

**Valsts pētījumu programmas
„Meža un zemes dzīļu resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana -
jauni produkti un tehnoloģijas” (ResProd)
otrā posma izpildes izvērtēšanas konference**

**Zemes dzīļu resursu izpēte- jauni
produkti un tehnoloģijas (Zeme)**

***V. Segliņš, L. Bērziņa- Cimdiņa, G. Sedmale,
R. Švinka, M. Kļaviņš, O. Muter***

Latvijas Universitātes DAC 2016.gada 24. martā

Projekta mērķis II pētījumu posmam

- **Veikt Latvijas zemes dziļu resursu (galvenokārt mālus, dolomītus, kūdru un sapropeļa) pētījumus un uzsākt pētījumu eksperimentālo un analītisko daļu.**
-
- Projekta izpildītāji – 6 relatīvi patstāvīgas pētnieku grupas RTU (Silikātu materiālu un Vispārējās ķīmijas tehnoloģiju institūtā) un LU (ĢZZF, BF un Mikrobioloģijas un biotehnoloģiju institūtā).
- Atskaitīšanās par paveikto pirmajā posmā – laika periodā- 30.06. 2015- 31.12. 2015.

Projekta 2. posmā veicamie uzdevumi

- Māla, dolomīta un retāk izplatītu derīgo izrakteņu īpašību un dabiskās daudzveidības apzināšana.
- Mālu īpašību izpēte izmantošanai saules aizsargkrēmos, emulsiju stabilizēšanai, biodegradablu kompozītmateriālu un jauna granulveida sorbenta iegūšanai
- Mālu un karbonātus saturošu iežu diferencēta apstrāde jaunu keramikas materiālu izstrādei. Illītu mālu ietekme uz mullīta – cirkonija keramikas saķepšanu un īpašībām.
- Kvartāra mālu keramikas granulu virsmas aktivācija ar dažiem gaismas jutīgiem oksīdiem un to ietekme uz sorbcijas procesiem; filtrējoša oksīdu keramika.
- Pētīt imobilizētus mikrobioloģisko mēslošanas līdzekļu aktīvus komponentus.
- Kūdras īpašību izpēte, mālu modifikācijas risinājumi, sorbcijas izpēte.

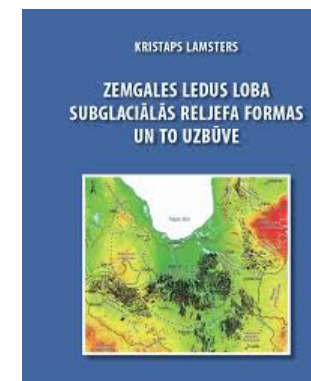
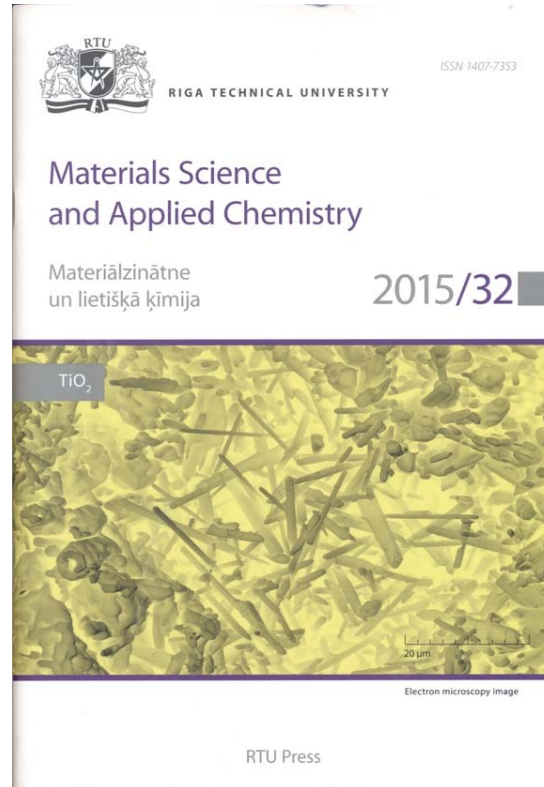
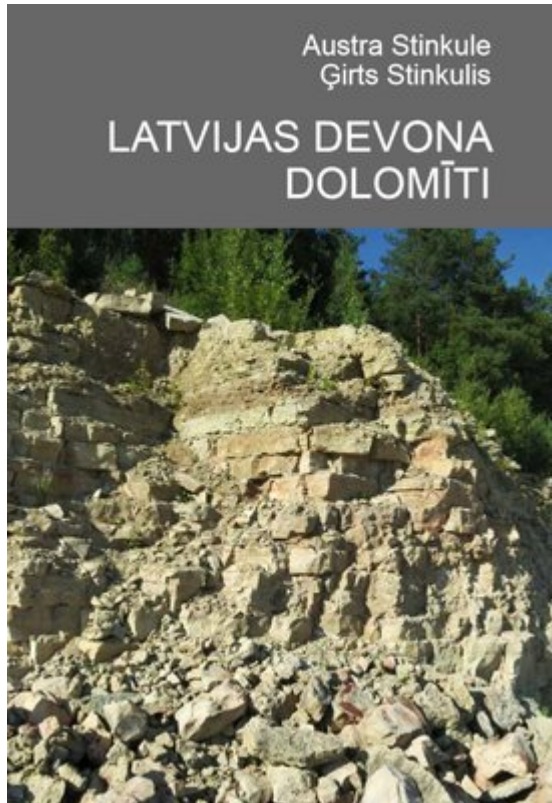
II pētniecības posma galvenie rezultāti

- Pirmajā pētniecības posmā rezultāti ir iegūti visās pētnieku grupās un sasniegti pētījumu noteiktie mērķi.
- Lai arī posms paredzēja galvenokārt tikai uzsākt laboratoriskos un eksperimentālos pētījumus, pirmie iegūtie rezultāti jau ir tikuši publicēti un tie pēc daudziem rādītājiem ievērojami tuvina projekta izpildi pārbaudāmo rezultātu indikācijās.
- Paveiktais ļauj visai precīzi noteikt arī turpmāko pētījumu virzību un atteikties no mazāk daudzsološiem virzieniem
- Pētījumu nozīmīgākie rezultāti ir visai pilnīgi atspoguļoti projekta mājas lapā internetā, kur pieejams arī plašs projekta laikā izstrādātās papildus informācijas klāsts:
- www.lu.lv/vpp/

4.1. Zemes dziļu un resursu pētījumi

- Posmā visplašāk tika pētīti dolomīti un noslēdzot šo pētījumu posmu tika sagatavota un izdota A. Stinkules un Ģ. Stinkuļa monogrāfija “Latvijas devona dolomīti”.
- Plašs izejvielu klāsts tika izmantots augstas detalizācijas turpmākajiem pētījumiem tehnoloģiju attīstībai un jaunu produktu izstrādei, kas veido RTU Zinātnisko rakstu visu sējumu- tas mērķtiecīgi tika gatavots izdošanai tiesi VPP vajadzībām un ir pieejams sociālajiem partneriem.
- Šajā posmā tika aizstāvētas 4 ar VPP projekta atbalstu izstrādātas disertācijas ģeoloģijā- un atzīmējams jauno doktoru J. Karuša, K. Lamstera, L. Zariņas un D. Pipiras sniegums Latvijas zemes dziļu, derīgo izrakteņu un noderīgo īpašību pētījumos.
- Izvērtētas iespējas netiešās (ģeofizikalās) pētniecības metodes pielietot kūdras iegulu pētījumos ar ļoti augstu izšķirtspēju un precizitāti, kas ļāva jau II pētījumu posmā izstrādāt plašāku pētījumu metodiku lietišķiem pētījumiem ceļu un uzbērumu detalizētiem instrumentālas kvalitātes pētījumiem. Ar šo metodiku plaši ir iepazīstināti sociālie partneri.

Publikācijas





4.2. apakšprojekts

Mērķis

Pētīt Latvijas atradņu mālu apstrādes, sagatavošanas un modifikācijas iespējas ar mērķi izstrādāt jaunas tehnoloģijas un inovatīvus produktus ar augstu pievienoto vērtību izmantošanai kosmētikā un vides kvalitātes uzlabošanai (inovatīvi sorbenti un biodegradabli polimēri)

2. posma uzdevums

Mālu īpašību izpēte izmantošanai saules aizsargkrēmos, emulsiju stabilizēšanai, biodegradablu kompozītmateriālu un jauna granulveida sorbenta iegūšanai



RTU MLĶF VĶT institūts

Apakšprojekta vadītāja: Līga Bērziņa-Cimdiņa

Mālu paraugu sagatavošana ar izsmidzināšanas žāvētavu

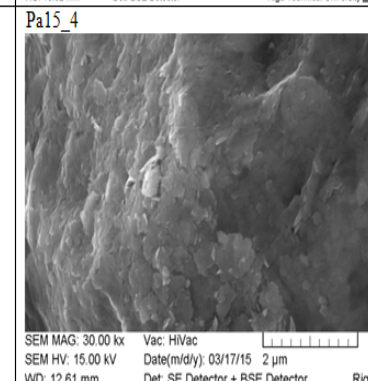
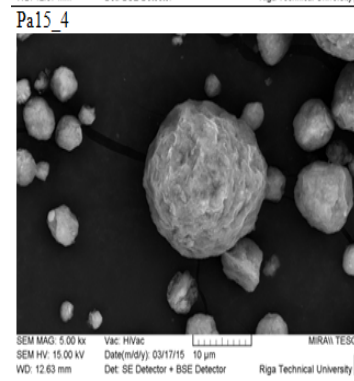
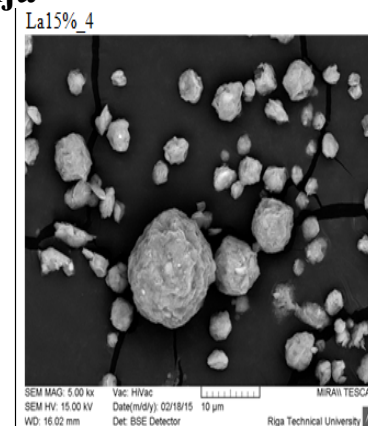
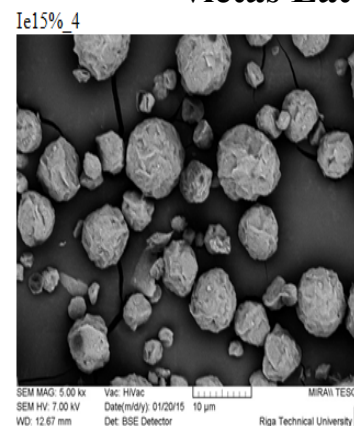
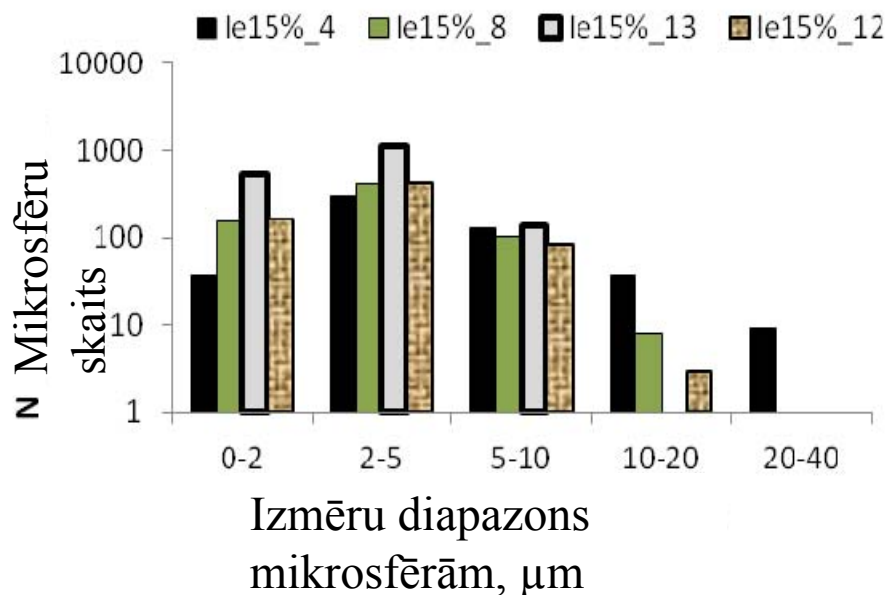
Materiāli: illītu saturošas mālu frakcijas zem $2\ \mu\text{m}$



Galvenie rezultāti:

- Iegūtas viendabīgas un blīvas mikrosfēras ar raupju virsmu
- Lielākā ietekme uz mikrosfēru izmēru ir gaisa spiedienam izsmidzināšanas sprauslā, savukārt pārējie pētītie parametri atstāj relatīvi nelielu ietekmi
- Daļiņas ar lielāku izmēru žūst lēnāk, tāpēc samazinās iekārtas ražība
- Mālu paraugu sastāvs ietekmē daļiņu virsmas raupjumu

Pētīto mālu atrašanās vietas Latvijā



Turpmākajos pētījumos:

- jānovērtē žāvējamās suspensijas stabilitātes ietekme uz mikrosfēru morfoloģiju un spēja atkārtoti suspendēties pēc žāvēšanas

Mālu īpašību izpēte izmantošanai saules aizsargkrēmos

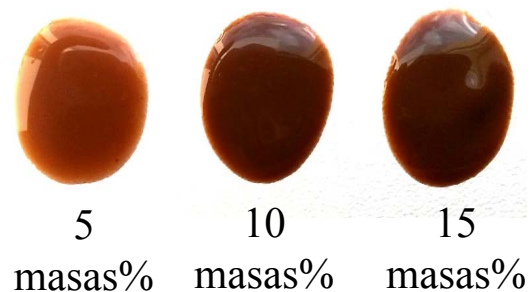
| Sastāvdaļa | Daudzums, masas% | | | Funkcija |
|------------------------|------------------|----|----|--|
| | 60 | 65 | 70 | |
| Avokado eļļa | 60 | 65 | 70 | Ādas barošanai, mitrināšanai un aizsardzībai pret UV starojumu |
| Šī sviests | 5 | 5 | 5 | Ādas mitrināšanai un aizsardzībai pret UV starojumu, biezinātājs |
| Bišu vasks | 7 | 7 | 7 | Ādas barošanai un mitrināšanai, emulgators, biezinātājs |
| Glicerīns | 3 | 3 | 3 | Ādas barošanai un mitrināšanai |
| Mālu frakcija zem 2 μm | 5 | 10 | 15 | Aizsardzībai pret UV starojumu, biezinātājs, emulgators |

Galvenie rezultāti:

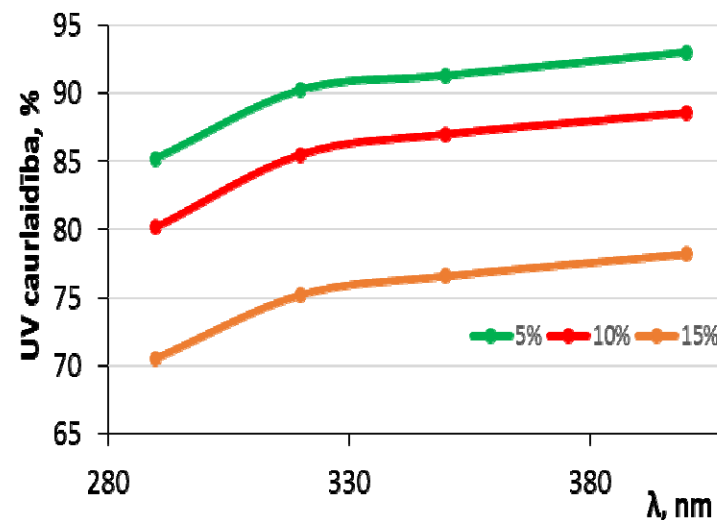
- Ar izsmidzināšanas žāvētavu iegūtais mālu pulveris nodrošina labāku krēma homogenitāti nekā izmantojot piestā mehāniski saberztu pulveri (1.att.)
- Palielinot mālu frakcijas daudzumu iegūtā krēma viskozitāte palielinās
- Mālu frakcijas daudzums ietekmē krēma toni (2.att.) un tumšākais krēms uzklāts uz ādas piešķir ļoti gaišu brūnu toni
- Vislabākās UV aizsardzības spējas (vismazākā UV caurlaidība) uzrādīja 15% krēms (3. att.), bet turpmāk tiks pētīti krēmi ar lielāku mālu daudzumu



1. att. Krēma homogenitāte



2. att. Krēma tonis



3. att. UV starojuma caurlaidība atkarībā no mālu frakcijas daudzums

Mālu īpašību izpēte izmantošanai emulsiju stabilizēšanā

Materiali: illītu saturošas mālu frakcijas zem 2 μm (Iecava un Rīva) – neapstrādātas un pēc karbonātu izšķīdināšanas ar HCl olīveļļa-ūdens emulsija

Mainīgie parametri: mālu koncentrācija (5 un 10 masas%) un emulsiju pH (5,5 un 7-8)

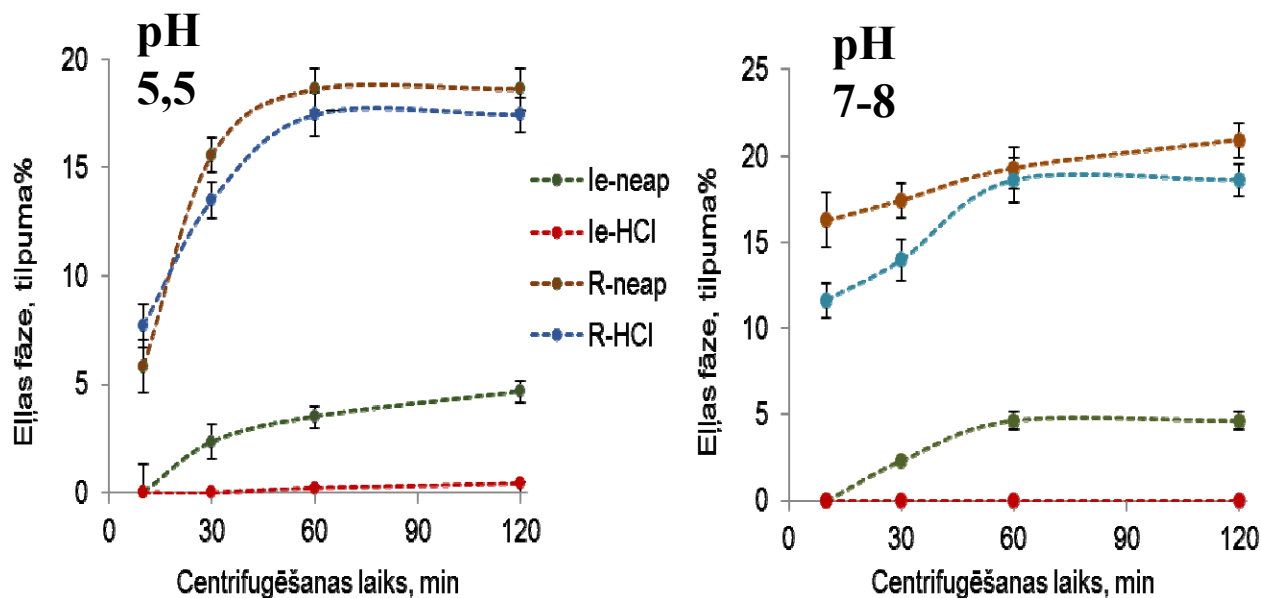
Galvenie rezultāti:

- Mālu pievienošana uzlabo emulsijas olīveļļa-ūdenī viskozitāti un stabilitāti, ko nosaka izmērot eļļas tilpumu, kas atdalās no emulsijas
- Palielinoties mālu frakcijas un mālu minerālu daudzumam emulsiju stabilitāte palielinās
- Emulsiju stabilitāti ietekmē vides pH – emulsijas ar pH 5,5 bija nedaudz stabilākas nekā ar pH 7-8

| Paraugs | Viskozitāte pie 5 rpm, mPa*s | |
|---------------|------------------------------|-----------|
| | 5 masas% | 10 masas% |
| le-neap | 100 ± 10 | 850 ± 10 |
| le-HCl | 110 ± 13 | 910 ± 15 |
| R-neap | 60 ± 4 | 760 ± 13 |
| R-HCl | 65 ± 5 | 830 ± 8 |
| Tīra emulsija | 40 ± 5 | |

Eļļas tilpums, kas atdalās no emulsijas laikā
 Kopējais emulsijai pievienotais eļļas tilpums

• 100



Mālu frakcijas (10 masas%) pievienošanas ietekme uz emulsiju stabilitāti

Turpmākie pētījumi:

- Stabilitātes noteikšana emulsijām ar mazāku eļļas daudzumu un emulsiju pagatavošanas lielākās temperatūrās

Mālu īpašību izpēte izmantošanai biodegradablu materiālu iegūšanai

Materiāli: illīta māli ar frakciju zem $63\ \mu\text{m}$ un $150\text{-}200\ \mu\text{m}$
metilceluloze, polimērs, ciete, nedzēstie kaļķi, lignīns, ksantāna sveķi, bentonīta māli

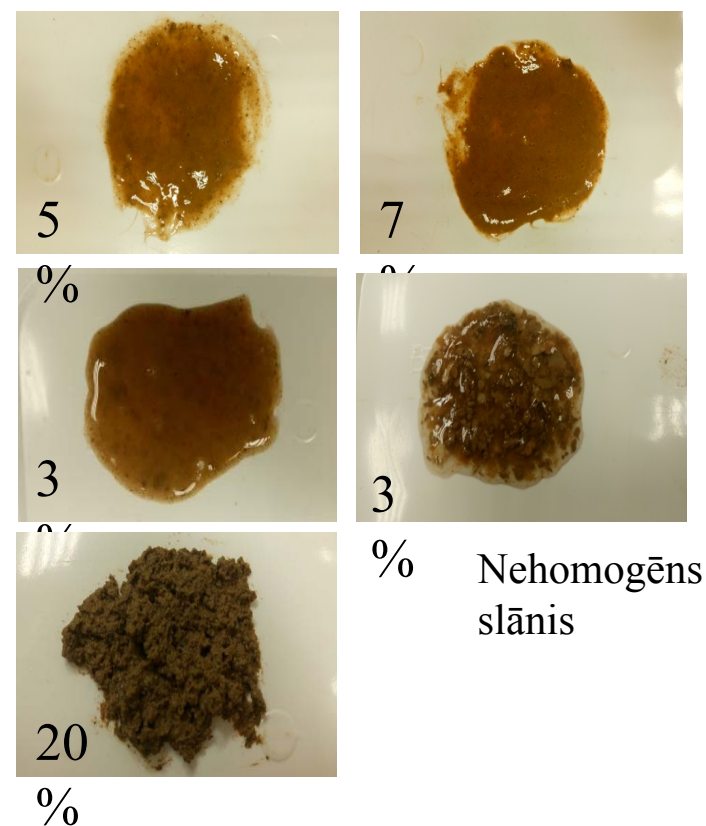
- Izvērtēta mālu daļiņu savietojamība ar dažādām pārklājuma sastāvdaļām un/vai to kombinācijām homogēna kompozītmateriāla slāņa iegūšanai

Galvenie rezultāti:

- Pievienojot vairāk kā $10\ \text{masas}\%$ mālu ievērojami palielina kompozītmateriāla viskozitāti
- Eksperimentāli noskaidrots mālu koncentrāciju diapazons ($< 7\ \text{masas}\%$), pie kura veidojas nepieciešamās konsistences slānis
- Homogēna slāņa veidošanos ietekmē kompozītmateriālu veidojošo sastāvdaļu hidrofobās īpašības - tikai daļa izveidoto kompozītmateriālu sastāvu, kuriem pievienotas mālu daļiņas, veido homogēnu pārklājuma slāni

Turpmākie pētījumi:

- turpināta biodegradablu pārklājumu slāņa iegūšana un veikta to fizikālo īpašību izpēte atkarība no pievienoto mālu daudzuma



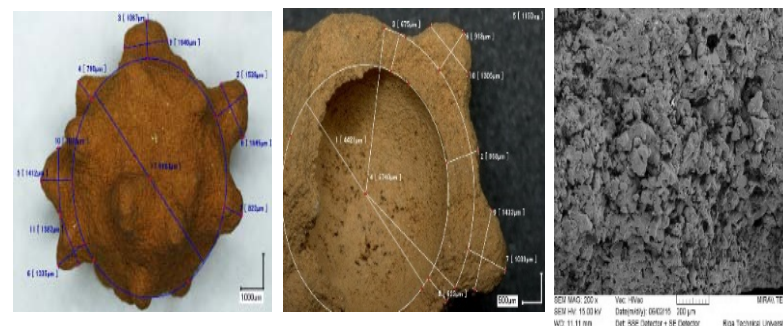
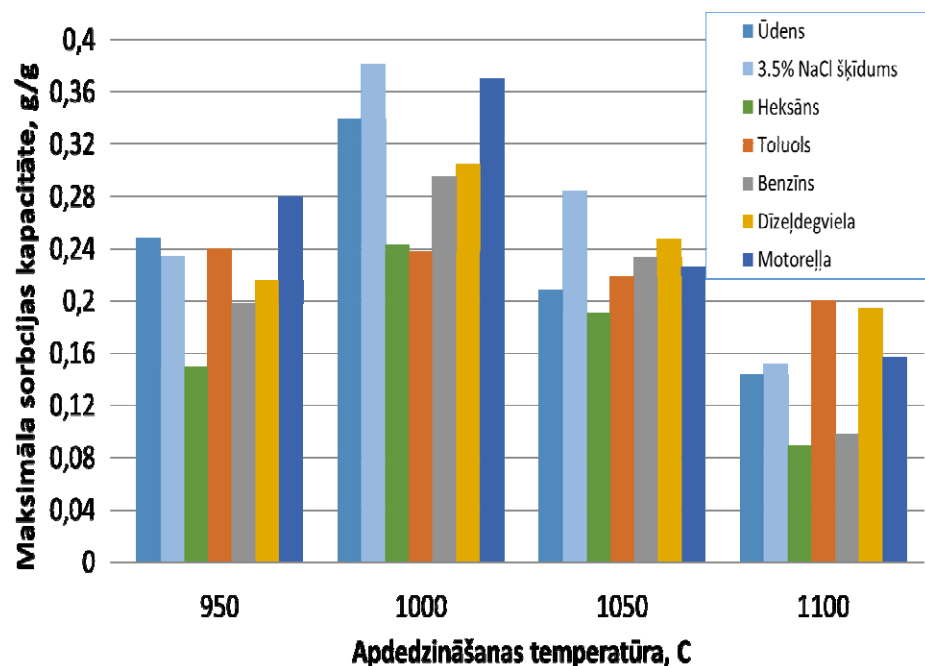
Daži kompozītmateriāli ar atšķirīgu mālu daudzumu

Mālu īpašību izpēte izmantošanai jauna granulveida sorbenta iegūšanai

Materiāli: dobas sfēru granulas, kas apdedzinātas 950, 1000, 1050 un 1100°C

Galvenie rezultāti:

- Dobo sfēru granulas, kas apdedzinātas 1000°C, uzrādīja vislielākās organisku savienojumu adsorbcijas spējas, piemēram, dīzeļdegvielas un benzīna adsorbcija ir attiecīgi 0,30 un 0,29 g/g. Šīs granulas vismazāk adsorbēja organiskos šķīdinātājus toluolu un heksānu - aptuveni 0,24 g/g
- Vismazākā adsorbcijas spēja ir granulām, kuras apdedzinātas 1100°C. Šo granulu adsorbcijas spēja nepārsniedz 0,2 g/g
- 950°C temperatūrā apdedzinātu granulu adsorbcijas spēja ir no 0,2 līdz 0,27 g/g, izņemot toluola adsorbciju, kas ir 0,14 g/g
- No rezultātiem secināts, ka optimālā mālu granulu apdedzināšanas temperatūra ir 1000°C



Keramiska doba sfēra apdedzināta pie 1050 grādiem, a) kopējais skats b) šķierviezumā, c) SEM 200 reizes palielinājumā

Turpmākie pētījumi:

- ar kombinēto metodi iegūtu poraina mālu saturoša sorbenta iegūšana un organisku savienojumu sorbcijas īpašību noteikšana

Sasniegumi- rezultatīvie rādītāji

- **Originālo zinātnisko rakstu skaits *ERIH* (A un B) datubāzē iekļautajos žurnālos vai konferenču rakstu krājumos:**
- I.Dušenkova, I.Kusiņa, J.Mālers, L.Bērziņa-Cimdiņa. Application of Latvian illite clays in cosmetic products with sun protection ability. *Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference "Environment. Technology. Resources."*, 2015, Vol.1, 28-32.
<http://journals.ru.lv/index.php/ETR/article/view/203/607>
- A.Stunda-Zujeva, V.Stepanova, L.Bērziņa-Cimdiņa. Effect of spray dryer settings on the morphology of illite clay granules. *Proceedings of the 10th International Scientific and Practical Conference "Environment. Technology. Resources."*, 2015, Vol. I, 216–222.
<http://journals.ru.lv/index.php/ETR/article/view/200/642>
- **Starptautiskās zinātniskās konferencēs un simpozijos nolasītie referāti un publicētās tēzes:**
- A.Stunda-Zujeva, V.Stepanova, L.Bērziņa-Cimdiņa. Izsmidzināšanas žāvētavas parametru ietekme uz māla granulu virsmas laukumu. *Rīgas Tehniskās universitātes 56. Starptautiskā zinātniskā konference, 2015*, 16. oktobris, Rīga, Latvija, 29.

4.3. Jaunu keramikas tehnoloģiju un produktu izstrāde

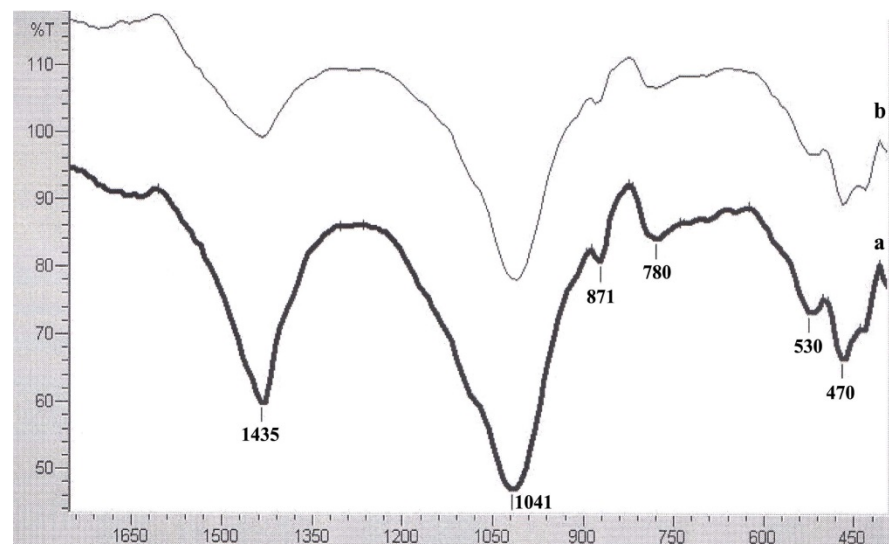
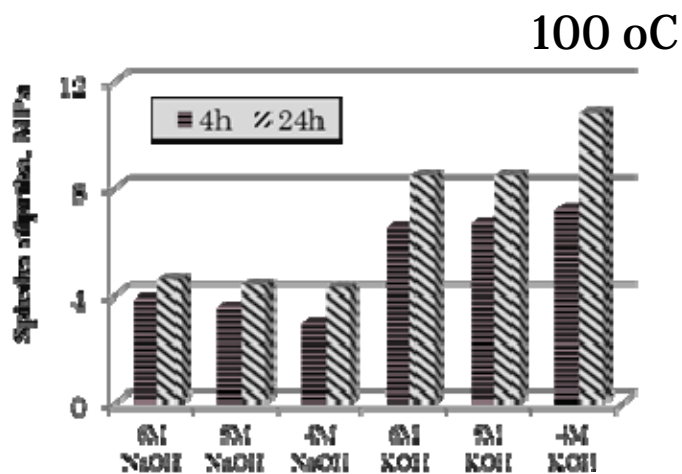
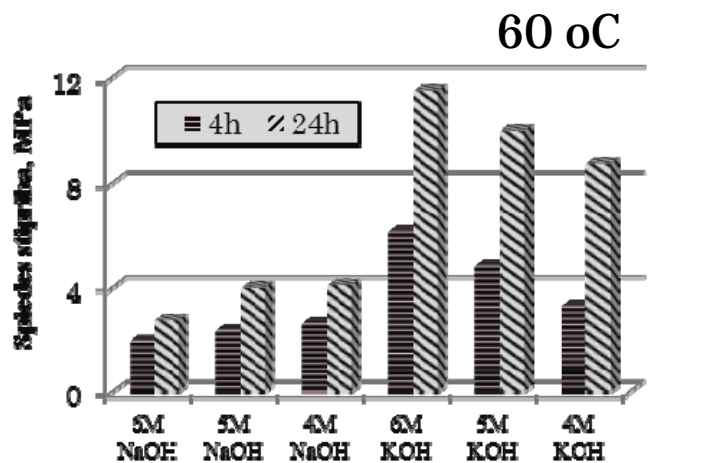
Posma galvenie uzdevumi bija:

- mālu -dolomītu poru keramikas mehānisko īpašību pārbaude;
- nanolīmeņa pulveru sagatavošana dažādu substrātu virsmas īpašību modificēšanai,
- Prometeja mālu sagatavošana "Sakret" pelnu iestrādei zemtemperatūras keramikas izstrādei.

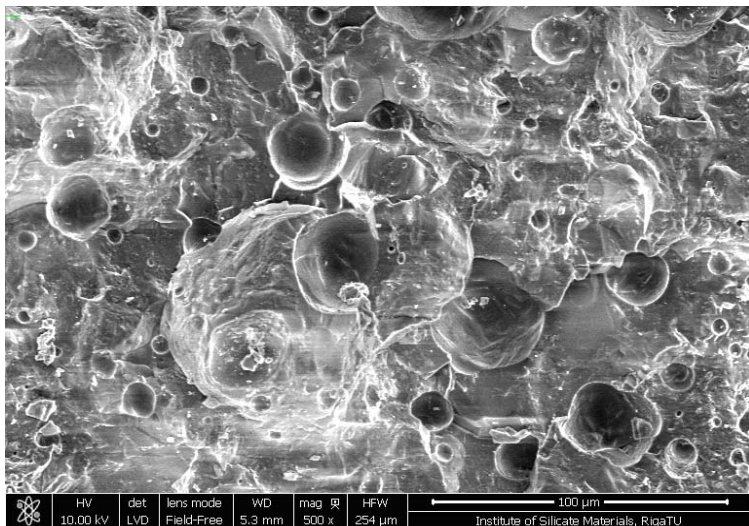
Par **nozīmīgākajiem rezultātiem**, zinātniskiem un praktiskiem secinājumiem, kas vērsti uz enerģiju taupošu keramikas materiālu izstrādi, ir izceļami sekojošie:

- porainas kordierīta keramikas, kas sintezēta no $MgCO_3$ -Bāles smiltis kompozīcijām ar 30-35% illīta mālu un $Al(OH)_3$ piedevu elastības moduļa izmaiņas paraugu temperatūras triecienu 800-1000°C/20°C ietekmē. Ir noteikts, ka pieaugot temperatūras triecienu diferencei, kā arī temperatūras ciklu skaitam poru keramikas elastības modulis no 95-75 GPa samazinās caurmērā par 25-40GPa vienībām, kas ir pieļaujamās robežās, lai šo poru materiālu pielietotu kā augsttemperatūras filtru (piem., atējošo dūmgāzu attīrīšanai), pakļaujot to relatīvi krasām temperatūras izmaiņām;
- turpināti darbi pie nanolīmeņa augsttemperatūras pulverveida dažādu krāsu toņu materiāliem, kas iegūti no illītu – $Al(OH)_3$ saķepinātām 1000-1100 °C kompozīcijām, pielietošanai temperatūras izturīgu krāsu izstrādei;
- turpināti darbi pie zemtemperatūras ar sārnu aktivētu materiālu izstrādi -sagatavoti Prometeja (karbonātus saturoši māli) un Lažas atradnes māli (mazkarbonātu māli) salīdzinošiem pētījumiem par ķīmiskās apstrādes ietekmi uz to spēju pazeminātās temperatūrās (100 -150°C) veidot cietējošus saistmateriālus;
- sagatavoti karbonātus saturoši māli (Ugāles/Usmas, Prometeja atradnes) ražošanas atlikumu –A/S Sakret ražotnes pelnu iestrādei mālu maisījumos iespējamai keramikas materiāla ar palielinātu porainību izstrādei. Veikta pelnu fāžu pārvērtību izpēte, pielietojot diferenciālo termisko analīzi un sagatavotas izejas kompozīcijas.

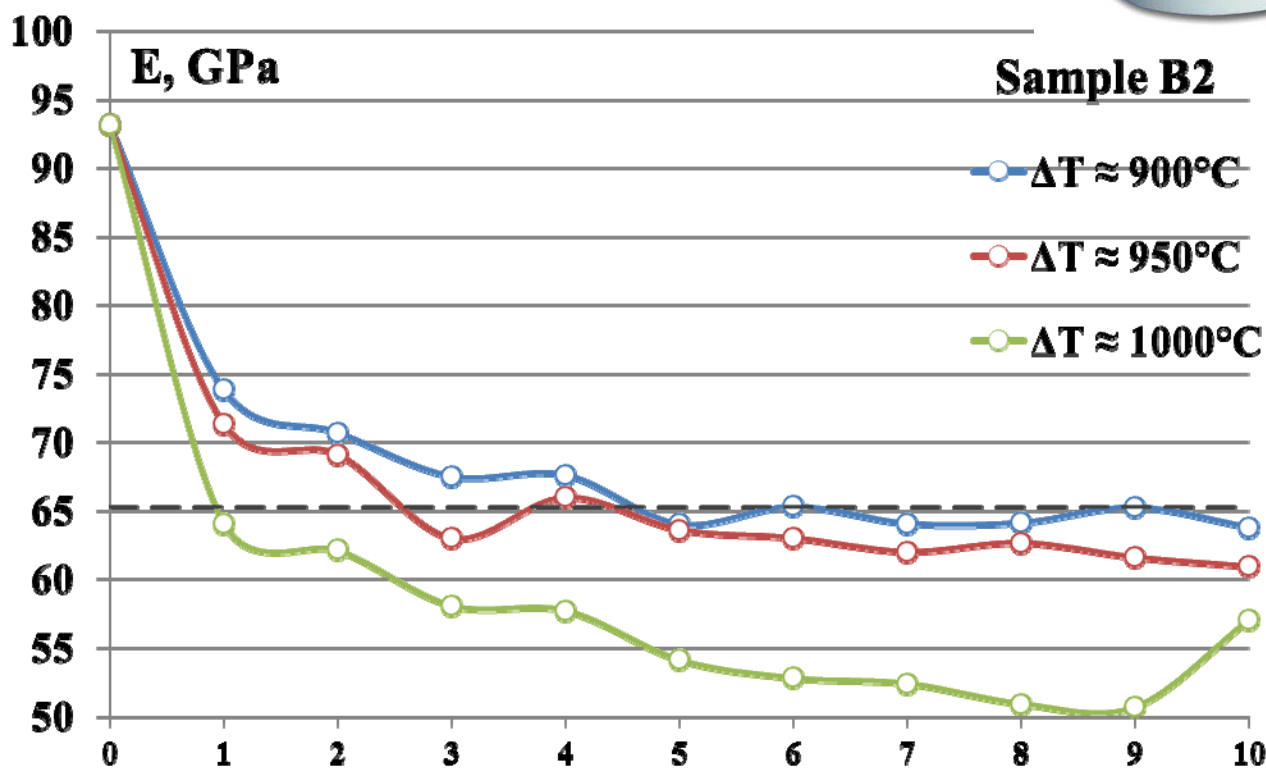
Kīmiski apstrādāta Kaļļukalna māla keramizēta produkta spiedes stiprība atkarībā no apstrādei pielietotā sārma un temperatūras



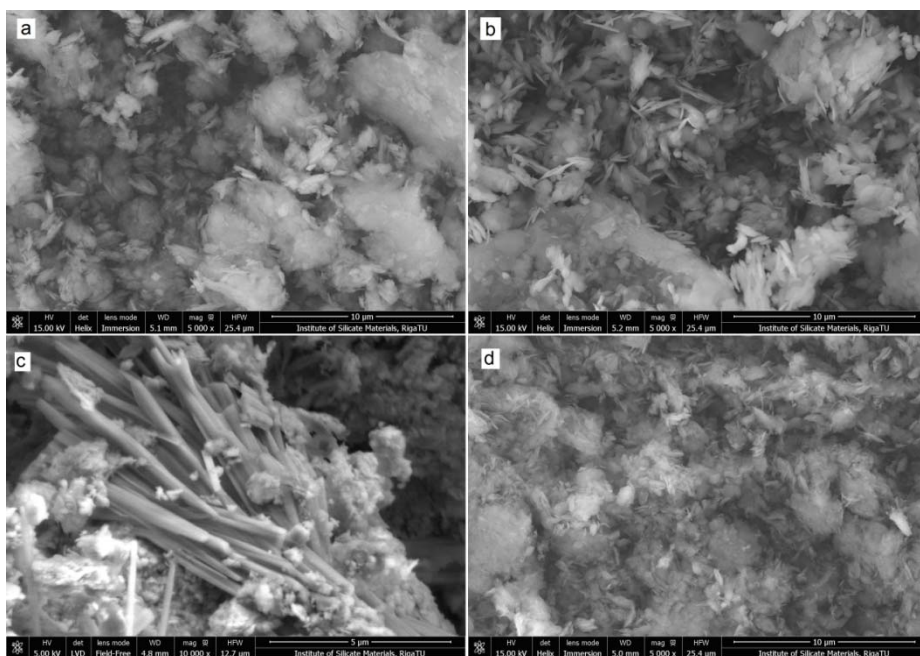
IS spektri mālam, kas: a – ķīmiski aktivēts ar 6 M KOH šķīdumu un izturēts 60 °C, b – ķīmiski aktivēts ar 4 M KOH un izturēts 100 °C.



Kordierīta poru saturoša keramika izstrādāta augsttemperatūras filtriem, izstrādāta no maisījuma, kas satur 33-35% illītus māls, 20-30% Bāles smiltis (pārējais - $\text{Al}(\text{OH})_3$ un MgCO_3)

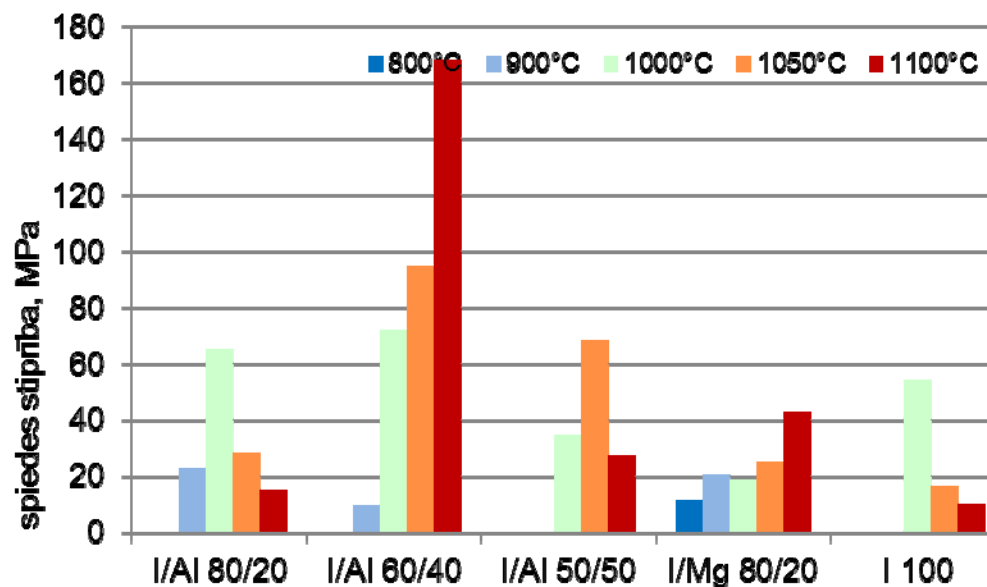


Keramikas elastības moduļa izmaiņas pēc 10-kārtēja temperatūras trieciena $1000-900^\circ/20^\circ\text{C}$

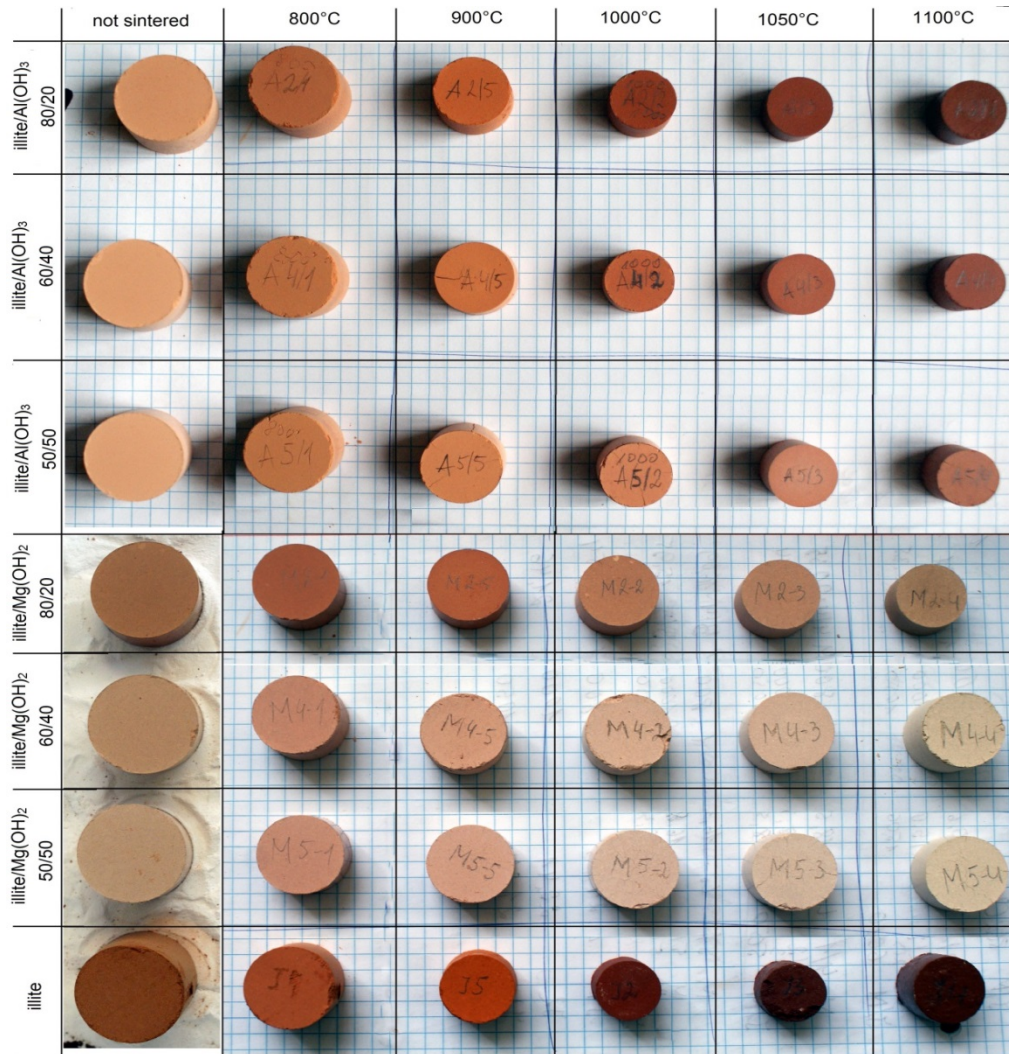


Dažādi apstrādātu illītu SEM attēli: a-illīts izdalīts sedimentējot, b-tas pats, izdalīts ķīmiski, c – apstrādāts ar 6M NaOH šķīdumu, d- izkarsēts 600°C temperatūrā

Illītu maisījumu ar $\text{Al}(\text{OH})_3$ – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, kas apdedzināti 1000-1100 °C temperatūrā spiedes izturības rādītāji, lai izvērtētu to pielietojanas iespēju kā augstas stiprības keramikas materiālu (sk. 2-ā stabiņu kopa paraugiem , kas apd. 1050 un 1100 °C temperatūrā).



Termiski apstrādātu (600 °C) mālaino minerālu illītu maisījumu ar $\text{Al}(\text{OH})_3$ – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ apdedzināti 1000-1100 °C temperatūrā dažādu krāsu tonu paraugi augsttemperatūras keramikas krāsu izstrādei



Pētījumu rezultātivitāte

Zinātniskas publikācijas

- I.Sperberga, M.Rundans, A.Cimmers, L.Krage, I.Sidraba. Mechanical properties of materials obtained via alkaline activation of illite-based clays of Latvia. 2015, IOP Conf.Series: Journal of Physics, 602. <http://dx.doi:10.1088/1742-6596/602/1/012007> (SCOPUS)
- M.Rundans, I.Sperberga. Porous cordierite ceramics from natural clays. RTU zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 2015, 32, 33-38.. <http://dx.doi:10.1515/msac-2015-0006> (EBSCO, ProQuest, VINITI, Chemical Abstracts)
- G.Sedmale, M.Randers, L.Grāse, J.Kostjukovs. Use of differential treatment of illite to modify their structure and properties. RTU zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 2015, 32, 19-22. <http://dx.doi:10.1515/msac-2015-0003> (EBSCO, ProQuest, VINITI, Chemical Abstracts)
- I.Sperberga, P.Spēla, M.Rundans, A.Cimmers. Chemically and thermally activated illite clay from Latvia. RTU zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 2015, 32, 27-32. <http://dx.doi:10.1515/msac-2015-0005> (EBSCO, ProQuest, VINITI, Chemical Abstracts)

Ziņojumu konferencēs, publicētas tēzes

- M.Rundāns, I.Šperberga. Kordierīta keramika cikliska termiskā šoka apstrādē. RTU 56.starptaut. zinātniskā konference, 14-16 Oct. 2015, p. 43. ISBN 978-9934-10-733-7

4.4. Augsti poraina keramika ar aktivētu virsmu

Galvenie zinātniskie un praktiskie secinājumi tiks sagatavoti turpmākajos pētījumu posmos, bet šajā posmā atzīmējami:

- Sintezēta augsti poraina mālu keramika ar papildus poras veidojošu piedevu – glicerīnu, kas ir biodegvielas ražošanas atkritumprodukts un biodegvielas ražošanas procesā paliek pāri lielā daudzumā;
- Sintezēta augsti poraina oksīdu keramika uz filosilikāta (talka) bāzes;
- Kupravas mālu granulas apstarotas ar paātrinātajiem elektroniem;
- Sorbcijas procesu analīzes rezultātā konstatēts, ka mālu keramikas granulām piemīt selektīva sorbcijas spēja, ko nosaka galvenokārt materiāla iegūšanai izmantotie māli un to termiskā apstrāde.

Termiski apstrādāti kvartāra mālu pulveri



No Latvijas māliem, apdedzinot tos noteiktās temperatūrās, iespējams iegūt pigmentus, kas labi saistās ar augu eļļām un veido stabilus pārklājumus

Termiski apstrādātu devona mālu pulveri



Pārklājums mālu pigments + linēļa

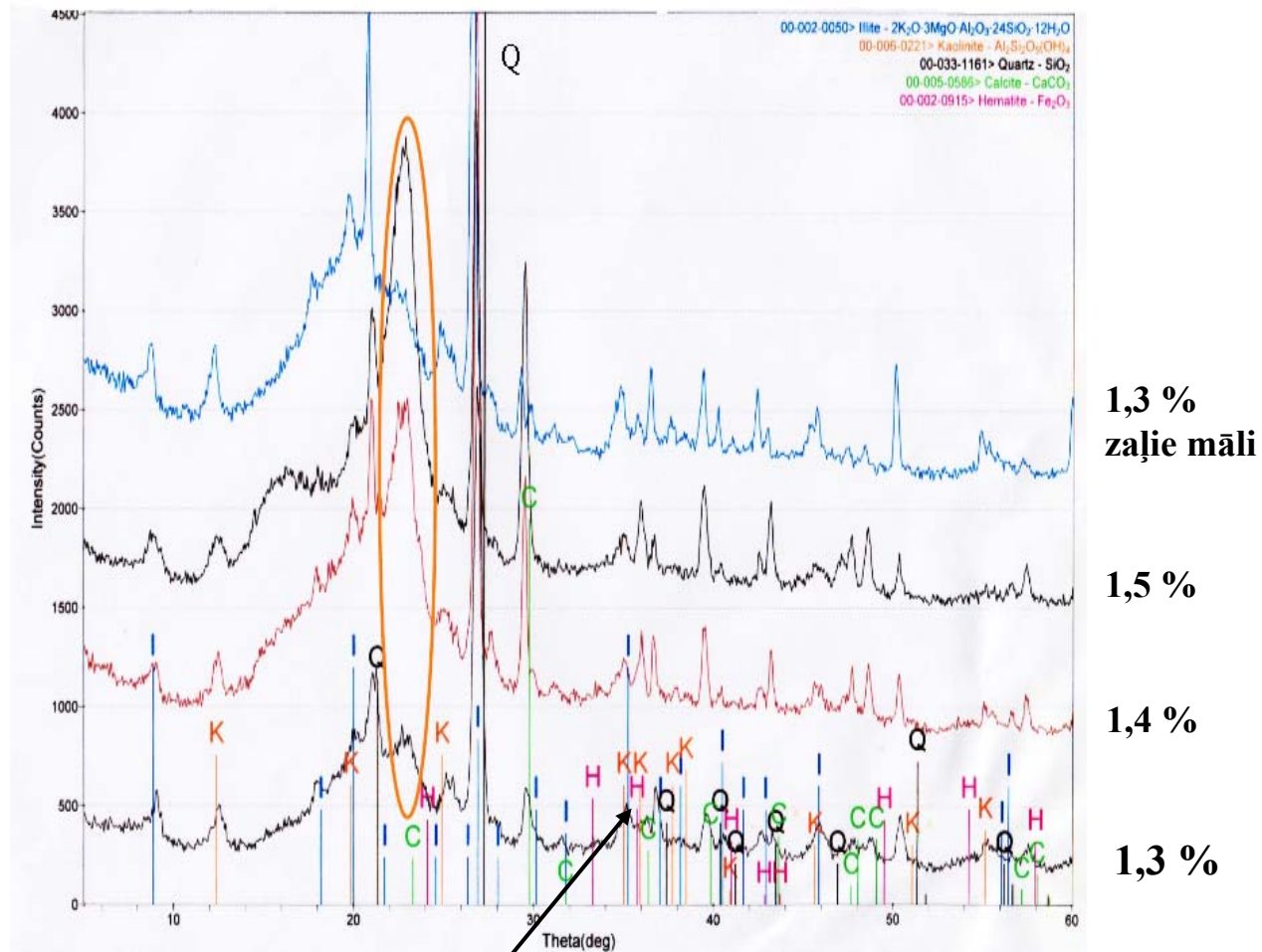
SG=2g; L=2g

SG=1g; L=2g

SG=0.5g; L=2g



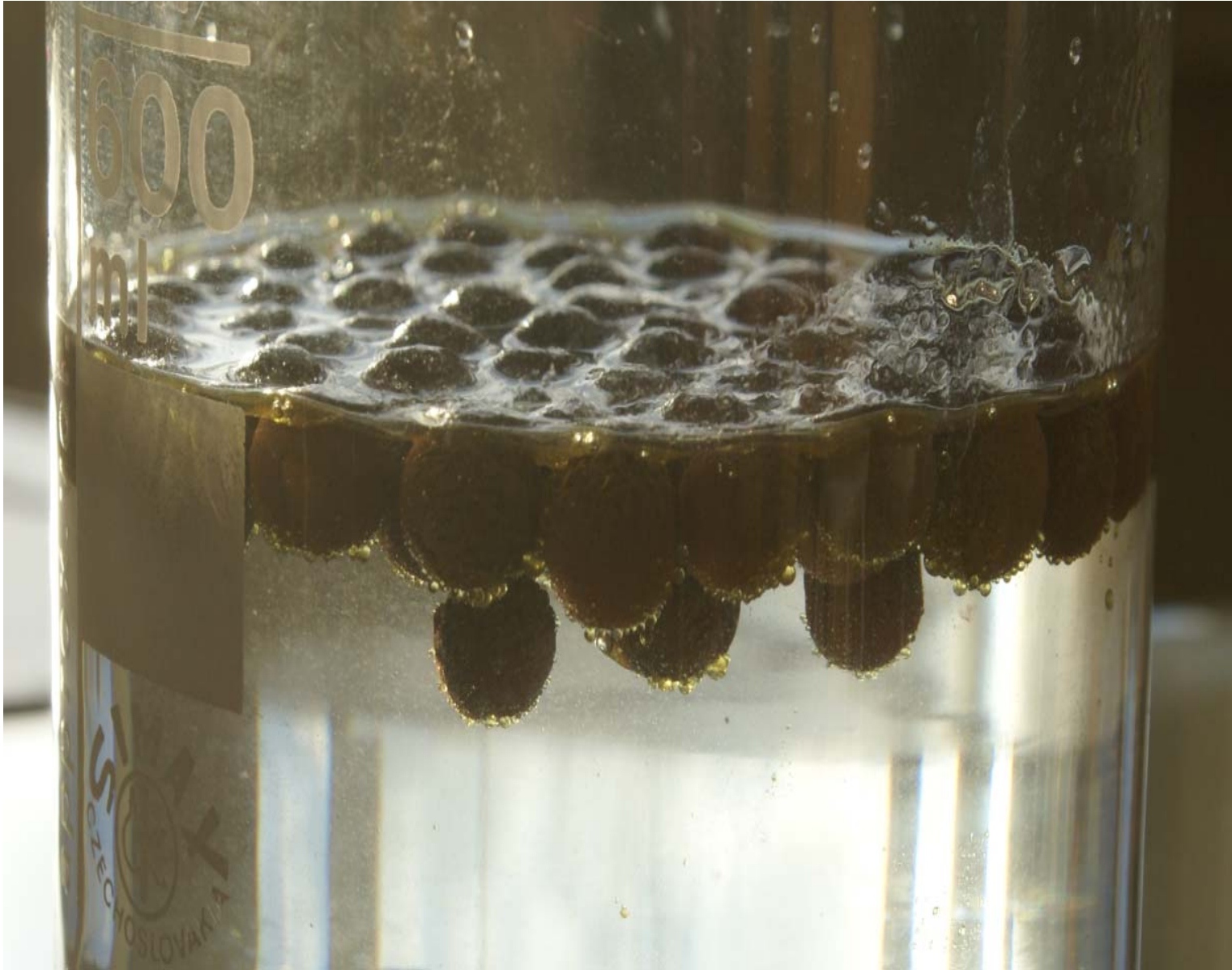
Difraktogrammas pārklājumiem ar dažādu Tūjas mālu koncentrāciju



Nepiesātinātas taukskābes (augu eļļas) difrakcijas līnijas

Frakcionētus mālus var izmantot par pigmentiem bez iepriekšējas termiskās apstrādes

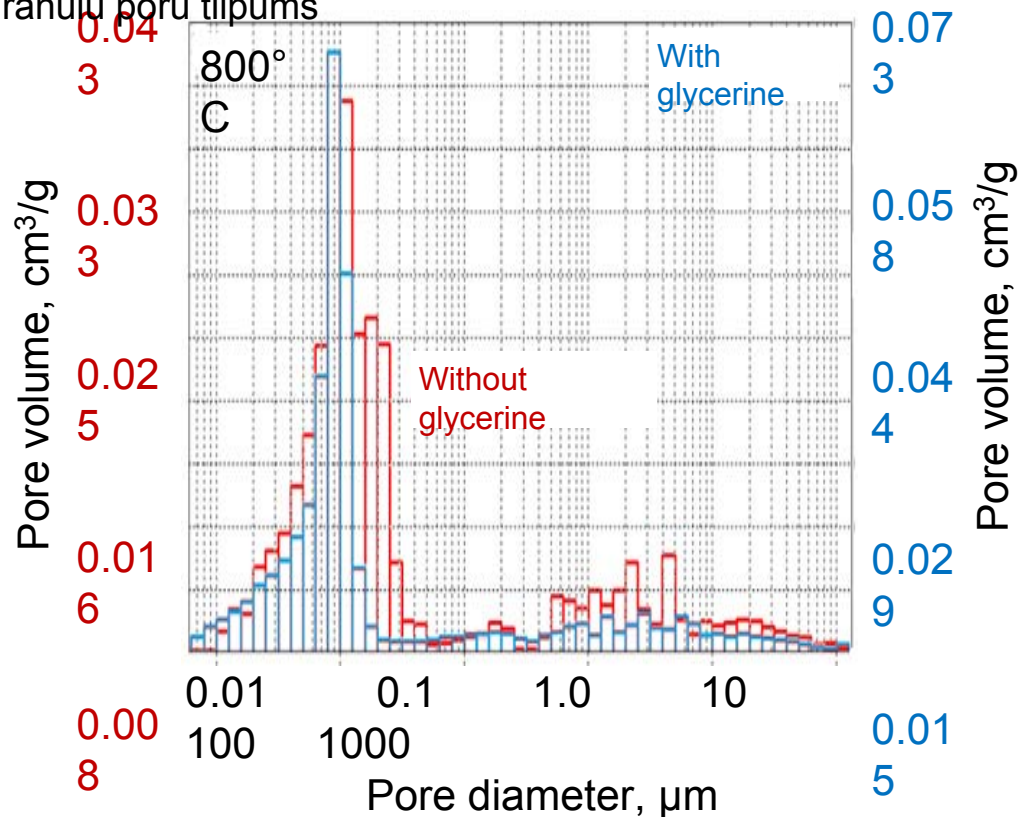
Dažāda veida keramikas granulas vides tehnoloģijām



Granulas
ogļūdeņražu
adhēzijai

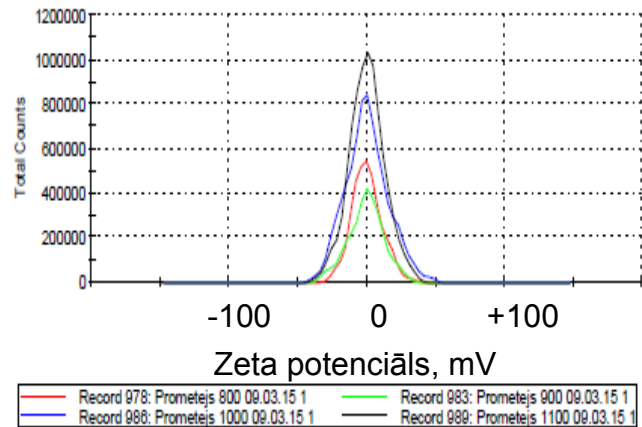
Granulas neorganiska un organiska piesārņojuma aizvākšanai no ūdens šķīduma

800°C temperatūrā apdedzinātu kvartāra mālu ar un bez glicerīna granulu poru tilpums

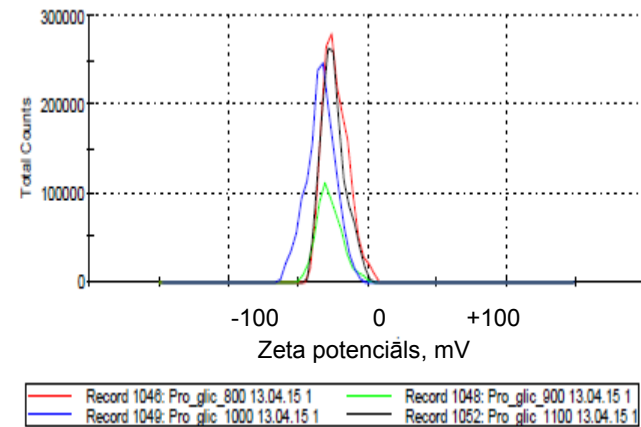


Glicerīna piedeva izmaina mālu keramikas poru struktūru: poru tilpums ar glicerīnu palielinās, sevišķi mazāko poru diametru diapazonā, kas vienlaicīgi palielina poru īpatnējās virsmas laukumu.

Zeta potenciāls keramikai bez glicerīna piedevas



Zeta potenciāls keramikai ar glicerīna piedevu



- P+glic. 800 = - 23.0 mV
- P+glic. 900 = - 27.5 mV
- P+glic. 1000 = - 33.7 mV
- P+glic. 1100 = - 24.7 mV

Pievienojot mālu masai glicerīnu, apdedzinātām granulām parādās virsmas lādiņš, kas uzlabo granulu sorbcijas spēju, piem., adsorbējot bāziskās krāsvielas

Galvenie rezultatīvie rādītāji

Par iegūtiem rezultātiem ziņots konferencēs un tie apkopoti publikācijās, maģistru darbos un promocijas darbā.

Promocijas darbs

- L.Zake-Tiluga. Mullītu veidojošu piedevu ietekme uz porainas alumīnija oksīdfa keramikas īpašībām. Rīga, 2015, 149 lpp.

Zinātniskas publikācijas

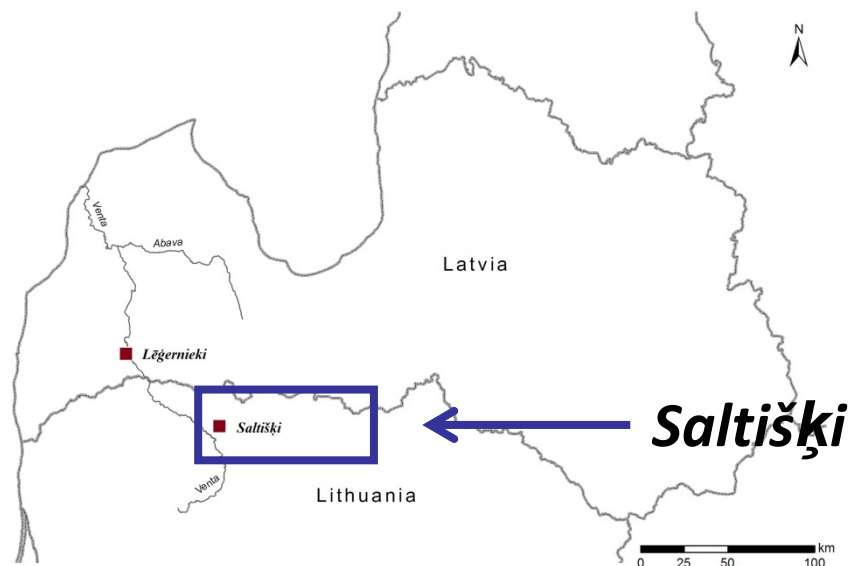
- R.Svinka, V. Svinka, I.Pudze, M.Damberga. Clay Ceramic Pellets for Water Treatment. *RTU, Material Science and Applied Chemistry*, 2015, vol.32, p.39-44. ISSN 1407-7353.
- I.Zake-Tiluga, V.Svinka, R.Svinka, L.Grāse. Thermal shock resistance of porous Al₂O₃-mullite ceramics. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, pp. 11504–11509. ISSN 0272-8842. Pieejams: doi:10.1016/j.ceramint.2015.05.116 (SCOPUS)
- I.Zake-Tiluga, V.Svinka, R.Svinka, B.Ziehrat, P.Greil, T.Fey. Thermal Conductivity and Microstructure Characterisation in Lightweight Alumina and Alumina-Mullite Ceramics. *J.Eur.Ceram.Soc.* 2016, vol.36, iss.6, p.1469-1477 (SCOPUS).

Ziņojumi konferencēs

- 56th International Scientific Conference of the Riga Technical University, Riga, 14-16 October 2015. Abstract: I.Zake-Tiluga, R.Svinka, V.Svinka, L.Grāse. Thermal Shock Resistance of Porous Al₂O₃ – Mullite Ceramic, 41.

4.5. Mālu modifikācijas iespējas inovatīvu produktu ieguvei vides tehnoloģijās

Triasa māli



<https://ssl.panoramio.com>

Triasa mālu sastāvā galvenokārt dominē mālu minerāli – **smektīts** 12%, **illīts-smektīts** 14%, **illīts** 9%, **hlorīts** 6% un **kaolinīts** 3%.

Aleirītu frakcijā - kvarcs 19 %, calcīts 20 %, dolomīts and hematīts ~ 5 %, piemaisījumu veidā arī laukšpati.

Juras māli (Latvija)



Foto: O.Purmālis

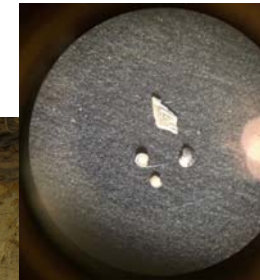


Foto: J.Ješkis

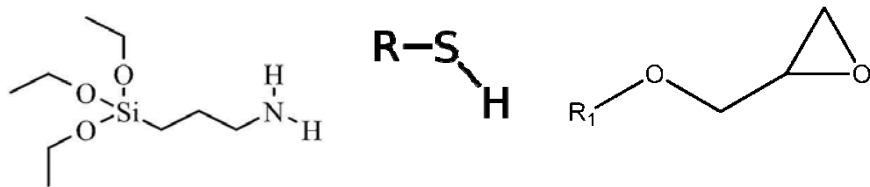
Juras mālos vienlīdzīgās daļās atrodas četri minerāli - **kaolinīts**, **klinohlorīts**, **illīts** un **smektīts**. Mālainās frakcijas daudzums (< 0.001 mm) ir 15 % - 20%.

Piemaisījumu veidā atrodas **organiskas vielas** (3%), kas māliem piešķir tumši pelēko krāsu. Ir atrastas arī fosilijas.

Modifikācijas metodes

Organiskas vielas

- silīcijorganiskie savienojumi, kas satur dažādas funkcionālās grupas, piemēram, amino -, glicidil- un tiola- funkcionālās grupas

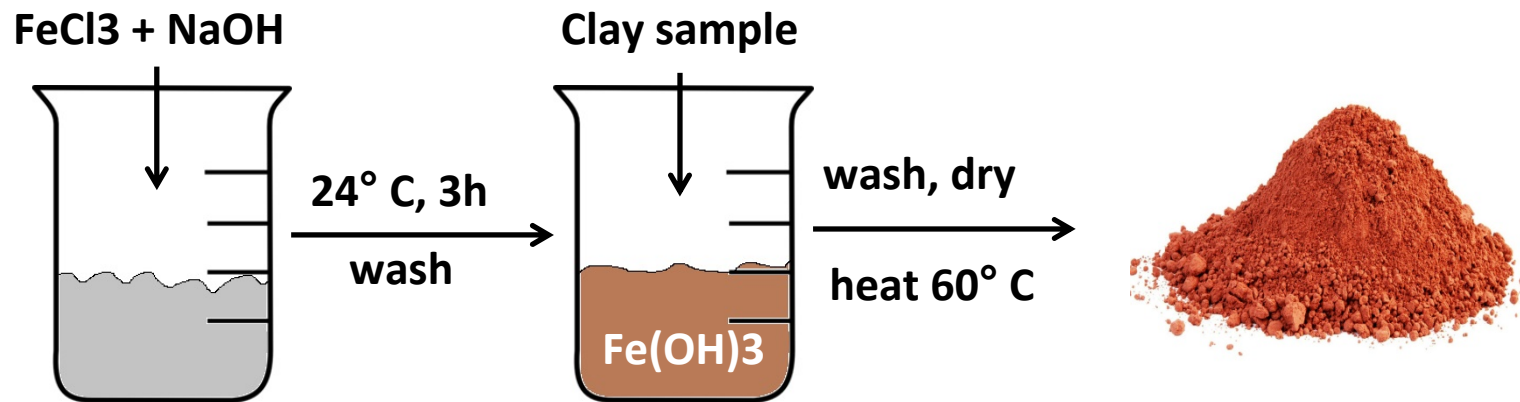


- katjonu virsmas aktīvās vielas, piemēram, benziltrimetilamonija hlorīds (BTMAC)

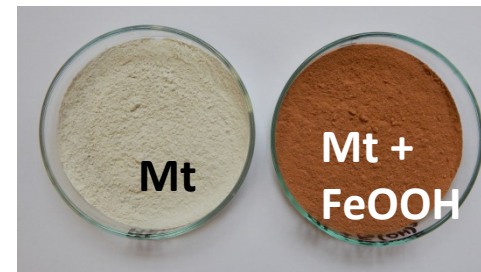
Neorganiskas vielas

- Dzelzs oksihidroksīds (FeOOH)
- Hidroksilapatīts ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)

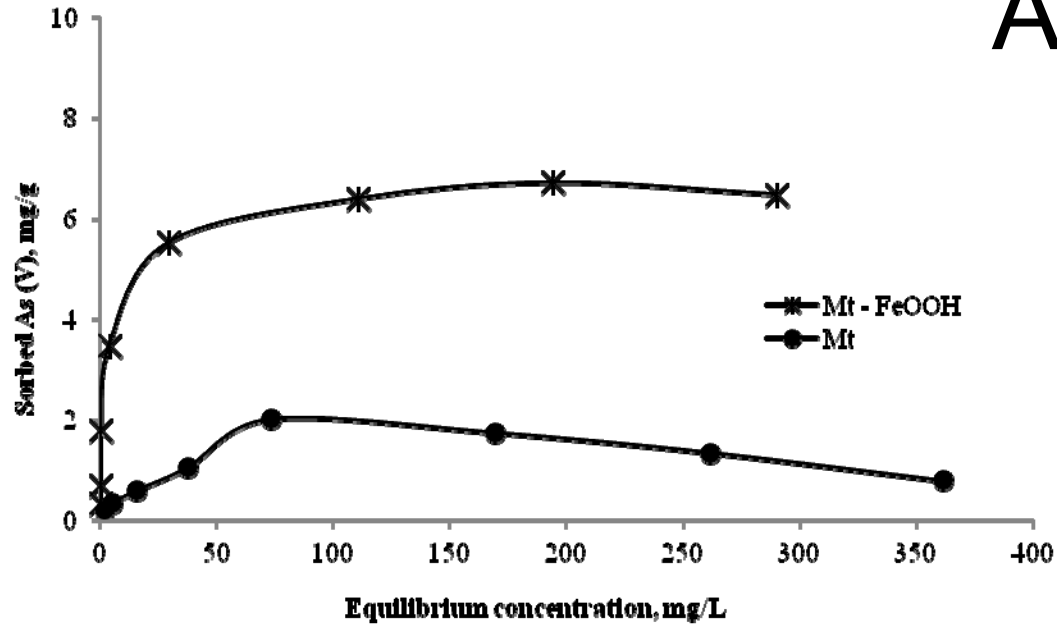
Modifikācija ar dzelzs oksohidroksīdu



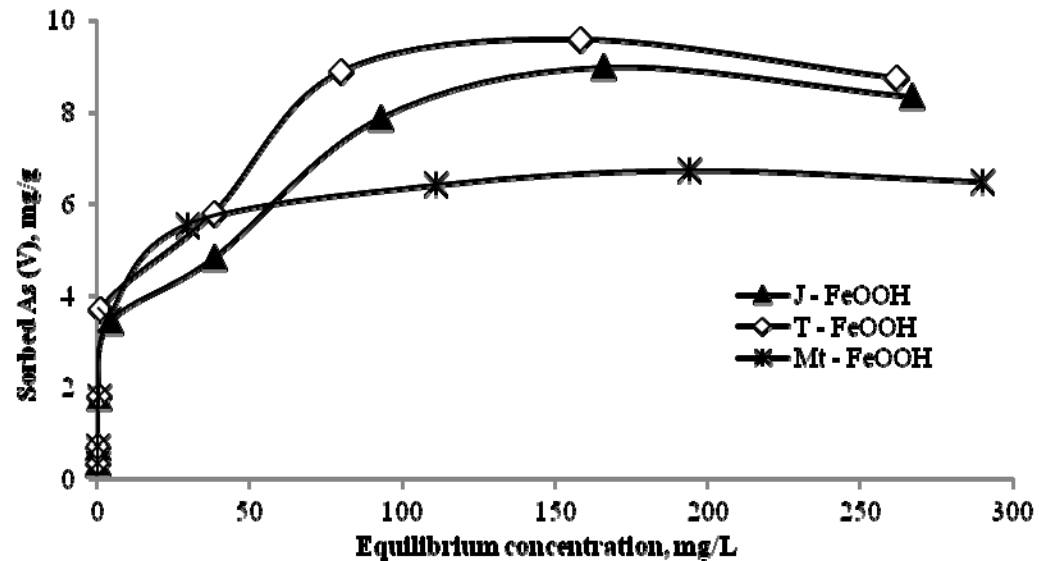
Modifikācijas metodes pamatā ir materiālu impregnēšana jeb piesātināšana ar dzelzs oksohidroksīdu



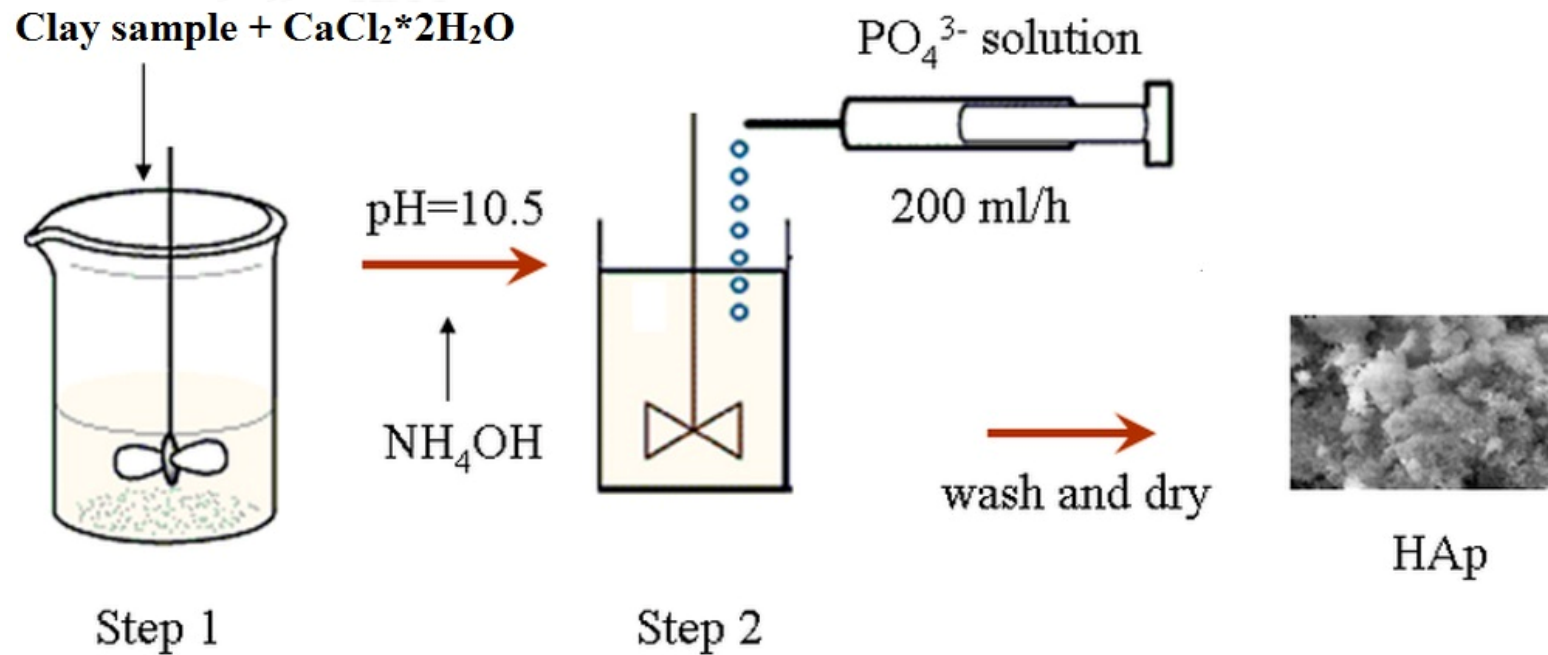
As (V) sorbcija



- Mālu sorbenti: Montmorillonite K10 (Mt-FeOOH), juras (J-FeOOH) un triasa(T-FeOOH) māli.



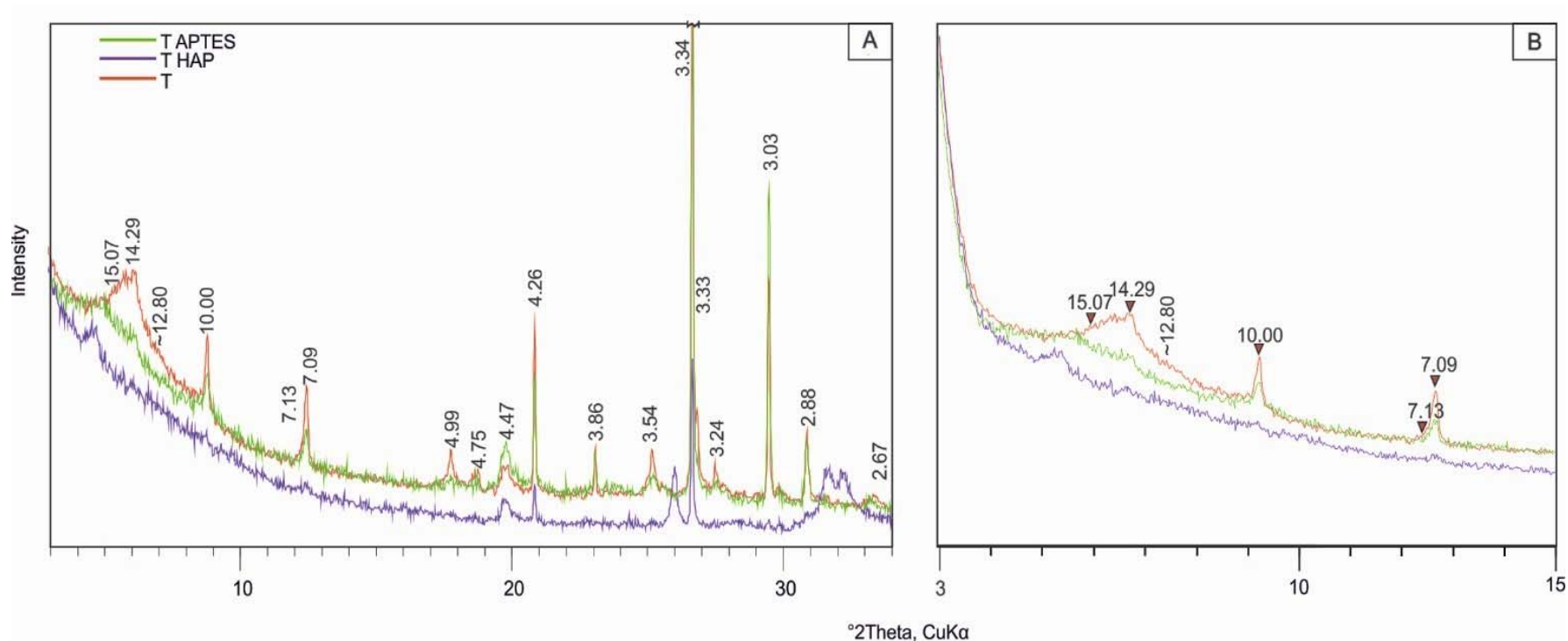
Modifikācija ar hidroksilapatītu



Int. J. Mol. Sci. 2015, 16(4), 7960-7975; doi:10.3390/ijms16047960

XRD rezultāti

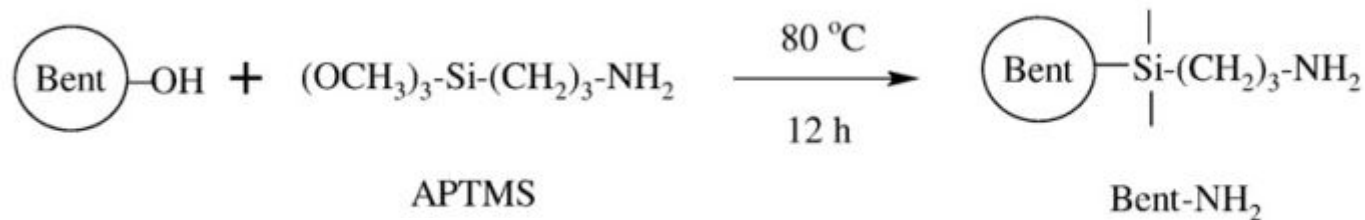
- Triasa mālu apstrāde ar HAP ir izmainījusi minerālu sastāvu – vairs netika konstatēti laukšpati, dolomīts, kalcīts un illīts



Modificēti un neapstrādāti Saltišķu māli

(a) Vērtības ir dotas angstrēmos(Å). (b) Pirmais bazālais atstarojums smektīta, hlorīta un illīta mālu minerāliem

Modifikācija ar silīcijorganiskiem savienojumiem



T.S. Anirudhan et al. / Applied Clay Science 65–66 (2012) 67–71

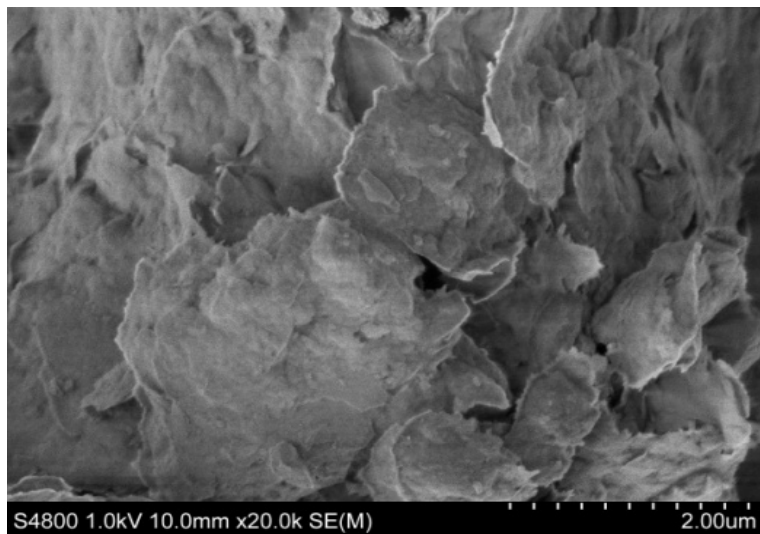
Māla paraugs tika sajaukts ar šķīdinātāju un silīcijorganisko savienojumu, maisīts un karsēts 4 h 80°C zem attecēs sistēmas. Filtrēts, skalots ar šķīdinātāju un etanolu. Iegūtais materiāls žāvēts 60°C 24 h.



Modifikācija tika veikta izmantojot 4 dažādas vielas:

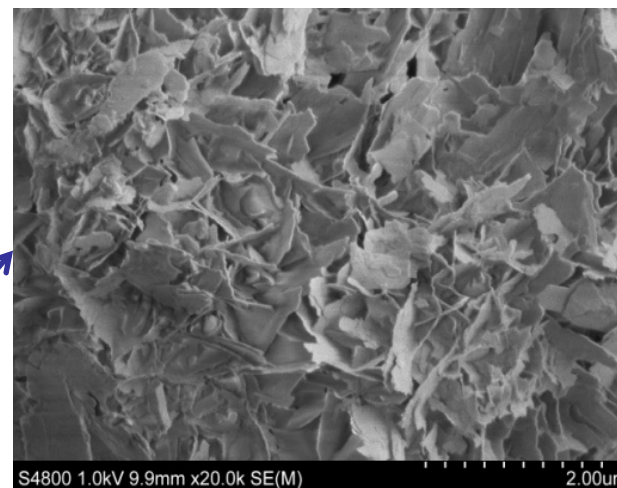
- 3-aminopropiltrimetoksisilānu (APTES),
- 3-merkaptopropiltrioksisilānu (MPMS),
- 3-(2-aminoetilamino)-propiltrioksisilānu (AEAT),
- 3-glicidoksiopropiltrimetoksisilānu (GPT)

Skenējošā elektronu mikroskopija

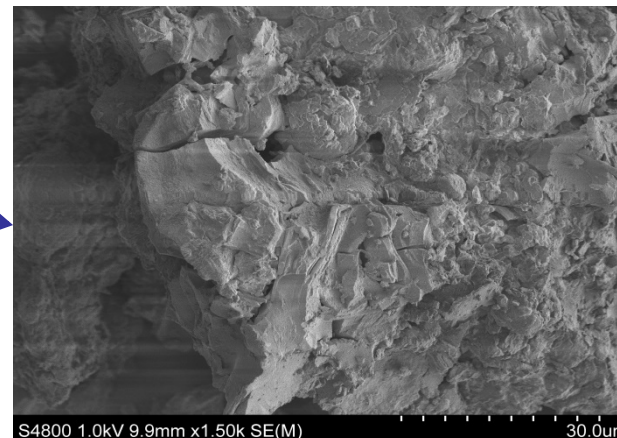


Neapstrādāts triasa māla paraugs

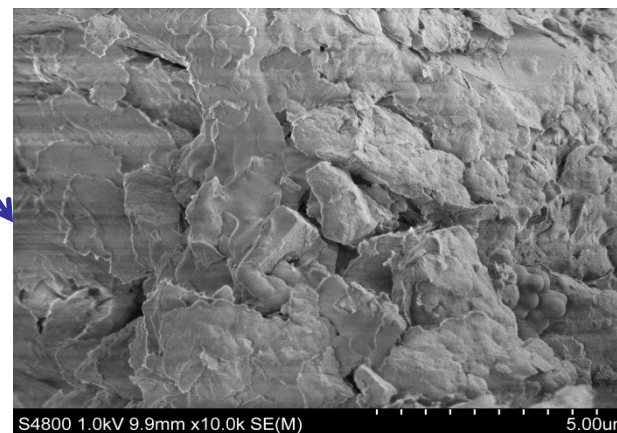
+ Hidroksilaptīts



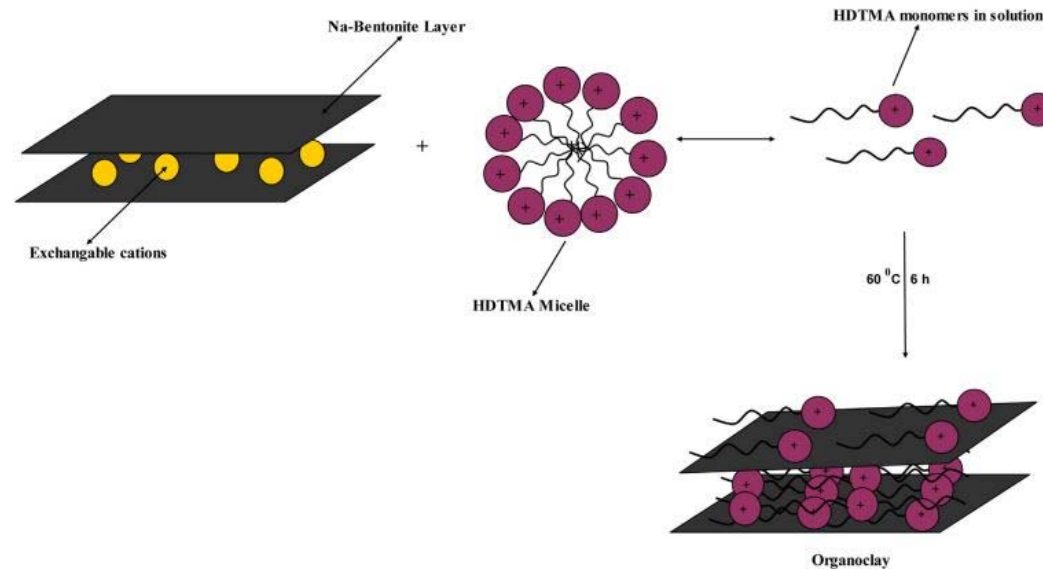
+ FeOOH



+ silāni-APTES



Modifikācija ar virsmas aktīvām vielām



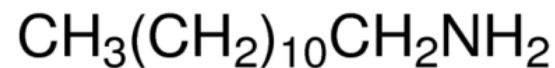
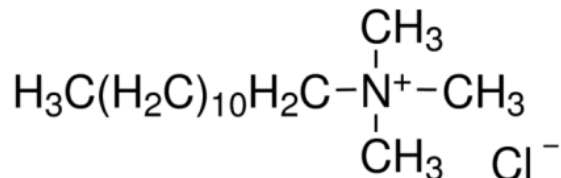
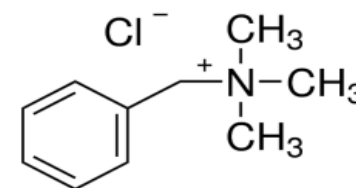
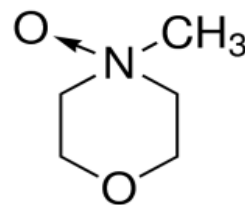
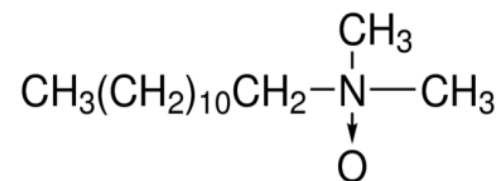
PROCESS SAFETY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION 95 (2015) 215-225

- Organomālu modifikācijas pamatā neorganiskie katjoni (piemēram, H^+ , Na^+ , Ca^{2+}) starpplakņu telpās tiek apmainīti ar organiskiem katjoniem.
- Katjonu apmaiņas reakcijas būtiski maina mālu īpašības - māli no izteikti hidrofila materiāla kļūst par hidrofobu

Mālu suspensijai tika pievienota virsmas aktīvā viela (5% VAV ūdenī w/w), tad paraugi likti kratīties 24 h istabas temperatūrā. Tika sagatavoti šķīdumi ar dažādām virsmas aktīvās vielas un CEC attiecībām – 0.5 , 1.0, 2.0 un 3.0. Tad filtrēti, skaloti 4 reizes, žāvēti 60° C 12 h.

Modifikācija tika veikta izmantojot 5 dažādus reaģentus:

- Dodecilamīns,
- 4-metilmorfolīna N-oksīda šķīdums,
- benziltrimetilamonija hlorīds,
- Dodeciltrimetilamonija hlorīds,
- N,n-dimetildodecilamīna N oksīda šķīdums.



Rezultatīvie rādītāji

Zinātniskās publikācijas

- J.Burlakovs, F.Kaczala, K. Orupold, A.Bhatnagar, Z.Vincevica-Gaile, V.Rudovica, M.Kriipsalu, M.Hogland, M.Stapkevica, W.Hogland, M.Klavins (2015) Field-portable X-ray fluorescence spectrometry as rapid measurement tool for landfill mining operations: comparison of field data vs. Laboratory analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, DOI: 10.1080/03067319.2015.1036865 IF 1.295
- [M.Klavins](#), [J.Burlakovs](#), [R.Ozola](#), [O.Muter](#) (2015), Composite clay sorbents for immobilisation of biomolecules and cells. *Journal of Biotechnology*, 208, S56 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165615004113> IF 3.108
- [J. Burlakovs](#), [R. Ozola](#), [J. Kostjukovs](#), [I. Kļaviņš](#), [O. Purmalis](#), [M. Klaviņš](#) (2015) [Properties of the Jurassic Clayey Deposits of Southwestern Latvia and Northern Lithuania](#). *Material Science and Applied Chemistry*, 32, 5-12 <https://ortus.rtu.lv/science/lv/publications/20935>
- W.L.Filho, J.Platje, W.Gerstberger, R.Ciegis, J.Kaaria, M.Klavins, L.Kliucininkas (2015) The role of governance in realising the transition towards sustainable societies. *Journal of Cleaner Production*, DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.11.060 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615017254>
- IF 4.167
- L.Klavins, L.Klavina, A.Huna, M.Klavins (2015) Polyphenols, carbohydrates and lipids in berries of Vaccinium species. *Environmental and Experimental Biology*, 13, 147-158 http://eeb.lu.lv/EEB/current/EEB_13_Klavins.pdf

Ziņojumi zinātniskās konferencēs

- D.Dudare, M.Klavins (2015) Influencing factors of chemical element accumulation in peat and peat humic substances. In: Abstracts of 9th International scientific conference „The vital nature sign”, Kaunas, Lithuania, 97
- Ozola, R., Burlakovs, J., Klavins, M. 2015. Recovery Potential of Metals and Rare Earth's Elements from Landfills. *25th Goldschmidt Geochemistry Conference. Goldschmidt Abstracts*. Prague, Czech Republic, 2373.
- Burlakovs, J., Vincevica-Gaile, Z., Stankevica, K., Ozola, R. 2015. Clay Minerals and Modified Species for Removal of Anionic and Cationic Pollutants. *25th Goldschmidt Geochemistry Conference. Goldschmidt Abstracts*. Prague, Czech Republic, 4
- Ozola, R., Bulakovs, J., Kļaviņš, M. 2016. Mālu modifikācijas iespējas inovatīvu produktu ieguvei vides tehnoloģijās. I Starptautiskais un starpdisciplinārais simpozījs "Māli un Keramikā". Tēžu krājums. Rīga, Latvija, 26 - 27.

4.6. Mikrobioloģiskie pētījumi

Pētījumu virziena mērķis 2. posmā: Māla materiālu inovatīvs pielietojums mikroorganismu biotehnoloģijās

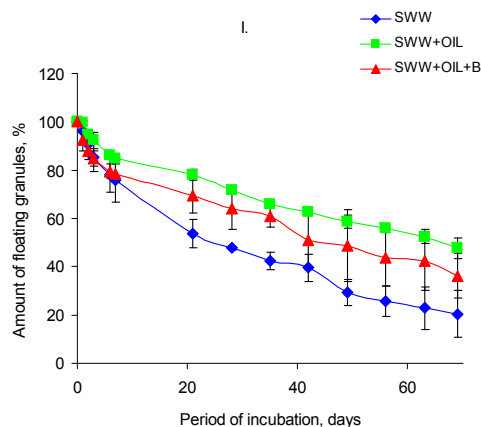
1. uzdevums: Flotējoši biopreparāti naftas produktu biodegradācijai ūdenī.

Keramikas granulas veidoja no Kwartāra māliem pie 1200 °C temperatūras, ar blīvumu 0.95 g cm⁻³.

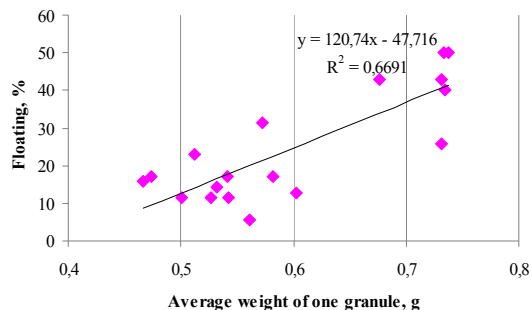
Granulu flotēšana tika pārbaudīta sintētiskajos notekūdeņos bez piedevām, kā arī notekūdeņiem pievienojot eļļu un naftas produktus degradējošo baktēriju konsorciju.

Eļļas klātbūtne labvēlīgi ietekmēja granulu flotēšanu, acīmredzot, eļļas sorbcijas rezultātā. Noteikts, ka šādas granulas ir piemērotas baktēriju imobilizācijai.

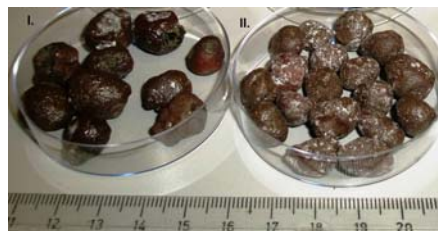
1.uzdevums: Flotējoši biopreparāti naftas produktu biodegradācijai ūdenī



2.att. Keramikas granulu flotēšana sintētiskajos notekūdeņos. SWW – sintētiskie notekūdeņi; B – baktēriju konsorcijs; oil – minerāla eļļa. Inkubācijas laiks 70 diennaktis pie 20 °C temperatūras, bez kratīšanas.

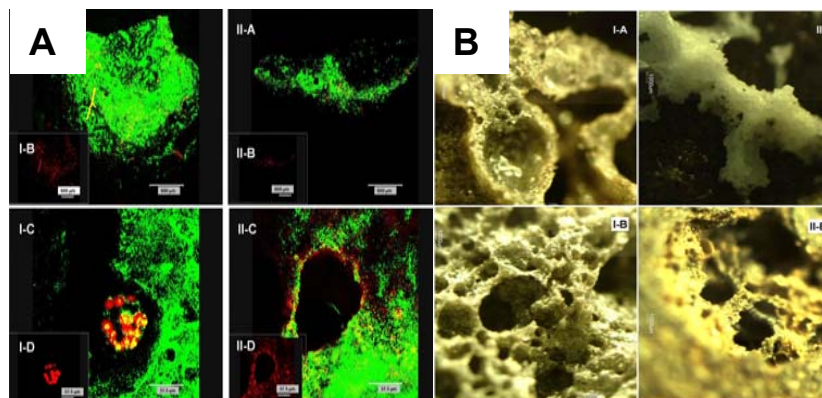


3.att. Lineārās regresijas determinācijas koeficients starp granulas svara un flotācijas spējas.



1.att. Keramikas granulas no Kvaltāra māliem. I – bez apstrādes; II –apstrādātas ar SiO₂ pulveri.

Keramikas granulas veidoja no Kvaltāra māliem pie 1200 °C temperatūras, ar blīvumu 0.95 g cm⁻³ (1.att.) Granulu flotēšana tika pārbaudīta sintētiskajos notekūdeņos bez piedevām, kā arī notekūdeņiem pievienojot eļļu un naftas produktus degradējošo baktēriju konsorciju. Eļļas klātbūtne labvēlīgi ietekmēja granulu flotēšanu, acīmredzot, eļļas sorbcijas rezultātā, uz ko norādīja granulu svara palielināšanās (3.att.). Granulas ir piemērotas baktēriju imobilizācijai (4.att.).



4.att. Granulu virzmas konfokāla lāzera skenējošas (A) un gaismas (B) mikrogrāfijas pēc 70d. inkubācijas. Ar sarkano un dzeltenu krāsu norādītas baktēriju mikrokolonijas.

Host institution: Institute of Microbiology & Biotechnology, University of Latvia

Partners:

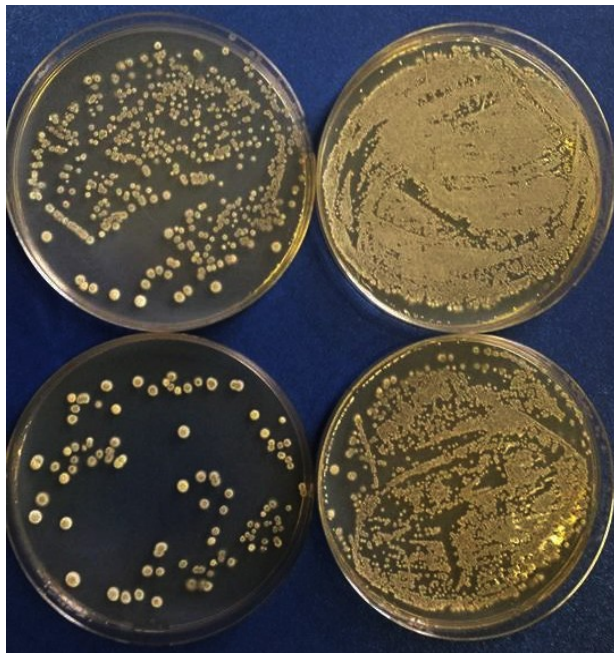
- Institute of Silicate materials, Riga Technical University (Dr.R.Švinka, Prof.V.Švinka)
- Faculty of Biology, University of Latvia (Dr.T.Selga)

2. uzdevums: Imobilizēti mikrobioloģisko mēslošanas līdzekļu aktīvie komponenti

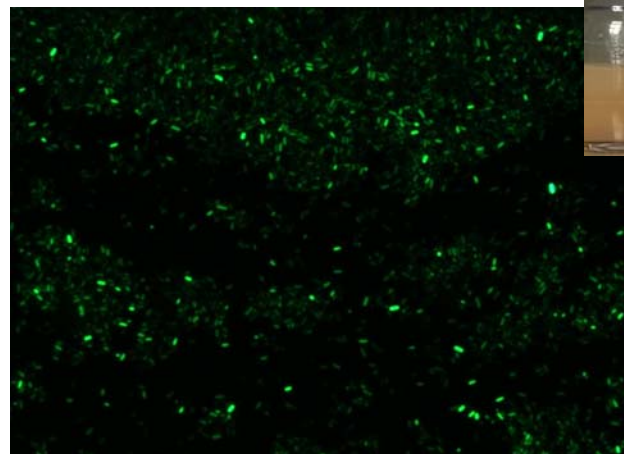
- Pētīta baktēriju *Streptomyces griseoviridis* un *Azotobacter* sp. imobilizēšana uz kūdras un uz māla granulām un imobilizēto baktēriju dzīvotspējas pārbaude uzglabājot 20 °C, 4 °C un -18 °C. Salīdzinājumam tika pētīta arī baktēriju dzīvotspēja suspensijā bez substrāta. Gan *S. griseoviridis*, gan *Azotobacter* sp. dzīvotspēja vislabāk saglabājās 4 °C temperatūrā, ja kā imobilizācijas materiāls tika izmantota kūdra. Ja imobilizācijai tika izmantotas māla granulas, baktēriju dzīvotspēja vislabāk saglabājās -18 °C.
- Pētīta bioogles un *Trichoderma* spp. mijiedarbību atkarībā no ogles īpašībām un daļiņu izmēra. Testēja micelijsēņu *Trichoderma viride* ietekmi uz
 - rudzu augšanu 3% koksnes bioogles klātbūtnē (smilšaina augsne, eksperiments podos);
 - uz kukurūzas augšanu 3% kviešu salmu bioogles klātbūtnē (mālsmilts augsnes, mini-lauka eksperiments).
 - Salīdzināja sēklu dīgtspēju, augu augšanas dinamiku, biomasas ķīmisko sastāvu, augsnes mikroorganismu aktivitāti.
 - Testēto augu dīgtspēja bija būtiski augstāka variantos ar bioogli, neatkarīgi no ogles veida un augsnes īpašībām. Eksperimentos ar kukurūzu ir pierādīta testēto biopreparātu stimulējošā ietekme uz augu augšanu, salīdzinot ar kontroli, šādā secībā:
 - [*Trichoderma viride*]>[*Trichoderma viride*+ salmu bioogle]>[Salmu bioogle].

2.uzdevums: Imobilizēti mikrobioloģisko mēslošanas līdzekļu aktīvie komponenti augsnes kvalitātes paaugstināšanai

Pētīta baktēriju *Streptomyces griseoviridis* (1.att.) un *Azotobacter* sp. (2.att.) imobilizēšana uz kūdras un uz māla granulām un imobilizēto baktēriju dzīvotspējas pārbaude uzglabājot 20 °C, 4 °C un -18 °C. Salīdzinājumam tika pētīta arī baktēriju dzīvotspēja suspensijā bez substrāta. Gan *S. griseoviridis*, gan *Azotobacter* sp. dzīvotspēja vislabāk saglabājās 4 °C temperatūrā, ja kā imobilizācijas materiāls tika izmantota kūdra. Ja imobilizācijai tika izmantotas māla granulas, baktēriju dzīvotspēja vislabāk saglabājās -18 °C.



1.att. *Streptomyces griseoviridis* kolonijas



2.att. Ar zaļā fluorescentā proteīna gēnu (gfp) transformētas (iezīmētas) *R. leguminosarum* šūnas fluorescences mikroskopā



3.att. Nesēji baktēriju imobilizācijai

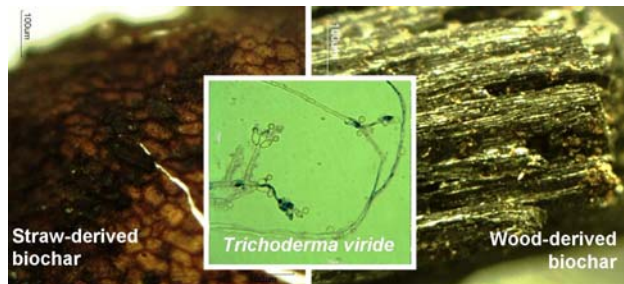
Izpildītājs: Bioloģijas fakultāte, Latvijas Universitāte

Sadarbības partneri::

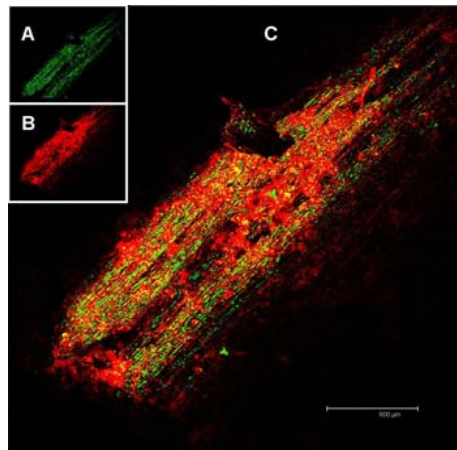
•Silikātu materiālu institūts, Rīgas Tehniskā Universitāte (Dr.R.Švinka, Prof.V.Švinka)

2.uzdevums: Imobilizēti mikrobioloģisko mēslošanas līdzekļu aktīvie komponenti augsnes kvalitātes paaugstināšanai

Pētīja bioogles un *Trichoderma* spp. mijiedarbību atkarībā no ogles īpašībām un daļiņu izmēra.



1.att. Bioogles un *Trichoderma viride* gaismas mikrogrāfijas.



2.att. Koksnes bioogles virsmas konfokāla lāzera skanējošās mikrogrāfijas.

Testēja micelijsēņu *Trichoderma viride* ietekmi uz

-rudzu augšanu 3% koksnes bioogles klātbūtnē (smilšaina augsne, eksperiments podos);

- uz kukurūzas augšanu 3% kviešu salmu bioogles klātbūtnē (māļsmilts augsnes, mini-laika eksperiments).



3.att. Veģetācijas eksperiments ar kukurūzu

Salīdzināja sēklu dīgtspēju, augu augšanas dinamiku, biomasas ķīmisko sastāvu, augsnes mikroorganismu aktivitāti.

Testēto augu dīgtspēja bija būtiski augstāka variantos ar bioogli, neatkarīgi no ogles veida un augsnes īpašībām.

Eksperimentos ar kukurūzu ir pierādīta testēto biopreparātu stimulējošā ietekme uz augu augšanu, salīdzinot ar kontroli, šādā secībā:

[*Trichoderma viride*]>[*Trichoderma viride*+ salmu bioogle]>[Salmu bioogle].

Izpildītājs: Mikrobioloģijas un biotehnoloģijas institūts, Latvijas Universitāte

Sadarbības partneri:
Bioloģijas fakultāte (Dr.T.Selga);
University of Kassel, Germany
(Dr.C.Steiner)

Apakšprojekta rezultativitāte

Konferences

- 1. Muter O., Nikolajeva V., Klavins M. Optimization of microbial biopreparations for soil quality improvement: Testing new formulations. [Journal of Biotechnology, Volume 208, Supplement](#), 20 August 2015, Pages S55–S56, European Biotechnology Congress 2015, Bucharest (WEB of KNOWLEDGE) (poster, abstract)
- 2. Klavins M., Burlakovs J., Ozola R., Muter O. Composite clay sorbents for immobilisation of biomolecules and cells. *Journal of Biotechnology, Volume 208, Supplement*, 20 August 2015, Pages S56. European Biotechnology Congress 2015, Bucharest (WEB of KNOWLEDGE) (poster, abstract)
- 3. Muter O. Complex natural amendments enhance cellulolytic activity of bacterial consortium. VI Int. Conf. Industrial and Applied Microbiology – BioMicroWorld 2015, Barcelona, Spain, October 28-30, 2015, p.493. <http://www.biomicroworld2015.org/> (poster, abstract)
- 4. Vecstaudza D., Stelmahere S., Grantina-Ievina L., Kasparinskis R., Selga T., Strikauska S., Steinberga V., Steiner C., Muter O. Interactions of *Trichoderma* spp. in soils with biochars differed by feedstock and particle size: case studies with rye and corn. ECO-BIO 2016, March 6-9, Rotterdam, the Netherlands. (poster, abstract, abstract acceptance notification)
- 5. Bērziņš A., Švinka R., Švinka V., Muter O. Floating aggregates with immobilized bacteria vs floating oils: search for appropriate ceramics. In: Abstract Book of the 1st Int. Interdisciplinary Symposium „Clays and Ceramics”, University of Latvia, January 28-29, 2016, 19-20. (poster, abstract,)
- 6. Vecstaudža D., Senkovs M., Nikolajeva V., Mutere O. Jaunu lauksaimniecības mikrobioloģisko biostimulatoru izstrāde un testēšana. LU 74. konference, Sekcijas sēde „Mikrobioloģija un biotehnoloģija”, 10.02.2016. (PPT)
- 7. Žvagiņa S., Bērziņa A., Nikolajeva V., Petriņa Z., Lielpētere A. Augu augšanu veicinošu baktēriju imobilizācija uz keramikas granulām. I starptautiskais starpdisciplinārais simpozījs “Māli un keramika”, 28.01.2016. Tēžu krājums, Rīga, LU, 2016, 49-50. (PPT, abstract)

Publikācijas

- 1. Muter O., Limane B., Strikauska S., Klavins M. 2015. Effect of humic-rich peat extract on plant growth and microbial activity in contaminated soil. *Scientific Journal of RTU: Materials Sciences and Applied Chemistry*, 32: 68-74. doi: 10.1515/msac-2015-0012 (paper PDF)
- 2. Muter O., Bērziņš A., Selga T., Švinka V. Floating ceramics vs floating oils: search for appropriate conditions. Submitted (*Scientific Journal of RTU: Materials Sciences and Applied Chemistry*). February, 2016. (manuscript DOC)
- 3. Dokukins E., Muter O. Comparison of paraffin and diesel as cultivation medium supplements for preparing a hydrocarbon-degrading bacterial biomass. Submitted (*Scientific Journal of RTU: Materials Sciences and Applied Chemistry*). February, 2016. (manuscript DOC)
- 4. Žvagiņa S., Petriņa Z., Nikolajeva V., Lielpētere A. Immobilization and survival of root nodule bacterium *Rhizobium leguminosarum* biovar *viciae*. *Material Science and Applied Chemistry*, 2015, 32, 75-79. doi:10.1515/msac-2015-0013
- (paper PDF)

Kopsavilkums

- Iepriekšēji minētais norāda, ka Valsts pētījumu programmas projekts “Zemes dzīļu resursu izpēte- jauni produkti un tehnoloģijas (Zeme)” tā realizācijas 2. posmā ir sasniegjis ļoti augstus pētnieciskus un zinātniskus rezultātus, ievērojami pārsniedzot noteiktos rezultātīvos rādītājus.
- Projekta realizācijas 2. posms nepārprotami norāda uz šādu programmu pētniecisko izmaksu efektivitāti un iespējām sasniegt augstus rezultātus.
- Lielākā pētījumu daļa tika aprobēta un diskutēta jau 3. posma sākumposmā vairākās konferencēs ar projekta sociālajiem partneriem (uzņēmējiem, izglītības jomā strādājošiem, pašvaldībām utml.) latviešu valodā tuvinot zinātniskos rezultātus to patērētājiem un ieviešanai ražošanā. Un tieši šī posma ietvaros pētījumi tiek virzīti uz tautsaimniecībai nozīmīgiem risinājumiem un rezultātiem.

Pateicos par uzmanību!

