet etiķskābi starotās granulas adsorbē ≈ 7 reizes efektīvāk nekā nestarotas granulas (4,0 un 0,6 mg/g attiecīgi).

CONCLUSIONS

1. Kuprava`s clays that contain 2 – 5 wt% combustible additives (sawdust, glycerin in different combinations) were fired at temperatures 800 and 900°C, and ceramic pellets were obtained with majority of small pores in total porosity.
2. Additive of glycerin affects both porosity and specific surface area of ceramic pellets depending on firing temperature: additive of glycerin reduces specific surface area.
3. Porosity of pellets has little influence on adsorption of acetic acid – at both firing temperatures pellets with different porosity adsorb similar amount of acetic acid.
4. Coating of ZnO nanoparticles on ceramic pellets when exposed to light with wavelength 460 nm does not significantly increase degradation of methyl orange, whereas when exposed to UV light (365 nm) methyl orange is degraded 12 to 13% from its initial mass (0,3 mg) at both sintering temperatures of pellets.
5. Pellets irradiated by accelerated electrons ($E = 5 \text{ MeV}$, $D_{\text{abs}} = 10 \text{ MGy}$) adsorption of methyl orange does not increase, whereas adsorption of acetic acid increases ≈ 7 times more than non-irradiated pellets (4,0 and 0,6 mg/g respectively).

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Sedmale, G.; Šperberga, I.; Hmeļovs, A.; Celms, A. Dabas aizsardzībai motivēti keramikas materiāli pielietojot Latvijas minerālās izejvielas. RTU Zinātniskie raksti. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 19. sējums; RTU izdevniecība: Rīga, **2009**, 78 – 87.
2. Воловичева Н.А. Сорбционные свойства литиевых форм монтмориллонитсодержащих глин. Дисс. канд. техн. наук. Белгород, 2009. 147 с.
3. Khemakhem, S.; Amar, R.B. Grafting of fluoroalkylsilanes on microfiltration Tunisian clay membrane. *Ceram. Int.*, **2011**, 37, 3323–3328.
4. Vasanth, D.; Pugazhenth, G.; Uppaluri, R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. *J. Membr. Sci.*, **2011**, 379, 154–163.
5. Сватовская, Л.Б.; Масленникова, Л.Л.; Бабак, Н.А. Способ получения гранулированного фильтрующего материала. Пат. RU 2375101 (21.07.2008).
6. Климов, Е.С.; Бузаева, М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Монография; Ульяновск: УлГТУ, 2011, 201 с.
7. Шварц, К.К.; Экманис, Ю.А. Диэлектрические материалы: Радиационные процессы и радиационная стойкость. Рига, Зинатне, 1989. – 187 с.
8. Kumar, R.; Kumar, G.; Akhtar, M.S.; Umar, A. Sonophotocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nano-aggregates. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, **629**, 167 - 172.
9. Kuršs, V.; Stinkule, A. Latvijas derīgie izrakteņi; LU: Rīga, 1997, 200.lpp.
10. Sedmalis, U.; Šperberga, I.; Sedmale, G. Latvijas minerālās izejvielas un to izmantošana. RTU Izdevniecība: Rīga, 2002. 196 lpp.
11. Sedmale, G. Keramikā. Ķīmija un tehnoloģija. RTU izdevniecība: Rīga, 2010, 225 lpp.
12. Švinka, R.; Švinka, V. Silikātu ķīmija un tehnoloģija. Mācību grāmata. Rīga, 1997, 192 lpp.
13. http://geology.wlu.edu/harbor/geo247/private/lecture_web_materials.htm. (skatīts 10.11.2015.).
14. Everett, D.H.; Haynes, J.H.; Pernicone, N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W.; Unger, K.K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical report). *Pure & Appl. Chem.* **1994**, 66 (8), 1739-1758.

15. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierott, R.A.; Rouquerol, J.; Siemeniervska, T. Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*.
16. Mays, T.J. A new classification of pore sizes. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2007**, *160*, 57-62.
17. Gupta, S.S.; Bhattacharyya, K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2011**, *162*, 39–58.
18. Simonis, J.J.; Basson, A.K. Manufacturing a low-cost ceramic water filter and filter system for the elimination of common pathogenic bacteria. *Phys. Chem. Earth.*, **2012**, doi:10.1016/j.pce.2012.05.001.
19. Lv, Y.; Liu, H.; Wang, Z.; Liu, S.; Hao, L.; Sang, Y.; Liu, D.; Wang, J.; Boughton, R.I. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. *J. Membr. Sci.*, **2009**, *331*, 50–56.
20. Khemakhem, S.; Amar, R.B. Grafting of fluoroalkylsilanes on microfiltration Tunisian clay membrane. *Ceram. Int.*, **2011**, *37*, 3323–3328.
21. Chemani, B.; Chemani, H. Effect of Adding Sawdust on Mechanical-Physical Properties of Ceramic Bricks to Obtain Light Weight Building Material. *International Journal of Mechanical, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering* **2012**, *6*, 2521-2525
22. Bose, S.; Das, Ch. Saw dust: From wood waste to pore-former in the fabrication of ceramic membrane. *Ceramics Internacional* **2015**, *41*, 4070 - 4079.
23. Folaranmi, J. Effect of Sawdust Additive on the Properties of Clay. *AU J.T.*, **2009**, *13*, 53 - 56.
24. Martinez-Martinez, S.; Perez-Villarejo, L. Ceramics from clays and by-product from biodiesel production: processing properties and microstructural characterization. http://uest.ntua.gr/iwwatv/proceedings/pdf/Martinez_et_al.pdf. (skatīts 15.04.2016.).
25. Климов, Е.С.; Бузаева, М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Монография; Ульяновск: УлГТУ, 2011, 201 с.
26. Buekens, A.; Zyaykina, N.N. Adsorbents and adsorption processes for pollution control. *Pollution Control Technologies 2*, <http://www.eolss.net/sample-chapters/c09/e4-14-02-03.pdf>. (skatīts 15.04.2016.).
27. Lara, R.; Bevavente, J. Effect of ionizing radiation on a ceramic microporous membrane. *Journal of European Ceramic Society* **2007**, *27*, 4251 – 4255.

28. Chen, Y.P.; Liu, S.Y.; Yu, H.Q.; Y, H.; Li, Q.R. Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions. *Chemosphere* **2008**, *72*, 532 - 536.
29. Dood, A.C.; McKinley, A.J.; Saunders, M.; Tsuzuki, T. Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. *Journal of Nanoparticle Research* **2006**, *8*, 43 - 51.
30. Liu, X.; Li, Z.; Zhao, W.; Zhao, C.; Yang, J.; Wang, Y. Zinc Oxide nanorod/Au composite arrays and their enhanced photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, *432*, 170 - 175.
31. Liu, J.; Huang, X.; Li, Y.; Ji, X.; Li, Z.; He, X.; Sun, F. Vertically Aligned 1D ZnO Nanostructures on Bulk Alloy Substrates: *Direct Solution Synthesis, Photoluminescence, and Field Emission* **2007**, *111 (13)*, 4990 - 4997.
32. Zinkle, S. J.; Kinoshita, C. Defect production in ceramics. *Journal of Nuclear Materials* **1997**, *251*, 200 – 217.
33. Zinkle, S.J.; Skuratov, V.A.; Hoelzer, D.T. On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2002**, *191*, 758 - 766.
34. Lushchic, Ch.B. Creation of Frenkel defect pairs by excitations in alkali halides. *Physics of radiation effects in crystals*, **1986**, *P*, 473 – 526.
35. Sibley, W.A. Radiation damage processes in insulating materials. *Nuclear Instruments*, **1984**, *B1*, 419 – 426.
36. Plotze, M.; Kahr, G.; Strengel, R.H. Alteration of clay minerals – gamma irradiation effects on physicochemical properties. *Applied Clay Science* **2003**, *23*, 195 – 202.
37. Allard, Th.; Balan, E.; Calas, G.; Fourdrin, C.; Morichon, E.; Sorieul, S. Radiation-induced defects in clay minerals: A review. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **2012**, *227*, 112 – 120.
38. Mats J. Radiation Effects on Materials Used in Geological Repositories for Spent Nuclear Fuel. *ISRN Materials Science* **2012**, *13*.
39. Pushkareva, R.; Kalinichenko, E.; Lytovchenko, A.; Pushkarev, A.; Kadochnikov, V.; Plastynina, M. Irradiation effect on physico-chemical properties of clay minerals. *Applied Clay Science* **2002**, *21*, 117 – 123.
40. Leščinskis, O. Keramikas granulu sorbcijas īpašību izmaiņa jonizējošā starojuma ietekmē. Bakalaura darbs. RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte, Rīga, 2014.

41. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. Наука, Москва, 1985, с. 162.
42. Giesche, H. Mercury Porosimetry: a General (Practical) Overview. *Part. Syst. Charact.* **2006**, 23, 1-11.
43. Sibilja, J.P. A guide to materials characterization and chemical analysis. 2nd edition. Wiley-VCH, Inc.: USA, 1996, 408 lpp.
44. Mercury Intrusion Porosimetry Theory. Poster Presented by Micromeritics Instrument Corporation.
45. Pore analysis. <http://nptel.ac.in/courses/103103026/module2/lec11/4.html> (skatīts 05.05.2016.).
46. Robertson, I. Detectation of Adulteration of Clycerol with Diethylene Glycol by Infrared Spectroscopy. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions//resources/docs/APP_Detection_Adulteration_Glycerol_DiethyleneGlycol_IR.pdf (skatīts 05.05.2016.).

PIELIKUMS

Zinātniskā aktivitāte

Darba rezultāti publicēti:

1. R.Svinka, V.Svinka, L.Dabare, O.Lescinskis. Porous Clay Ceramic for Environmental Technologies. *Advances in Science and Technology Vol. 91 (2014) pp 88-93 Trans Tech Publications, Switzerland. Doi:10.4028/www.scientific.net/AST.91.88*
2. Latvijas patents **LV 14870 B**. Keramiska sorbenta iegūšanas metode. R.Švinka, V.Švinka, O.Leščinskis, L.Dabare. Publ. 20.08.2014.

Maģistra darbs „Virsmas apstrādes ietekme uz keramikas granulu sorbcijas spēju” izstrādāts RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Silikātu materiālu institūtā
(darba nosaukums)

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītāja asociētā profesore, Dr.sc.ing., asoc.prof. Ruta Švinka (19.04.40-10607):

(personiskais paraksts) (datums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs profesors, Dr.chem., prof. Andris Actiņš: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents asociētais profesors, prof., Dr.chem. Jānis Švirksts: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)