



**J. Treijs**

**Feromagnētiskie sorbenti un to iespējas  
izlietu naftas produktu piesārņojuma  
savākšanā**

**PROMOCIJAS DARBS**

**2018**

**RIGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**  
Būvniecības inženierzinātņu fakultāte  
Siltuma, Gāzes un Ūdens tehnoloģijas institūts  
Pulveru materiālu zinātniskā laboratorija

**Juris TREIJS**

Inženierzinātņu būvzinātnes, doktora studiju programmas  
„Siltuma, gāzes un ūdens tehnoloģija” doktorants  
Stud.apl.Nr.961RBB032

**FEROMAGNĒTISKIE SORBENTI UN TO  
IESPĒJAS IZLIETU NAFTAS PRODUKTU  
PIESĀRŅOJUMA SAVĀKŠANĀ**

***Promocijas darbs***

Zinātniskie vadītāji:  
Prof. Dr.habil. sc. ing.  
**VIKTORS MIRONOVS**  
Prof. Dr. sc. ing.  
**EDMUNDS TEIRUMNIEKS**

**Rīga 2018**

**Treijs J. *Feromagnētiskie sorbenti un to iespējas izlietu naftas produktu piesārņojuma savākšanā.***

Promocijas darbs. – Rīga: 2018., 98 lpp.

Iespiests saskaņā ar Valsts  
zinātniskās kvalifikācijas komisijas 2018. gada  
12. aprīļa lēmumu Nr. 175.14.



**IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ**



**EIROPAS SAVIENĪBA**

**Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts  
doktora studiju programmu īstenošanai Rēzeknes Augstskolā»  
Nr. 2009/0161/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/007**

**PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS  
DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI  
RĪGAS TEHNISKĀS UNIVERSITĀTES  
SILTUMA, GĀZES UN ŪDENS TEHNOLOĢIJU  
INSTITŪTĀ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts  
2018. gada 8. jūnijā plkst. 12 00 Rīgas Tehniskās universitātes Būvniecības  
inženierzinātņu fakultātē, Rīgā, Ķīpsalas ielā 6B, 250. auditorijā.

**OFICIĀLIE RECENZENTI**

- *Professor Dr.sc.ing. Anatolijs Borodiņecs, Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija*
- *Asoc. Profesors Dr.sc.ing., Andrei Kasperovich, Belarusian State Technological University, Baltkrievija*
- *Professor Dr.sc.ing. Ina Pundienė, Vilnius Gediminas Technical University, Lietuva*

**APSTIPRINĀJUMS**

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

Juris Treijs\_\_\_\_\_.

Datums: 2018. gada 8. maijā

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tās satur ievadu, 2 nodaļas, tajā ir secinājumi, literatūras saraksts, 70 attēli, 16 tabulas, 1 pielikums, kopā 98 lappuses. Literatūras sarakstā ir 166 nosaukumi un atsauces.

**PATEICĪBA**

Vēlos pateikties saviem promocijas darba vadītājiem – profesoram **Viktoram Mironovam** par padomiem, pacietību un izturību, kas bija nepieciešama darba tapšanas gaitā, un Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmijas rektoram **Edmundam Teirumniekam**, kas saskatīja darba tēmas aktualitāti, palīdzēja ar telpu un iekārtu nodrošinājumu eksperimentu veikšanai.

## ANOTĀCIJA

Jura Treija promocijas darbs “Feromagnētiskie sorbenti un to iespējas izlietu naftas produktu piesārņojuma savākšanā” tika izstrādāts Rīgas Tehniskajā universitātē sadarbībā ar Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmiju, (iepriekšējais nosaukums - Rēzeknes Augstskola).

Zinātniskie vadītāji – Rīgas Tehniskās universitātes profesors Dr. habil. sc. ing. Viktors MIRONOVS un Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmijas profesors Dr. sc. ing. Edmunds TEIRUMNIEKS.

Mūsdienās arvien aktuālāka kļūst ūdens attīrīšanas problēma no naftas piesārņojuma, jo arvien vērienīgāk notiek avārijas, kas saistītas ar naftas izplūšanu no lieltonnāžas kuģiem un jūras urbumiem. Degvielas noplūde no naftas bāzu, naftas ķīmijas ražotņu, lielu autotransporta uzņēmumu stacionārajām tilpnēm neizbēgami rada piesārņojuma nokļūšanu zemē, pazemes ūdeņos, kā arī upju baseinos.

Piesārņojuma likvidācijai tiek izmantoti dažādi sorbentu veidi, tāpēc jaunu sorbentu izstrāde vienmēr ir aktuāls jautājums.

Promocijas darbs ir veltīts jaunu sorbentu ar feromagnētiskajām īpašībām izstrādei un pētījumam, kas var tikt izmantots izlietu naftas produktu piesārņojuma savākšanai. Sorbentu feromagnētiskās īpašības ļaus savākt piesārņojumu selektīvi, izmantojot mūsdienīgus tehnoloģiskos risinājumus.

Darbā akcents ir likts uz otrreizējo resursu izmantošanu un rūpniecisko atkritumu pielietošanu, kas var tikt izmantoti poraino, tajā skaitā adsorbējošo, materiālu izveidošanai. Pētījumā laikā tika izstrādāti un izpētīti pulverveida, peldošie un ar feromagnētiskajām īpašībām apveltītie sorbenti, to iegūšana laboratorijas mērogā no rūpniecisku procesu atlikumiem.

Labus rezultātus uzrādīja viens no jauniegūtajiem sorbentiem *Comsor 125*, spējot absorbēt uz 1 kg sorbenta līdz 1,5 kg naftas produktu piesārņojuma. Darba gaitā tika radīta sorbenta izstrādes metodika un modelis. Tā centrā ir peldošais elements, kura peldspēju nodrošina dobjas sfēras un kas savienots ar feromagnētiskām daļiņām. Feromagnētisko daļiņu izmantošana reprezentē perspektīvu virzienu ūdens attīrīšanas nozarē no vieglajiem naftas piesārņojuma veidiem. Tas ļaus savākt piesārņojumu kopā ar feromagnētisko pulveri no ūdens virsmas, izmantojot efektīvas magnētiskās un elektromagnētiskās iekārtas.

Darba gaitā tika izstrādātas tehnoloģijas un iekārtas pulverveida sorbentu izsmidzināšanai virs ūdens virsmas, kas piesārņota ar naftas produktiem. Tika izveidots stands cilvēciskā faktora ietekmes mazināšanai eksperimentu veikšanas gaitā, kurā izmantoti trīs pastāvīgā sprieguma magnēti un elektromagnētiskās iekārtas naftas produkta piesārņojuma savākšanai no ūdens virsmas un zem ūdens līmeņa mazos dziļumos. Darbā tika pievērsta uzmanība sorbentu reģenerācijai un to atkārtotai izmantošanai.

Izstrādāti jauni produkti uz atgūstamo duļķu bāzes, kas izmantojami kā kurināmais, degelements betona termiskajā griešanā un metālu atgūšanai no šķīdumiem, kas potenciāli var papildināt Latvijā ražoto produktu sarakstu kā iekšējam patēriņam, tā arī eksportam.

Darbā iegūtie rezultāti aizsargāti ar 2 LV patentiem.

Darba materiāli publicēti 6 zinātniskajos rakstos un 8 zinātniskajos ziņojumos starptautiskajās konferencēs.

## ANNOTATION

Doctoral thesis of Juris Treijs “Ferromagnetic Sorbents and their Capabilities to Gather Pollution from Oil Spills” has been developed in Riga Technical University, in cooperation with Rezekne Academy of Technologies (former – Rezekne Higher Education Institution).

Scientific supervisors - Dr. habil. sc. ing., Prof. Viktors MIRONOVS from Riga Technical University and Prof., Dr.sc.ing. Edmunds TEIRUMNIEKS, from Rezekne Higher Education Institution.

The problem of water purification from oil pollution is becoming increasingly topical. Nowadays, increasingly more often crashes are taking place, which are related to oil spills from heavy tonnage vessels and offshore drilling. Fuel leaks from oil depots, petrochemical production units, and stationary tanks of large road transport undertakings inevitably lead to pollution getting into ground and underground waters, as well as into river basins.

Various types of sorbents have been used to eliminate pollution. The development of new sorbents has always been a very topical issue.

Doctoral thesis is devoted to the development of new sorbents having ferromagnetic characteristics and to the study, what can be used to gather pollution from oil spills. Ferromagnetic properties of the sorbents will allow for selective gathering of pollution by means of selective use of contemporary technological solutions. Thesis has placed an emphasis on the use of recycled resources and the use of industrial waste, which can be used for creation of porous, including adsorbent materials. Powdered and floating sorbents and sorbents with ferromagnetic characteristics, extraction thereof on a laboratory scale from residues of industrial processes have been developed and studied during the research. One of the newly acquired sorbents – Comsor 125 –has presented good results, being able to absorb 1.5 kg per 1 kg of oil pollution. A sorbent model, and the methodology for development thereof, which has a floating element at its centre connected to ferromagnetic particles, has been created in the course of the work. The use of ferromagnetic particles represents a prospective direction in the water purification sector from the light types of oil pollution. This will allow utilization of mechanical and electromagnetic equipment to gather pollution together with ferromagnetic powder from the water surface.

Equipment for spraying of powdery sorbents above the water surface contaminated with oil products has been developed in the course of the work. Test bench has been elaborated to reduce the human factor during performance of the experiments, which has used three continuous voltage magnets and electromagnetic equipment to gather oil pollution from the water surface and below the water level, in small depths. Thesis has focused on regeneration and recycling of the sorbents.

The results obtained from this thesis are having practical importance for production of potential new products (sorbents) from the residues of industrial processes, which can potentially supplement the list of products produced in Latvia both for internal consumption and for export.

The results attained in this thesis are protected by 2 LV patents.

The thesis materials are published in 6 scientific articles and 8 scientific reports in international conferences.

The Doctoral thesis is written in Latvian, contains introduction, 2 chapters; Conclusion; 70 figures, 16 tables, 1 appendices, the total number of pages is 98.

The Bibliography contains 166 titles.



## **DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI**

**NP** – naftas produkts  
**INP**– izliets naftas produkts  
**MAM** – metalurģiskie atlikuma materiāli  
**MRCC** – naftas avāriju seku likvidācija  
**NPG** – naftas piesārņojuma gadījums  
**DUS** – degvielas uzpildes stacija  
**FMS** – feromagnētiskais sorbents  
**CS** – kompozītsorbents  
**KFMS**–kompozītu pulverveida feromagnētiskais sorbents  
**DS** – dobja sfēra  
**MSf** – minisfēra  
**MkSf** – mikrosfēra  
**PU** – poliuretāns  
**PS** – polistirols  
**PVH** – polivinilhlorīds  
**Bb** -- bēruma blīvums  
**SEM** – skenējošs elektronu mikroskops  
**OM** – optiskais mikroskops  
**LAD** – liela ātruma dezintegrators  
**PIE** – pulveru izsmidzināšanas iekārta  
**XPS** – rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija  
**AFM** – atomspēka mikroskopija  
**TGP** – termogravimetriskie pētījumi  
**DTA** – diferenciālā termiskā analīze  
**Ab** – absorbcija  
**Ad** – adsorbcija  
**VAV**– virsmas aktīvo vielu  
 $\gamma$  – virsmas enerģija  
**FNd**– feromagnētiskās naftas dulķes

## IEVADS

Mūsdienās arvien aktuālāka kļūst ūdens attīrīšanas problēma no naftas un naftas produktu (NP) piesārņojuma, jo avārijas, kas saistītas ar naftas izplūšanu no lieltonnāžas tankkuģiem un no jūras urbumiem, notiek biežāk. Degvielas un citu NP noplūde naftas bāzēs, naftas ķīmijas ražotnēs, no lielu autotransporta uzņēmumu stacionārajām tilpnēm, garām braucošajiem un pietātnē esošajiem kuģiem kuģojamo upju baseinos un ostu akvatorijās, naftas vadu avārijās neizbēgami rada piesārņojuma nokļūšanu zemē, pazemes ūdeņos, kā arī upju baseinos. Tādējādi NP piesārņojuma likvidācijas no ūdens virsmas problēmai ir globāls raksturs.

### **Tēmas aktualitāte**

NP izplūde ūdenī ir ļoti nopietna ekoloģiskā katastrofa, kuras sekas var būt postošas visam dzīvījam. No NP noplūdes cieš sīkie dzīvie organismi, flora, putni, zivis un daudzi zīdītāji [1].

Nafta ir ilgstoši sabrūkošs produkts un izplūstot ļoti ātri pārklāj ūdens virsmu ar blīvu naftas plēves slāni, kas traucē gaisa un gaismas piekļuvei. Tā apķep ap putnu spalvām, kā rezultātā putni zaudē spēju saglabāt siltumu, peldēt un lidot. Lai nepieļautu iepriekš minēto, nepieciešams operatīvi likvidēt ūdenī izplūdušos NP [2].

Pastāv dažādas metodes ūdens attīrīšanai no naftas produktu piesārņojuma: mehāniskās, fizikāli ķīmiskās un bioķīmiskās. Katrai grupai ir savas priekšrocības un trūkumi, koncentrācijas un kopējā piesārņojuma daudzuma apgabali, kuros tās ir īpaši efektīvas. Katrā konkrētajā gadījumā nepieciešams pielietot kompleksas un daudzpakāpju attīrīšanas tehnoloģijas, kurās dominē kāda no metodēm [3]. Naftas produktu savākšanai no ūdens plaši pielietojas smalkdispersi sorbenti, izstrādāti uz polimēru bāzes, aktīvās ogles, kūdras, u.c.

Nozīmīgu vietu starp tām ieņem sorbentu pielietošana, kam piemīt spējas no apkārtējās vides uzsūkt dažādas vielas [4]. Ūdens attīrīšanai no peldošām daļiņām izmanto adsorbentus, kuri vielas satver, pateicoties savai ļoti sazarotajai virsmai. Cietie adsorbenti iedalās pulveros granulētajos un šķiedrainajos.

Kā sorbentus izmanto dabīgus un mākslīgus, porainus un citus materiālus ar attīstītu virsmu. Tiem jāatbilst noteiktām prasībām: maksimāli pieejamam sorbcijas tilpumam, peldspējai, izturībai pret dilstamību u.c. Zināmi gadījumi, kad kā sorbentu ūdens attīrīšanai no naftas produktiem izmanto papīra un kartona ražošanas atlikumus [4,5]. Šāds sorbents ļauj veikt tā reģenerāciju karsējot. Ir izplatīti polimēru sorbenti: granulētais stirola un divinilbenzola kopolimērs, kuru var reģenerēt ar šķīdinātājiem; putu poliuretāns, kura reģenerācija tiek veikta izspiežot [6]. Sorbents uz hidrofobizētu bazalta šķiedru bāzes viegli reģenerējas ar naftas produktu atlikumu izspiešanu un sadedzināšanu. Kā sorbentus izmanto arī caurlaidīgos auduma apvalkos ievietotas koksnes ēveļskaidas un zāģskaidas, kuras utilizē sadedzinot. Sorbentam sadegot, izdalās enerģija. Granulētā aktivētā ogle, kas ir viens no visizplatītākajiem atmosfēras un ūdens piesārņojuma plaša spektra sorbentiem, arī tiek izmantota ūdens attīrīšanā no naftas produktiem. Tomēr aktivētā ogle ir viens no visdārgākajiem sorbentiem [7].



4. Jauni piedāvājumi savākto materiālu izmantošanai (reģenerācijai, degvielai, vara ekstrahēšanai no šķīdumiem).

#### **Darba zinātniskā novitāte**

- Izstrādāti jauni kompozītsorbentu veidi ar feromagnētiskām īpašībām naftas produktu sorbcijai.
- Izstrādāts sorbenta modelis naftas produktu savākšanai no ūdens virsmas.
- Izstrādāts jauns tehnoloģiskais paņēmieni FMS ražošanai un izsmidzināšanai.
- Izstrādāts jauns tehnoloģiskais virziens FMS savākšanai izmantojot magnētiskos un elektromagnētiskos spēkus.
- Izpētīta sorbenta daļiņu formu un izmēru ietekme uz sorbcijas procesu.
- Parādīta iespēja izmantot sorbentu piesārņojuma savākšanā zem ūdens virsmas.
- Iegūti dati par pulverveida sorbentu uz dzelzs bāzes un savākta informācija par materiālu termogravimetrijas un diferenciātermiskās analīzes procesu līdz 1000 °C.
- Rasti principiāli jauni risinājumi savāktā materiāla utilizācijā un otrreizējā pārstrādē.

#### **Pētījuma praktiskā novitāte**

- Darba procesā izstrādāti vairāki kompozītsorbenti (Comsor 125, Comsor M un citi) ar magnētiskām īpašībām uz smalkdispersu dzelzs pulveru bāzes, rūpnieciskajiem atkritumiem, kas ir pieejami Latvijā.
- Izstrādāti, izgatavoti un pārbaudīti laboratorijas stendi sorbenta izkaisīšanai uz ūdens virsmas, kas ir piesārņota ar naftas produktiem, kā arī piesārņojuma savākšanai izmantojot magnētiskos un elektromagnētiskos laukus.
- Izstrādāts, izgatavots un pārbaudīts laboratorijas stends piesārņojuma NP savākšanai zem ūdens līmeņa, vairāk kā 1m dziļumā, izmantojot FMS.
- Izstrādāta atkārtota sorbentu izmantošanas tehnoloģija.
- Izstrādāta un pārbaudīta tehnoloģija izmantojot plāvu un savākto FMS, betona griešanai.
- Izstrādāta tehnoloģija un iekārtas izmantojot plāvu ar FMS vara ekstrakcijai no šķīduma atgūšanai.

#### **Pētījumu novitāte apstiprināta ar diviem Latvijas patentiem.**

#### **Darba aprobācija**

Pēc šajā promocijas darbā veikto pētījumu rezultātiem publicēti 16 zinātniskie darbi latviešu, angļu un krievu valodā, tajā skaitā 6 zinātniskie raksti un 8 zinātnisko ziņojumu tēzes starptautiskajās konferencēs, un ir iegūti 2 LV patenti. Tajos ir izskatīti naftas produktu sorbcijas procesi, pulverveida feromagnētiskā sorbenta izveidošana un tā īpašības.

#### **Starptautiskās publikācijas recenzējamās izdevumos**

1. **Treijs J.**, Teirumnieks E., Mironovs V. *Environmental pollution with oil products and review of possibilities for collection thereof*// Vide. Tehnoloģija. Resursi: VIII starptautiskās zinātniski praktiskās konferences materiāli: Rēzekne, Latvija, 2011, 301.-309.lpp. (**SCOPUS Data base**).

2. Lapkovskis V., Mironovs V., **Treijs J.**, Teirumnieks E. Collection of Spilled Oil Products by Means of Ferromagnetic Powder Materials. In: *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference: Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni: Digest*, Latvia. Rīga, 2012, pp.391-391.ISBN 978-9934-10-360-5.
3. Mironov V., Zemchenkov V., Lapkovskiy V., **Treis J.**, Savich V. *Investigation of powder ferromagnetic sorbents properties for petroleum collection from water surface* (Исследования свойств порошковых ферромагнитных сорбентов для сбора нефтепродуктов с водной поверхности). *Ekologicheskij vestnik* (Экологический вестник), Baltkrievija, Minsk. 2013, 1(23), pp. 32-40.
4. **Treijs J.**, Teirumnieks E., Mironovs V., Lapkovskis V. and Shishkin A.. *Investigations of properties of powdered ferromagnetic sorbents* – in Vide. Tehnologija. Resursi/ Environment. Technology. Resources, 2013, vol. 1, pp. 95–102 (**SCOPUS data base**).
5. **Treijs J.**, Teirumnieks E., Mironovs V., Lapkovskis V., Šiškins A. Investigations of properties of powdered ferromagnetic sorbents// In *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Scientific and Practical Conference "Environment. Technology. Resources": Rēzekne, Latvija, 2013, 1, pp. 95-100.*
6. Shishkin A., Mironovs V., Lapkovskis V., **Treijs J.** and Korjakins A. Ferromagnetic Sorbents for Collection and Utilization of Oil Products. *Key Eng. Mater.*, vol. 604, pp. 122–125, 2014. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.604.122), (**SCOPUS Data base**).
7. **Treijs J.**, Mironovs V. *Sorbents with Magnetic Properties to Remove Pollution from the Surface of Water and Soil* (krievu val.) /Сорбенты с магнитными свойствами для удалений загрязнений с поверхностей воды и грунта // In 1-rd International Conference on Actual problems of life and ecology. Tver, Krievija, 2015.g., pp.38-43. ISBN 978-5-7995-0776-3.
8. **Treijs J.**, V. Mironovs. *Increase of efficiency of application of micro- and nanoporous ferromagnetic sorbents at collection of oil products spilled in water.* (krievu val.). Повышение эффективности применения микро- и нанопористых ферромагнитных сорбентов при сборе разлитых в воде нефтепродуктов. Porous permeable materials: technologies and products there of: In 5- International Conference, Minska (Baltkrievija), 2017. pp.568-573 . ISBN 978-985-08-000-0. B.
9. Mironovs V., Shishkin A., **Treijs J.**, Poljakov A. *Extraction of copper from aqueous solutions using iron powder materials* / (krievu val.). Извлечение меди из водных растворов с использованием железных порошковых материалов/ *Ekologicheskij vestnik*. (Экологический вестник), Minska (Baltkrievija), 2017 (pieņemts publicēšanai).

#### **Dalība konferencēs un kongresos**

1. Mironovs V., Lapkovskis V., **Treijs J.** Ferromagnetic sorbents for collection and utilization of oil products. // International Scientific Conference „Materials Engineering”, Kaunas, Lithuania, 2011. gada.
2. Lapkovskis V., Mironovs V., Treijs J., Teirumnieks E. *Collection of spilled oil products by means of ferromagnetic powder materials*// Riga Technical University 53<sup>rd</sup>

- International Scientific Conference: Dedicated to the 150<sup>th</sup> Anniversary Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni: Digest: Rīga, Latvija, 2012,
3. Šiškins A., Treijs J., Mironovs V., Lapkovskis V.. *Investigation of Ferromagnetic Metal – Ceramic Adsorbent Materials*. // 8<sup>th</sup> International Conference „MET - 2013”. Rīga, Latvija. 2013.gada 19.jūnijā.
  4. Lapkovskis V., Mironovs V., Treijs J. *Criteria methods in evaluation of peat materials properties*. // 8<sup>th</sup> International Conference „MET - 2013”: Rīga, Latvija, 19.06.2013.
  5. Treijs J., Mironovs V. *Investigations of Properties of Powdered Ferromagnetic Sorbents*. // 9<sup>th</sup> International Scientific and Practical Conference "Environment. Technology. Resources", Rēzekne, Latvija. 2013.gada 22.jūnijā.
  6. Shishkin A., Mironovs V., Lapkovskis V., Treijs J. and Korjamins A. *Ferromagnetic Sorbents for Collection and Utilization of Spilled Oil Products*. // International Scientific Conference „Baltmattrib 2013”. Rīga, Latvija. 2013.gada 14.novembrī.
  7. Treijs J., Teirumnieks E., Lapkovskis V., Mironovs V. *Sorbents for Collection of Oil Products*. // 4<sup>th</sup> Symposium „Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde”. Drēzdene, Vācija. 2013. gada 18. novembrī.
  8. Shishkin A., Mironovs V., Lapkovskis V., Treijs J. and Teirumnieks E. *Ferromagnetic composite sorbents for oil spill collection, its properties and morphology*. // International Conference „Innovative Materials, Structures and Technologies”. Riga, Latvia, 2013,.
  9. Treijs J., Mironovs V., Teirumnieks E. *Investigations of properties of powdered ferromagnetic Sorbents*// 9<sup>th</sup> International Scientific and Practical Conference "Environment. Technology. Resources", Rēzekne, Latvija, 2013.
  10. Shishkin A., Treijs J., Mironovs V. and Teirumnieks E. *Obtaining and characterization of peat-cenosphere composite sorbent with magnetic properties* // 23rd International Baltic Conference on Materials Engineering. 2014.gada
  11. Treijs J., Mironovs V. *Sorbents with Magnetic Properties to Remove Pollution from the Surface of Water and Soil*. 1rd International Conference on Actual problems of life and ecology. Tver, Krievija, 2015.gada.
  12. Treijs J., Mironovs V. *Increase of efficiency of application of ferromagnetic sorbents at collection of oil products spilled in water*. // 6<sup>th</sup> International Symposium: Porous permeable materials: technologies and products. Minsk, Rakov (Belorissia). 2017.gada 19.oktobrī.

#### **Nacionālie patenti:**

1. Šiškins A., Mironovs V., Treijs J., Baroniņš J. **Sorbents ar feromagnētiskām īpašībām** // Pat. LV 14822 B (20.06.2014.).
2. Šiškins A., Mironovs V., Treijs J. **Feromagnētiskais sorbents** // Pat. LV 14820 B (20.06.2014.).

## **PATEICĪBA**

Es vēlos izteikt visdziļāko pateicību Rīgas Tehniskās universitātes profesoram Dr. habil. sc. ing. Viktoram Mironovam par padomiem, pacietību un izturību, kas bija nepieciešama darba tapšanas gaitā. Pētījuma veikšana Jūsu Pulvertehnoloģijas laboratorijā man deva ne tikai piekļuvi aparāturai, bet arī dziļāku sapratni par izmantotajām tehnoloģijām.

Esmu ļoti pateicīgs manam promocijas darba vadītājam no Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmijas – Prof. Dr. sc. ing. Edmundam Teirumniekam, kas saskatīja darba tēmas aktualitāti, palīdzēja ar telpu un iekārtu nodrošinājumu eksperimentu veikšanai.

Esmu pateicīgs prof. Andrim Krēsliņam par uzticēšanos un iespējām, ko viņš man deva mācībā laikā RTU.

Īpašu paldies vēlos teikt Dr.sc.ing. Vjačeslavam Lapkovskim par detalizētajiem skaidrojumiem un atbildēm uz maniem jautājumiem.

Milzīgs paldies Mg. sc. ing. Andrejam Šiškinam par izturību un sapratni, strādājot sevišķi intensīvas un garas darba stundas manu vizīšu laikā Rīgas Tehniskajā universitātē.

Īpaši vēlos pateikties Mg. sc. ing. Vasilijam Kolosovam par palīdzību elektromagnētiskās iekārtas izgatavošanā.

Vēlos norādīt, ka šis darbs lielākoties tika izstrādāts RTU Būvzinātņu centra Pulveru materiālu laboratorijā. Paldies visiem līdzstrādniekam!

Darbs ir izstrādāts ar daļēju Eiropas Sociālā fonda atbalstu. Esmu neizsakāmi pateicīgs visiem, kas mani motivēja pabeigt šo garo ceļojumu. Īpašs paldies manai ģimenei, par izturību un sapratni!

# SATURA RĀDĪTĀJS

## I TEORĒTISKI ANALĪTISKĀ DAĻA

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Naftas produktu piesārņojuma problēmas .....                                       | 17 |
| 2. Naftas produktu savākšanas metodes un to salīdzinājums .....                       | 20 |
| 2.1. Naftas produktu noplūdes seku likvidācija mehāniskā veidā – bonas .....          | 20 |
| 2.2. Mehāniskā naftas produktu novākšana no ūdens virsmas .....                       | 23 |
| 2.3. Naftas produktu savākšana no ūdens virsmas ar ķīmisko vielu palīdzību .....      | 24 |
| 2.4. Piesārņotas krasta joslas attīrīšana .....                                       | 25 |
| 2.5. Piesārņotas grunts attīrīšana .....                                              | 27 |
| 3. Sorbenti .....                                                                     | 31 |
| 3.1. Feromagnētisko sorbentu apskats .....                                            | 33 |
| 3.2. Metalurģiskie atlikuma materiāli .....                                           | 35 |
| 4. Iespējamie komponenti kompozītsorbentu izgatavošanai no viegliem materiāliem ..... | 40 |
| 4.1. Keramikas industrijas atkritumi .....                                            | 40 |
| 4.2. Alumosilikātu mikrosfēras .....                                                  | 40 |
| 4.3. Dabiskie viegie materiāli .....                                                  | 41 |

## II METODISKI EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5. Kombinēta feromagnētiskā sorbenta modelis .....                                              | 43 |
| 6. Magnētiskā lauka iedarbība uz sīkdispersajām daļiņām ūdenī .....                             | 47 |
| 7. Eksperimentālā pētījuma metodoloģija, metodes un iekārtas .....                              | 49 |
| 7.1. Izmantotais aprīkojums .....                                                               | 49 |
| 7.2. Pētījumiem izmantotie materiāli .....                                                      | 54 |
| 8. Kompozītu feromagnētiskā sorbenta izveidošana .....                                          | 57 |
| 8.1. Emulsiju ar FMS izveidošana un lietošana .....                                             | 65 |
| 8.2. Automatizēta stenda izstrādāšana .....                                                     | 67 |
| 8.3. Duļķu sorbcijas efektivitātes pētījums elektromagnētiskajā stendā .....                    | 72 |
| 8.4. Termogravimetrijas un diferenciālās termiskās analīzes FMS .....                           | 76 |
| 8.5. Iespēja darbam ar feromagnētiskiem sorbentiem ar elektroimpulsu ierīces pielietošanu ..... | 79 |
| 8.6. FMS reģenerācijas iespēju novērtēšana .....                                                | 80 |
| 9. Savākto materiālu izmantošanas iespējas .....                                                | 81 |
| 9.1. Feromagnētisko naftas duļķu izmantošana būvmateriālu ražošanā .....                        | 81 |
| 9.2. Metālu ekstrahēšana no šķīduma .....                                                       | 83 |

|                  |    |
|------------------|----|
| SECINĀJUMI ..... | 88 |
|------------------|----|

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS ..... | 89 |
|---------------------------------------|----|

|                 |    |
|-----------------|----|
| PIELIKUMS ..... | 97 |
|-----------------|----|



# I TEORĒTISKI ANALĪTISKĀ DAĻĀ

## 1. NAFTAS PRODUKTU PIESĀRŅOJUMA PROBLĒMAS

Nafta ir dažādu molekulārā svara ogļūdeņražu maisījums ar atšķirīgu vārīšanās temperatūru un blīvumu  $0,82\text{--}0,92\text{ g/cm}^3$  [21]. Ar destilācijas metodi to sadala atsevišķos naftas produktos (NP): benzīnā, kas satur vieglākos ogļūdeņražus, ligroīnā, kas satur ogļūdeņražus ar lielu oglekļa atomu skaitu, petrolejā un dīzeļdegvielā.

Pēc šo produktu atdestilēšanas no naftas paliek melns, viskozs šķidrums – mazuts. No mazuta ar papildus destilēšanu iegūst smēreļļas dažādu mehānismu eļļošanai. Destilāciju veic pie pazemināta spiediena, lai pazeminātu ogļūdeņražu vārīšanās temperatūru un izvairītos no to sadalīšanās sakarstot. Pēc mazuta destilācijas paliek negaistoša tumša masa – gudrons, kas izmantojams ielu asfaltēšanā. Svarīgākie produkti, kas iegūstami no naftas, parādīti 1.1. tabulā [22].

No dažām naftas šķirnēm izdala cietos ogļūdeņražus – tā saukto parafīnu (izmantojamu, piemēram, sveču liešanā) un šķidro ogļūdeņražu maisījumu ar cietajiem – vazelīnu [23]. Bez pārstrādes smēreļļās mazutu izmanto kā kurināmo rūpnīcu katlu telpās, kurās to ievada ar sprauslu palīdzību.

1.1.tabula

Galvenie naftas produktu veidi

| Naftas produktu veidi |           |                                               | Vārīšanās temperatūra,<br>°C |
|-----------------------|-----------|-----------------------------------------------|------------------------------|
| Benzīns               |           |                                               | 40 - 200                     |
| Ligroīns              |           |                                               | 25 - 50                      |
| Petroleja             |           |                                               | 120 - 240                    |
| Dīzeļdegviela         |           |                                               | 150 - 310                    |
| Mazuts                | Smēreļļas | Spolišeļļa, mašīneļļa,<br>cilindru u.c. eļļas | 300 - 350<br>350 – 400       |
|                       |           | Vazelīns                                      | 230-255                      |
|                       |           | Parafīns                                      | 250-270                      |
|                       |           | Gudrons                                       | 380-420                      |

Mazuts ir ogļūdeņražu (ar molekulāro masu no 400 līdz 1000), naftas sveķu (ar molekulāro masu no 500 līdz 3000 un vairāk), asfaltēnu, karbenu un metālus (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca) saturošu organisko savienojumu maisījums. Mazuta fizikāli ķīmiskās īpašības ir atkarīgas no sākotnējā naftas sastāva un no destilāta frakciju destilēšanas un tām ir raksturīgi šādi dati: viskozitāte  $8\text{--}80\text{ mm}^2/\text{s}$  (pie  $100^\circ\text{C}$ ), blīvums  $0,89\text{--}1\text{ g/cm}^3$  (pie  $20^\circ\text{C}$ ), sacietēšanas temperatūra  $10\text{--}40^\circ\text{C}$ , sēra saturs  $0,5\text{--}3,5\%$ , pelni līdz  $0,3\%$ , zems sadegšanas siltums  $39,4\text{--}40,7\text{ MJ/mol}$ .

Dažādas industriālās eļļas ļoti plaši izmanto rūpniecībā un transportā [24], piemēram, solāreļļu, kas ir no sārmiem attīrīta naftas frakcija. Starptautiskā standartu organizācija (ISO

VG) rūpnieciskajām eļļām ir izveidojusi īpašu klasifikācijas sistēmu, kuras pamatā ir eļļu viskozitāte. Tās vidēja viskozitāte ir 5–9 mm<sup>2</sup>/s (pie 40 °C). Tās viskozitāte ir 5–9 cm (pie 50 °C).

Solāreļļu izmanto kā degvielu traktoru un kuģu dīzeļos, pielieto ādas rūpniecībā, kā arī kā dzesēšanas un rūdīšanas šķidrumu metālu mehāniskajā un termiskajā apstrādē.

Lejamkravu galvenās īpašības, kuras ir vissvarīgākās transportēšanas procesā, ir: blīvums, uzliesmošanas temperatūra, viskozitāte, telpiskās izplešanās koeficients, kušanas (sacietēšanas) temperatūra, iztvaikojamība, termofiziskās īpašības un tādas specifiskas īpašības kā ugunsbīstamība, kaitīgums un koroditāte.

Rūpniecības uzņēmumu, naftas bāzu, dzelzceļa un autotransporta, kā arī jūras, upju kuģu ekspluatācijas rezultātā veidojas ievērojams daudzums NP atkritumu degvielas atkritumu veidā, dibena nogulas, atstrādātās eļļas (skat. 1.2. tab.). Šie produkti rada lielu bīstamību apkārtējai videi [25], īpaši tajā gadījumā, ja šie produkti atrodas lielā apjomā.

1.2. tabula

**Dažu šķidro NP īpašības** (autora veidota pēc [152])

| <i>NP veidi</i>  | <i>Uzliesmošanas temperatūra °C</i> | <i>Blīvums, g/cm<sup>3</sup></i> |
|------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| Metilspirts      | 50                                  | 0,81                             |
| Olīveļļa         | 190–225                             | 0,92                             |
| Industriālā eļļa | Vairāk par 200                      | 0,91–0,92                        |
| Benzīns          | Mazāk                               | 0,73–0,76                        |
| Petroleja        | 28–45                               | 0,80                             |

Latvijas Inčukalna novadā, bijušajos smilšu karjeros, kuri tagad saucas Ziemeļu un Dienvidu dīķi, pagājušā gadsimta 50.–80. gados Rīgas smēreļļu rūpnīca katru gadu izveda līdz 16 tūkstošiem tonnu sērskābā gudrona – rūpnieciskos atkritumus, kas veidojas eļļu ražošanas procesā [151].

Sērskābā gudrona galvenās sastāvdaļas ir asfaltēni, sveķi un sērskābe (pH ~ 1,5; sēra saturs ~ 4 % no masas).

Ziemeļu dīķī ievesti aptuveni 9 tūkstoši tonnu gudrona atkritumu. Dienvidu dīķis aizņem 1,6 h (pēc 2004. gada uzmērījuma) un satur aptuveni 64 000 m<sup>3</sup> sērskābā gudrona atkritumus [26]. Dabā vidi lielākoties piesārņo jēlnafta, degviela, eļļas, naftas bitumeni un sodrēji. Jēlnaftas ietekmi uz dabas objektiem nosaka tās galveno komponentu toksiskums. Vistoksiskākie – aromātiskie ogleņūdeņraži. Visātrāko ietekmi rada benzols. Bīstami ir arī naftā esošie sērskābes savienojumi, sevišķi sērūdeņradis. NP rada kaitīgu ietekmi uz dabiskajiem ūdeņiem. Neskatoties uz zemo šķīdību ūdenī, neliels naftas daudzums ir pietiekams, lai strauji pasliktinātos ūdens kvalitāte. Parasti naftas komponenti ar ūdeni veido emulsiju, kuru grūti sagraut. Visbiežāk nafta plēves veidā peld pa ūdens virsmu, apklājot peldošas daļiņas un kopā ar tām nogrimstot dibenā. Vienlaicīgi ar virszemes ūdeņu piesārņojumu mainās arī augšnes gruntsūdeņu sastāvs [27].

Viena no galvenajām piesārņojuma problēmām ir plānās naftas plēvītes esamība ar tai piemītošo īpašību ātrā laikā izplatīties lielos attālumos, traucējot skābekļa apmaiņu. Perspektīvākā un ekoloģiski mērķtiecīgākā skaitās naftas produktu plēvītes novākšana ar naftas sorbentu palīdzību [28; 29]. Atkarībā no naftas plēvītes vecuma iegūto sorbentu sorbcijas spēju pētījumi ļauj izdarīt secinājumu – jo naftas plēvīte „vecāka” laika ziņā, jo grūtāk tā novācama no ūdens virsmas [30; 31]. No drošības viedokļa pastāv apkārtējās vides piesārņojuma indikatoru sistēma.

Profesors Gotfrīds Noviks savā grāmatā „Ekotehnoloģijas pamati” [32] apskata vairākas piesārņojuma indikatoru grupas. Pirmā no tām – vispārējā grupa, kas ietver piesārņojošā produkta materiālietilpību  $M$ , piesārņojuma koeficientu  $P_m$ , ietverošu papildus piesārņojumu no tehnoloģiskā procesa, un koeficientu  $R_m$ , ietverošu vides piesārņojumu no turpmākās utilizācijas. Otrā grupa skar enerģētiskos aspektus, kas saistīti ar piesārņojošā produkta aizvākšanu, bet trešā grupa novērtē piesārņojuma aizvākšanas procesa ekonomisko pusi.

Ar naftas produktu piesārņojuma likvidāciju saistītās jaunās tehnoloģijas ekonomiskās efektivitātes pamatojums tieši saistīts ar plānotā ikgadējā ekonomiskā efekta ( $E_g$ ) vai gada peļņas ( $P_g$ ) rādītāju, investīciju lieluma (kapitālieguldījumu izmaksu)  $K_2$  projekta īstenošanai, rentabilitātes ( $R_k2$ ) un investīciju atmaksāšanās termiņu ( $T_{pr}$  at.) savstarpējo attiecību. Sorbenta pašizmaksas aprēķināšanai var izmantot darba [160] autoru piedāvāto formulu:

$$S = M + E + F_{da} + N_{da} + A + N_r, \text{ eur,}$$

kur  $M$  – izdevumi par sorbenta izgatavošanas pamatmateriāliem un palīgmateriāliem;

$E$  – izdevumi par sorbenta piegādes līdzekļiem un izsmidzināšanu un naftas produkta savākšanu

$F_{da}$  – pamatdarbinieku un palīgdarbinieku darba samaksas fonds;

$N_{da}$  – darbinieku sociālo fondu izmaksas;

$A$  – iekārtu amortizācija;

$N_r$  – neparedzētās izmaksas.

Lai efektīvi izmantotu jauno materiālu un tehnoloģijas, jāiztur konkurence tirgū, turklāt uzņēmumiem ir pastāvīgi jāsadarbojas ar esošajām un potenciālajām ieinteresētajām grupām un sabiedrību.

## 2. NAFTAS PRODUKTU SAVĀKŠANAS METODES UN TO SALĪDZINĀJUMS

### 2.1. Naftas produktu noplūdes seku likvidācija mehāniskā veidā – bonas

Dabas attīrīšanu no naftas var iedalīt trijos veidos [32; 33]:

- 1) ūdens attīrīšana no NP;
- 2) krasta joslas attīrīšana;
- 3) piesārņotas grunts attīrīšana.

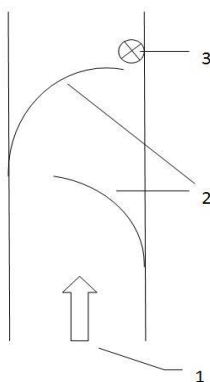
Savukārt pēc naftas produktu noplūdes likvidācijas metodēm tās var sadalīt pēc savākšanas/likvidācijas principa:

- 1) mehāniskā veida;
- 2) ķīmiskā veida.

Naftas noplūdes seku likvidācijā prioritāte tiek piešķirta naftas produktu mehāniskai savākšanai, vispirms to lokalizējot. Visizplatītākais veids izlijušas naftas lokalizēšanai ir norobežot piesārņojuma tālāko izplatīšanos ar bonām un pēc tam to savākt ar mehāniskām ierīcēm.

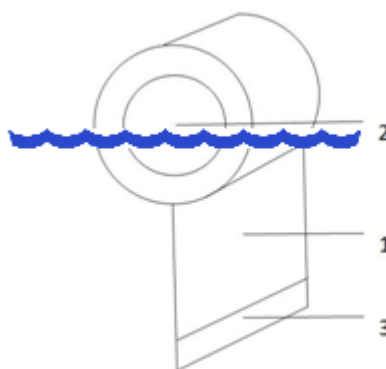
Ierobežojumi ar bonām (bonas) veido peldošus šķēršļus, kuri paredzēti ūdenī izplūdušo NP izplatīšanās lokalizācijai un to transportēšanai nelielā attālumā [34].

Vispārējā bonu konstrukcija parādīta shēmā (2.1., 2.2. att.).



2.1. attēls. Nožogojuma veida bonu darbības principiālā shēma

- 1 – upes straumes virziens;
- 2 – adsorbentu bonas;
- 3 – mehāniskā naftas savākšana



2.2. attēls. Bonu šķērsgriezuma skice

- 1 – plastisks materiāls, kas veic NP aizturēšanas funkciju;
- 2 – peldošs materiāls, kas veic noturēšanu ūdens virspusē;
- 3 – grimstošs materiāls, kas veic plastiskā materiāla (1) nostiepšanas funkciju, neļauj tam savērties. Ar zilu līniju parādīts ūdens līmenis

Vairāku bonu ierobežojumu veidi parādīti 2.3. attēlā (A-D) un aprakstīti 2.1. tabulā.



A



B



C



D

2.3. attēls. **Bonu veidi:** nožogojuma veida bonas (A), reflektējošās bonas (B), krasta bonas (C), pirotehniskās bonas (D) [150]

2.1. tabula

**Jūras bonu veidi** (autora izveidota pēc [150])

| <b>Bonu veids</b>                                     | <b>Bonu pozitīvie faktori</b>                                                      | <b>Bonu negatīvie faktori</b>    | <b>Bonu pielietojums</b>                                                 |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Nožogojuma                                            | Vienkāršas pēc uzbūves, vislētākās no bonu veidiem                                 | Neveic nekādas papildu funkcijas | Visplašāk izmantojamais bonu veids naftas produktu lokalizēšanai         |
| Atsperu                                               | Ātri uzstādāmas, ātri noņemamas, aizņem maz vietas „miera” stāvoklī                | Neveic nekādas papildu funkcijas | Lieto, lai pēc iespējas ātrāk lokalizētu noplūdes, rets bonu veids       |
| Krasta                                                | Var tikt atstātas uz ilgāku laiku, pateicoties krasta enkuriem                     | Neveic nekādas papildu funkcijas | Lieto vietās, kur piesārņojums nonāks pēc nenoteikta laika               |
| Degošas naftas un ķīmijas produktu aizturēšanas bonas | Ugunsdrošais materiāls aiztur degošu naftu, kas palīdz tās dzēšanā                 | Nav                              | Lieto naftas ieguves vietās, visbiežāk pēc avārijām, dzēšot degošu naftu |
| Adsorbentu bonas                                      | Pēc vairākkārtējām adsorbentu bonām nav nepieciešams mehāniski savākt piesārņojumu | Nav                              | Pielieto upēs ar nelielu straumi, lieto vairākkārtējās joslās            |

**Nožogojuma veida bonas** ir visizplatītākās. Tās lieto upēs, lai aizturētu tālāku naftas izplatīšanos straumes virzienā, savācot to no tekoša ūdens vienā vietā, lai vēlāk naftu savāktu, izmantojot citas tehnoloģijas. Tās ir samērā lētas un viegli uzstādāmas.

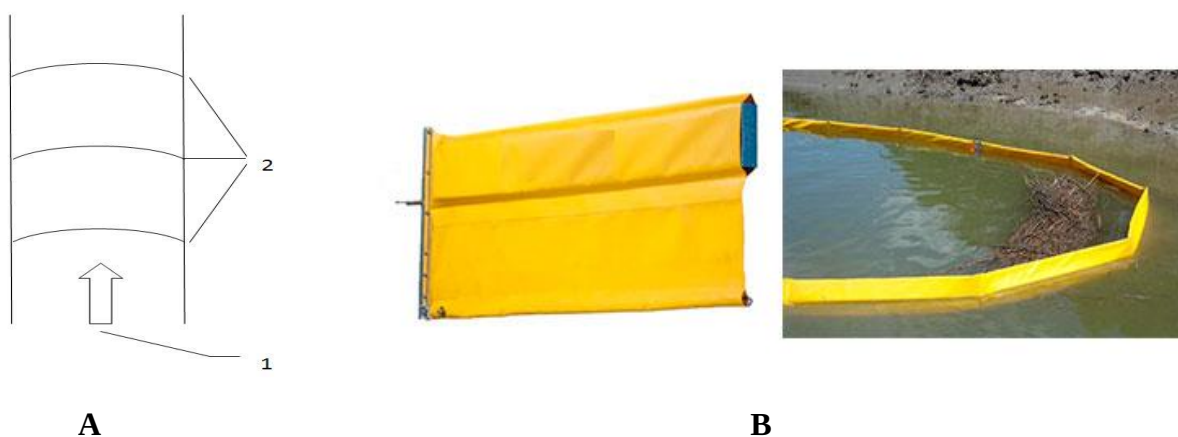
**Atsperu veida bonu** funkcija ir tāda pati kā nožogojuma veidu bonām, taču tās ir vieglāk uzstādāmas, jo kā var noprast no nosaukuma, to uzbūvē ir atsperes, kas pielāgojas vēlamajam norobežojuma platumam. Atsperes ir iebūvētas peldošajā materiālā.

**Krasta bonu** īpatnība ir tā, ka tās nostiprina krastā ar enkuriem un ir paredzētas ilgstošai darbībai.

**Degošas naftas un ķīmijas produktu aizturēšanas bonas** no pārējo bonu veidiem atšķiras ar ugunsdrošo un pret ķīmikālijām noturīgo materiālu, kas tiek izmantots bonu uzbūvē.

**Adsorbentu bonas** no cita veida bonām atšķiras ar to, ka bonas ir piepildītas ar adsorbējošu materiālu, kas adsorbē naftu, un pēc šo bonu vairākkārtējas izmantošanas nav nepieciešamības to savākt mehāniski. Adsorbentu bonas tekošā ūdenī ievieto vienu aiz otras, un katra bonas josla absorbē naftas produktus, līdz ūdens kļūst tīrs [35].

Adsorbentu bonu darbības principiālā shēma upēs parādīta 2.4. attēlā.



**2.4. attēls. Adsorbentu, plakano un piepūšamo bonu nožogojumi no PVH:**  
bonu nosprostošanas uzstādīšanas shēma (A) (1 – upes straumes virziens, 2 – adsorbentu bonas); bonu elementa un tā uzstādīšanas veids (B)

Adsorbentu bonas, tāpat kā norobežojošās, atšķiras pēc garuma, taču šī veida bonas uzstāda vienu aiz otras ar mērķi efektīvāk izmantot bonu adsorbējošo virsmu. Bonas garumu var variēt, veidojot no iepakojuma ruļļiem nepieciešamo garumu, un atlikušos ruļļus izmantot atkārtotai adsorbēcijai. Bonu nožogojumi tiek pakļauti agresīvas vides ietekmei. Tie ir kontaktā ar jūras ūdeni un naftas produktiem, tādēļ pret materiāliem, no kuriem izgatavo bonas, ir augstas prasības. Bonas ražo no speciāla augstas izturības PVH materiāla, pārklāta ar sevišķu polivinilhlorīda kārtu, kas padara to noturīgu pret skābju, sārmu, naftu un naftas produktu, jūras sāls, saules staru, mikroorganismu un temperatūras svārstību iedarbību.

Latvijas Jūras spēku rīcībā ir vairāku veidu norobežojošās bonas, kas atšķiras ar garumu, iegrimes dziļumu, uzstādīšanas principu un ātrumu. Piemēram, jūras bonas *RO-BOOM 1500* kopējais garums ir 600 metri, bonu iegrime – 700 centimetri. Šīs bonas ir uztītas uz spoles un izvelkamas ar mehānisko piedziņu. Spoles svars kopā ar bonām ir 4000 kg. Šīs bonas



paredzēts izmantot avāriju likvidēšanai jūrā, un ar šāda tipa bonām ir aprīkoti Jūras spēki Ventspilī [36].

Latvijā izmanto arī vieglās, operatīvi uzstādāmās bonas *HV-2040 SC*. Tās domātas iekšējiem ūdeņiem pie viļņu augstuma, mazāka par 30 cm. Bonas ir uztītas uz spoles. Spoles svars kopā ar bonām ir 880 kg, garums – 220 metri.

## 2.2. Mehāniskā naftas produktu novākšana no ūdens virsmas

Pēc naftas produktu lokalizēšanas var uzsākt to savākšanu. Visbiežāk to veic, izmantojot mehāniskas ierīces – uztvērējus (ang. *skimmer*) (2.5. att.). Izšķir vairākus uztvērēju veidus: peldošos, skrūvju, virvju, lenšu utt. [33; 38].

Visi peldošie uztvērēji būtībā ir sūkņi, kuru ieplūdes atvere atrodas zem ūdens līmeņa un, uzsākot darbību, tie sāk iesūkt uz ūdens virsmas izveidojušos naftas produktu plēvi.

Skrūvju uztvērēji darbojas tāpat kā visi tālāk minētie uztvērēji, īpatnība ir tā, ka nosaukumā ir atspoguļota tā uztvērēja detaļa, kas uztver naftas produktu un nogādā savācēj bunkurā.



A



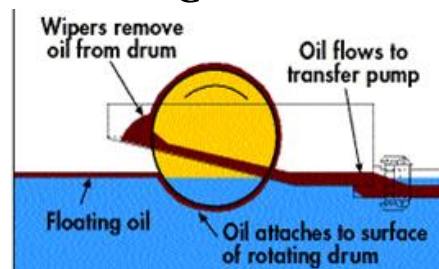
B



C



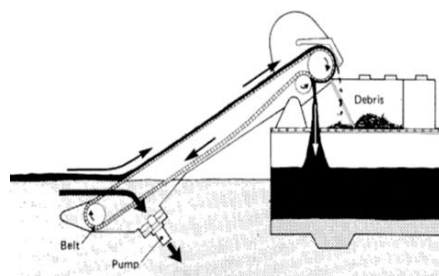
D



E



G

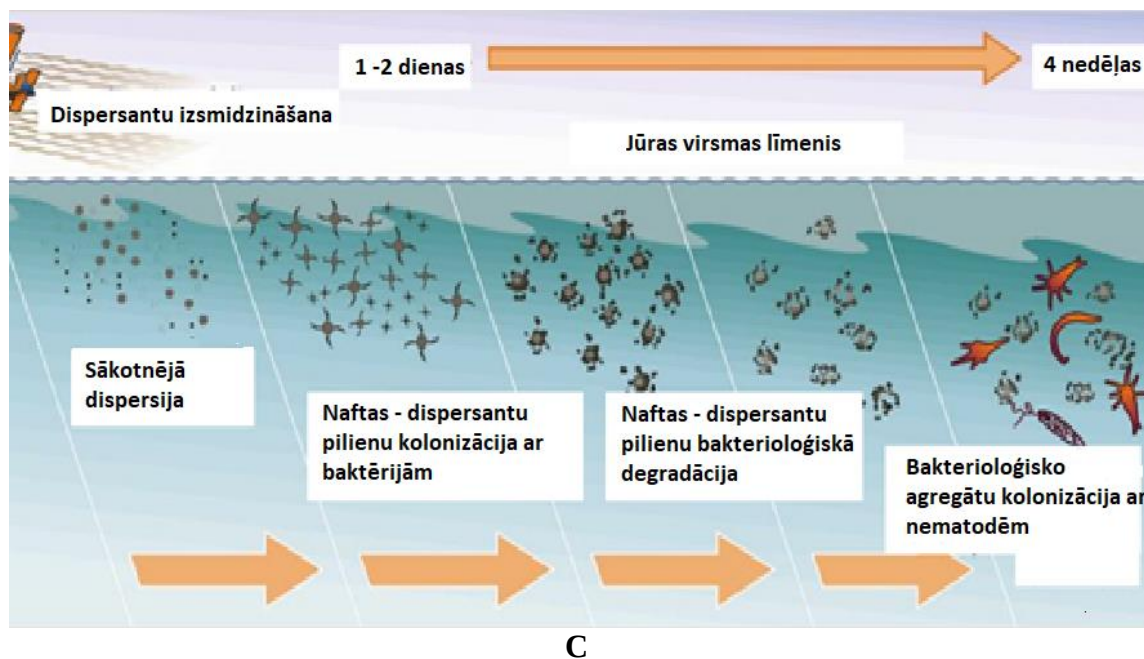
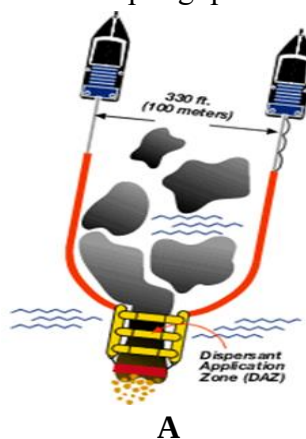


H

2.5. attēls. Uztvērēju veidi: peldošais (A), disku (B), suku (C), cilindriskais uztvērējs (D), cilindriskā uztvērēja shēma (E), lenšu uztvērējs (G) un lenšu uztvērēja shēma (H) ([<http://deltars.lv/absorbenti/skimeri>])

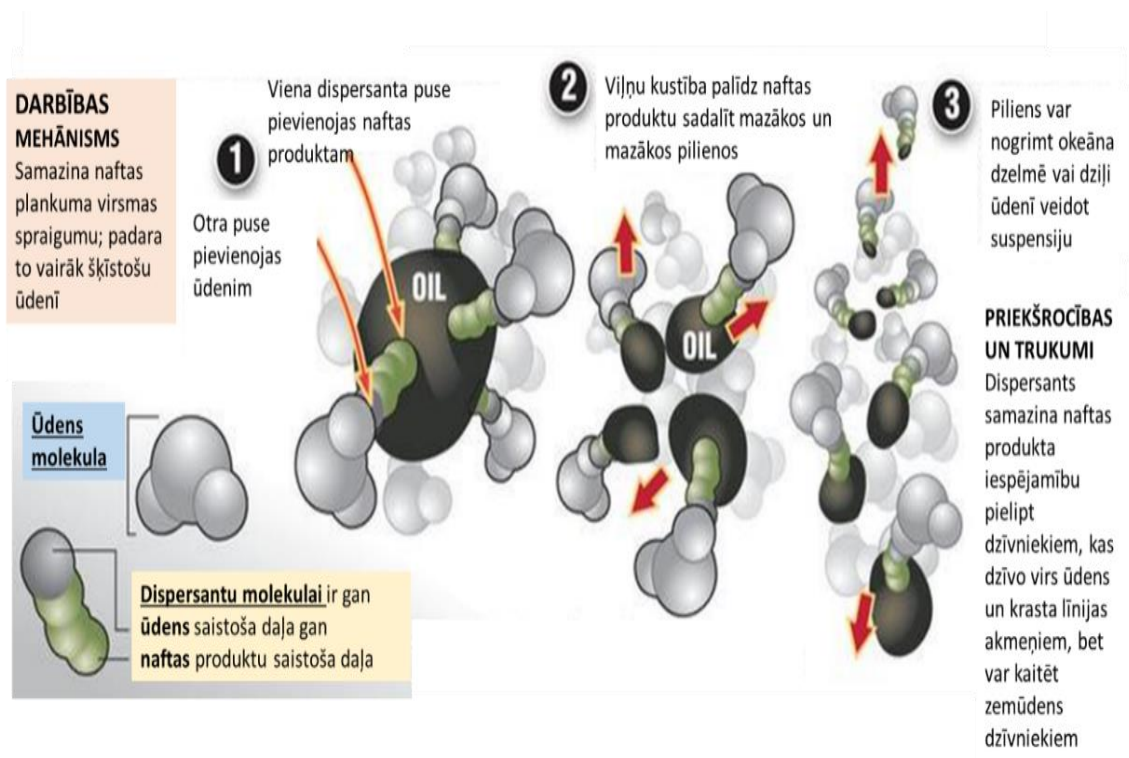
### 2.3. Naftas produktu savākšana no ūdens virsmas ar ķīmisko vielu palīdzību

Izņēmuma gadījumos, lai natiktu piesārņota jūras krasat zona ar NP, noplūdušo naftu var apstrādāt ar disperģentiem, ja vien ir izdota atļauja lietot disperģentus un noplūdusī nafta vēl nav emulģējusi [39]. Disperģenti ir ķīmisku deterģentu paveids, kurus izsmidzina virs naftas plankumiem no lidmašīnām vai laivām. Ķīmikālijas sašķeļ naftu ļoti sīkās lāsītēs, kas vertikāli izkļiedējas ūdenī. Disperģentu lietošana paātrina tās pašas fizikālās un ķīmiskās sabrukšanas norises, kuras būtu notikušas dabiskā ceļā. Disperģentus var izsmidzināt tieši virs naftas plankumiem ar speciālu peldošo staciju (2.6. a, b att.) vai lidmašīnu palīdzību (2.6. c att.). Disperģentu iedarbība uz naftas produktiem ūdenī un darbības princips molekulārā līmenī vispārīgi parādīts 2.6. c attēlā [40].



2.6. attēls. Disperģentu izmantošana: ar ierobežojošo bonu (A), izsmidzinot (B), disperģenta iedarbības stadijas uz izlietas naftas produktiem (C) ([<http://deltars.lv/absorbenti/skimeri>])





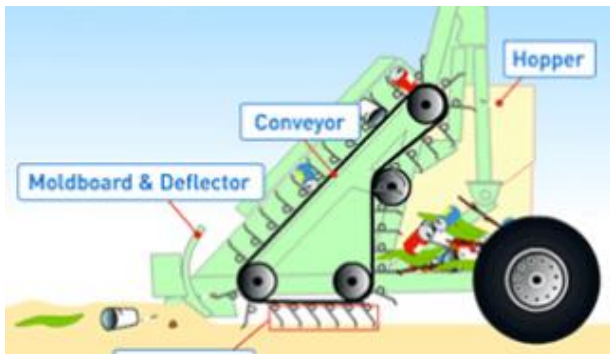
2.7. attēls. Disperģentu iedarbības mehānisms uz ūdens virsmas izlietas naftas produktiem

## 2.4. Piesārņotas krasta joslas attīrīšana

Piesārņotas krasta joslas atjaunošanai vai aizsargāšanai praktiski tiek pielietotas trīs pamatmetodes [40]:

- 1) ja apstākļi atļauj, starp naftas plakumu un krasta līniju var tikt uzstādīta aizsargbarjera, tādējādi nemaz neļaujot naftas piesārņojumam sasniegt krastu.
- 2) ja aizsargbarjeru nav iespējams uzstādīt, tad naftas plankumu apsmidzina ar ķīmikālijām, lai ogļūdeņraži netiktu šķēlti pludmalē. Šāda apstrāde neļauj izšķīdušajai naftai pielipt pie krastā esošajām smiltīm un akmeņiem, atvieglo tās savākšanas procesu vai arī veicina dabisko noārdīšanos;
- 3) ja pludmale ir piesārņota, tad ir divas iespējas – apstrādāt krasta līniju ar jau pieminētajām ķīmikālijām vai arī naftu savākt mehāniski.

Viena no savākšanas iekārtām ir piekabes tipa (2.8. att. a, b), kuru velk kāda no būvmašīnām, piemēram, traktors. Šī iekārta attīra smilti vai zāli ar atsperēm caurvītiem žuburiem, kas ieurbjas smiltīs un iespiež vērstuvē naftas pikučus, kuri tālāk tiek novirzīti uz hidraulisko tvertni iekārtas aizmugurē.



**A**



**B**

2.8. attēls. Piekabes tipa piekrastes joslas attīrīšanas iekārta: uzbūves shēma (A), kopskats (B) [34]



**A**



**B**



**C**



**D**

2.9. attēls. Piekrastes joslas attīrīšana: piesārņota krasta līnija (A, B), piekabes tipa piekrastes joslas attīrīšanas iekārta darbībā (C), attīrīta krasta līnija (D)

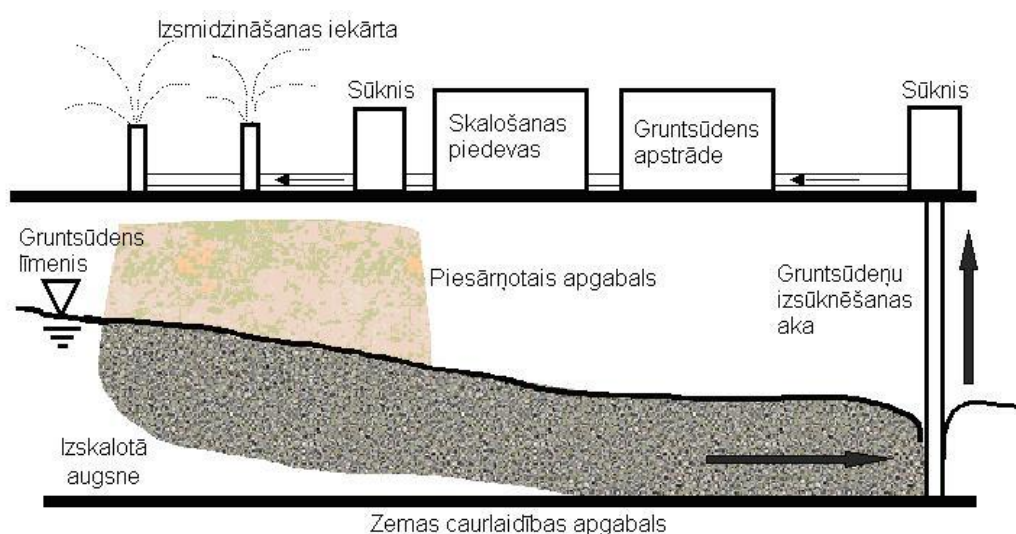
## 2.5. Piesārņotas grunts attīrīšana

Piesārņotās grunts piesārņojuma atdalīšana notiek ar fizisku un ķīmisku līdzekļu palīdzību. Šajos procesos cenšas atdalīt kaitīgās vielas no grunts, smiltīm vai abrazīvā materiāla. Atdalīšanu var veikt ar dažādām metodēm [42].

*Atdalīšana ar gravitācijas spēka palīdzību.* Šeit procesu var pamatot ar dažādiem blīvumiem starp šķīduma stadijām. Iekārtas izmērs un attīrīšanas ar gravitāciju efektivitāte ir atkarīga no naftas vai tās produktu izplatīšanās ātruma noregulēšanas, vielas daļiņu izmēra, blīvuma starpības, viskozitātes un daļiņu koncentrācijas. Atdalīšanu ar gravitāciju pielieto arī, lai likvidētu nesajaucēšos naftas slāņus un klasificētu daļiņas ar dažādiem izmēriem. Parasti pirms tam pielieto koagulāciju un flotāciju, lai palielinātu daļiņu izmēru, kas atvieglo atdalīšanas procesu.

*Fiziskā atdalīšana ar sietu.* Atdalīšanas procesā izmanto dažāda izmēra sietus un ekrānus, lai efektīvi koncentrētu naftu un tās produktus mazākos apjomos. Fiziskā atdalīšanai pamatā ir fakts, ka organiskās un neorganiskās vielas savienojas savā starpā gan ķīmiski, gan fiziski, it īpaši tas izpaužas mālā un dūņās. Māla un dūņu daļiņas fiziski ir piesaistītas pie rupjās smilts vai grunts, kas lieliski koncentrē NP mazā tilpuma vienībā, līdz ar to ir vieglāk apstrādāt. Fiziskās atdalīšanas lielākā priekšrocība ir tā, ka augstu attīrīšanas līmeni var panākt ar salīdzinoši mazu iekārtu daudzumu. Taču pastāv virkne faktoru, kuri var ierobežot abu šo procesu efektivitāti un pielietojamību. Viens no tādiem ir augsts māla un mitruma saturs augsnē, kas palielinās attīrīšanas izdevumus. Atdalīšanā ar gravitācijas spēka palīdzību procesi ir balstīti uz cietvielu un šķīduma dažādajiem īpatsvaram.

*Augsnes skalošana.* Augsnes skalošanas laikā (2.10.attēls) ūdeni ar ko veic skalošanu, piesātina ar aktīvajām vielām, ar kuru palīdzību var atdalīt organiskās vielas no augsnes. Skalojot augsni indes tiek atdalītas divos veidos – atbrīvojot vai radot citas vielas, kā arī sakopojot tās mazos daudzumos lielās koncentrācijās [43].



2.10. attēls. Augsnes skalošana

Piesārņotās augsnes attīrīšanas ar daļiņu samazināšanu koncepcijas pamatā ir fakts, ka NP ir tendence saistīties fiziski vai ķīmiski ar mālu, dūņām vai organiskajām augsnes daļiņām. Savukārt māli un dūņas pie smiltīm ir piesaistīti ar fiziskām metodēm tādām kā sablīvēšana un pielipšana. Mazgāšanas procesā tiek atdalīti ne vien māli un smiltis no augsnes, bet tiek samazinātas arī naftas produktu daļiņas augsnē, lai pēc tam ar tām varētu vieglāk strādāt. Arī šai metodei pastāv virkne faktoru, kuri var ierobežot procesa efektivitāti un pielietojamību. Mazgājot augsni, kas piesārņota ar NP, var rasties daudz un dažādi nevajadzīgi šķīdumi (piem., organiskās vielas + metāli), kam nepieciešama papildus apstrāde, līdz ar to palielinās izmaksas un tiek sarežģīts attīrīšanas process. Augsts humusa saturs augsnē var radīt lielas izmaksas, jo mālainās augsnēs ir problemātiski atdalīt humusvielas. Piesātinātajam ūdenim arī ir nepieciešama papildus apstrāde un demobilizācija.

*Stabilizācija.* Šo metodi izmanto, lai stabilizētu naftu un tās savienojumus un tie neizplatītos tālākā vidē. Sacementēšanas un stabilizācijas tehnoloģijās ir daudz jauninājumu, kas saistīti ar pierādīto procesu modifikāciju un ir virzīti uz hermetizāciju vai naftas produktu stabilizēšanu, kā arī ietver nevajadzīgās vai piesārņotās augsnes apstrādi. Ir 4 elementi vai grupas, kas var tikt iesaistītas naftas un tās produktu sacementēšanas procesā: bitumenizācija, asfalta emulsija, izmainīts cementa sulfūrs, stikla vitrifikācija [43].

*Biodegradācija* [44]. Šo tehnoloģiju var pielietot lielos apjomos. Augsni sajauc ar augsnes uzlabotājiem un pakļauj tālākai apstrādei, piemēram, augsnes izvēdināšanai. To pielieto, lai bioloģiskās sadalīšanās rezultātā augsnē mazinātu naftas elementu koncentrāciju. Mitrums, augsta temperatūra, barības vielas, skābeklis un pH ir galvenās bioloģiskās sadalīšanās sastāvdaļas, kas, protams, nevar iztikt bez mikroorganismu palīdzības. Augsni novieto ierobežotā laukā, kurā veido augsnes kaudzes. Visbiežāk augsnes kaudzes (maksimums 2–3 m augstas) apsedz ar plēvi, lai zem tās saglabātos mitrums un siltums.

*Karstās gāzes deaktivācija* [45]. Karsēšanas procesā materiāls vai viela tiek uzkaršēta līdz temperatūrai, ka izdalās gāzveida naftas savienojumi, kas tiek sadedzināti speciālā sadedzināšanas iekārtā. Metode ir noderīga, jo samazina piesārņojošo vielu daudzumu apkārtējā vidē. Ar šīs metodes palīdzību atkritumus var izmantot otrreizēji, un tie nebūs viedei kaitīgi. Mīnuss ir tāds, ka ir jāparedz iespējamā vielas sprādzienbīstamība un uzliesmošanas ātrums, kā arī šīs metodes izmaksas ir krietni vien lielākas par sadedzināšanu atklātā liesmā.

*Sadedzināšana* [46]. Tipiskā pārvietojamā/ transportablā sadedzināšanas procesā pielieto augstas temperatūras (870–1200 °C), lai iztvaicētu un sadedzinātu naftu un naftas produktus (2.11. attēls). Bieži tiek izmantota degviela, lai varētu uzsākt un pilnīgi sadedzināt piesārņojošo vielu ar sorbentu. Bīstamo vielu sadedzināšanā tiek panākta 99,99 % efektivitāte.

Vairākās Eiropas valstīs (Austrijā, Vācijā, Zviedrijā) aizliegts sadedzināt izstrādāto eļļu, kā arī maza apjoma izlietos naftas produktus, vismaz bez to iepriekšējas pamatīgas attīrīšanas. Latvijā naftas produktu utilizēšanai, tos sadedzinot, ir jāsaņem atļauja bīstamo atkritumu apstrādei, iekārta jāreģistrē Valsts vides dienestā un jābūt organizētai izmešu kontrolei.



2.11. attēls. **Krāsnis savākto NP dedzināšanai.** Ražīgums – līdz 60 kg stundā

*Pirolīze* [47]. Tipisks pirolīzes process tiek definēts kā organisko materiālu ķīmiska sadalīšanās augstā temperatūrā bez skābekļa klātbūtnes. Praktiski nav tādas sistēmas, kur nebūtu kaut nelielas daļiņas skābekļa, līdz ar to notiek minimāla oksidēšanās. Ja atkritumos ir mainīgi vai daļēji mainīgi materiāli, notiek arī siltuma desorbcija.

Pirolīzē naftas piesārņojumu pārveido gāzveida komponentēs, mazos šķidrums daudzumos un koksā. Pirolīzes procesā naftas produkti izdala karstas gāzes, ieskaitot oglekļa monoksīdu, ūdeņradi un metānu, kā arī hidrokarbonātus. Pirolīze notiek zem spiediena un temperatūrā virs 430 °C (800 °F). Pirolīzē izdalījušās gāzes nepieciešams apstrādāt. To veic otrā kamerā, kur gāzes var sadedzināt, ļaut tām uzliesmot un otrreizēji izmantot. Pie gāzu izvades nepieciešami auduma vai mitrie skrāpju filtri.

Taču šīs tehnoloģijas mīnuss ir tāds, ka tā pieprasa augsnes žāvēšanu, lai sasniegtu zemu augsnes mitrumu (< 1 %), līdz ar to augsts augsnes mitrums palielina attīrīšanas izmaksas.

*Naftas produktu emulsijas un ūdens atsūkņēšana* [48]. NP emulsijas un ūdens atsūkņēšana tiek veikta, veidojot urbumus piesārņojuma areālā virs grunts ūdeņu slāņa, un atsūkņējot veidojas depresijas piltuve. Tās rezultātā gruntsūdeņu peldošā slāņa piesārņojums tiek atsūkņēts un savākts. Rezervuāros savāktie naftas un ūdens maisījumi ir jātransportē uz stacionārām attīrīšanas iekārtām. Ņemot vērā, ka diennaktī veidojas pietiekami liels naftas ūdens maisījuma daudzums, kas sastāda vairākus kubikmetrus diennaktī no viena urbuma, piesārņotie ūdeņi uzreiz tiek novadīti uz lokālajām attīrīšanas iekārtām.

*Piesārņotās augsnes sadedzināšana pārvietojamās sadedzināšanas iekārtās.* Ar NP piesārņoto augsni pie augstas piesārņojuma pakāpes sadedzina speciāli šim nolūkam izgatavotajās pārvietojamās (mobilajās) sadedzināšanas iekārtās [49]. Augsta degšanas temperatūra (līdz 1200 °C) ļauj pilnībā utilizēt ar NP piesārņoto grunti. Metodi īpaši izmanto stipri piesārņotās grunts (virs 5000 mg/kg) utilizācijai teritorijās, kuras ģeogrāfiskais izvietojums liela attāluma dēļ neļauj ekonomiski izdevīgi transportēt piesārņoto grunti uz stacionārajām attīrīšanas iekārtām. Utilizācijas metode ir viena no efektīvākajām, salīdzinot ar pārējām, gadījumos, ja piesārņotās grunts apjomi nav pārāk lieli (līdz 100 t), tās izvietojums ir



lokāls, teritorija lokalizēta lielā attālumā (transporta izdevumi sastāda virs 10 % no grunts utilizācijas izmaksām stacionārajā sadedzināšanas iekārtā), grunti nav iespējams utilizēt ar citām pārstrādes tehnoloģijām, kas visbiežāk ir sasaistīts ar īpaši augstu grunts piesārņojumu ne tikai ar NP, bet arī citām videi un cilvēkam bīstamām vielām.

Pēc utilizācijas kvalitatīvajiem rādītājiem tā ir viena no tīrākām, ātrākajām, bet tajā pašā laikā dārgākajām ar NP piesārņotās grunts utilizācijas metodēm. Vienas tonnas utilizācijas izmaksas sastāda 800–1000 EUR. No šīs metodes izmantošanas trūkumiem īpaši jāatzīmē iekārtas nelielā utilizācijas ražība (maksimāli – līdz 0,5 m<sup>3</sup>/stundā) [50].

Pie NP piesārņojuma mehānisku attīrīšanas metožu labajām īpašībām pieder to augstais ražīgums, iespēja tās izmantot gan uz ūdens, gan uz sauszemes. Šīm metodēm ir sena vēsture. To īstenošanai tiek izmantoti dažādi mehānizācijas līdzekļi.

Ar NP piesārņotās ūdens un grunts noņemšanas mehānisko paņēmieni galvenie trūkumi ir augstās enerģijas izmaksas, nepieciešamība atdalīt NP no grunts, sarežģītā duļķu utilizācija.

Latvijā ar naftas produktu utilizāciju rūpnieciskos mērogos nodarbojas vairāki uzņēmumi, lielākie no tiem – *Eko Osta* un *Cemex*, bet Lietuvā – *SC Klaipėdos Nafta* [161]

*Eko Osta* nodarbojas ar šķidro naftu saturošo atkritumu un izstrādāto smērvielu/smērēlļu no kuģiem un citiem avotiem savākšanu. Tehnoloģiskie procesi ietver balasta ūdeņu, ar naftas produktiem piesārņotā ūdens, šķidro atkritumu un drenāžas ūdeņu attīrīšanu 200 000 m<sup>3</sup> apjomā gadā.

Saskaņā ar standartu ISO 14001 regulāri tiek veikts utilizācijas procesu ietekmes novērtējums uz apkārtējo vidi. Katru gadu tiek veikta izmešu robežapjumu atbilstības pārbaude, kas ietver sēra dioksīda, cieto daļiņu un oglekļa dioksīda izmešu mērījumus.

*Cemex* ir globāls būvniecības materiālu uzņēmums, kurš piedāvā augstas kvalitātes produktus un uzticamu servisu klientiem vairāk nekā 50 valstīs [162].

*Corvus Company* tika izveidota pirms 20 gadiem naftas produktu atkritumu savākšanai un utilizācijai [163]. Uzņēmuma pamatpolitika ir pēc iespējas vairāk atkritumus atgriezt otrreizējā apgrozībā. Esošā iekārta ļauj savākt izlijušos naftas produktus (galvenokārt no grunts, asfalta u.c.), tos attīrīt un pārdot ražošanas uzņēmumiem pārstrādei kā otrreizējās izejvielas.

### 3. SORBENTI

Sorbcija ir viena no visefektīvākajām ūdens virsmas attīrīšanas metodēm no naftas un naftas produktiem. Izgatavojot efektīvus sorbcijas materiālus, jāņem vērā šādas īpašības: augstā naftas ietilpība; naftas piesārņojuma ātra uzsūkšana; iegūšanas vieglums no ūdens virsmas; zema pašizmaksa; augsta peldspējas pakāpe; reģenerācijas iespēja; daudzkārtīga lietošana; ekoloģiskā drošība; ekonomisks patēriņš; neierobežots glabāšanas laiks, kas ļauj spriest par sorbentu augstu efektivitāti.

Ūdenī izplūdušu NP savākšanai plaši izmanto dažādus sorbentus, kā materiālus ar attīstītu virsmu pielieto dabīgus un mākslīgus [51; 52]. Tiem tiek izvirzīta virkne prasību: maksimāli pieejamais sorbcijas tilpums, birstamība, peldspēja, maza sagulstamība, nekaitība apkārtējai videi, izturība pret dilšanu (gadījumā, ja izmanto ieberamajos filtros), reģenerācijas iespēja u.c. (3.1. tabula).

3.1. tabula

**Birstošo sorbentu galvenās īpašības**

| <i>Īpašības</i>   | <i>Mērvienības</i> | <i>Diapazons</i> |
|-------------------|--------------------|------------------|
| Sorbcijas tilpums | g/g                | 1,5-50           |
| Uzbēruma blīvums  | g/cm <sup>3</sup>  | 2,00-3,80        |
| Plūstamība        | s                  | 10-20            |
| Mitruma           | %                  | Līdz 10          |
| Peldspēja         | Diennakts          | No 2 līdz 10     |

Ir zināms azbesta papīra un kartona pielietojums ūdens attīrīšanai no NP [53]. Šajā gadījumā sorbenta reģenerāciju veic izkarsējot. Ir izplatīti polimēru sorbenti, kurus var reģenerēt ar šķīdinātājiem [54] vai izspiežot [55].

Hidrofobizēto bazalta šķiedru bāzes sorbentus arī reģenerē izspiežot, vai sadedzinot NP atlikumu [56]. Kā sorbentu izmantojamās ēveļskaidas un zāģskaidas, kas ievietotas caurlaidīgā auduma apvalkā [57], var utilizēt sadedzinot, vienlaicīgi izstrādājot enerģiju. Granulētā aktivētā ogle, viens no visizplatītākajiem plaša spektra sorbentiem, arī tiek izmantota ūdens attīrīšanā no NP [51; 52; 58; 59]. Taču aktivētā ogle ir dārgs sorbents, kā rezultātā to parasti izmanto tikai dzeramā ūdens papildapstrādei.

Visiem iepriekš minētajiem sorbentiem ir vēl viens kopējs trūkums: apgrūtināta duļķu novākšana no ūdens virsmas pēc sorbcijas procesa realizācijas. Galvenokārt to veic mehāniskā ceļā – ar grebļiem, veltņiem. Dažkārt tiek izmantoti duļķu sūkņi [60], kas darbojas ar bonu iežogojumu ierobežotā paaugstinātas NP koncentrācijas zonā (3.1. att.).

Daudzas eksistējošās metodes izplūdušo NP atlikumu savākšanā veicina dažādu emulgatoru izmantošanu, tajā skaitā uz virsmas aktīvo vielu bāzes. Šīs metodes ir saistītas ar vides ķīmisko piesārņošanu, tām raksturīgas ir grūtības pilnīgi utilizēt materiālus un palielināti izdevumi.



### 3.1. attēls. Kompānijas Sulzer duļķu sūknis

Peldspējas paaugstināšanai izmanto sasmalcinātus dabas materiālus, piemēram, frēzkūdru [62]. Augsto purvu frēzkūdra ar zemu sadalīšanās pakāpi iepriekš izžāvēta no 60 līdz 23–25 mitruma procentiem un zem 14,0–15,0 MPa spiediena sapresēta briketēs, kā hidrofoobi aģenti – ūdenī nešķīstoši, oglekli saturoši produkti, kas izdalās kopā ar ūdeni no kūdras cietās organiskās vielas pie tās termiskās apstrādes 250–280 °C temperatūrā bez gaisa piekļuves līdz mitrumam 2,5–10 %. Šī paņēmiena trūkums ir sorbenta iegūšanas sarežģītā tehnoloģija, pielietojot augstu temperatūru un augstu spiedienu.

Aktivētās ogles kā sorbenta izmantošanas piemērs apskatīts publikācijā [63]. Sorbenta daļiņu izmēri ir 10–200 μm. Turklāt papildus tā sastāvā ir pret organiskiem šķidrumiem neitrāli cieti komponenti ar daļiņu izmēru 10–200 μm. Kā neitrāls ciets komponents tiek izmantots grafiīts, kas iepriekš apstrādāts elektriskās izlādes gāzes plazmā 1000–12 000 °C. Sorbenta izgatavošanas veids ietver sasmalcinātas kokogles sajaukšanu ar oglekļa pulveri un sintētisku darvu, maisījuma granulēšanu, granulā termisko apstrādi un to aktivāciju. Aktivācijas pakāpi izvēlas 5–40 % intervālā, oglekļa pulvera un kokogles maisījumu izvēlas kokogles 30–70 apjoma % sastāvā. Kā oglekļa pulveri izmanto grafiīta pulveri, kas iepriekš ir apstrādāts elektriskās izlādes gāzes plazmā pie 1000–12 000 °C. Sorbenta trūkums ir tā sarežģītā izgatavošana, izmantojot daudzus komponentus.

Sevišķi aktīvi sorbentu izgatavošanai pielieto polimēru materiālus. Piemēram, ir zināms aktīvs sorbcijas materiāls ūdens attīrīšanai no NP [64], kas satur augu izcelsmes dabisko pildvielu un polimēru saistvielas, kā polimēra saistvielu izmanto īpaši lielmolekulāru polietilēnu ar mol.m  $(1,5-4,0)10^6$  un blīvumu 360-530 kg/m<sup>3</sup> pie šādas komponentu attiecības, masas %: kūdra vai sūnas 80-90. Saistviela – īpaši lielmolekulārs polietilēns ar mol.m  $(1,5-4,0)10^6$  20-10. Šī sorbenta trūkums ir polietilēna ar mol.m  $(1,5-4,0)10^6$  izmantošana tā iegūšanā, kas padara sarežģītāku iegūšanas tehnoloģiju un rezultātā sadārdzina sorbenta iegūšanas procesu.

Lielu interesi pētniekos un ražotājos izraisa lēto dabas materiālu pielietošana. Piemēram, ir zināms sorbents attīrīšanai no naftas produktiem [65]. Tas tehnoloģisko risinājumu ziņā ir tuvāks piedāvātajam paņēmienam. Tā sastāvā ir daudzkomponentu dabisks



veidojums 95–99,5 % apjomā un modifikators 0,05–50 % apjomā, un atšķiras ar to, ka par daudzkomponentu dabisko veidojumu tiek izmantota kūdra vai tās maisījums ar sapropeli, bet kā modifikatoru – divvērtīgu metālu humīnskābju sāļus. Šī adsorbenta trūkums ir neiespējamība to izmantot atkārtoti.

Vismazāko interesi izsauc tā saukto tehnogēno nogulsņējumu (TN) izmantošana. TN ir apkārtējās vides piesārņojuma avots, jo tajos ir ievērojams daudzums naftas produktu, bituma suspensijas, smago metālu. Tie veido sarežģītu maisījumu ar augstu ūdens saturu. Ir zināmi dažādi nogulsņējumu pārstrādes paņēmieni, kas daļēji atrisina tehnogēno nogulsņējumu izvilkšanas un neitralizēšanas problēmas ar tālāku izveidojušos vielu utilizāciju [66].

Iespējama arī zemāku temperatūru izmantošana jauna produkta iegūšanai no NP saturošām duļķēm [68]. Piemēram, dibena nogulumus pakļauj ekstrakcijai ar kodīgu tvaiku pie 120–180 °C uz 6–8 stundām īpašā aparātā un, termiski apstrādājot pie 250–500 °C bez gaisa piekļuves pirolīzes krāsns termiskas sadalīšanās kamerā ar turpmāko izplūstošo gāzu izdedzināšanu sadegšanas kamerā. Šķidro naftas produktu kuģu un krasta naftas tvertņu ekspluatācijas procesā notiek tanku un rezervuāru korpusu metāla konstrukciju korozija. Tās gaitā izveidojusies rūsa (dzelzs oksīds) „pārklājas ar mazutu” no naftas produkta. Pēc uzbūves dzelzs oksīdam ir ļoti poraina un irdena struktūra. Pateicoties tam, rūsas kontaktā ar naftas produktu notiek naftas produkta adsorbēšana uz dzelzs oksīda virsmas. Pēc mazgājošā ūdens novadīšanas lielākā rūsas daļa kopā ar uz tās adsorbēto naftas produktu paliek dibenā. Pie nākamās tvertņu un rezervuāru tīrīšanas atlikumus aizvada prom un pakļauj tālākai apstrādei. Šis atlikumu veids tika nosaukts par „dibena nogulumiem”. Tā ir melna pastveida masa, kas smaržo pēc naftas produktiem, nešķīst ūdenī un sastāv no 59,5 % dzelzs ar blīvumu 2,06 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.1. Feromagnētisko sorbentu apskats

Magnētisko īpašības piešķiršana sorbentiem var nodrošināt ievērojamu to izmantošanas efektivitātes paaugstināšanu, jo paveras iespēja attīrāmajā vidē ievadīt sorbentus dispersitātes fāzes veidā pie kontrolējamas virsmas un izvilkst no vides ar magnētu un elektromagnētu palīdzību [69–70]. Iespēja izmantot dispersos feromagnētiskos sorbentus (FMS) eļļu un citu naftas produktu savākšanai ūdenstilpņu dibenā apskatīta darbos [71–72]. Vairākās publikācijās doti jauni priekšlikumi par sorbentiem ar magnētiskām īpašībām un aprakstītas iespējas to izmantošanai ūdenī izplūdušo NP produktu vieglo frakciju savākšanā. Tādus darbus veic virkne valstu. Piemēram, viena no metodēm piedāvāta Odesā (Ukrainā) [73].

Darbā ir aprakstīts „naftaklīns” – izstrādājums, kas tiek izmantots izlietās naftas savākšanai. Kā izejviela „naftaklīna” iegūšanai kalpo daudzveidīgas organiskas šķiedrvielas, piemēram, lignīns, sojas miziņas, lauksaimniecības un kokapstrādes rūpniecības atkritumi. Pamatni sasmalcina, tad apstrādā disperģētājā, atdala no šķīduma un kaltē. Pēc tam izgatavo feromagnētisku daļiņu piedevas. Uz izplūduma plēvītes uzklāj smalki disperso dzelzs bāzes pulveri FER-3, kuram ir augsts koercitīvais spēks (līdz 30 kA/m). Tas nesagrauj naftas produkta plēvīti, bet modificē tās īpašības, kas rada iespēju savākt to ar magnētiskām

iekārtām. Taču metodes efektivitāte ir pietiekami zema, jo modifikācijas process ir lēns, bet cēlējspēka lielums neliels.

Darbā [153] tiek pētīta sorbenta radīšanas iespēja, kam raksturīgas magnētiskās īpašības, pamatojoties uz neorganisko savienojumu atkritumiem. Piedāvātais sorbents sastāv no divām daļām: neorganiskās un organiskās. Sorbentam ir šāds ķīmiskais sastāvs (masas %): Ca (32–35 %), O (43–44 %), C (12–14 %), Fe (7–10 %), H (0,2–0,6 %), Na (0,2–0,4 %). Dzelzs ir pievienota ar mērķi piešķirt sorbentam magnētiskās īpašības. Šāds sorbenta sastāvs tika noteikts eksperimentāli izmēģinājumos, kuros tika novērota naftas produktu vislabākā sorbcija. Šis ir ekoloģiski tīrs sorbents, kam piemīt augsta hidrofobitāte (paliek ūdenī vairāk nekā 10 h) un naftas ietilpība (līdz 20 g/g), zema ūdens uzsūkšana (mazāk kā 0,5 g/g). Turklāt jūras ūdenī sorbcijas spēja ir pat augstāka nekā saldūdenī. No darba rezultātiem var secināt par feromagnētiskā sorbenta piemērošanas lietderību naftas izplūdumu lokalizācijai uz ūdens virsmas.

Rīgas Tehniskajā universitātē darbi sorbentu ar feromagnētiskām īpašībām radīšanā un to izmantošanas tehnoloģijas izstrādē tika uzsākti pagājušā gadsimta deviņdesmito gadu beigās. Pamatā tika izmantoti vienkārši sorbenti no dažāda veida dzelzs pulveriem, kā arī sasmalcinātas velmēšanas plāvas [74; 75]. Šiem sorbentiem piemīt virkne būtisku trūkumu. Vispirms tiem ir zema peldspēja un maza sorbcijas spēja. Šajos pētījumos galvenokārt tika izmantoti dzelzs bāzes pulvera materiāli: dzelzs pulveris ASC 100.29 (saputeklots, izmantojams konstruktīvo detaļu ražošanā ar pulvermetallurģijas metodi), pulveris MH 80.23 (atjaunotais porainais, izmantojams automātiski eļļojošo slīdes gultņu ražošanā) un pulveris M20/80-19 (ar pazeminātu oglekļa saturu) [79]. Pulvera rupjumu nosaka tā uzdevums. Pulvera izstrādājumu ražošanas mērķim galvenokārt izmanto pulverus 40–100 μm, bet feromagnētisko suspensiju izgatavošanai izmanto mikronu un submikronu diapazona pulverus [80]. Tādus pulverus parasti izmanto nesagraujošai mašīnbūves un citu nozaru izstrādājumu kontrolei.

Materiālu magnētiskās īpašības lielā mērā nosaka vielas ķīmiskais sastāvs un blīvums. No tām daudzkārt ir atkarīga ar magnētisko vai elektromagnētisko lauku vadāmo tehnoloģisko procesu efektivitāte.

Pētījumi atklāja principiālu dzelzs pulveru pielietošanas iespēju dažādu vielu sorbcijai. Turklāt tika noskaidrots, ka efektīvai metodes izmantošanai nepieciešams atrisināt ļoti daudz uzdevumu: novērtēt sorbcijas efektivitāti un samazināt sorbentu izmaksas, palielināt to peldspēju, izmantojot ātrdarbības magnētiskās ierīces, izstrādāt iekārtas sorbentu izsmidzināšanai un duļķu savākšanai.

Literatūras avotu [76–79] izpēte apstiprināja pētījuma virziena aktualitāti. Tika konstatēts, ka ir vesela virkne jaunu sorbentu ar magnētiskām īpašībām. Piemēram, ir zināms sorbents no organominerāla materiāla [76], ko sajauc ar feromagnētisko pulveri (ar magnētisko koncentrātu), kura masa ir 5-10 % no sausa organominerāla materiāla masas, ar daļiņu izmēriem, ne mazākiem par 0,5, un feromagnētisko pulveri ar daļiņu izmēriem, ne lielākiem par 0,1 mm.

Citā darbā [77] aprakstīts jauns pulvera sorbents, kas radīts, sajaucot 8–10 mm diametra bārija ferīta sfēras ar granulām un dzelzs oksīda pulveri. Ūdens attīrīšana no naftas

produktiem ar šī sorbenta palīdzību paredz ūdens filtrēšanu caur iegūto sorbentu. Šāda sorbenta trūkumi ir nepietiekama peldspēja, augsta pašizmaksa, un tas nav derīgs lielu akvatoriju virsmu attīrīšanai.

Austrālijā ir darbs, kurā aprakstīts, kā, izmantojot no dzelzs pulvera izgatavotos feromagnētiskos sorbentus, labi izdevies attīrīt putnus, kas nokļuvuši izplūdušos naftas produktos [78]. taču vajag uzmanīgi attiekties pret tā saucamo magnētisko suspensiju izmantošanas iespējām. Tā ir rupja dispersitātes sistēma, kurā cietās daļiņas atrodas peldošā stāvoklī. Kā šķidrumu suspensijas pagatavošanai izmanto eļļas - petrolejas maisījumu (60 % transformatoru vai vārpstu eļļas un 40% petrolejas) un ūdeni [81]. Pie tādas dzelzs oksīda  $Fe_2O_3$  apstrādes veidosies feromagnētiskais pulveris – magnetīts.

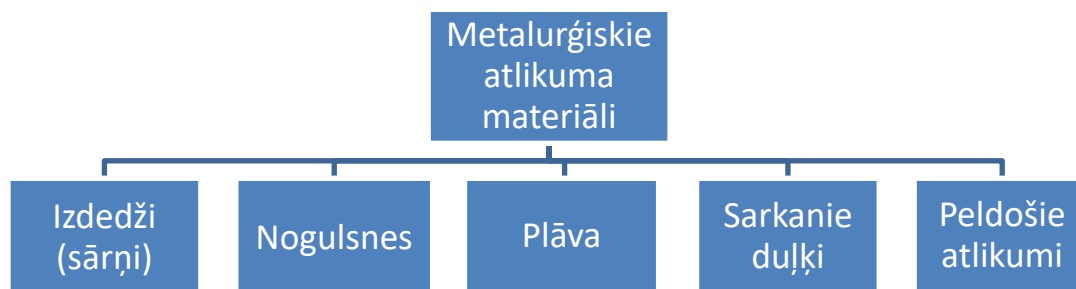
Interesantas ir problēmas, kas saistītas ar savākto duļķu utilizāciju, konkrēti to sadedzināšanas un pirolīzes procesā [82]. Šajā darbā aplūkotas dažu feromagnētisku pulverveida sorbentu turpmākās pielietošanas iespējas ūdenī izlietu naftas produktu savākšanai un to izmaiņas sasilšanas apstākļos plašā temperatūras diapazonā – pētīts atkārtotas pārstrādes process.

Galvenās feromagnētisko sorbentu izmantošanas labās īpašības ir iespēja izmantot duļķu savākšanai efektīvas magnētiskās un elektromagnētiskās duļķu savākšanas ierīces, kuras var būt manuālas, pašgājējas un peldošas. Turklāt feromagnētiskie sorbenti nepiesārņo apkārtējo vidi. Sorbentu iepriekšējie eksperimentālie pētījumi uz dzelzs pulveru bāzes parādīja, ka tiem ir zema peldspēja un augsta cena [154]. Tāpēc jāveic pētījumi, kas ļauj paaugstināt sorbenta peldspēju, uzlabot sorbcijas spēju un izmantot dažādus metalurģiskos un citus rūpniecības atkritumus, kā arī dabiskos materiālus, it īpaši, Latvijā esošos.

### 3.2. Metalurģiskie atlikuma materiāli

Kā feromagnētisko sastāvdaļu sorbentos var izmantot dažādus tehnoloģiskos atkritumus, kuri atrodami raktuvēs un metalurģijas uzņēmumos. Lielu daļu no visiem metāliskiem atlikumiem veido tieši metalurģiskie atlikuma materiāli (MAM) [83].

MAM rodas praktiski katrā no ražošanas etapiem. Neatkarīgi no izejmateriāla (rūdas) un ražotā metāla metalurģiskajā procesā veidojamos atlikuma materiālus var iedalīt 5 grupās (3.2. att.).



3.2. attēls. MAM klasifikācija

**Izdedži** – kausējums (pēc sacietēšanas – stiklveida masa), kas metalurģiskos, kausēšanas procesos pārklāj šķidrā metāla virsmu, sastāv no tukšu iežu uzpeldējušiem produktiem kopā ar kušņiem [84]. Izdedži pasargā metālu no krāsns gāzveida vides kaitīgās ietekmes, noņem piemaisījumus. Parasti izdedži ir metālu ražošanas blakusprodukts, kas rodas pēc atlikumu attīrīšanas no vērtīgām komponentēm. **Nogulsnes** – sīkas daļiņas, metālu ražošanas blakusprodukts, kas rodas šķidrās rūdas vai šķidra metāla nosēšanās vai filtrācijas laikā. Izdedžu daudzums, kas tiek saražots domnas krāsns apstrādes posmā ir aptuveni 300 līdz 400 kg uz vienu dzelzs tonnu (Kumar et al., 2006). Tāpat tiek arī ziņots, ka saražoto izdedžu daudzums uz vienu tērauda tonnu var sasniegt no 220–370 kg rūdai ar 60–65 % dzelzs saturu līdz pat 1000 kg ļoti sliktas kvalitātes rūdas gadījumā [85]. (Kalyoncu, 2000). Tērauda ražošanas procesā tiek ģenerēti ap 20 % izdedžu (pēc masas). Domnas krāsns izdedžu gadījumā to īpašības ir atkarīgas ne vien no to sastāva, bet arī atdzesēšanas metodes, kas ietekmē arī to turpmākās izmantošanas iespējas. Lai iegūtu sadalītus izdedžus, tie var tikt atdzesēti ar gaisu, ūdens vai tvaika palīdzību. Izdedži var arī tikt strauji atdzesēti ūdenī, kas ļauj iegūt izdedžus granulētā veidā.

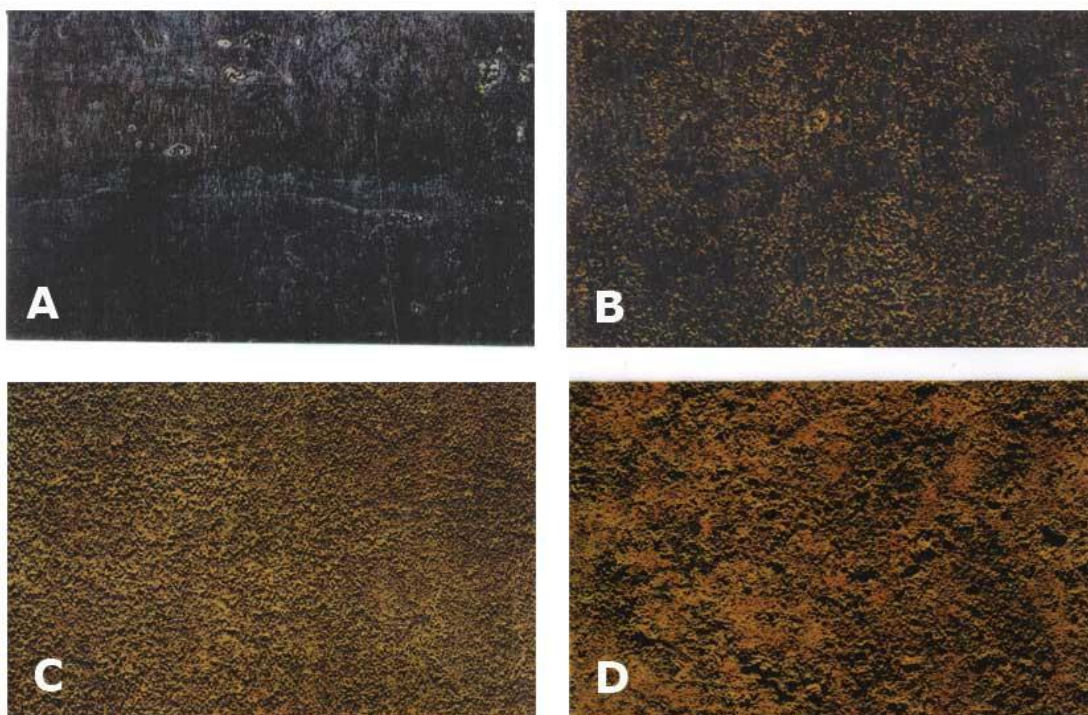
Vācijā 90 % no DK tērauda ražošanas izdedžiem tiek utilizēti [86]. (Mudersbach et al., 2011), kas šo valsti ļauj droši ierindot līderpozīcijā pēc minēto izdedžu pārstrādes visā pasaulē. ASV, pēc aplēsēm, aptuveni no 20 miljoniem tonnu saražoto izdedžu 17 tonnas tiek izpārdotas [87] (van Oss, 2012).

**Plāva** – oksīdu maisījums, kas veidojas skābekļa tiešas iedarbības rezultātā metālu sakarsēšanas laikā. Parasti doto terminu pielieto ne visu metālu oksīdu gadījumā, bet tikai dzelzs un vara. Dzelža plāva satur līdz 75 % metāla un kalpo par vērtīgāko izejmateriālu metalurģiskajā ražošanā [83]. Tās labākās īpašības, izgatavojot sorbentu, var būt šī materiāla zemā cena, lielie apjomi, iespēja ātri sasmalcināt pulverī, kas piemērojams izsmidzināšanai, un labas magnētiskās īpašības, īpaši plāvai, kas rodas, velmējot nelegēto tēraudu, kā arī produkta drošība apkārtējai videi.



### 3.3. attēls. Velmēšanas plāva, kas izveidojas, velmējot tērauda armatūru

Latvijā interesi var radīt velmēšanas plāva, kas rodas, ražojot mazlegētu tēraudu, ko izmanto būvniecības armatūras izgatavošanai rūpnīcā „Liepājas Metalurģis” [84].



3.4. attēls. Velmēšanas plāvas veidi atkarībā no sasmalcināšanas pakāpes un glabāšanas ilguma

**Sarkanie dulķi** (šlams) [86] – produkta atlikumi, kuri veido tā sīkas un putekļainas daļiņas un iegūstami nogulšņu veidā rūdas materiāla skalošanas laikā. Dulķi ir sīku cieto daļiņu suspensija ūdenī, kuru lielums ir 10–40  $\mu\text{m}$ . Tie izveidojas sasmalcināšanas procesā, bagātinot vai urbjot iežus ar ūdeni vai urbšanas šķidrumu, un velmēšanas krāšņu attīrīšanas ar gāzi procesā. Pēc dzelzs satura tos iedala bagātīgos (līdz 55–67 %) un putekļainos (līdz 40–55 %).

MAM īpašības lielākoties ir atkarīgas no procesā izmantojamo rūdu sastāva un procesiem, kuros no rūdām tiek iegūti metāli [87]. Vielu sastāvā esošie ķīmiskie elementi nosaka arī vielu reakcijas spēju gan sava starpā, gan ar citām vielām (piemēram, piedevām). Ķīmiskās īpašības tiešā veidā ietekmē MAM fizikālās un mehāniskās īpašības. Svarīgas MAM fizikālās īpašības, no kurām ir atkarīgas to turpmākās izmantošanas iespējas vai pārstrādes metodes, ir agregātstāvoklis, blīvums, kušanas temperatūra, plūstamība, kā arī radioaktivitāte.

Kā MAM var tikt izmantoti gan tvaiki (gāzveida agregātstāvoklis), gan izdedži, nogulsnes un plāva (cietais, puscietais agregātstāvoklis), dulķi (šķidrāis agregātstāvoklis). MAM blīvums, kušanas temperatūra un plūstamība būtiski ietekmē to apstrādes procesu. Īpaši nepieciešamo metālu izdalīšanas procesu ietekmē kušanas temperatūra. Savukārt MAM radioaktivitāte var būtiski ierobežot to turpmāko izmantošanu. Piemēram, dažu sarkano dulķu, kuru pamatā ir  $^{226}\text{Ra}$  un  $^{232}\text{Th}$ , radioaktivitāte pieprasa paaugstinātu uzmanību to izmantošanai [88].

Vissvarīgākās MAM īpašības minētas 3.5. attēlā.



| Fizikālās īpašības  | Ķīmiskās īpašības  | Mehāniskās īpašības |
|---------------------|--------------------|---------------------|
| Agregātstāvoklis    | Vielu sastāvs      | Stiprība            |
| Blīvums             | Reakcijas spēja    | Cietība             |
| Kušanas temperatūra | Korozijas izturība | Virsmas cietība     |
| Plūstamība          |                    |                     |
| Radioaktivitāte     |                    |                     |

### 3.5. attēls. Raksturīgākās MAM īpašības

Runājot par MAM īpašībām, biežāk tiek minētas tieši izdedžu īpašības, jo to pielietošanas iespējas ir visplašākās. Jāatzīmē, ka to sastāvs mainās atkarībā no rūdas, kušņiem un pielietojamā procesa realizācijas veida, ko izmanto metālu ražošanai.

Dzelzs tiek ražota domnas krāsnīs (DK), kur dzelzs rūda, kokss un kaļķakmens tiek padoti no augšas. Reakciju sērijā dzelzs oksīds tiek pārveidots par dzelzi, reducējot gāzes no koksa un kaļķakmens kušņu reakcijas ar piemaisījumiem, kuri galvenokārt sastāv no silikāta un alumīnija oksīda, lai veidotu zemas kušanas temperatūras sārņus. Pēc tam šķidrā metāls tiek izmantots tērauda ražošanai. Skābekļa krāsnīs (SK) (vai arī skābekļa konvertoros) sakausētā dzelzs tiek pakļauta citu kausējumu pievienošanai un skābekļa izpūšanai. Šajā procesā tiek oksidēti tādi piemaisījumi kā silīcijs, kas reaģē ar kušņiem, lai veidotu izdedžus. Tērauds tiek iegūts arī elektriskā loka krāsnīs (ELK), kur pievieno kausējumus, kuri savukārt reaģē ar citiem piemaisījumiem, tādā veidā veidojot izdedžus. Bez izdedžiem ir arī virkne citu atlikuma materiālu, kas rodas dzelzs un tērauda ražošanas procesā, piemēram, atlikumi rodas dūmgāzu attīrīšanas sistēmās [89] vai arī no šihtas krāšņu kurināmā sagatavošanas laikā u.c.

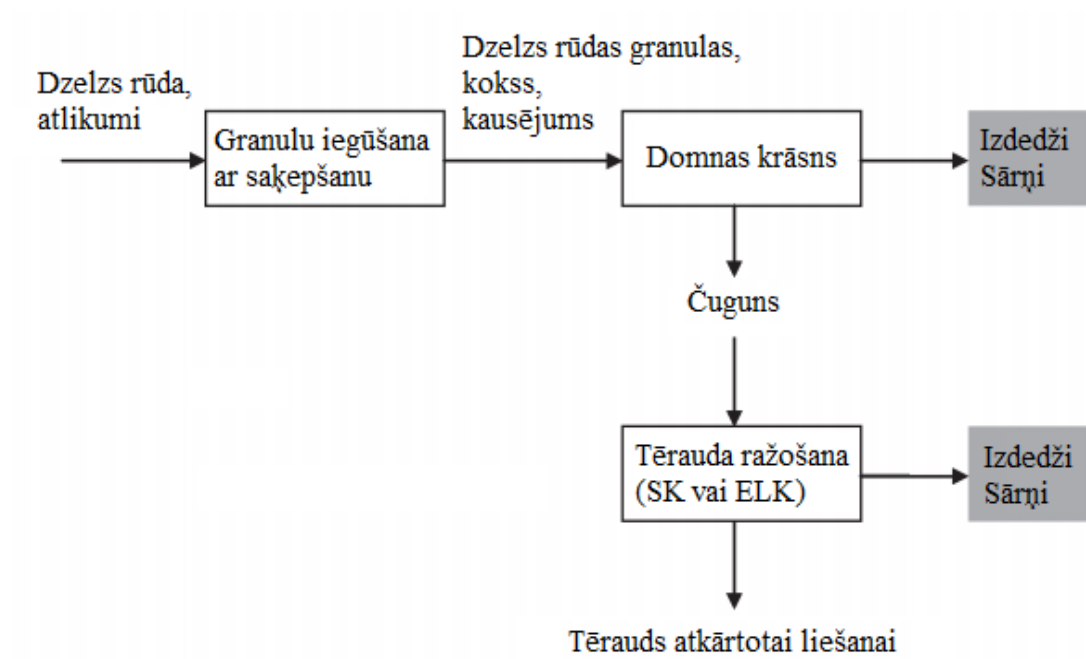
3.6. attēlā dota blokshēma čuguna un tērauda ražošanas procesam ar atlikuma materiālu veidošanās posmiem.

Īpaši interesanti sorbentu ražošanā var būt sīkdispersi putekļu atkritumi, kas veidojas, izgatavojot dzelzs pulverus. Viena vien sabiedrība *Hoganas AB* gadā saražo gandrīz 1 miljonu tonnu dzelzs un tērauda pulveru [8]

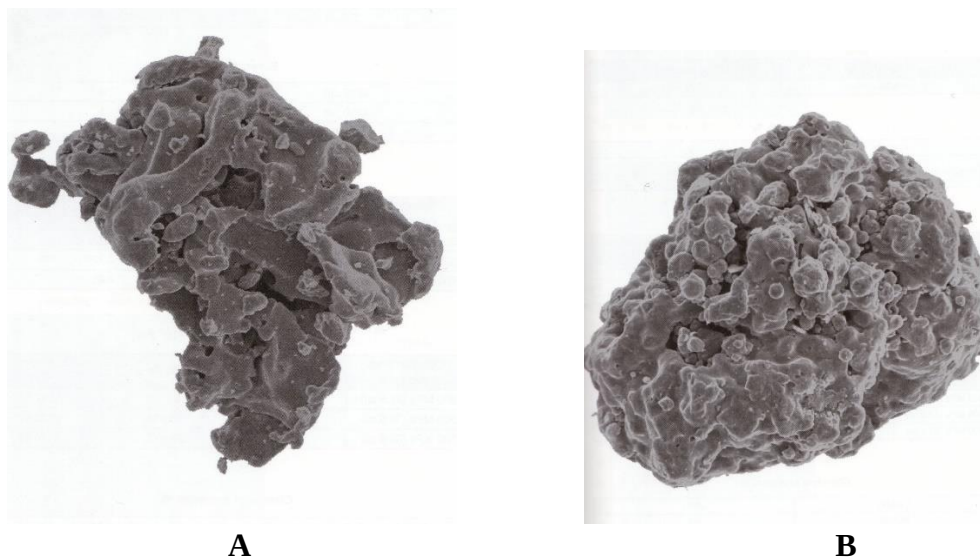
Pulveri tiek iegūti ar dažādām metodēm. No tām visvairāk izplatīta atjaunošanas metode (*Höganäs process*) — porainas dzelzs iegūšana tērauda kausēšanai un dzelzs pulvera ražošanai.

Izejviela ir magnetīta koncentrāts (71,5 % Fe; 0,3 % SiO<sub>2</sub>). Pulvera daļiņu izmērs ir 30-130 μm un tām ir liela īpatnējā virsma, kas ir svarīgi izmantošanai sorbenta izgatavošanā.

Otrā metode ir metāla kausējuma izsmidzināšana. Šajā gadījumā tiek iegūti pulveri ar apaļāku formu un mazāku īpatnējo virsmu, bet tie ir arī ievērojami lētāki.



3.6. attēls. Dzelzs un tērauda ražošanas un atlikuma materiālu rašanās process



3.7. attēls. Atjaunota SEM pulvera Höganäs (A) un izsmidzināta pulvera (B) fotoattēls ar daļiņu izmēru 50 µm

## **4. IESPĒJAMIE KOMPONENTI KOMPOZĪTSORBENTU IZGATAVOŠANAI NO VIEGLIEM MATERIĀLIEM**

### **4.1. Keramikas industrijas atkritumi**

Dzelzi saturošu materiālu feromagnētisko sorbentu galvenais trūkums ir to augstais īpatsvars, paaugstināta oksidējamība un zema peldspēja. Šajā saistībā kompozītsorbentu izgatavošanai jāapskata komponenti no viegliem materiāliem. Pirmkārt, jāpievērš uzmanība dabiskiem viegliem materiāliem, piemēram, sasmalcinātai kūdrai, sapropelīm, zāģskaidām. Tajā pašā laikā pēdējos gadus ražošanā parādījušies tādi produkti no tehnoloģiskajiem atlikumiem kā cenošēras un citi keramikas materiāli.

Keramikas rūpniecībā, izgatavojot apdares flīzes, ķieģeļus u.c., veidojas daudz vieglu sīkdispersu tehnoloģisko atkritumu [91]. To beramblīvums ir no 0,45 līdz 1,5 g/cm<sup>3</sup>. Tie satur galvenokārt silīcija dioksīdus un alumīnija oksīdus. Atlikumi tiek atkārtoti izmantoti dažādiem mērķiem. Piemēram, zināms šīhtas materiāls stikla keramikas izstrādājumu izgatavošanai. Tas satur 30-60 % atlikumu no alunda abrazīvo aplū apstrādes keramikas saitē (korunds) un 40-70% stikla, kas iegūts, sasmalcinot stikla atlikumus. Materiāla sastāvs ir šāds, masas %:

SiO<sub>2</sub> -67-73; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,2-10; CaO - 6,5-6,9; MgO - 4,3-5,1; R<sub>2</sub>O (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 14-14,3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,1-1,5 [92]. [<http://www.findpatent.ru/patent/214/2142437.html>]

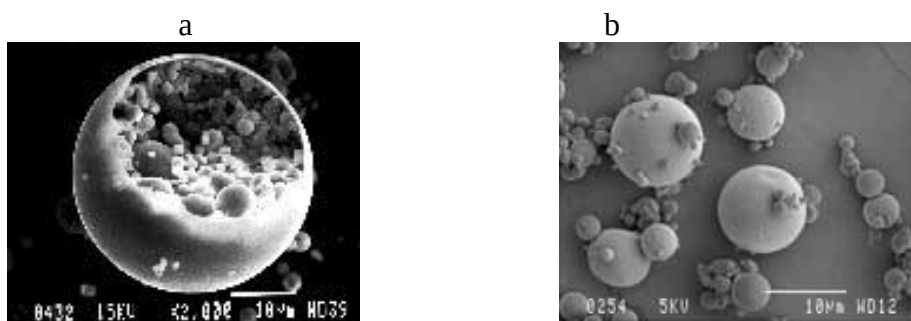
Tomēr vajadzētu ievērot, ka šādu atlikumu izmantošana sorbentu un to sastāvdaļu statusā var radīt zināmas grūtības sakarā ar nepieciešamību rūpīgi noteikt to ķīmisko sastāvu, šķirošanu un granulēšanu. Šie materiāli var papildus piesārņot apkārtējo vidi.

### **4.2. Alumosilikātu mikrosfēras**

Visvieglākais komponents, kas veidojas vienlaicīgi ar pelniem, ir alumosilikātu mikrosfēras MSF, kurām mēdz būt ārkārtīgi zems bēruma blīvums (0,3–0,5 g/cm<sup>3</sup>) un kuras tiek aizrautas dūmgāzēs kopā ar ļoti smalkajiem vieglajiem pelniem [93]. Šīs MSF kopā ar pelniem iekļūst pelnu nostādināšanas rezervuāros, kur, pateicoties to zemajam blīvumam, tās uzkrājas galvenokārt uz nogulšņu slāņa virsmas, un tās viegli var aiznest projām lietūs un vējš. Visbīstamākā iespēja ir izplatīšanās apkārtējā vidē ar vēju, jo tādējādi tās var pārvietoties lielos attālumos un iekļūt cilvēku un dzīvnieku elpošanas traktos, veicinot sirds un asinsvadu sistēmas, kā arī elpošanas ceļu slimības [94]. Tomēr vienlaikus MSF piemīt vairākas unikālas īpašības, kas perspektīvā dod iespējas to efektīvai izmantošanai daudzās mūsdienīgās tehnoloģijās. Tas veicina nepieciešamību uzlabot to savākšanas metodes, padziļināti izpētīt to īpašības un veidošanās mehānismus, kā arī izstrādāt optimālas izmantošanas metodes [95]. Ir divas galvenās MSF kategorijas: „tukšas sfēras”, kurās dobumus piepilda tikai gāze, tā sauktās cenošēras (CS), un plerosfēras (PS), kurās dobumi ir piepildīti ar mazām minerālvielu daļiņām, putām, sūkļveida vai cita veida porainu struktūru. MSF veidojas no amorfa, stiklam līdzīga materiāla, kas satur amorfu SiO<sub>2</sub> (50–65 svara %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20–30 svara %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1–8 svara %), kā arī Ca, Mg u.c., fosfātiem, sulfātiem, hlorīdiem, kā arī



kvarca, mullīta u.c. Konkrēto MSF sastāvu un mikrostruktūru nosaka akmeņogļu sastāvs un ogļu sadedzināšanas apstākļi TEC sadegšanas kamerā, kā arī temperatūra, kura var svārstīties 1400–1700 °C robežās [96].



**4.1. attēls. Ar SEM palīdzību iegūtie dažādu veidu MSF, kas veidojušās, sadedzinot bitumenu oglekli, attēli [97]**

Parastais MSF diametrs  $D_0$  ir  $10\div 1000$  mikrometri, īpatnējās virsmas laukums –  $0,1\text{--}2\text{ m}^2/\text{g}$ . Viens no nozīmīgākajiem MSF parametriem ir sienas biezums  $t$  un tā attiecība pret  $D_0$ . SEM pētījumu rezultātos dažādos literatūras avotos visbiežāk uzrāda vērtību  $t/D_0 \leq 0,1$ . Parasti atbilstošus novērtējumus iegūst no pētījumiem par daļēji sabrukšu MSF, kā parādīts 4.1. attēlā. CSF ir potenciāls to izmantošanai filtros, dažāda veida izolācijai, pretkorozijas pārklājumiem, aizsardzības slāņiem uz šķidrums virsmas, lai samazinātu iztvaikošanu, enerģiju absorbējošiem amortizatoriem un citām automašīnu detaļām, pneimatiskajās rieņās u.c. CS un pelnu īpašības galvenokārt nosaka to ķīmiskais sastāvs un tekstūra (šajā gadījumā ar tekstūru jāsaprot struktūra supramolekulārā līmenī). Atsevišķos literatūras avotos lielākā uzmanība ir pievērsta ķīmiskajam un fāžu sastāvam.

### 4.3. Dabiskie viegie materiāli

Dabiskie viegie materiāli, kas ir visnoderīgākie sorbentu izgatavošanai, pirmām kārtām ir kūdra un sapropelis.

Kūdra ir viena no Latvijas ievērojamākajām dabas bagātībām. Purvu kopplatība Latvijā sasniedz  $6400\text{ km}^2$  jeb  $9,9\%$  no valsts teritorijas [155]. Kūdra kā dabisks sorbents pazīstama jau diezgan sen un tiek izmantota dažādos filtros, lai attīrītu no ūdenī izšķīdušiem organiskiem un naftu saturošiem produktiem. Kūdras morfoloģiskais un ķīmiskais sastāvs ļauj tai veikt mehānisko attīrīšanu uz šķiedrainās struktūras rēķina, kā arī bioloģisko un ķīmisko attīrīšanu. Tas padara to par vienu no optimālākajiem un budžeta variantiem, lai izmantotu to kā filtrējošu materiālu notekūdeņu attīrīšanas sistēmās [98].

Kūdras blīvumu mēra robežās  $1,4\text{--}1,7\text{ g/cm}^3$ , porainību –  $80\text{--}95\%$ , bet mitrumietilpību – līdz  $25\text{--}30\text{ kg/kg}$  [100].



**A**



**B**

**4.2. attēls. Frēzkūdra pēc ieguves (A) un sasmalcināta (B) ar daļiņu izmēru no 1 līdz 10 mm**

Sabiedrība *CompaQpeat* Latvijā uzbūvēja divas uz eksportu orientētas kūdras pārstrādes rūpnīcas [99].

Sapropelis veidojas saldūdens ūdenskrātuvju dibenā, lielākoties tādu ezeru, kuriem nav caurteces. [101]. Pēc iegūšanas tas tiek izžāvēts un kļūst par pulveri, kuru pēc tam presē granulās vai atstāj beramā veidā. Ir jāatzīmē, ka sapropelim sākotnējā stāvoklī mitrums ir līdz 97 %. Ātri žūst līdz 55 % mitruma, pēc tam ļoti lēni izžūst. Īpatsvars izžāvētā veidā sasniedz 1,4–1,7 g/cm<sup>3</sup>. Kā sorbentus vislietderīgāk ir izmantot granulas (4.3. attēls).



**4.3. attēls. Izžāvētas sapropeļa granulas**

Ir izstrādātas līnijas granulu ražošanai no sapropeļa. Parasti izejvielas mitrumam nevajadzētu būt lielākam par 40 %.

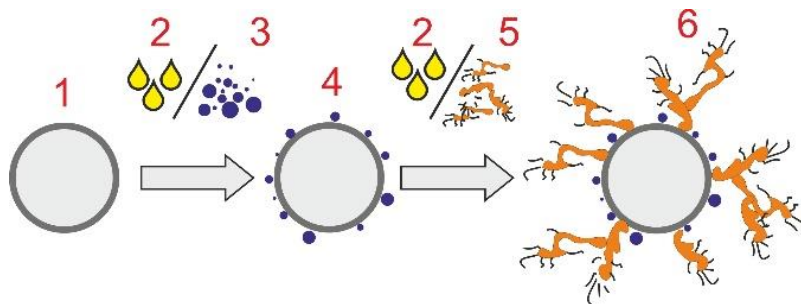
Vienas līnijas ražīgums – līdz 50 m<sup>3</sup> / stundā, sākotnējā frakcija – d = 100–300 mm. Iegūstamā frakcija – d<sub>1</sub> = 10–15 mm [164].

## II METODISKI EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 5. KOMBINĒTĀ FEROMAGNĒTISKĀ SORBENTA MODELIS

Iepriekšējie pētījumi sorbentu ar feromagnētiskajām īpašībām jomā norāda, ka nepieciešams tālāk pilnveidot efektīva sorbenta ar paaugstinātu sorbciju un peldspēju radīšanas metodiku, kā arī analizēt tā mijiedarbību ar elektromagnētiskajām un magnētiskajām sistēmām. Turklāt ir skaidrs, ka efektīvam sorbentam ir jābūt kombinētam produktam, kas sastāv no vairākiem komponentiem.

Autoru [102] piedāvātā jaunā kombinētā sorbenta (*Comsor*) pamatā ir dobja plānsienu mikrosfēra **1** no keramikas materiāla (5.1. att.). Tai ir mazs īpatsvars un laba peldspēja. Tās virsmai sākotnējā veidā ir maza īpatnējā virsma. Turklāt pašai mikrosfērai parasti nepiemīt magnētiskās īpašības. Tāpēc, izmantojot saistvielu **2**, uz mikrosfēras **1** virsmas tiek uzklāta feromagnētisko daļiņu **3** kārtā pulvera veidā. Šāda sorbenta efektivitāte kopumā ir atkarīga no šo daļiņu un konglomerāta magnētiskajām īpašībām. Uz mikrosfēras virsmas var uzklāt citu materiālu **5** pārsļveida daļiņas, kuru uzdevums ir uzlabot saķeri ar NP.



5.1. attēls. Sorbenta veidošanas stadijas

1 – cenošfēra, 2 – saistviela, 3 – dzelzi saturošs pulveris, 4 – CS Comsor,  
5 – kūdras daļiņas, 6 – CS Comsor-125

Šis fiziskais modelis ļauj spriest par ģeometrisku konfigurāciju struktūrā, kuras sastāvā ir noteiktas formas daļiņas, neņemot vērā virkni faktoru, kas raksturīgi reāliem granulētiem sorbentiem. Pie šādiem faktoriem pieder pirmām kārtām 2 svarīgas fāzu sastāvdaļas – naftas produkts un šķidrums (ūdens).

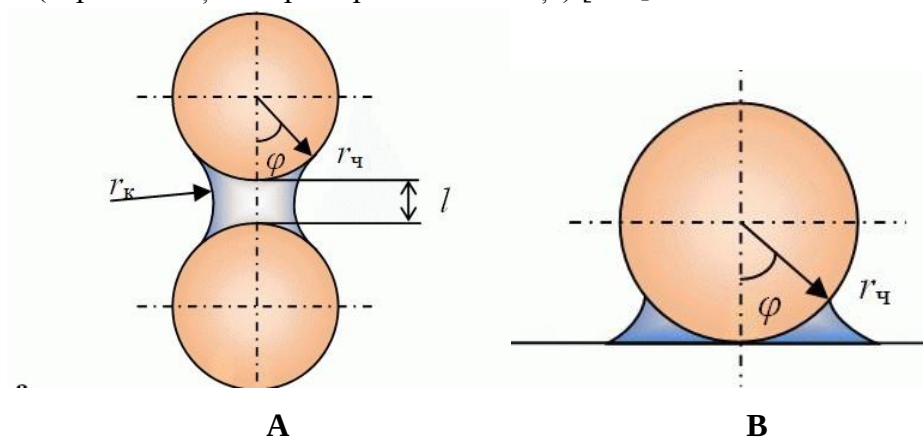
Turklāt jāatzīmē, ka materiāla struktūra nepārtraukti mainās telpā un laikā. To veicina daļiņu pastāvīga kustība, materiāla mijiedarbība ar apkārtējo vidi, magnētisko un elektromagnētisko lauku ietekme. Jāteic, ka daudzi celtniecības materiāli un to izejvielu maisījumi vismaz mikrolīmenī ir mikroheterogēnās dispersās sistēmas, kuru sastāvā ir vairākas fāzes, pie kurām pieder šķidrā komponente. Šādu sistēmu struktūras raksturu lielā mērā nosaka sasaistes vai spēku starp strukturālajiem elementiem (mikrodaļiņas, granulas, u.c.) raksturs un vērtība.

Atkarībā no šo saišu rakstura dispersās sistēmās var izdalīt izturīgus fāžu kontaktus (saaudzēšana uz amorfo daļiņu ķīmiskās mijiedarbības rēķina), tiešos kontaktus sausos pulveros un salīdzinoši vājus molekulārās mijiedarbības (*Van der Vālsa*) spēkus, kas starp

daļiņām darbojas caur šķidrās fāzes starpkārtām. Otrā un trešā veida struktūru īpatnība ir to mainīgums laikā.

Papildus iepriekš minētajiem mijiedarbības un attiecīgo struktūru veidiem jāizceļ šādas nozīmīgas mijiedarbības kā kapilārās, kas izpaužas trīsfāzu dispersās sistēmās (cietās daļiņas – šķidrums – gāze), pie kurām pieder lietojamais pulvera sorbents naftas produktu uztveršanai.

5.2. attēlā (A) redzams šķidruma (duļķu) izliekums spraugā  $l$  starp sorbenta divām sfēriskās formas daļiņām ar rādiusu  $r$ , kā arī starp sfērisko daļiņu un plakni, kā rezultātā tās tiek pievilktas šķidruma izstiepšanas rezultātā un tajā parādoties negatīvam kapilārajam spiedienam (kapilārās saķeres spēka pamatsastāvdaļa) [156].



5.2. attēls. Kapilārā meniska izveidošanās: starp divām sfēriskajām sorbenta daļiņām (A) un starp daļiņu un plakni (B) [158]

No šķidrās fāzes izliektās virsmas puses darbosies spēks, kas virzīts uz iekšpusi, uz izliekuma centru. Tas rada papildu spiedienu, kura apmērs tiek noteikts ar Laplasa formulu:

$$\Delta p = 2\sigma / rk, \quad (5.1.)$$

kur:

- $\sigma$  – šķidruma virsmas spraiguma koeficients;
- $rk$  – tā virsmas izliekuma rādiuss.

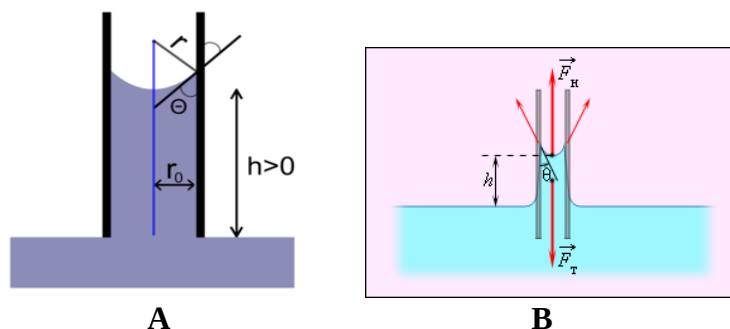
NP sorbcija, izmantojot mikrosfēras, notiek ar daudziem procesiem [103]:

- NP saķere ar feromagnētiskajām daļiņām ar adhēziju,
- NP mehāniskā saķere ar pārsļveida elementiem;
- NP aizturēšana starp daļiņām ar kapilāro efektu (5.3. att.).



5.3.attēls. NP aizturēšana mikrosfēru izveidotajos dobumos

Šajā gadījumā kapilāriem efektiem ir svarīga loma (5.4. att.).



5.4.attēls. Kapilāru parādību shēma (A) un spēku darbība kapilārā (B)

Formula, kas nosaka šķidruma pacelšanas augstumu kapilārā (Borelli - Žirēna formula), attēlota kā:

$$h = 2 \sigma \cos \theta / r_0(\rho - \rho_0) g, \quad (5.2.)$$

kur:

- $\sigma$  – šķidruma virsmas spraiguma koeficients;
- $h$  – šķidruma staba pacelšanās augstums;
- $\theta$  – kapilāra sienas saslāpšanās ar šķidrumu leņķis;
- $g$  – brīvās krišanas paātrinājums;
- $\rho$  – šķidruma blīvums;
- $\rho_0$  – gāzveida fāzes blīvums;
- $r_0$  – kapilāra rādiuss.

Jo mazāks kapilāra rādiuss  $r_0$ , jo augstāk tajā paceļas šķidrums. Šķidruma staba pacelšanās augstums pieaug arī līdz ar šķidruma virsmas sprieguma koeficienta palielināšanos. Šķidruma pacelšanās kapilārā turpinās līdz brīdim, kamēr smaguma spēka  $F_m$ , kas iedarbojas uz šķidruma staba kapilārā, modulis nebūs vienāds ar rezultātā iegūto virsmas sprieguma  $F_H$  spēku moduli, kas darbojas gar šķidruma saskarsmes robežu ar kapilāra virsmu.

Aprēķini tika veikti šādiem materiāliem:

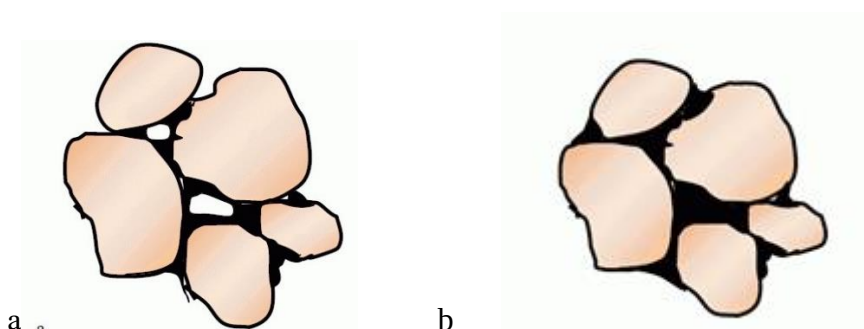
- keramikas mikrosfērai, kuras diametrs ir 100  $\mu\text{m}$ , blīvums 0,4 g/cm<sup>3</sup>;
- dzelzs pulvera monoslānim ar daļiņu izmēru 30  $\mu\text{m}$ .

$F_T$  – duļķu smaguma spēks (5.4. b att.) ir atkarīgs no sorbenta, NP, ūdens masas un īpatnības. Aprēķinos var pieņemt ūdens daudzumu, kas tiek noturēts mikrosfēras porās līdz 5-8 %, bet eļļas uzsūkšanas spēju – līdz 30 % no sorbenta masas.

Kapilāro spēku pārsvars pār citām starpdāļiņu mijiedarbības sastāvdaļām īpaši manāms daļiņām, kuru izmērs ir lielāks par 10  $\mu\text{m}$  un līdz pat 1-2 mm. Tieši ar kapilārās saķeres spēku darbību var izskaidrot sorbcijas parādību pulverveida sorbentam uz virsmas daļiņu sarežģītās formas (porainas formas) pamata.

Līdzīgi tam, kā veidojas kondensācijas vai koagulācijas struktūras, kapilārās saķeres spēku ietekmē rodas kapilārās struktūras (4.5. attēls), kuras pēc tam atstāj ietekmi uz no šādām sistēmām saņemto materiālu uzbūvi un īpašībām.

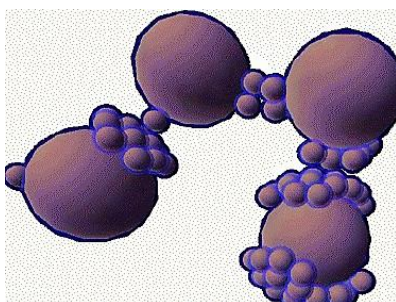
Trīsfāzu sistēmā, pie kuras pieder kompozītsorbents ar duļķēm, kapilāro menisku parādīšanās un kapilārās saķeres spēku rašanās starp sīkdispersām un lieldispersām daļiņām izraisa sīkdisperso daļiņu pielipšanu pie lieldispersām, izveidojot agregātus – globulas. Turklāt atkarībā no virsmas stāvokļa tiek iegūta dažāda NP slapināmība.



5.5. attēls. Daļēja (a) un pilnīga (b) NP sorbenta saslavināšana

Izveidojot sorbenta telpiskās šūnainās-globulārās struktūras struktūras-imitācijas modeli, jāņem vērā feromagnētiskā materiāla magnētisko spēku izpausme

Sīkās daļiņas to ietekmē tiek izvietotas spraugās starp lielajām daļiņām, sekmējot arku struktūru veidošanos (5.6. attēls).



5.6.attēls. Sorbenta sīko un lielo daļiņu mijiedarbības trīsdimensiju modelis

Iegūtajai daļiņu ģeometriskajai struktūrai var izmantot „savelkošo” ( $\Delta p +$ ) un „saraujošo” spēku ( $\Delta p -$ ) sistēmu, ievadot naftas produkta virsmas sprieguma koeficientu ūdenī un sorbenta daļiņu materiāla blīvumu.



## 6. MAGNĒTISKĀ LAUKA IEDARBĪBA UZ SĪKDISPERSAJĀM DAĻIŅĀM ŪDENĪ

NP attīrīšanas no ūdens, izmantojot feromagnētiskos sorbentus, metodes pamatā ir magnētiskā lauka mijiedarbība ar sīkdispersām daļiņām, kam piemīt magnētiskas īpašības [106]. Lielākoties interesanti ir dzelzs un dzelzi saturošie materiāli, kuros ir niķelis un kobalts. Magnētiskā lauka iedarbībā magnētiskajā materiālā notiek magnetizācija  $J$ , kam raksturīgs materiāla apjoma magnētiskais moments  $M/V$ . Magnētiskā materiāla magnetizācija pie zināmas magnētiskā lauka intensitātes sprieguma  $H_E$  sasniedz vislielāko vērtību  $J_E$ , kas pie turpmākas lauka sprieguma palielināšanās nemainās. Šo vērtību sauc par piesātinājuma magnetizāciju. Dzelzij tā ir  $1,27 \times 10^6$  A/m [107]. To var sasniegt ar lielām magnētiskā lauka indukcijas vērtībām. Dzelzij tā ir apmēram  $2,15 T_L$ , bet niķelim – tikai  $0,61 T_L$  [108].

Ir jāuzsver, ka magnētisko materiālu īpašības, piemēram, piesātinājuma magnetizācija, magnētiskā caurlaidība, magnētiskā enerģija u.c. ir atkarīgas galvenokārt no materiāla kristāliskās struktūras. Tāpēc niķeli saturošo tērauda atkritumu izmantošana par pamatu sorbentam būs atzīstama par labāku, bet varam vai fosforam sorbenta sastāvā nebūs nekādas ietekmes uz sorbcijas procesu.

Ja elektromagnētiskais lauks iedarbojas ar spriegumu  $H_1$ , materiāla magnetizācija sasniedz lielumu  $J_n$ , bet tad mainās atkarībā no relaksācijas laika  $k$ .

$$J_n = J_\infty (1 - e^{-t/k}), \quad (6.1.)$$

kur:  $J_\infty$  – materiāla magnetizācija pie  $t=\infty$ ;

$k$  – relaksācijas laiks.

Tehniski tīra dzelzs ir magnētisks materiāls ar vislielāko piesātinājuma magnetizāciju. Tāpēc to ir vislietderīgāk izmantot sorbenta izgatavošanai.

Cits svarīgs parametrs, kas ietekmē feromagnētiskā sorbenta sorbcijas procesu, ir tā magnētiskā caurlaidība  $\mu$ . Tā norāda, cik reižu magnētiskā lauka indukcija vidē  $B$  (tas ir, sorbenta uz NP virsmas) atšķiras no ārējā magnetizētā lauka  $B_0$ .

Paaugstināts oglekļa, skābekļa un sēra saturs visvairāk samazina  $\mu$ . Tāpēc sorbenta ilgstoša glabāšana izraisīs tā kvalitātes pasliktināšanos un sorbcijas efektivitātes samazināšanos. Nav lietderīga arī augsta oglekļa satura tērauda kā feromagnētiskā sorbenta elementu izmantošana.

Duļķu noturēšana uz ūdens-eļļas virsmas notiek uz vides virsmas nostiepšanas spēku rēķina (šajā gadījumā tā ir ūdens - eļļas plēvīte), kā arī pateicoties gaisa spilvenam, kas atrodas sorbenta daļiņu porās. Duļķēm paceļoties plēvītes virsmas izliekšanās rezultātā,  $F_a$  vērtība samazināsies.  $F_a$  vērtību, aprēķinot magnēta spēka vajadzīgo jaudu, var ņemt vērā koeficienta 1,1–1,2 veidā.

Elektromagnēta  $F_m$  cēlējspēka vērtību nosaka pēc formulas:

$$F_m = 4\pi \left( \frac{nI\mu\alpha}{cL} \right)^2, \quad (6.2.)$$

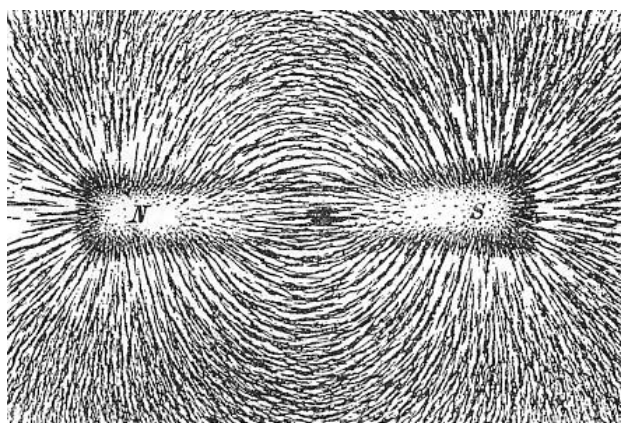
kur  $n$  – elektromagnēta vijumu skaits;

$I$  – strāvas stiprums tinumā;

$\mu$  – vides magnētiskā caurlaidība;

$\alpha$  – magnēta biezums;  
 $L$  – kontūra perimetrs;  
 $c$  – gaismas ātrums.

Pastāvīgā magnēta magnētisko lauku rada elektronu magnētiskie momenti. Magnētiskā lauka pamatīpašība ir tā spēks, ko nosaka magnētiskās indukcijas vektors  $B$ . SI sistēmā magnētiskā indukcija tiek mērīta teslās (T). Magnētiskais lauks — tas ir īpašs matērijas veids, kuru izmantojot, notiek mijiedarbība starp kustīgām uzlādētām daļiņām vai ķermeņiem, kuriem piemīt magnētiskais moments. Kad feromagnētiskās daļiņas nokļūst pastāvīgā magnēta darbības zonā, tās izveido attēlu saskaņā ar magnētiskajām spēka līnijām (6.1. att.).



6.1. attēls. Pastāvīgā magnēta magnētiskās spēka līnijas

Ir zināmi šādi pastāvīgo magnētu veidi [165]:

- keramikas magnēti (ferrīti);
- neodīma – dzelzs - bora (Nd-Fe-B, NdFeB, NIB);
- samārija-kobalta (SmCo);
- alniko (Alnico).

Pastāvīgā magnēta pievilkšanas spēks  $F_m$  (vai tā jauda) ir atkarīga no daudziem parametriem, pirmkārt, paša magnēta lieluma, tā materiāla un magnetizētības, magnēta izgatavošanas tehnoloģijas, attāluma un saskares laukuma ar pievelkamo priekšmetu un no pievelkamā priekšmeta lieluma un materiāla, ārējās temperatūras (paaugstinot temperatūru, materiālu magnētiskās īpašības pasliktinās).



## 7. EKSPERIMENTĀLĀ PĒTĪJUMA METODOLOĢIJA, METODES UN IEKĀRTAS

### 7.1. Izmantotais aprīkojums

Tika veikts eksperimentālais darbs ar pulverveida materiāliem, kuru daļiņu izmērs ir no 10 līdz 200  $\mu\text{m}$ . Tāpēc pašu pulveru, izgatavoto maisījumu, kā arī duļķu, kuru sastāvā ir feromagētiskais pulveris, ūdens un naftas produkti, īpašību izpētei izmantotas daudzveidīgas iekārtas. Vispirms tika noteiktas tādas īpašības kā daļiņu beramsvars, izmērs un forma, pulverveida materiālu plūstamība, saistītspēja attiecībā uz naftas produktiem, ūdensuzsūce, peldspēja u.c.

*Daļiņu izmērs* tika noteikts, izmantojot gaismas mikroskopijas metodi ar mikroskopu *Biolam 70-R* [15]. *Pulvera frakciju sastāva izpēte* tika veikta, izmantojot ierīci *Lāzera granulometrs Fritsch Analysette 22* saskaņā ar metodiku [109]. *Sauso pulveru un maisījumu plūstamības* tika novērtēta pēc metodikas [11] un ierīcē, kas parādīta 7.1. attēlā. *Daļiņu virsmas morfoloģijas pētīšanai* izmantots skenējošs elektronu mikroskops (SEM) *Zeiss EVO MA-15* ar augstu izšķirtspēju, atstaroto elektronu detektoru (BSE).

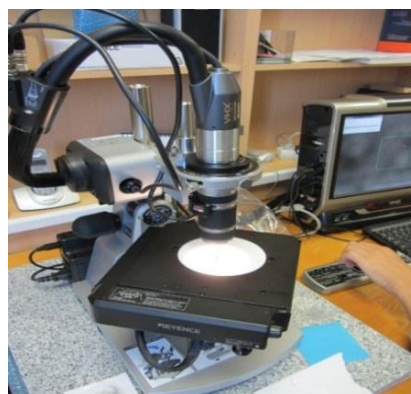
*Lai novērtētu beramsvaru*, tika izmantots tilpuma skaitītājs [110]. Tika nosvērta koniska graduēta plastmasas mēģene, kuras tilpums ir 1,5  $\text{cm}^3$ , tajā tika ievietots pētāmās vielas 1  $\text{cm}^3$ , un tika noteikts mēģenes svars ar vielu. Vielas beramsvaru aprēķināja kā mēģenes ar vielu un pašas mēģenes svara starpību.

*Svēršana* notika ar *Ohaus* firmas analītiskajiem svāriem ar mērījumu precizitāti 0,1 mg un sekundāro elektronu detektoru (SE) [111]. Melnbaltie attēli iegūti ar datora palīdzību un analizēti *Image Pro 7* attēlu analīzes sistēmā (*Media Cybernetics*) [112]. EDS, aprīkots ar *INCA Energy 350*, tika izmantots, lai novērtētu CS morfoloģiju un struktūru.

*Mikrostruktūras skatīšanai* tika izmantota, lai uzņemtu skenējošo elektronu mikrogrāfiju. Korporācijas *Keyence* optiskais mikroskops *VHX-2000* ar *VH-Z20R/W* un *VH-Z500R/W* objektīviem un ar 54 Mpix digitālu kamerai tika izmantots optiskajai attēlu veidošanai (7.2. att.) [113].



7.1. attēls. Pulvera plūstamības  
novērtēšanas ierīce



7.2. attēls. Mikroskops VHX-2000: Keyence  
REMAX

*Termogravimetriskajiem pētījumiem izmantota Jupiter firmas „NETZSCH-Gerätebau GmbH” (Vācija) termiskās analīzes iekārta STA 449F1 [114].*

*XRD mērījumi tika veikti, izmantojot Rigaku Ultima+ difraktometru ar Cu K $\alpha$  apstarošanu. Kristāliskās fāzes identifikācija tika realizēta ar International Centre for Diffraction Data (ICDD) datubāzes un Sleeve+2008 programmatūras palīdzību [115].*

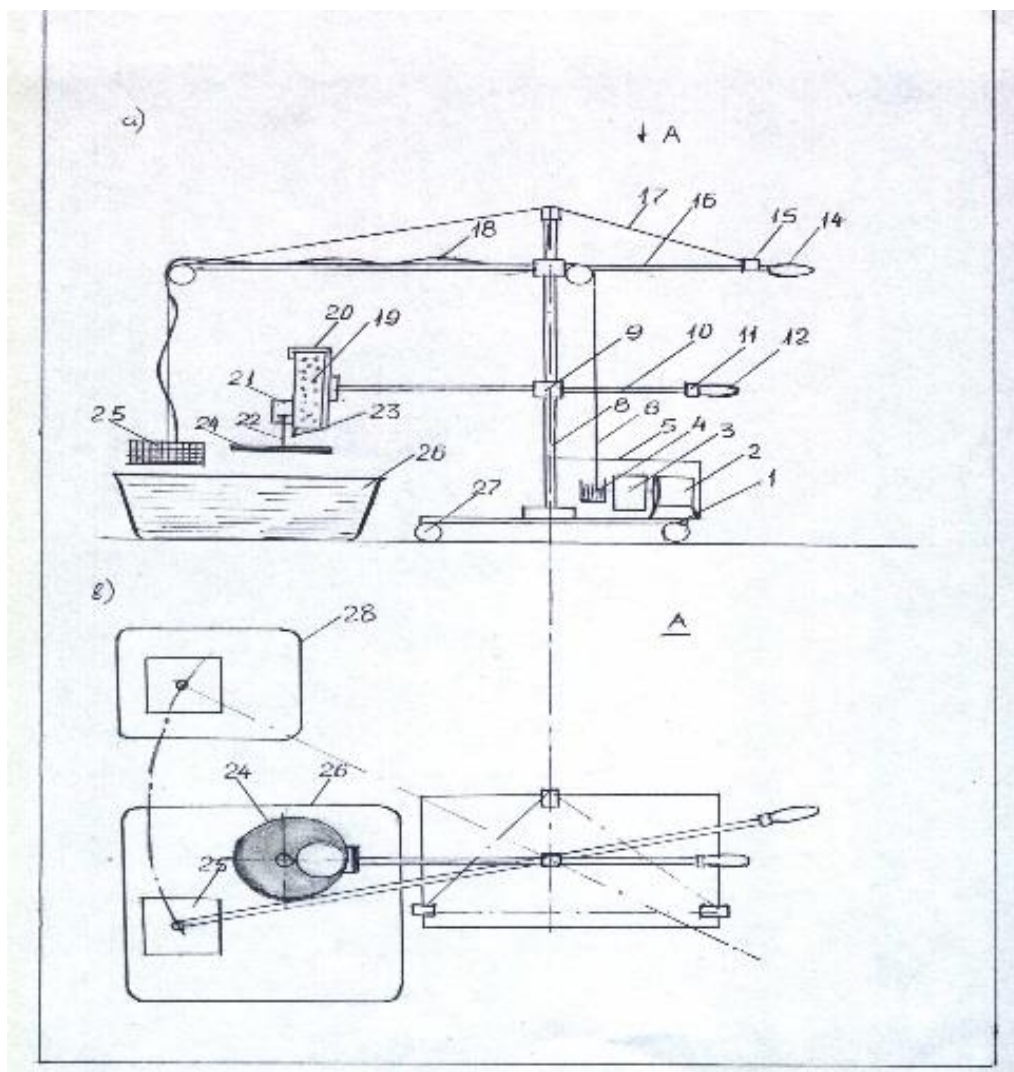
*Pulveru īpatnējā virsma noteikta ar firmas „Beckman Coulter, Inc.” (ASV) analizatoru SA 3100 [125].*

*Pulveru izsmidzināšana tika veikta ar jaunizstrādātās iekārtas palīdzību [117] (7.3. attēls).*



**7.3. attēls. Eksperimentālā ierīce pulverveida sorbenta izsmidzināšanai un duļķu savākšanai, izmantojot elektromagnētu kopskats**

Ierīce (7.4. att.) sastāv no pārvietojamās platformas 1, kurā ir uzstādīts elektromotors 2 ar reduktoru 3 un vinča 4. Elektromagnēta pacelšanas pievads 25 nosegts ar apvalku 5, elektromagnēts pakārts tērauda trosē 6. Uz platformas 1 uzstādīts arī vertikāls statnis 8, uz kura, izmantojot uznavu 9, nostiprināts horizontāls stienis 10 ar pulvera izsmidzināšanas mezglu. Pulveris atrodas tvertnē 19. Tvertnes 19 sienas nostiprināts elektromotors 21 ar vārpstu 22 un disku 24. Elektromagnēta 25 pagriešanas vadība tiek īstenota ar rokturi 14, kas atrodas uz horizontālā stieņa 16. Tvertnes ietilpība ir 2 litri (7.5. a att.). Ar piedziņas palīdzību disks 24 griežas ar ātrumu 2000 apgr./min., kas ļauj veikt pulvera izsmidzināšanu ar ātrumu 2-2,5 m/min.



7.4. attēls. Eksperimentālās ierīces pulverveida sorbenta izsmidzināšanai un duļķu savākšanai, izmantojot elektromagnētu shēma



A



B



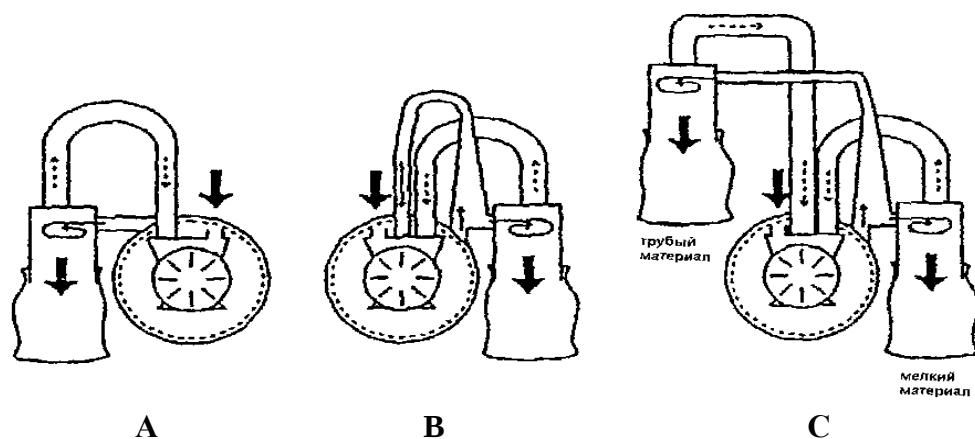
C

7.5. attēls. Eksperimentālās iekārtas mezgli: izsmidzināšanas mehānisms (A), vanna (B) un elektromagnētiskā spole duļķu pacelšanai ar elastīgu trosi (C)

*Sorbenta ar uzņemtajiem NP savākšana* realizēta ar magnētiskās [118] un elektromagnētiskās iekārtas [120] palīdzību, kas tika izstrādāta no jauna.

Elektromagnēta nolaišana līdz ūdens virsmai notiek, izmantojot pievadu ar elektrodzinēju. Elektromagnēta pārvietošana darba zonas horizontālajā plaknē notiek ar sviras 16 un roktura 15 palīdzību. Plakanā tipa elektromagnēts sver 4 kg. Tas ir novīts no vara vada, kura diametrs ir 1,2 mm. Padodot 4A strāvu uz tinumu, tā celjspēja sasniedz 0,3 kg, bet pie 6A strāvas – 7,5 kg.

*Sorbentu izgatavošanai* izmantota materiālu sasmalcināšana ar liela ātruma dezintegratora DSL-175, (max 12000 min<sup>-1</sup>) palīdzību [128], pulveru sajaukšana un emulsijas sagatavošana, izmantojot dispergatoru KMD 1,5 (max 6000 min<sup>-1</sup>) [116].



#### 7.6. attēls. Dezintegratora izmantošanas varianti:

tiešā sasmalcināšana (A); separācijas sasmalcināšana (B), selektīvā sasmalcināšana (C)

Darbā izmantotas trīs galvenās sasmalcināšanas shēmas (7.6. att.): tiešā, separācijas un selektīvā.

1. Tiešajā sasmalcināšanā (7.6. c att.) sākotnējais materiāls nokļūst dezintegratorā, kur tas tiek pakļauts virknei augstas intensitātes sitienu un izlido gatavā produkta savācējā. Gaiss tiek virzīts atpakaļ uz darba kameru.

2. Separācijas sasmalcināšanā (7.6. att.) izejmateriāls nonāk dezintegratorā, tiek pakļauts virknei augstas intensitātes sitienu un izlido separatorā, kur smalkais materiāls tiek atdalīts un tiek virzīts uz gatavā produkta savācēju, bet rupjais materiāls nonāk atpakaļ kamerā, tādējādi tiek pakļauts tik daudziem augstas intensitātes sitienu cikliem, kamēr nevarēs caur separatoru izkļūt uz sasmalcinātā materiāla traktu.

3. Selektīvā sasmalcināšana (7.6. att.) ir separācijas sasmalcināšanas paveids, kur prāvais materiāls tiek virzīts nevis uz atkārtotu apstrādi, bet uz rupjā materiāla savācēju. Tas ir lietderīgs, lai atdalītu materiālu, kurā ietilpst komponenti ar atšķirīgām īpašībām (piemēram, cietības, blīvuma u.c.).

Sasmalcināmā materiāla apstrādei tika izmantots dezintegrators DS-A3 iepriekšējai sasmalcināšanai un starpsasmalcināšanai, kā arī laboratorijas dezintegrators-separatora DSL-175 ar inerciālās un centrifugālās separācijas sistēmu. Lai novērtētu materiāla



sasmalcināmību, tika piemērota metodika, lai noteiktu sasmalcināšanas īpatnējo enerģiju  $E_s$  – enerģiju, kas tiek tērēta tieši materiāla sasmalcināšanai [155].

*Materiālu magnetizēšana* notika ar magnetizēšanas ierīces palīdzību (7.7. att.). Magnetizēšana tika vērtēta, izmantojot Gaussmetru FH-55, MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH (RTU PM lab.) (7.8. att.).



7.7. attēls. Magnetizēšanas ierīce



7.8. attēls. Gauss- / Teslametrs FH-55, MAGNET-PHYSIK Dr. Steingroever GmbH

*Sorbentu un izejvielu ūdensuzsūces noteikšana* tika veikta saskaņā ar metodiku [14]. Plastmasas mēģenē, kuras tilpums ir  $5 \text{ cm}^3$ , tika ievietoti pa  $500 \text{ mg}$  sākotnējās vielas un sorbenta, nosvērtas mēģenes un pievienoti  $4 \text{ ml}$  ūdens. Mēģenes ar vielu vai sorbentu un ūdeni tika ievietotas mehāniskajā kratītājā vai inkubētas  $30$  minūšu laikā. No mēģenēm tika noliets ūdens caur biezu papīra filtru un tika noteikts mēģenes svars kopā ar sorbentu pēc kontakta ar ūdeni. Tika veikti aprēķini par sākotnējā materiāla un uz tā pamata iegūtā sorbenta ūdensuzsūces attiecību.

*Sorbentu saistīšanas spēja* attiecībā pret naftas produktiem tika noteikta saskaņā ar metodiku [16]. Iepriekš nosvērtā Petri plastmasas traukā ar tilpumu  $50 \text{ cm}^3$  tika ielieti  $30 \text{ cm}^3$  ūdens un  $1 \text{ cm}^3$  naftas produkta. Tika paņemts sorbenta iesvars  $50 \text{ mg}$  vai  $100 \text{ mg}$ , un no augšas tika uzlikts sorbents uz naftas produktu plankuma, samaisīts, viegli šūpojot  $5$  minūtes, un savāktais maisījums tika noņemts no virsmas. Noņemšanas pilnīgums tika vērtēts vai nu vizuāli, vai ar svēršanu.

*Kinētisko noturību* dispersajās sistēmās (dispersās sistēmas spēja saglabāt vienmērīgu daļiņu izkārtojumu pa visu dispersijas vides tilpumu) apraksta ar Stoksa likumu [129]:

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{\mu}, \quad (7.1.)$$

kur

$V_s$  – nostabilizējies daļiņas ātrums (m/s) (daļiņa kustas virzienā uz leju, ja  $\rho_p > \rho_f$ , un uz augšu gadījumā, ja  $\rho_p < \rho_f$ );

$r$  – daļiņas Stoksa rādiuss, m;

$g$  – brīvās krišanas paātrinājums,  $\text{m/s}^2$ ;

$\rho_p$  – daļiņu blīvums, kg/m<sup>3</sup>;

$\rho_f$  – šķidrums blīvums, kg/m<sup>3</sup>;

$\mu$  – šķidrums dinamiskā viskozitāte, Pa s.

Pamatojoties uz Stoksa formulu (7.2.), sedimentācijas (noslāņošanās) ātrums ir tieši proporcionāls daļiņu rādiusa, fāzes un vides blīvumu starpības kvadrātam, kā arī apgriezti proporcionāls vides viskozitātei.

Starpdaļiņu tukšumu aizņemto tilpumu aprēķina pēc formulas:

$$P = \frac{V_{par} - (V_{kop} - V_{šķid})}{V_{par}} \cdot 100\%, \quad (7.2.)$$

kur

$V_{par}$  – brīvi bērtā parauga tilpums, ml;

$V_{kop}$  – maisījuma (paraugs + šķidrums) tilpums, ml;

$V_{šķid}$  – cietes šķidrums tilpums, ml.

## 7.2. Pētījumiem izmantotie materiāli

Eksperimentālā darba veikšanai tika izmantoti šādi materiāli un reaģenti:

- benzīns 98, *AS Statoil*, Latvija;
- dipsersants *DOLAFLUX B 11 Zschimmer & Schwarz GmbH*, Vācija;
- dīzeļdegviela *Futura*, *AS Neste* Latvija, Latvija;
- *H3PO4 Sigma Aldrich*;
- krāsviela *bezaktiv turquoise blue V-G*;
- motoreļļa 5W-10, *AS Statoil*, Latvija;
- NaCl, analītiski tīrs, *Sigma Aldrich*;
- NaOH hidroksīds, *Sigma Aldrich*;
- PPS granulas, *Tenapors*, Latvija;
- putujošais aģents *SCHÄUMUNGSMITTEL W 53 FLÜSSIG*, *Zschimmer & Schwarz GmbH*, Vācija.

Kā sākotnējie pulverveida materiāli sorbentu ar feromagnētiskajām īpašībām izgatavošanai tika izmantoti dzelzs pulveri:

- ASC 100.29 – izsmidzināts, izmantots konstrukcijas detaļu ražošanā ar pulvermetallurģijas metodēm;
- MH 80.23 – atjaunots porains, izmantots pašēļļošanas slīdgultņu ražošanā;
- M20/80-19 ar pazeminātu oglekļa saturu un R-12 ar pazeminātu ūdeņraža saturu, ko izmanto berzes izstrādājumu ražošanā. Visi pulveri ir firmas *Höganäs AB* (Zviedrija) [79] ražojums.
- *PŽRV [ПЖРВ]*, kas izsmidzināti ar gaisu un ražoti ООО „СМ-Тяжмаш” [*SIA SSM-Tyazmash*] (Krievija) [126],
- *PŽR [ПЖР]* 3.315.26-30, kas izsmidzināti ar ūdeni un ražoti *КЗПМ [KZPM]* (Ukraina) [127].

Tika pētīta arī iespēja izmantot kā sorbentu Liepājas metalurģijas kombināta markas **RTUS-1** velmēšanas plāvu [156].

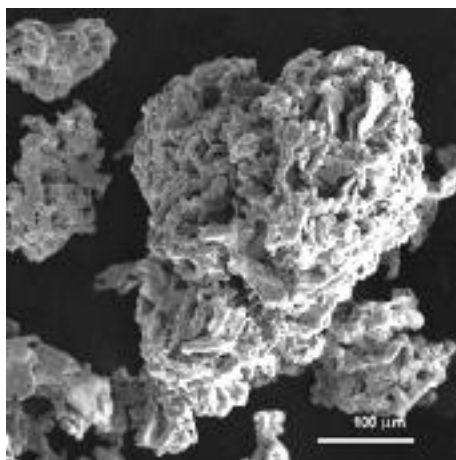
Dažas pulveru uz dzelzs bāzes īpašības norādītas 7.1. tabulā.

7.1. tabula

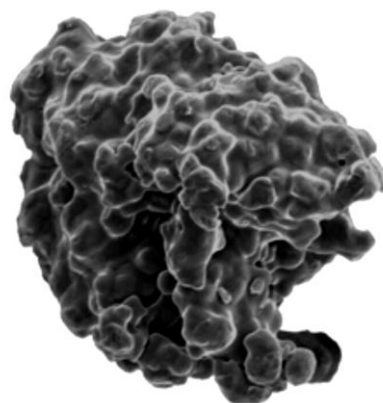
**Pulverveida materiāli pētījumiem**

| Marka                | Ražotājs                         | Beramblīvums<br>$\text{g/cm}^3$ | Daļiņu<br>vidējais<br>izmērs, $\mu\text{m}$ | Īpatnējā<br>virsmā,<br>$\text{m}^2/\text{g}$ | Elementu saturs, masas<br>% |      |
|----------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|------|
|                      |                                  |                                 |                                             |                                              | Fe                          | C    |
| M20/80-19            | Hoganas AB,<br>Zviedrija         | 1,56                            | 250                                         | 0,159                                        | 92                          | 0,23 |
| ASC 100.29           | Hoganas AB,<br>Zviedrija         | 2,98                            | 50                                          | 0,287                                        | 99.9                        | 0,08 |
| R12                  | Hoganas AB,<br>Zviedrija         | 1,35                            | 280                                         | 0,225                                        | 98                          | 0,20 |
| ПЖРВ 2               | ООО „СМ-<br>Тяжмаш”,<br>Krievija | 2,5-2,7                         | 160                                         | Nav datu                                     | 97                          | 0,22 |
| Plāva RTUS-1         | RTU, Rīga,<br>Latvija            | 2,50                            | 160                                         | 0, 230                                       | 73                          | 0,80 |
| CMS                  | Hoganas AB,<br>Zviedrija         | 2,6                             | 20                                          | 0,315                                        | 88                          | 0,85 |
| MH 80.23             | Hoganas AB,<br>Zviedrija         | 2,3                             | 80                                          | 0,298                                        | 99,6                        | 0,08 |
| ПЖР 3. 315.26-<br>30 | KZPM,<br>Ukraina                 | 2,5-2,7                         | 100                                         | Nav datu                                     | 95                          | 0,05 |

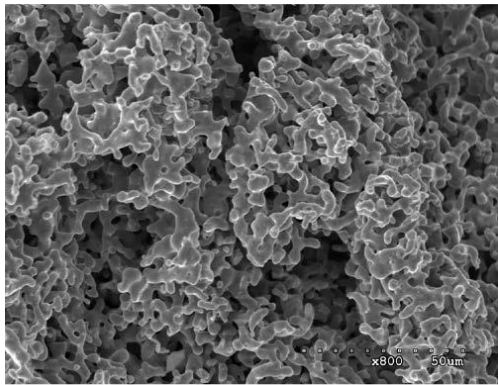
7.9.–7.15. attēlā redzami pulveru un dažu dispersu sorbentu uz dzelzs pulveru bāzes daļiņu virsmas morfoloģijas izpētes rezultāti.



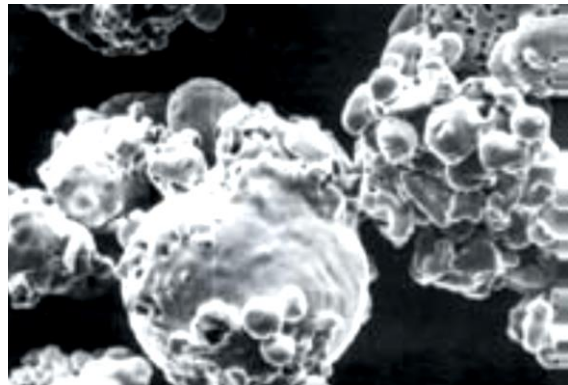
7.9. attēls. Dzelzs pulvera daļiņu virsmas morfoloģija, M20/80-19



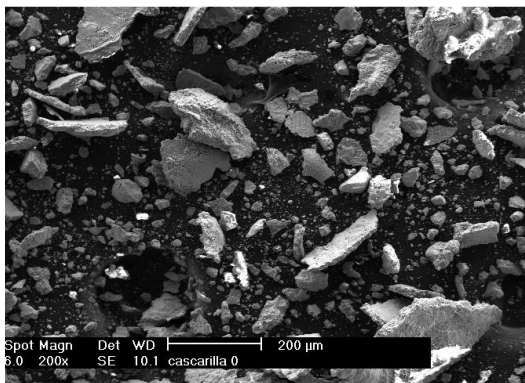
7.10. attēls. Dzelzs pulvera daļiņu virsmas morfoloģija, ASC 100.29



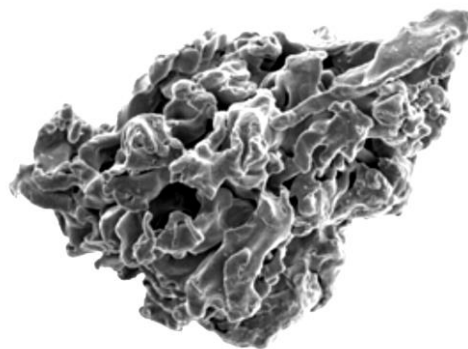
**7.11. attēls. Dzelzs pulvera daļiņu virsmas morfoloģija, R12**



**7.12. attēls. Dzelzs pulvera daļiņu virsmas morfoloģija, ПЖРВ2**



**7.13. attēls. Dzelzs pulvera daļiņu virsmas morfoloģija, RTUS-1 Plāva**



**7.15. attēls. Dzelzs pulvera daļiņu virsmas morfoloģija, MH 80.23**

7.9. –7.15. attēlā redzams, ka vairumam izpētīto dzelzs pulvera daļiņu ir attīstīta poraina forma, kam raksturīga mikro- un makroporu sistēmas klātbūtne, kas no virsmas izplatās daļiņas iekšienē. Plāvas daļiņām pārsvarā ir plātņaini zvīņaina forma, ko caurvij ļoti sīku poru sistēma, par ko netieši liecina pāris kārtu lielākā īpatnējās virsmas vērtība, salīdzinot ar šīs pašas fizikālās īpašības lielumu visu izpētīto marku dzelzs pulveriem.

Veiktā analīze parādīja, ka kombinēto sorbentu izgatavošanai vislietderīgāk ir izmantot tīrus, atjaunotus ASC 100.29 tipa pulverus, kuriem pie izsmidzināšanas ir augsta plūstamība un liela īpatnējā virsma. Šāda pulvera cena ir vairāk nekā 1200 EUR par tonnu. Krievijā vai Ukrainā ražotie pulveri PZhR (ПЖР) un PZhRV (ПЖРВ) ir daudz lētāki (800–1000 EUR par tonnu), bet tie iepriekš ir jāklasificē, jo tiem ir liels daļiņu izmēru diapazons – no 30 līdz 300 μm.

Kā sorbentus bez papildu apstrādes var izmantot arī sasmalcinātu velmēšanas plāvu RTUS. Tai ir sliktākas magnētiskās īpašības, bet cena nepārsniedz 200–300 EUR par tonnu.



## 8. KOMPOZĪTU FEROMAGNĒTISKĀ SORBENTA IZVEIDOŠANA

Strādājot pie tēmas „Feromagnētiskie sorbenti un to iespējas izlietu naftas produktu piesārņojuma savākšanā”, liela uzmanība tika pievērsta eksperimentālajam darbam, kas aptvēra feromagnētisko sorbentu izgatavošanas un to darbības posmus, kā arī to atkārtotas izmantošanas un utilizācijas iespējas.

Kompozītu pulverveida feromagnētiskā sorbenta ar izteiktām KFMS magnētiskajām īpašībām izveidošanas aktualitāte tiek uzsvērta daudzos patentu pētījumos, it īpaši darbos [131-133]. Autori izmantoja dažādas bāzes, kuras tika piesātinātas ar sīkdispersajām (feromagnētiskajām) daļiņām. Rīgas Tehniskajā universitātē šajā virzienā tika uzsākti pētījumi arī ar dzelzs pulveriem [17]. Iepriekšējo pētījumu kopējais trūkums ir sorbenta daļiņu liels īpatsvars un tā dēļ to sliktā peldspēja.

Šajā darbā ir piedāvāta jauna tehnoloģija kompozītu feromagnētiskā sorbenta (KFS) [134] izgatavošanai, kas ietver keramikas materiāla dobu cenosfēru (CSF) bāzes sagatavošanu, tad to modificēšanu, uzklājot feromagnētisko pulveri un pievienojot vieglos produktus, kas palielina peldspēju un sorbcijas spēju.

Šajā darbā tika izpētīti četri cenosfēru komerciāli pieejamie veidi, to izcelsme (atradne un TEC) parādīti 8.1. tabulā.

8.1. tabula

Izmantoto CSF apzīmējums, izcelsmes avots un granulometrija

| <i>Parauga<br/>apzīmējums</i> | <i>Ogļu<br/>atradne</i> | <i>TEC</i>    | <i>Granulometriskais<br/>sastāvs, <math>\mu\text{m}</math></i> |
|-------------------------------|-------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------|
| CSF1                          | Kuznetckoe              | Troickaja     | 250-500                                                        |
| CSF2                          | Kuznetckoe              | Troickaja     | 56-100                                                         |
| CSF3                          | Kuznetckoe              | Troickaja     | 150-250                                                        |
| CSF4                          | Ekibastuz               | Tom-Usinskaja | 0-500                                                          |

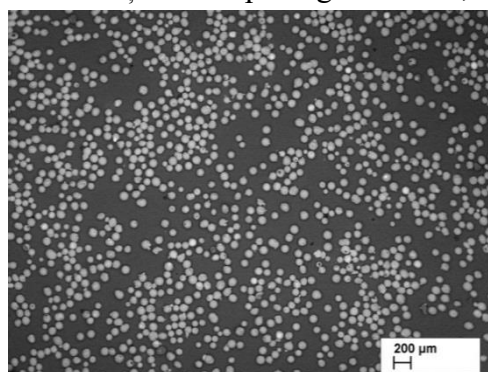
Kā redzams, paraugi CSF1-CSF3 ir nākuši no vienas un tās pašas ogļu atradnes un TEC, kurā veidojas CSF oglekļa dedzināšanas procesā, atšķiras tikai granulometriskais sastāvs un piegādes cena. Tomēr ir nepieciešams noteikt vairākus raksturlielumus, jo var atšķirties gan dedzināšanas režīmi, gan var būt neprecizitātes piegādātāja sniegtajos izejvielu datos.

Kā jau tika norādīts darba teorētiskajā daļā – cenosfēras ir dobi, sfēriski objekti ar gludu virsmu. Cenofērām, kuras tika izmantotas šajā darbā, arī piemīt iepriekš minēto īpašību kopums, kas labi redzams ar optisko (8.1. att.) un SEM mikroskopu iegūtajos attēlos (8.2. att.).

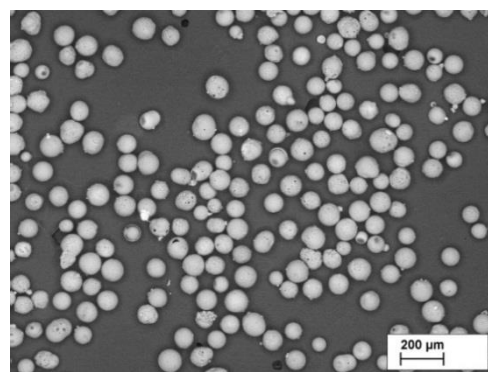


**8.1. attēls. Ar optisko mikroskopu CSF2 iegūtā parauga mikrofotogrāfija**

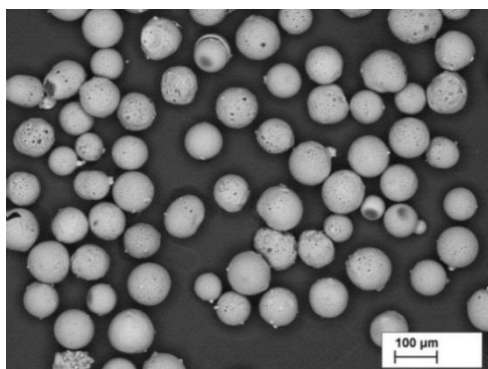
Katram paraugam tika uzņemti vairāk nekā 15 optiskās mikroskopijas attēli. Raksturīgākie no tiem parādīti 8.2. attēlā. To analizējot, var secināt, ka parauga CSF2 gandrīz visām daļiņām piemīt pareiza sfēriska forma praktiski bez ieslēgumiem, tās ir viendabīgas pēc izskata atšķirībā no paraugiem CSF1, CSF3 un CSF4.



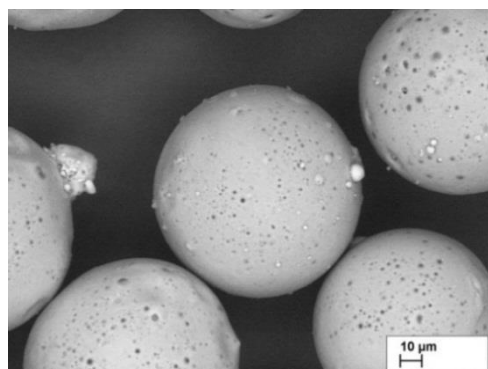
**A**



**B**



**C**



**D**

**8.2. attēls. CSF2 mikrosfēru SEM attēli ar palielinājumu 20x (A), 50x (B), 100x (C), 500x (D)**

Paraugā CS1 redzami objekti, kuri ļoti atšķiras pēc caurspīdīguma un krāsas – cenosfēras tajā ir caurspīdīgas, puscaurspīdīgas, un necaurspīdīgas (baltas). Iespējams, ka caurspīdīguma pakāpe ir atkarīga no cenosfēru sienas biezuma un tās uzbūves. Paraugam CSF3 ir raksturīgi melni ieslēgumi (iespējams, ka līdz galam nesadegusi ogle). Paraugā CSF4

tika konstatētas lodītes ar izmēru, krietni lielāku par 500 μm, kas vēlāk apstiprinājās arī granulometriskajā analizē.

Kīmiskais sastāvs, kas noteikts ar gravimetrisko metodi, paraugiem CSF1, CSF2, CSF3 un CSF4 ir apkopots 8.2. tabulā. Analīze veikta RTU Silikātu materiālu institūta Akmens materiālu konservācijas un restaurācijas centrā.

8.2. tabula

#### Cenosfēru kīmiskais sastāvs

| Paraugs                         | CSF1 | CSF2 | CSF3 | CSF4 | Noteikšanas<br>precizitāte ±, % |
|---------------------------------|------|------|------|------|---------------------------------|
| Sastāvs, masas%                 |      |      |      |      |                                 |
| SiO <sub>2</sub>                | 56,5 | 53,8 | 55,8 | 61,4 | 0,5                             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 36,9 | 40,7 | 37,9 | 24,4 | 0,7                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1,4  | 1,0  | 1,6  | 3,4  | 0,2                             |
| CaO                             | 2,4  | 1,4  | 2,0  | 1,9  | 0,2                             |
| MgO                             | 1,2  | 0,6  | 0,9  | 1,6  | 0,2                             |
| Na <sub>2</sub> O               | 1,1  | 0,5  | 0,7  | 0,5  | 0,1                             |
| K <sub>2</sub> O                | 0,5  | 0,4  | 0,3  | 2,2  | 0,1                             |
| Masas zudumi izkarsējot, masas% |      |      |      |      |                                 |
| 20-400 C°                       | 0,5  | 0,6  | 0,5  | 3,9  | 0,1                             |
| 400-1000 C°                     | 0,1  | 0,4  | 0,1  | 0,2  | 0,1                             |

Analizējot kīmisko sastāvu, var secināt, ka paraugi CSF1, CSF2 un CSF3 ir līdzīgi pēc kīmiskā sastāva, bet paraugs CSF4 ievērojami atšķiras. Galvenās atšķirības – SiO<sub>2</sub> un Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> attiecība, kā arī Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> saturs. Jāatzīmē arī tas, ka CSF4 parauga gadījumā ir daudz lielāks (6,5-7,8 reizes) karsēšanas masas zudums, iespējams, nesadeguša oglekļa dēļ.

Bērums blīvums tika noteikts ar Stoksa tilpummērītāju 6 paralēlos mērījumos. Bērums blīvuma noteikšanas rezultāti ir parādīti 8.3. tabulā. Šie rezultāti nepieciešami receptūru veidošanai. Var atzīmēt, kā paraugam ar plašāko granulometrisko sastāvu (CSF1 un CSF4) raksturīgs nedaudz lielāks blīvums.

8.3. tabula

#### Bērums blīvums noteikšanas rezultāti

| Nr.                               | Parauga masa (25 cm <sup>3</sup> ), g |        |        |        |
|-----------------------------------|---------------------------------------|--------|--------|--------|
|                                   | CSF1                                  | CSF2   | CSF3   | CSF4   |
| Vidējais                          | 9,89                                  | 9,40   | 9,82   | 10,15  |
| SDEV ±g                           | 0,040                                 | 0,031  | 0,090  | 0,089  |
| Bērums blīvums, g/cm <sup>3</sup> | 0,40                                  | 0,38   | 0,39   | 0,41   |
| SDEV ±g/cm <sup>3</sup>           | 0,0016                                | 0,0013 | 0,0036 | 0,0036 |

Lai regulētu viskozitāti, tika izmantots kartupeļu cietes šķīdums ar konc. 10 g/l dejonizētā ūdenī ar 0,01 % virsmas aktīvās vielas (VAV) ((-)-Ethyl L-lactate puriss. p.a., cleaning grade, ≥ 98,0 % (sum of enantiomers, GC) piegādātājs – Fluka (tagad Sigma-

*Aldrich*)). Pētāmo mikrosfēru precīzs tilpums (50 ml) tika iegūts ar Skota tilpuma mērītāja palīdzību, un pēc tam MS sajauktas ar precīzu (100,0 ml) cietes šķīduma tilpumu.

Patiesais mikrosfēru tilpums un tilpuma aizpildīšanas koeficienta noteikšanas rezultāti doti 8.4. tabulā.

8.4. tabula

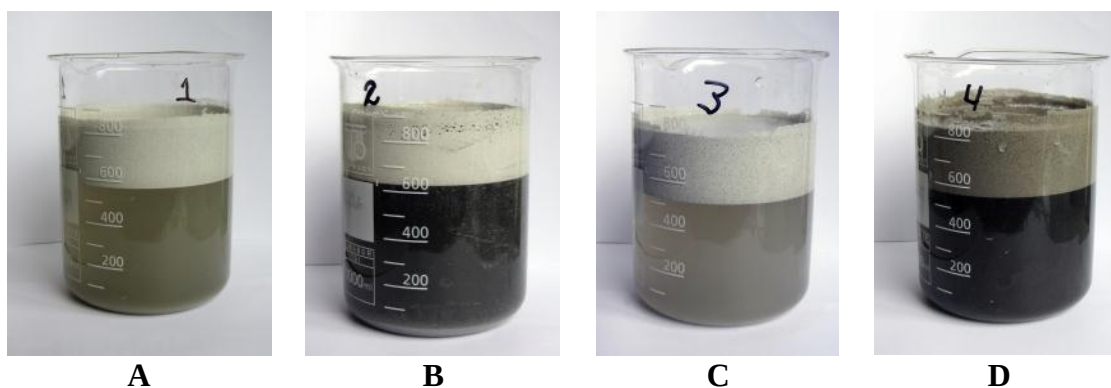
**Patiesā mikrosfēru tilpuma noteikšanas rezultāti**

| Paraugs | Daļiņu<br>izmērs, $\mu\text{m}$ | $V_{\text{par.}}$ ,<br>ml | $V_{\text{šķ-ma}}$ ,<br>ml | $V_{\text{kop.}}$ ,<br>ml | Tukšumi |    |
|---------|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|---------|----|
|         |                                 |                           |                            |                           | ml      | %  |
| SCF1    | 5–500                           | 50                        | 125                        | 155                       | 20      | 40 |
| SCF2    | 56–100                          | 50                        | 120                        | 147                       | 23      | 46 |
| SCF3    | 150–250                         | 50                        | 121                        | 148                       | 23      | 46 |
| SCF4    | 5–500                           | 50                        | 120                        | 150                       | 20      | 40 |

Analizējot 8.4. tabulā dotos rezultātus, var secināt, ka eksistē sakarība starp parauga granulometrisku sastāvu un starpdaļiņu tukšumu tilpumu. Lai noteiktu veselu/bojātu cenosfēru attiecību, tika izmantots 100,00 g cenosfēru analīzes paraugs. 600,0 ml un 1,00 ml VAV ((-)-Ethyl L-lactate puriss. p.a., cleaning grade,  $\geq 98,0$  % (sum of enantiomers, GC) piegādātājs – *Fluka* (tagad *Sigma-Aldrich*)) tiek sajauktas ar destilētu ūdeni 1000 ml tilpuma glāzē, maisījums 10 minūtes tiek maisīts, izmantojot propellerveida maisītāju ar elektrisko piedziņu, ar ātrumu 800 apgr./min. Pēc tam maisījumam ļauj 30 minūtes nostāties.

Peldošo frakciju (ar špaktes un dekantēšanas palīdzību) pārnes uz Bihnera piltuvi, kuras ietilpība ir 250 ml, un skalo ar destilētu ūdeni (200 ml) un etanolu (150 ml), lai atdalītu VAV. Izskalotās cenosfēras stundu žāvē žāvēšanas kamerā 120 °C temperatūrā un pēc tam nosver. Šķidrumu zem nogulsnēm rūpīgi dekantē, nogulsnes pārnes uz Bihnera piltuvi, skalo ar destilētu ūdeni, etanolu, stundu žāvē žāvēšanas kamerā 120 °C temperatūrā un pēc tam nosver. Ņemot vērā nelielo nepeldošās frakcijas daudzumu, izmanto mazāku piltuvi un mazākus skalošanas šķidrumu daudzumus.

Cenosfēru paraugu analīzes gaitā tika ievērots, ka pēc nostādināšanas (noslāņošanās peldošajā un nepeldošajā) šķidrums nokrāsojās melnā krāsā (8.3. D attēls). CSF1 parauga gadījumā šķidrums nokrāsojās dzeltenīgā krāsā.



**8.3. attēls. Veselo/bojāto mikrosfēru daudzuma noteikšana ar flotācijas metodi.**  
Paraugi CSF1 (A), CSF2 (B), CSF3 (C) un CSF4 (D)

Peldošo un nepeldošo mikrosfēru frakciju svēršanas rezultāti, kā arī frakciju procentuālā satura aprēķināšana parādīta 8.5. tabulā.

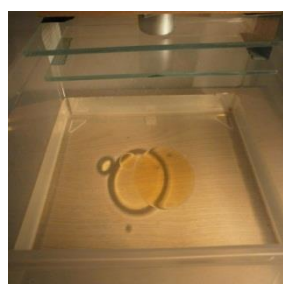
8.5. tabula

**Mikrosfēru peldošās un nepeldošās frakcijas masas un % sastāvs**

| Paraugs | Parauga masa, g | Peldošā frakcija |       | Nepeldošā frakcija |       | Pārbaude, % |
|---------|-----------------|------------------|-------|--------------------|-------|-------------|
|         |                 | Masa, g          | %     | Masa, g            | %     |             |
| CSF1    | 100,00          | 98,68            | 98,68 | 1,09               | 1,09  | 99,77       |
| CSF2    | 100,00          | 88,17            | 88,17 | 11,64              | 11,64 | 99,81       |
| CSF3    | 100,00          | 99,50            | 99,50 | 0,27               | 0,27  | 99,77       |
| CSF4    | 100,00          | 96,49            | 96,49 | 3,18               | 3,18  | 99,67       |

Paraugu CSF1 sastāvā ir 1,09 %, CSF2 – 11,64 %, CSF3 – 0,27 %, CSF4 – 3,18 % bojātu mikrosfēru. Paraugu CSF2 un CSF4 sastāvā iespējama nesadegušu ogles daļiņu klātbūtne.

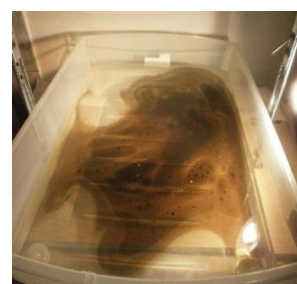
Pavisam tika izmantoti četri naftas produkti – tīra eļļa MV 8, atstrādāta transmisijas eļļa (TE), atstrādāta motoreļļa (ME) un dīzeļdegviela (DD).



**A**



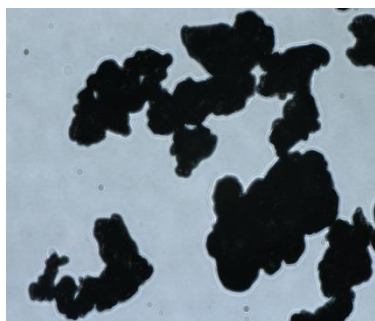
**B**



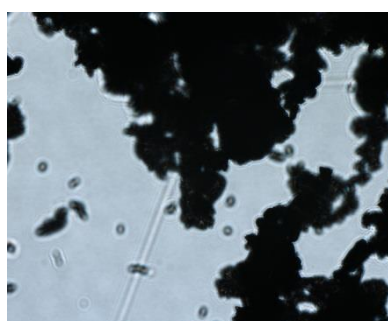
**C**

8.4. attēls. Eļļa ME (A), TE (B) un DD (C) ielieta traukā ar ūdeni

Izsmidzinot dzelzs pulveri uz ūdens virsmas ar naftas produktu, notiek daļiņu koagulācija (8.5. att.).



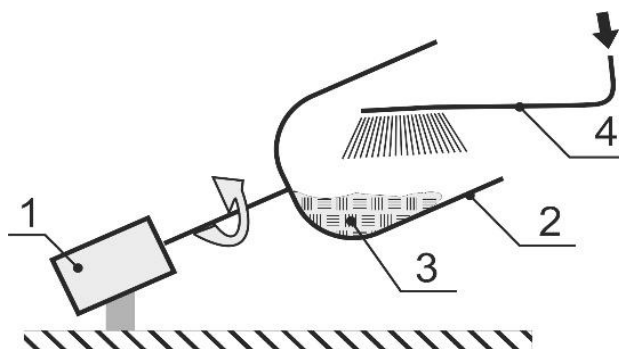
**A**



**B**

8.5. attēls. Dzelzs pulvera koagulācija – 50 μm (A) un 150 μm (B)

Kompozītsorbents (KS) tika izgatavots īpašā sajaucējā – reakcijas kamerā (8.6. att.). Slīpi uzstādīta cilindra nepārtraukta rotācija notika ar ātrumu 300–500 apgr. minūtē.



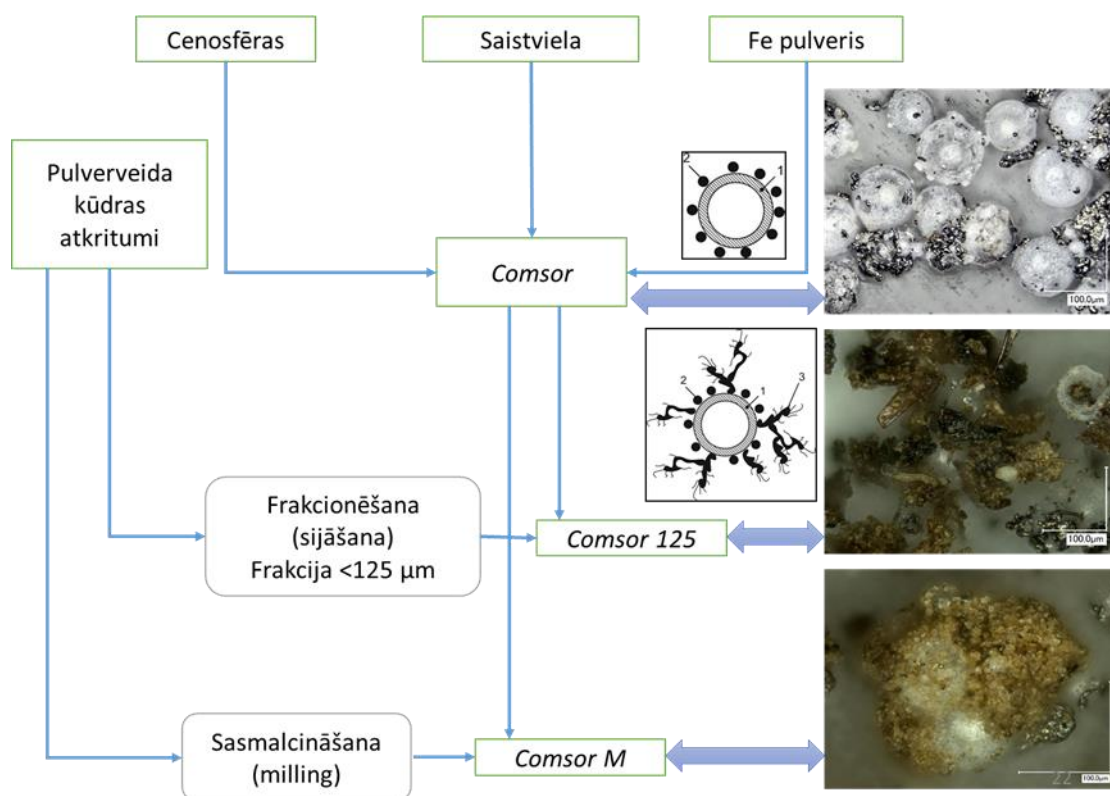
8.6. attēls. KS ražošanas laboratorijas iekārtas shēma

1-motors, 2-cilindrs, 3-apstrādājamais materiāls, 4-saistvielas piegāde

Reakcijas kamerā (rotējošs cilindrs) noteiktās proporcijās piegādā mikrosfēras, feromagnētiska materiāla daļiņas, īpatnējo virsmu palielinošo komponentu (piemēram, alumīnija pārslas un/vai kūdras daļiņas). Saistvielu sadursmes laikā, kā arī turpmākās lodīšu izgatavošanas procesā daļiņas savstarpēji salīp, izveidojot KS. Karsējot panāk saistvielas sacietēšanu. Pēc tam tiek veikta gatavās produkcijas atdalīšana no izejvielu komponentiem ar magnētu un gravitācijas separatoriem. Papildus tam sorbentu var apstrādāt ar hidrofofizējošu sastāvu.

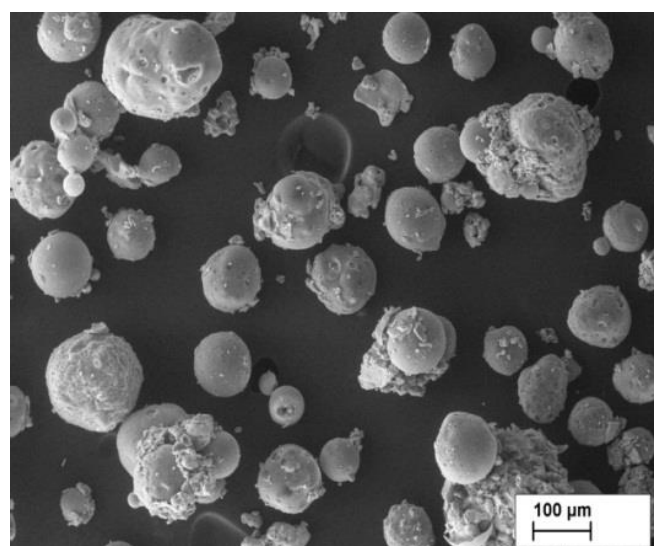
Kompozītsorbenti *Comsor* (8.6. att.), *Comsor-125*, *Comsor-M* izstrādāti, Rīgas Tehniskajai universitātei sadarbojoties ar Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmiju. Iegūšanas tehnoloģija ir aprakstīta patentā [2] P-12-205 2012. gada 28. decembrī.

KFS izgatavošanas tehnoloģiskā procesa shēma parādīta 8.7. attēlā.



8.7. attēls. KFS *Comsor*, *Comsor-125*, *Comsor-M* ražošanas shēma

KFS mikrostruktūra parādīta 8.8. attēlā.



8.8. attēls. KFS *Comsor*

Saistvielu sacietēšanu sekmē karsēšana. Gatavā produkta atdalīšanu no izejvielu komponentiem veic ar magnētu un gravitācijas separatoriem.

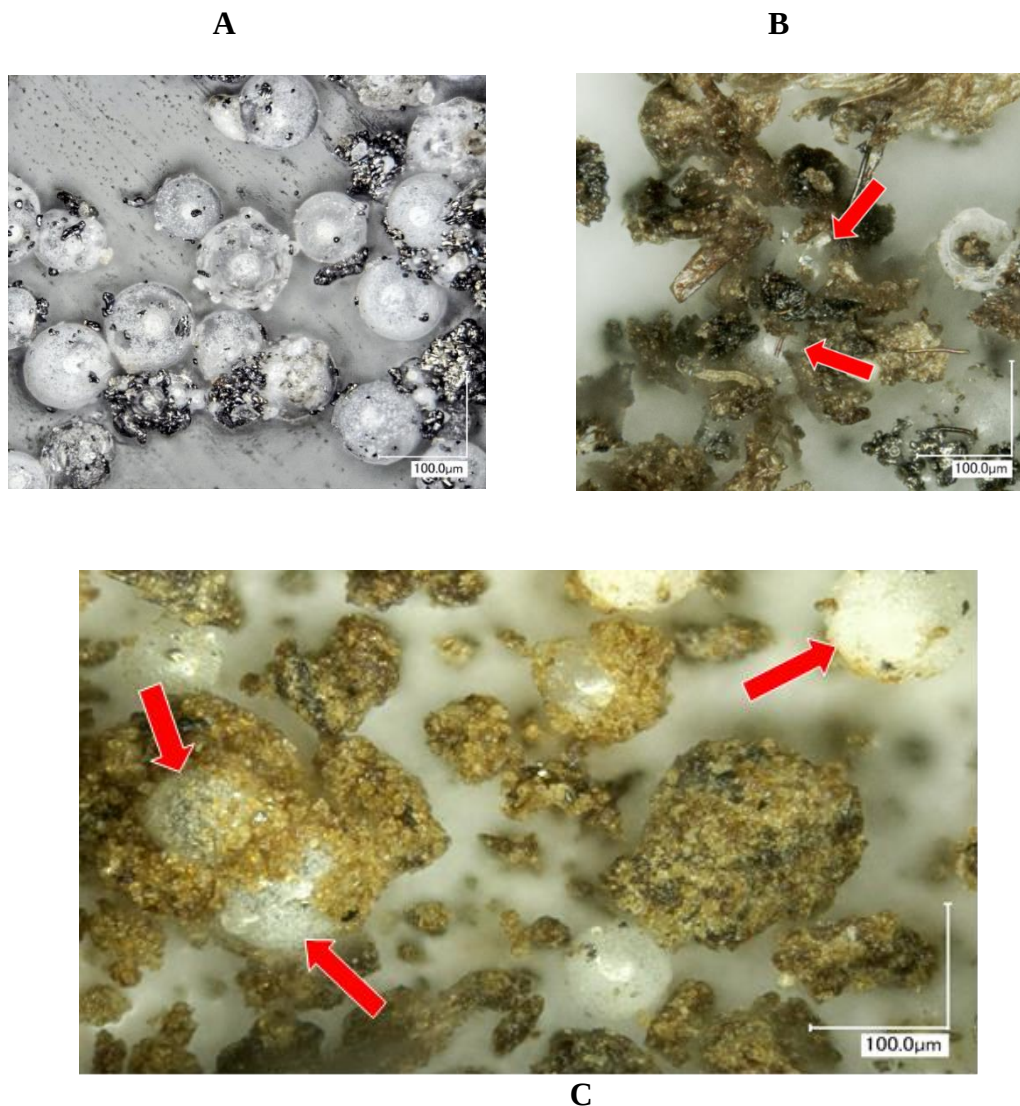
KFS *Comsor-125* ir izgatavots no KFS *Comsor*, komponenta īpatnējās virsmas maksimizēšanai tiek izmantotas kūdras daļiņas, kas izsijātas caur 125 μ lieliem caurumiem.

KFS *Comsor-M* tiek izgatavots līdzīgā veidā. Tā īpatnējās virsmas maksimizējošo



komponentu – kūdras daļiņas, samaltas bumbu dzirnavās, pievada reaktora kamerā noteiktās proporcijās.

8.9. a-c attēlā ilustrēta izpētīto KFS daļiņu morfoloģija.



8.9.attēls. KFS *Comsor* morfoloģija ar dažādu palielinājumu

Eļļas sorbcijas testu rezultāti iegūtajiem KFS ir šādi: *Comsor* –  $1,32 \pm 0,12$ ; *Comsor-125* –  $1,87 \pm 0,18$ ; *Comsor-M* –  $1,53 \pm 0,11$  (g/g). Šie dati labi korelē ar daļiņu morfoloģiju saskaņā ar eksperimentālajiem datiem, pēc kuriem tas ir noteikts.

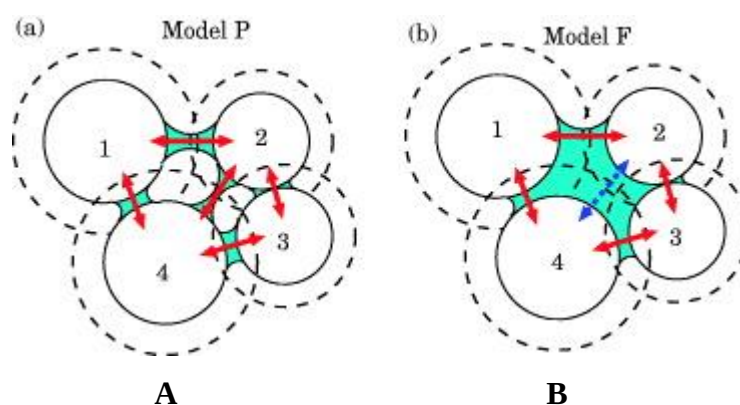
*Comsor-125* var uztvert par 42 svara % un *Comsor-M* – par 16 svara % vairāk eļļas nekā *Comsor*. Analizējot sorbentu aktivitāti, ir iespējams apgalvot, ka eļļa/nafta uzturas uzlabotās/pilnveidotās/attīstītās CFS divu iemeslu dēļ:

- 1) pateicoties kūdras daļiņām ar palielinātu sorbentu īpatnējo virsmu;
- 2) pateicoties tukšumu aizpildīšanai starp sorbenta daļiņām.

Lielu naftas absorbcijas pieaugumu *Comsor-125* absorbentam var izskaidrot ar hipotēzi. Sfēriski objekti ideālos apstākļos var sakārtoties četros struktūras veidos. Šādiem

veidojumiem var būt dažādi kanāli starp daļiņām, kurus var aizpildīt ar šķidrumiem labu mitrināšanas spēju gadījumā.

Daļiņas pievelkas ar šķidruma virsmas spraiguma palīdzību to saskares punktos tā saucamā *pendular state* (8.10. att.). Lai šāda situācija varētu veidoties, piesātinājumam ir jābūt zēmam, lai ļāutu atsevišķiem bināriem tiltiem pastāvēt starp cietām virsmām. Šķidrumu lēcveidīgie gredzeni izraisa adhēziju virsmas spraiguma spēku šķidruma/gaisa saskares punktos un šķidrajā tiltā esošā hidrostatiskā spiediena rezultātā. Kapilārā struktūra veidojas tad, kad granulas ir piesātinātas. Visi tukšumi starp daļiņām aizpildās ar šķidrumu, un virsmas šķidrumi no aglomerātiem tiek iesūkti no virsmas uz to iekšpusi. Daļiņas turas kopā savā konfigurācijā, pateicoties kapilāru uzsūkšanas spējām šķidruma/gaisa saskares punktā, kuri tagad ir tikai uz aglomerātu virsmas.



8.10. attēls. Starpdaļiņu mijiedarbības shematiskais modelis: svārsta modelis (*Model P*) (A) un tauvas modelis (*Model F*) (B) [28]

## 8.1. Emulsiju ar FMS izveidošana un lietošana

Pētījumi ir parādījuši, ka FMS izsmidzināšanas metodi var izmantot magnētiski reoloģiskas emulsijas veidā. Literatūrā zināmas ūdens attīrīšanas no organiskajiem piemaisījumiem metodes, ievadot feromagnētisko materiālu ar vēlāko apstrādi magnētiskajā laukā [138; 139]. Piemēram, kā feromagnētisko materiālu izmanto bagātināšanas rūpnīcu magnetīta sauso koncentrātu ar daļiņu izmēru 50-70  $\mu\text{m}$  65-70 masas % apmērā. Trūkums ir tāds, ka magnetīta koncentrātam nav hidrofoobās īpašības un tas slikti tiek saslapināts ar naftas produktiem.

Lai izveidotu emulsijas ar FMS, darbā tika izmantota 2. nodaļā aprakstītā disperģētājviela.



**A**



**B**



**C**



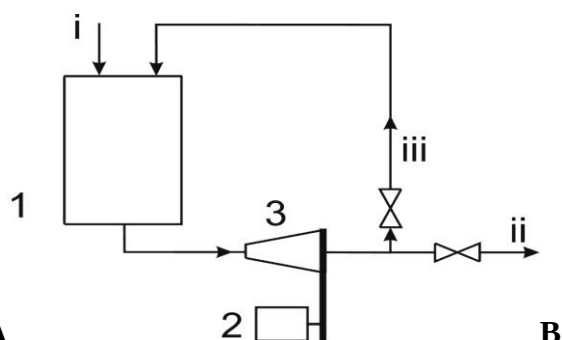
**D**

**8.11.attēls. Emulsijas sagatavošana (A, B, C) un izmantošana (D)**

Emulsijas sagatavošanai tika pielietots ātrgaitas dispergators (8.12. att).



**A**



**B**

**8.12. attēls. Kopskats (A) un principiālā ātrgaitas dispergatora shēma (B)**  
 N- 1 kW; n- 6000 apg/min. 1- tvertne; 2- dispergators; 3- dzinējs. i- komponentu ievade; ii- darbs slēgtā ciklā, iii- gatavā materiāla saņemšana

Attīrīšanas efektivitāte tika noteikta pēc ievadītā un savāktā piesārņojuma masas starpības. Autora pētījumu rezultāti parādīti 8.6. tabulā.

**Ūdens virsmas attīrīšanas no eļļas plēves ar feromagnētisko emulsiju rezultāti**

| NP veids         | NP saistīšanas spēja (g/g) | NP ievadīšanas veids                  | Attīrīšanas efektivitāte, (%) |
|------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Dīzeļdegviela    | 1 / 20                     | Suspensijas izsmidzināšana ūdens vidē | 80                            |
| Petroleja        | 1 / 50                     |                                       | 95                            |
| Motoreļļa TAD 17 | 1 / 70                     |                                       | 98                            |

Sorbenta izmantošana emulsijas veidā ļāva palielināt duļķu savākšanas produktivitāti un kvalitāti, īpaši aizvācot piesārņojuma plānās plēves no ūdens virsmas.

Iegūto sorbentu galvenās īpašības ir šādas:

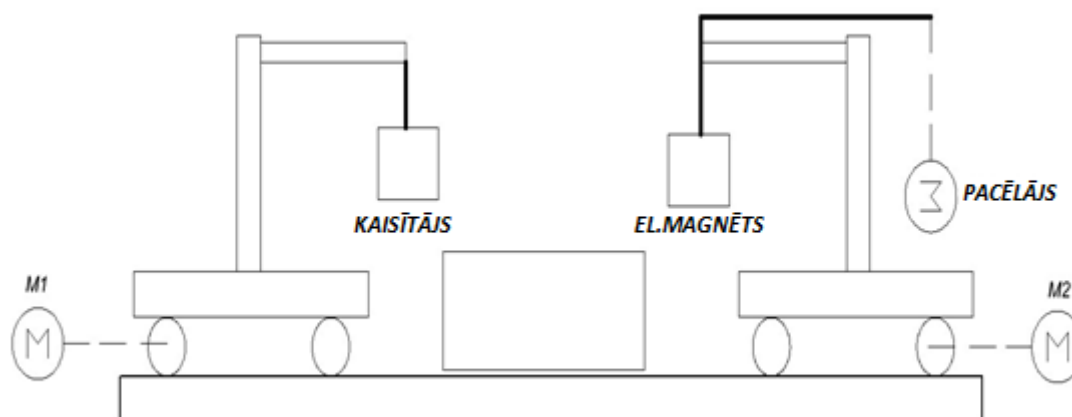
- naftas ietilpība – 1,3–1,5 g/g;
- beramblīvums – 0,30–0,35 g/cm<sup>3</sup>;
- peldspēja – no 2 līdz 3 diennaktīm;
- mitrums, % – ne vairāk kā 10.

Disperģētājs ļāva palielināt glabāšanas termiņu FMS, kuru sagatavoja sorbcijai. PAV papildus lietošana ļaus palielināt stabilitāti līdz vairākiem mēnešiem.

**8.2. Automatizēta stenda izstrādāšana**

Pētījumu efektivitātes paaugstināšanai tika izstrādāts un izgatavots automātiskais stends, izmantojot pastāvīgos magnētus.

Pētījuma ietvaros radās nepieciešamība veikt atkārtotas darbības mērījumu veikšanai, kas ļautu novērtēt izvēlēta risinājuma efektivitāti eļļas savākšanai no piesārņotām ūdenstilpnēm. Šim nolūkam tika izveidots automatizēts eksperimentu veikšanas stends, kas sastāv no diviem kustīgiem ratiņiem ar elektropievodu to kustības nodrošināšanai, sorbenta ar magnētiskajām īpašībām izkaisītāja, līdzstrāvas elektromagnēta un tā pacelšanas/ nolaišanas elektromotora, kā arī plastmasas tilpnes (8.13. att.).

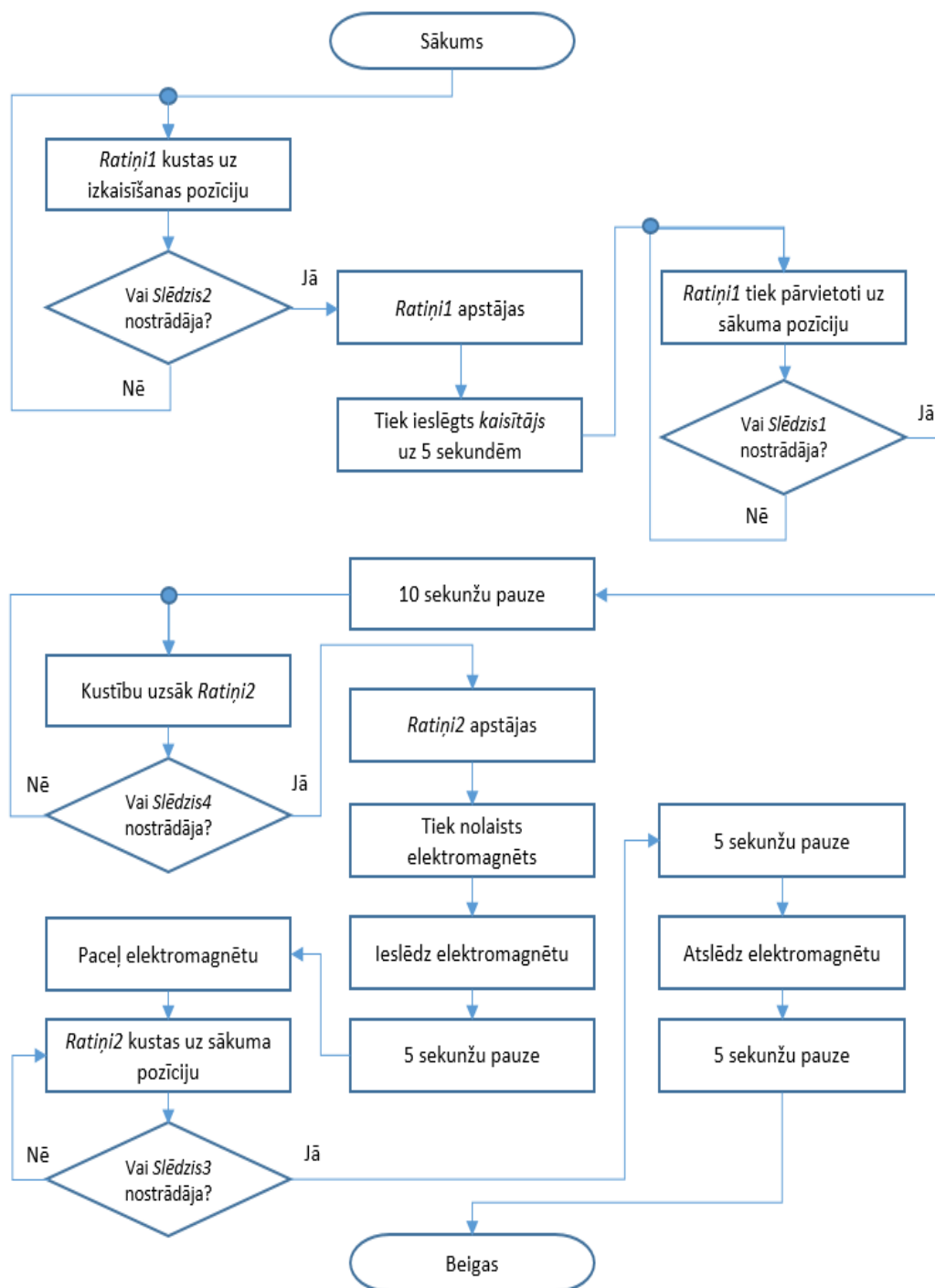


8.13. attēls. Automatizētā pētījumu stenda shematiskā uzbūve

Iepriekš norādīto elementu vadībai varētu izmantot rūpnieciskus programmējamus loģikas kontrolierus jeb PLC vadības blokus (*SIEMENS LOGO*, *SIEMENS S7-300*, *OMRON* un citi rūpnieciskās iekārtās plaši izmantotie), taču šo ierīču un to programnodrošinājuma lielās izmaksas lika izvēlēties citus variantus. Izvēle tika izdarīta par labu vadības blokam, kas tika izstrādāts, pielietojot *ATMEL* firmas ražoto 8-bitu mikrokontrolieri *ATMEGA32*. Stenda darbības algoritms, kas tika likts par pamatu, izveidojot mikrokontroliera vadības, ir parādīts 8.14. attēlā. Tālāk dots algoritma darbības paskaidrojums. Darbības sākumā ratiņi ar kaisītāju (turpmāk tekstā *Ratiņi1*) atrodas sākuma pozīcijā, kuras laikā tiek atdota komanda *Ratiņi1* uzsākt kustību, šajā laikā *Slēdzis1* (*Ratiņi1* sākuma pozīcijas galaslēdzis) stāvoklis netiek ņemts vērā, kustības laikā tiek sekots līdz *Slēdzis2* stāvoklim. Tiklīdz *Ratiņi1* nonāk izkaisīšanas nopozicionētajā stāvoklī, nostrādā galaslēdzis *Slēdzis2*, ratiņi šajā brīdī apstājas. Tiek ieslēgts sorbenta kaisītājs (mikrokontrolieris komutē kaisītāja motora ieslēgšanas releju) uz 5 sekundes ilgu laiku. Pēc šīs darbības izpildes *Ratiņi1* uzsāk kustību uz sākuma pozīciju. Sākuma pozīcijā nostrādā galaslēdzis *Slēdzis1*. Iestājas pauze, kas ir 10 sekundes ilga. Pauze ir paredzēta, lai sorbents spētu sajaukties ar ūdeni, kurā ir ielieta eļļa. Tad kustību uzsāk *Ratiņi2*. To kustība norit, līdz nostrādā sorbenta uzvākšanas pozīcijā esošais *Slēdzis 4*. Ratiņi tad apstājas, tiek nolaists un uz 5 sekundēm ieslēgts elektromagnēts ar barošanas spriegumu 12V. Elektromagnēts tiek pacelts, un *Ratiņi2* uzsāk kustību uz to sākuma pozīciju, līdz nostrādā galaslēdzis *Slēdzis3*. 5 sekundes norit pauze, zem elektromagnēta noliek trauciņu paraugu savākšanai. Elektromagnētam tiek atslēgta barošana, tiek atbrīvots paraugs. Atkārtoti iestājas 5 sekundes ilga pauze. Cikls pāriet uz sākumu, un tiek atkārtotas visas darbības.

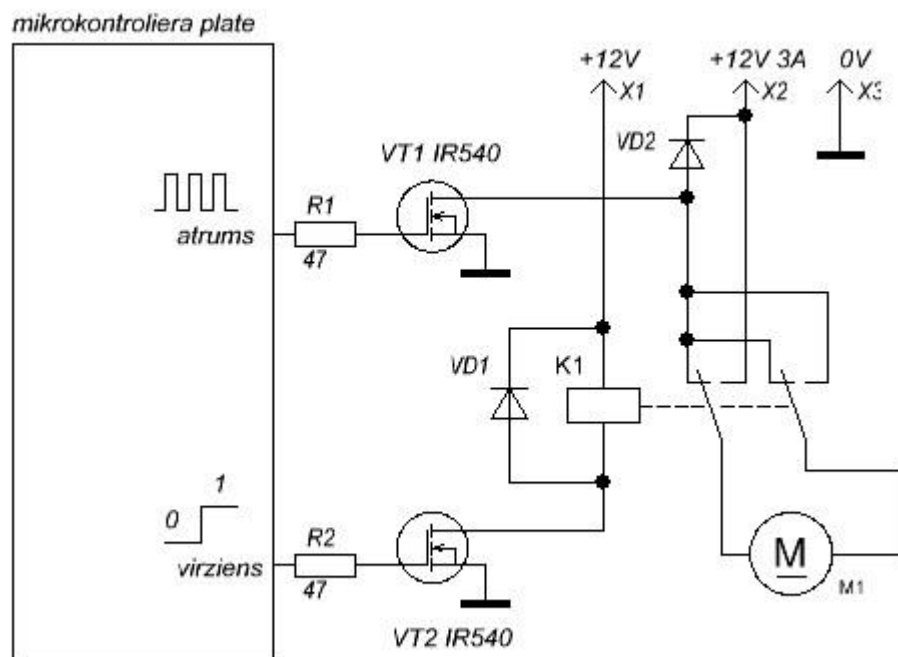
Mehanizētā stenda izmantošana ļāva veikt kompleksus pētījumus par FMS izsmidzināšanu un to aizvākšanu, izmantojot pastāvīgo magnētu. Turklāt var mainīt attālumu no magnēta virsmas līdz ūdens virsmai. Var arī izveidot ūdens kustības virzītas plūsmas, uz kuras virsmas izplatās naftas produkts un sorbents.





8.14. attēls. Automatizētā stenda darbības algoritms

Automātika sastāv no diviem 12 V barošanas avotiem – viens mazjaudas avots paredzēts mikrokontroliera plates barošanai, otrs ar 3 A maksimālo strāvu paredzēts elektromotoru un elektromagnēta barošanai, trijām releju platēm elektromotoru, kaisītāja un elektromagnēta vadībai, kā arī četriem galaslēdžiem. Izvēlētie elektromotori ir no automašīnas stiklu tīrītāja, jau ir aprīkoti ar reduktoru, tāpēc ir ļoti piemēroti dažādu mehānismu pievadām. Shēmas fragments motoru vadībai, izmantojot virziena maiņai releju, ir parādīts 8.15. attēlā.

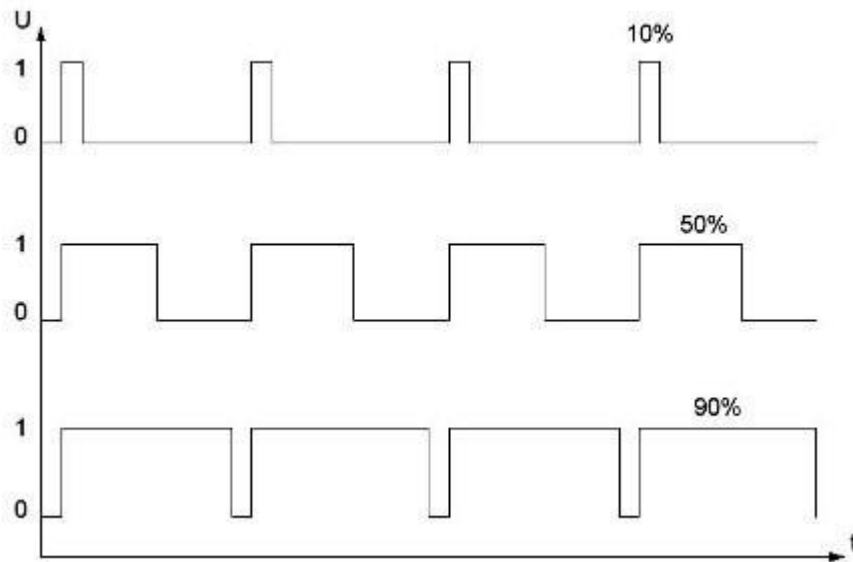


8.15. attēls. Principiālās shēmas fragments, motoru vadības daļa

Tālāk tiks apskatīts šīs shēmas darbības princips. Uz katras releju plates atrodas divi lauktranzistori, kas strādā kā elektroniski vadāmi slēdži, un relejs ar diviem pārslēdzošiem kontaktiem, kas paredzēts līdzstrāvas elektromotora barošanas polaritātes izmaiņai. No mikrokontroliera plates šo elementu vadībai tiek ņemti divi signāli – viens motora ātruma elektroniskai regulēšanai (par to atbild tranzistors VT1), otrs – releja ieslēgšanai (t.i., motora virziena maiņai, par to atbild tranzistors VT2, jo pa taisno mikrokontroliera izejai slēgt releju nav pieļaujams). Tā kā mikrokontrolieris ir elektroniska ierīce, kas veic operācijas, mainot mikrokontroliera stāvokļus, izmantojot bināro sistēmu (t.i., izejā ir vai nu 1, vai 0 jeb tā saucamie loģiskie izejas stāvokļi), var diezgan ērti veikt dažādu ierīču vadību. Autors piedāvā apskatīt releja vadību, pielietojot lauktranzistoru, kamēr kāda no mikrokontroliera porta izejā ir loģiskās 0 līmenis (atbilst spriegumam no 0-3,5V), lauktranzistors ir aizvērts, t.i., uz releju netiek padots tā darbībai nepieciešamais spriegums (šajā gadījumā 12V), tā kontakti atrodas sākuma stāvoklī, pieņem, ka motors griežas pa labi. Ja mikrokontroliera izejā ir loģiskā 1 līmenis (kas atbilst spriegumam izejā 3,5-5V), lauktranzistors tiek „atvērts”, caur to sāk plūst strāva, relejs ieslēdzas un pārslēdz kontaktgrupu – motors izmaina griešanās virzienu uz pretējo. Paralēli relejam K1 ieslēgtā diode VD1 paredzēta lauktranzistora aizsardzībai pret atgriezenisko EDS, kas rodas brīdī, kad atslēdz releju. Motora ātrumu savukārt regulē lauktranzistors VT1. Ātruma regulēšanai izmanto motora barošanas sprieguma izmaiņu, kurai tiek pielietota impulsplatuma regulēšana (ārzemju literatūrā: PWM – *pulse width modulation*). Tā darbojas šādi – kāda no mikrokontroliera izejām tiek nodefinēta kā PWM signāla izeja ar noteiktu izejas signāla frekvenci (parasti to pieņem robežās no 1 kHz līdz 20 kHz lielu),



kas atkarīga no motora un lauktranzistora (zudumi tajā, maksimālā komutācijas frekvence) parametriem. Mainot impulsa platumu (jeb aizpildījumu, kas būtībā nozīmē to, cik procentuāli ilgi tranzistors ir ieslēgts (skat.8.16. attēlu)) izmainās arī sprieguma vidējā vērtība pie slodzes, kuru komutē lauktranzistors. Piemērs: motora barošanas spriegums ir 12 V, tā nominālais apgriezienu skaits – 1000 apgr./min. Ja PWM aizpildījums ir 50 %, spriegums motorā būs 6 V, apgriezienu skaits – 500 apgr./min. (8.16. att.).



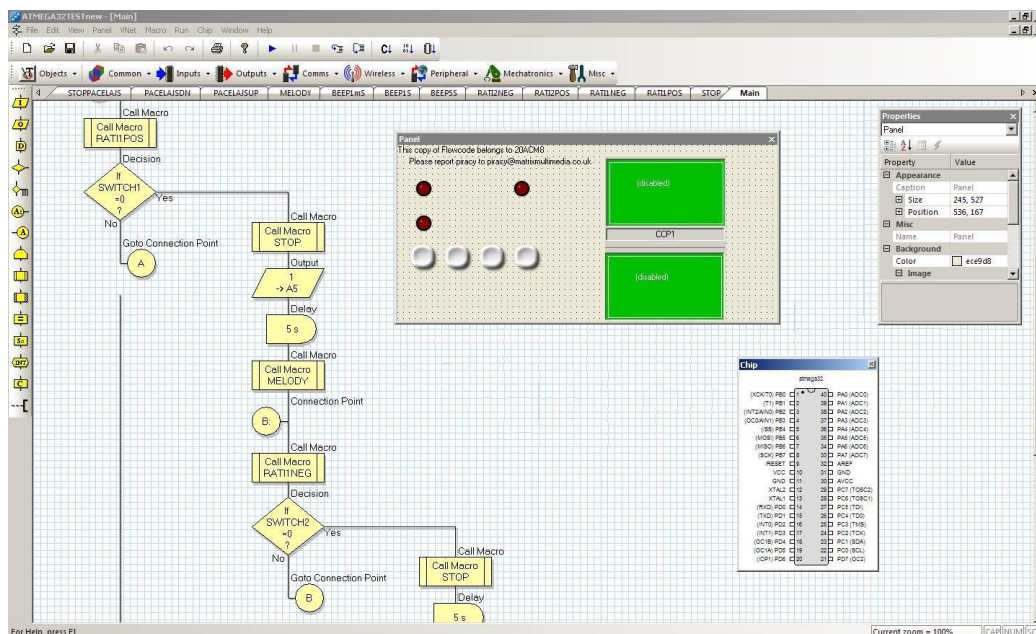
8.16. attēls. Impulsu platumu regulēšanas grafiskie piemēri

Arī diode kalpo lauktranzistora VT1 aizsardzībai pret atgriezenisko EDS. Balstoties uz šiem pašiem vadības principiem, darbojas arī releju plates kaisītāja un elektromagnēta ieslēgšana, kurās izmantoti releji ar vienu saslēdzošo kontaktu grupu.

Programma mikrokontrolierim tika rakstīta grafiskajā programmēšanas vidē *Flowcode AVR V4*, kurā programmēšanas process ietver darbības algoritma sastādīšanu, kas ir dotai programmai pielāgots 8.17. attēlā redzamais algoritms.

Automatizētā stenda darba efektivitāte tika noteikta, izmantojot šādus kritērijus: ražīgums, attīrīšanas, izsmidzināšanas materiālu izlietošanas pakāpe uz 1 litru savāktu naftas produktu.

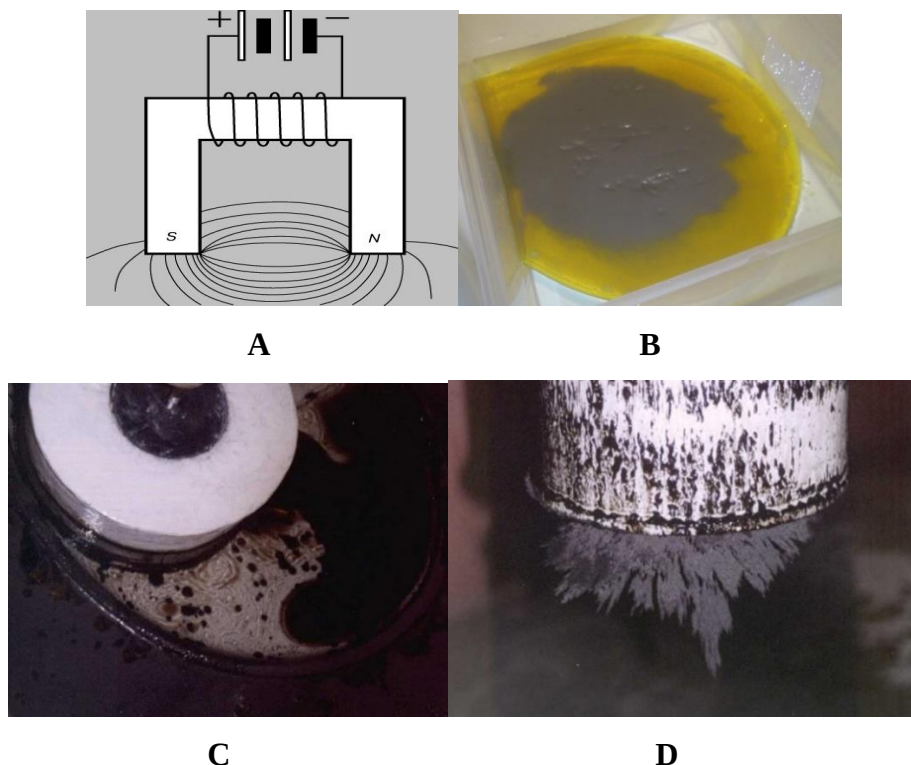
Automātikas elementu izmantošana piedāvātajā stendā ļāva operatīvi padot magnētu naftas produktu zonā, nodrošināt magnētu optimālu atrašanās augstumu virs piesārņotās virsmas un izkraut duļķes.



8.17. attēls. Flowcode AVR V4 programmēšanas vide

### 8.3. Duļķu sorbcijas efektivitātes pētījums elektromagnētiskajā stendā

Pētījumi veikti eksperimentālajā stendā. Lai īstenotu duļķu (feromagnētiskā sorbenta un naftas produktu) savākšanu, tika izmantots elektromagnēts, kas darbojas no maiņstrāvas tīkla ar spriegumu 220 V (8.18. att.).



8.18. attēls. NP sorbcija, izmantojot elektromagnētu: shēma (A), sorbenta slāņa uzklāšana (B), duļķu savākšana (C) un to pacelšana (D)

Celtspējas regulēšana tika realizēta ar elektriskā sprieguma lieluma maiņu, kas tiek padots elektromagnēta tinumā. Jauda – 400 W.

Tinuma aprēķināšana pie ierobežota sprieguma  $U$  un nepieciešamā celšanas jauda  $F$  tiek noteikta atbilstoši nosacījumam:

$$F = U n / R, \quad (8.1.)$$

kur:

$n$  – vijumu skaits;

$R$  – tinuma aktīvā pretestība.

Tomēr jāņem vērā tas, ka elektromagnēta faktiskā celtspēja nepārsniedza 10% no aprēķinātās – paceļot dzelzs pulveri.

Vada šķērsriezums tika izvēlēts, vadoties pēc ieteicamā strāvas blīvuma, kas vienāds ar  $5 \dots 12 \text{ A/mm}^2$  atkārtoti īslaicīgam darba režīmam. Maksimālā celtspēja tika sasniegta, izmantojot elektromagnētu PM – 25 līdz 50 kg duļķu (8.19. att.).



**A**



**B**

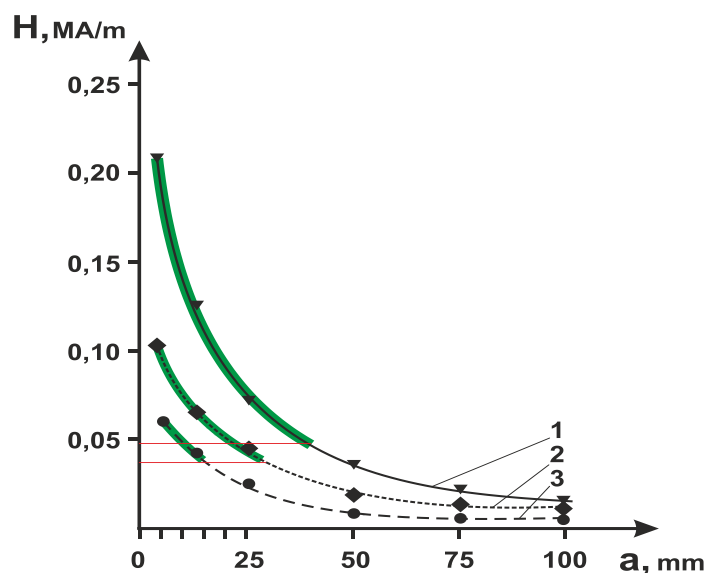
**8.19. attēls. Elektromagnēta PM-25 ārējais izskats (A) un darbība (B)**

Eksperimentāls pētījums par feromagnētisko sorbentu veidu ietekmi uz to sorbciju rūpnieciskajā eļļā. Tika izmantota plakanā spole, kuras vijumu skaits  $n=200$ , rādiuss  $r=80 \text{ mm}$  un garums –  $40 \text{ mm}$ . Tika mērīta strāvas amplitūda robežās no 2 līdz 20 A ar spriegumu 220 V. Tika aprēķināta magnētiskā indukcija  $B$  un elektromagnētiskā lauka intensitāte  $H$ :

$$B = \mu_0 n I / 2\pi r \quad (8.2.)$$

$$H = B / \mu_0, \quad (8.3.)$$

Induktors (spole) tika uzstādīta augstumā no 10 līdz 100 mm no ūdens virsmas un uz tās sadalītā sorbenta un eļļas slāņa līmeņa. Tika noteikts, ka līdz ar strāvas amplitūdas palielināšanos spoles tinumā pieaug lauka intensitāte (8.20. att.). Tajā pašā laikā indukcija (attiecīgi intensitāte) krītas ar attāluma palielināšanos līdz sorbenta virsmai.



8.20. attēls. Elektromagnētiskā lauka sprieguma maiņa atkarībā no ierīces uz strāvas stipruma spoles tinumā un attāluma  $a$  līdz objekta virsmai ( $i=20$  (1);  $i=10$  (2);  $i=5$  A (3)).

Sorbcijas lielums  $\text{ØV} \%$  tika aprēķināts pēc eļļas slāņa sākotnējā un beigu biezuma. Vislabākie rezultāti tika iegūti ar plāvu, izmantojot kompozītsorbentu comsor (8.7. tab.).

8.7. tabula

**Pētījumos izmantotie pulverveida sorbenti**

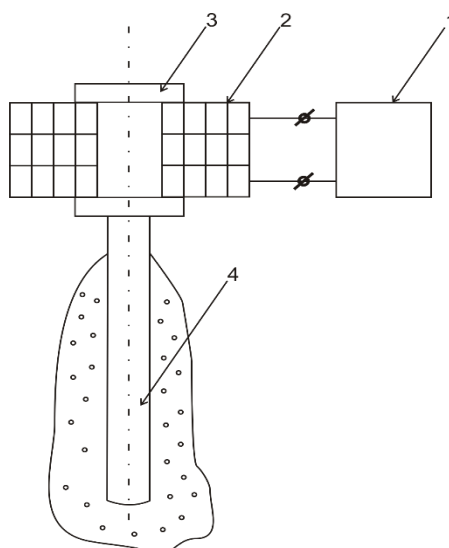
| <i>Sorbents</i> | <i>Pulvera veids</i> | <i>Sorbcija ØV %</i> |
|-----------------|----------------------|----------------------|
| M20/80-19       | Fe pulveris          | 2                    |
| CMS             | Fe pulveris          | 3,5                  |
| PASC 60         | Fe pulveris          | 3,0                  |
| RTUS1           | Plāva                | 5,0                  |
| RTUS 2          | Plāva                | 5,5                  |
| Comsor M        | Kombinēts FMS        | 15,0                 |

Eksperimenti tika veikti arī zem ūdens dziļumā līdz 1 m. Tāpēc tika izgatavota elektromagnētiskā ierīce ar pagarinātu serdeni (8.21. att.).

8.22. att. parādītas dažādas eksperimenta stadijas naftas produkta pacelšanai, izmantojot elektromagnētisko ierīci ar pagarinātu serdeni.



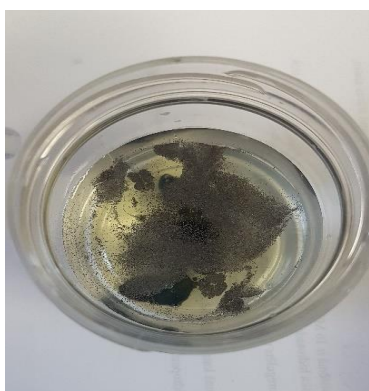
**A**



**B**

**8.21. attēls. Elektromagnētiskās ierīces ar pagarinātu serdeni shēma (A) un darbība (B) duļķu savākšanai dziļumā līdz 1 m**

1 – transformators; 2 – elektromagnētiskā spole; 3 – serde; 4 – pagarinātājs



**A**



**B**



**C**

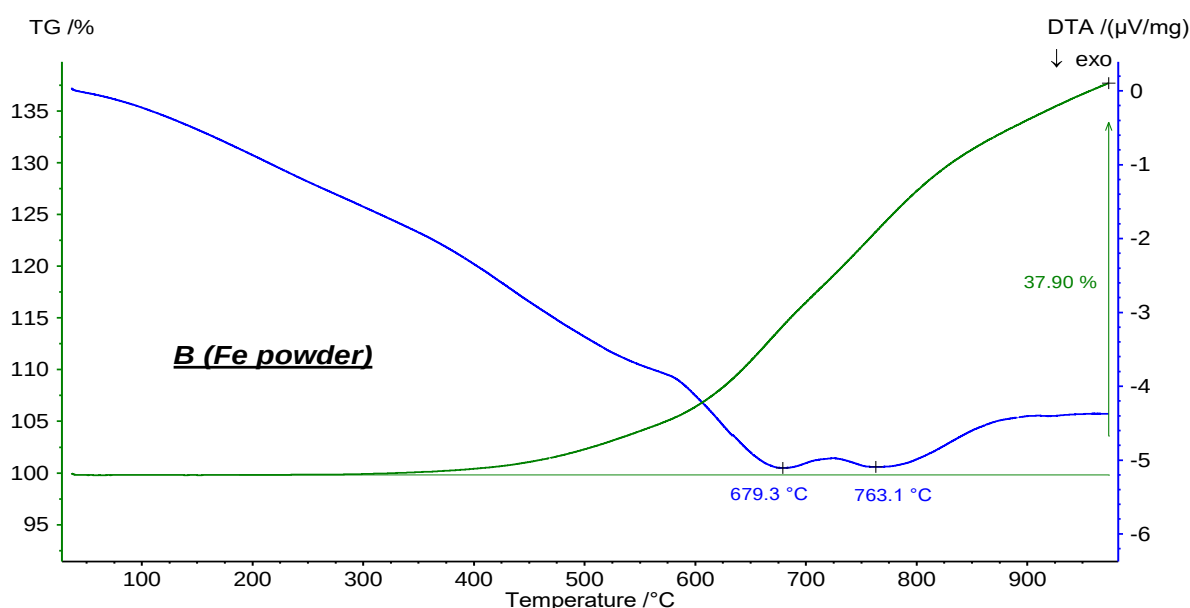


**D**

**8.22. attēls. Darba ar feromagnētisko sorbentu stadijas, to iegremdējot ūdenī: sorbenta sadalījums uz NP virsmas (A); NP sorbenta satveršana un tā grimšanas sākums (B); sorbents ar NP trauka dibenā (C); sorbenta pacelšana ar elektromagnētisku tvērienu (D)**

## 8.4. Termogravimetrijas un diferenciālās termiskās analīzes FMS

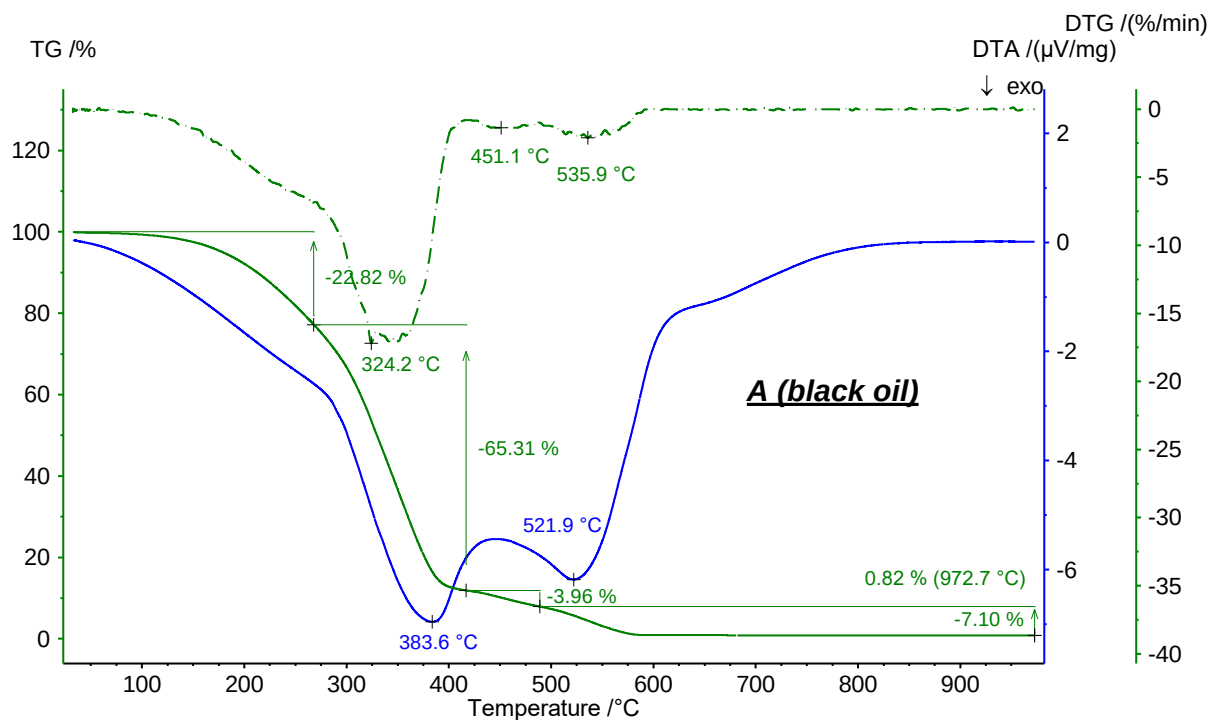
Pētījumam tika izmantots *NETZSCH* firmas termiskās analīzes aparāts STA 449F1 *Jupiter* [8]. Tika noteikti termogravimetrijas (TG) un diferenciālās termiskās analīzes (DTA) parametri. Tīram dzelzs pulverim sasilstot gaisā, novērojams dzelzs oksidēšanās process (8.23. att.). Temperatūrai paaugstinoties līdz 250 °C, pulveris neoksidējas. Temperatūrai paaugstinoties virs 320 °C, sākas oksīda plēvju papildus pieaugums. Kopsummā pulvera masas palielinājums uz oksidēšanas rēķina sasniedz gandrīz 40 % pie T=1000°C.



8.23. attēls. Dzelzs pulvera MH 80.23 termogravimetrijas (TG) un diferenciālās termiskās analīzes (DTA) parametri, tam sasilstot temperatūru diapazonā no 0 līdz 1000 °C (sasilšanas ātrums – 10 °C min.)

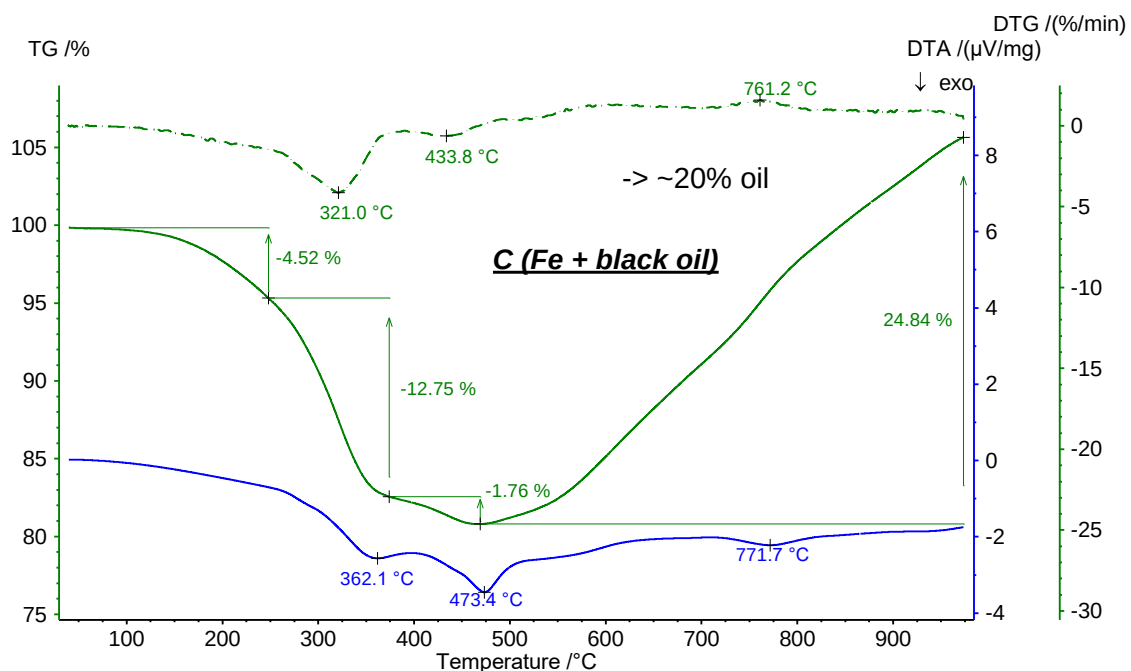
Atsevišķa mašīnēļas sakaršanas procesu izpēte parādīja, ka tās sakaršana (skat. 8.24. att.) notiek līdz ar notiekošajām ogļūdeņražu sadalīšanās eksotermiskajām reakcijām. Ir novērojami divi siltuma izdalīšanās maksimuma punkti: pie 383,6 °C un 521,9 °C. Viss intensīvas degšanas process iekļaujas temperatūru intervālā 260–600 °C, par ko liecina līknes izliekums (grafikā attēlots zilā krāsā). Konstatēts, ka pēc 600 °C nenotiek eļļas masas izmaiņas (TG). Sausais atlikums ir 0,82 % no eļļas sākuma masas. Diferenciālā termogravimetrija (DTG – pirmais atvasinājums TG vai masas izmaiņas % minūtē) parāda, ka visintensīvākie degšanas procesi notiek pie temperatūras, kas atrodas līdzās maksimālajam punktam 324,2 °C.





8.24. attēls. TAD 17 motoreļļas termogravimetrijas (TG) un diferenciālās termiskās analīzes (DTA) parametri

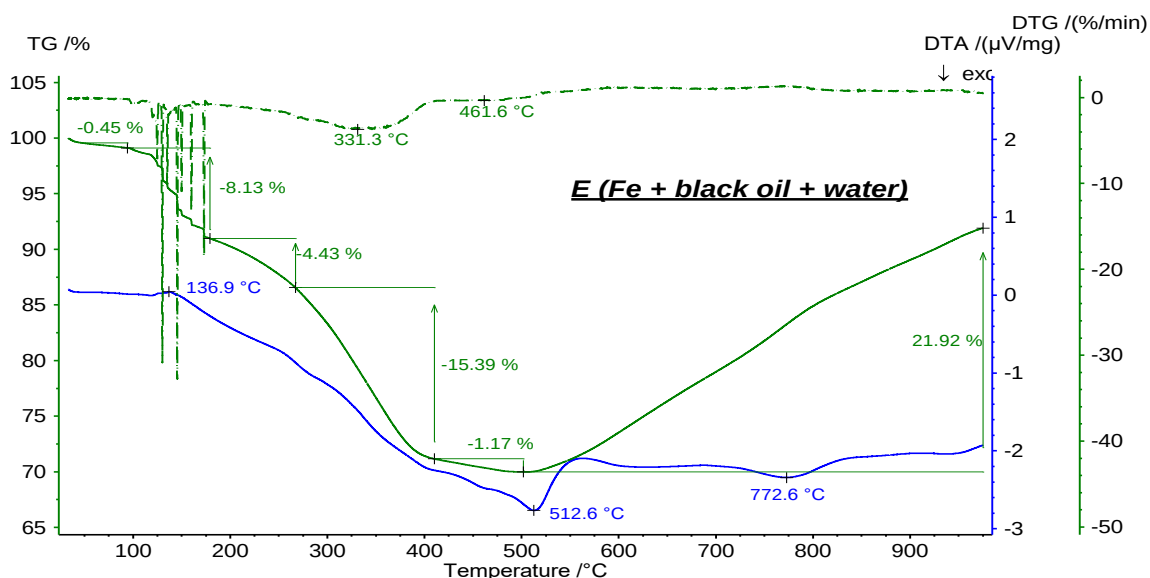
Sasilstot sausajām dulķēm, kas iegūtas no motoreļļas virsmas un izlietas uz cietas virsmas (stikla tekstolīts), konstatēts, ka pulveris uzņem sevī nozīmīgu daļu no eļļas (skat. 8.25. att.). Jāatzīmē, ka maksimālā vielas sadalīšanās notiek tikai pie temperatūras 500 °C. Tas izskaidrojams ar to, ka eļļa ir saistīta ar dzelzs pulvera daļiņu attīstīto virsmu.



8.25. attēls. Ar motoreļļu sasalpināta sorbenta termogravimetrijas (TG) un diferenciālās termiskās analīzes (DTA) parametri



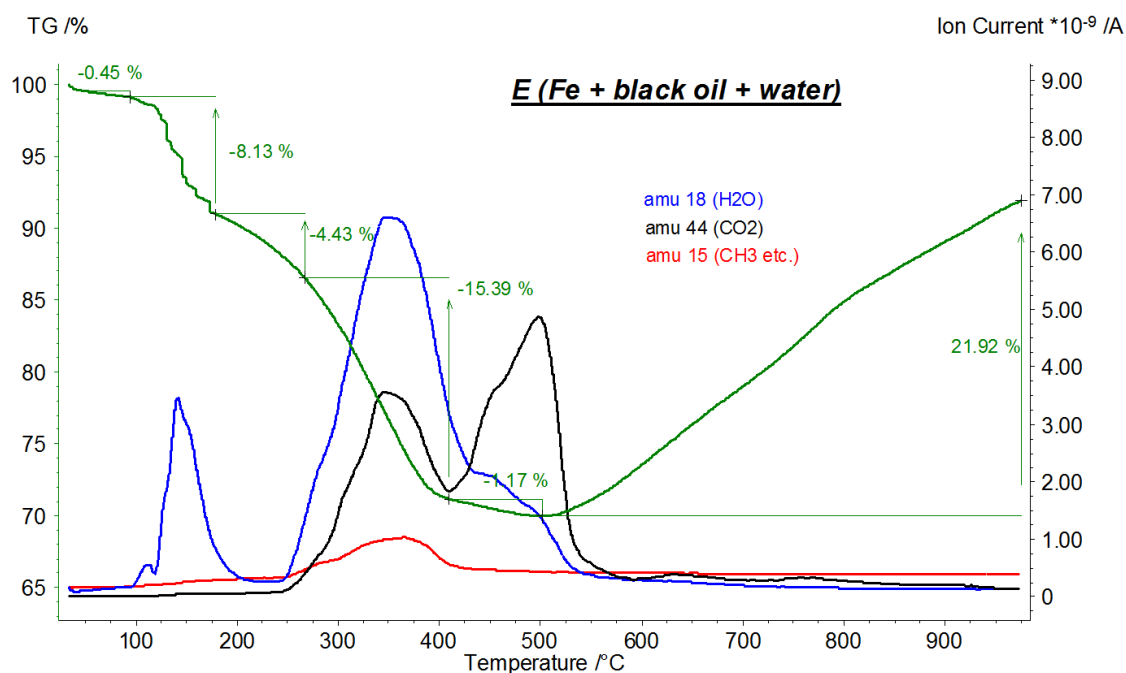
Pie duļķu sasilšanas (sorbents ar uzņemtajiem naftas produktiem un ūdeni) procesi aktivizējas (skat. 8.26. att.).



8.26. attēls. Termogravimetrijas (TG) un diferenciālās termiskās analīzes (DTA) parametri, sasilstot duļķēm (dzelzs pulverim MH 80.23, eļļai un ūdenim)

Ap temperatūru līdz 150°C notiek intensīva ūdens iztvaikošana no pulvera daļiņu virsmas, ko norāda pārrāvumi uz DTG līknes.

Turpmākā svara samazināšanās notiek ūdens izvadišanas rezultātā no pulvera daļiņu kapilārās struktūras.



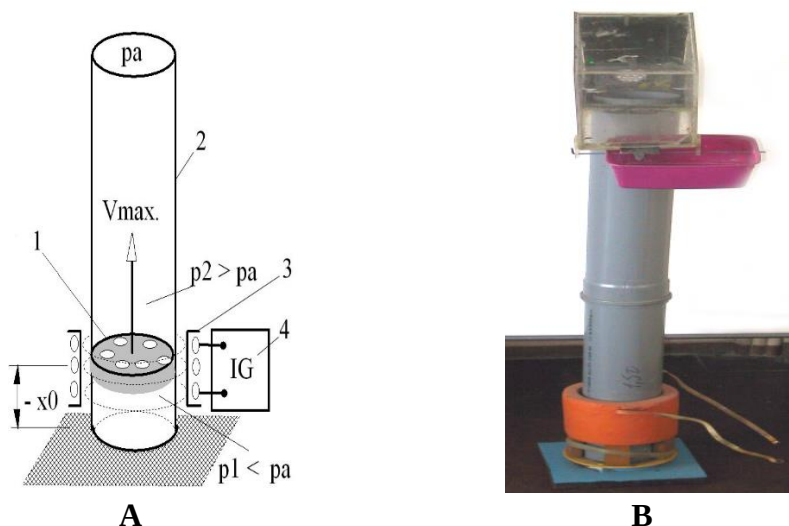
8.27. attēls. Termogravimetrijas (TG) un masas spektrometrijas parametri, sasilstot duļķēm (dzelzs pulverim MH 80.23, eļļai un ūdenim)

Masas spektrogrammu (skat. 8.27. att.) analīze parāda, ka sākumā (pēc 100 °C) tiek izvadīts ūdens, kas ir uzņemts pie duļķu savākšanas. Otrais maksimums uz H<sub>2</sub>O līknes atbilst saistītā ūdens (pēc 300 °C) iztvaikošanai. Ogļskābā gāze tiek izvadīta temperatūras diapazonā 250-550 °C. Ogļūdeņražu grupas CH<sub>3</sub> degšanas un citi procesi notiek šaurākā diapazonā – no 300 līdz 400 °C.

## 8.5. Iespēja darbam ar feromagnētiskiem sorbentiem ar elektroimpulsu ierīces pielietošanu

Darbā tika veikts pētījums par impulsīvā elektromagnētiskā lauka enerģijas izmantošanas iespējām feromagnētisko pulverveida sorbentu pārvietošanai. Tika izmantota iepriekš RTU izstrādātā ierīce. Tā bija paredzēta 20–150 μm izmēru sauso pulveru padevei un dozēšanai.

Ierīces sastāvā ir impulsīvās strāvas ģenerators, pie ģeneratora pieslēgts induktors un padeves cauruļvads, kurā atrodas pulverveida materiāls (8.28. att.)



8.28. attēls. Feromagnētisko pulveru satveršanas un pārvietošanas ar impulsīvo elektromagnētisko lauku eksperimentālās iekārtas shēma (A):  
1 – pulveris; 2 – caurule; 3 – induktors; 4 – impulsīvo strāvu ģenerators (IG)  
un kopējais izskats (B)

Ierīce var darboties gan sausa feromagnētiskā pulverveida sorbenta padeves režīmā no liela konteineru bunkera ierīcē, gan arī duļķu satveršanai no ūdens virsmas.

Eksperimentāli noskaidrots, ka pulvera pārvietošanas ātrums ir atkarīgs no daudziem faktoriem:

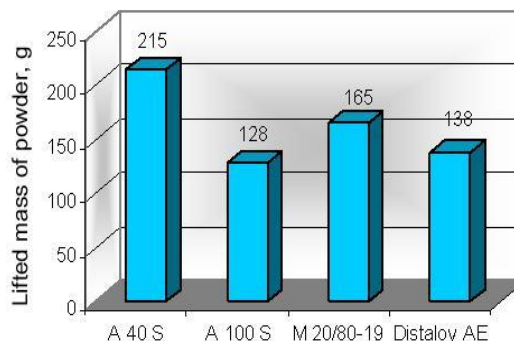
- pulvera magnētiskajām īpašībām;
- energoietilpības, darba sprieguma induktorā, impulsa formas, kā arī attāluma no induktora līdz pulverveida materiālam.

Izmantojot ātrgaitas fotografēšanu, tika izmērīts sorbenta uz dzelzs pulvera bāzes maksimālais pārvietošanās ātrums 10 m/s.

Eksperimenti tika veikti ar sausiem metāla pulveriem ar impulsīvas strāvas ģenerators MA-1 un plakana induktora palīdzību (8.29.att.).



**A**



**B**

**8.29. attēls. Impulsu ģenerators MA-1 ar parametriem (darba spriegums -400 V, induktora vijumu skaits -50 (A) un dzelzs pulveru pārvietošanās rezultāti (B)**

Veiktie eksperimenti parādīja, ka pārvietošanās vertikālā virzienā vislielākais efekts tika panākts ar pulveri A 40 S (līdz 215 g ar vienu impulsu).

## 8.6. FMS reģenerācijas iespēju novērtēšana

Duļķu turpmākai izmantošanai aktuālas ir problēmas, kas attiecas uz ar sorbentu palīdzību savāktu duļķu utilizāciju un sorbentu reģenerācijas iespēju.

Var atzīmēt trīs galvenos virzienus: ķīmisko apstrādi (ar šķīdinātāju), apstrādi ar ūdens tvaiku pie nelielas temperatūras ( ne vairāk kā 100 °C ) un termisko apstrādi. Pirmā metode ir salīdzinoši dārga un toksiska. Tā ir zināma [166], bet to izmanto reti un tikai nelieliem ūdens piesārņojuma ar NP apjomos.

Otra metode ir daļiņu ar NP papildu apstrādāšana magnētiskajā laukā. Tas ir ekonomiski lietderīgi tikai lielos mērogos, lai ekstrahētu mazmolekulārus organiskos savienojumus [167]

Trešā – termiskā – metode [2] ir visizplatītākā un to izmanto rūpnieciskos mērogos. Sorbenta ar duļķēm apstrāde ar šo metodi iespējama rotācijas krāsnīs vai krāsnīs ar verdošu slāni. Sorbenta zudumi pie termiskas reģenerācijas nepārsniedz 10%, bet sorbcijas spēja var vairākas reizes palielināties.

Autora veiktie pētījumi liecina, ka duļķu uz dzelzs bāzes, minerāleļļas un ūdens uzkarsēšana līdz 400-500 grādu temperatūrai nodrošina ūdens satura samazināšanos, veicina sorbenta darbības efektivitātes palielināšanos.

## 9. SAVĀKTO MATERIĀLU IZMANTOŠANAS IESPĒJAS

Šajā sadaļā apskatītas dažas duļķu, kas sastāv no feromagnētiskā sorbenta, savāktajiem naftas produktiem (NP) un ūdens, utilizācijas un tālākas izmantošanas perspektīvas. Pie tām var izdalīt šādus virzienus:

- atkārtota izmantošana sorbenta veidā;
- kā piedevas izmantošana degvielai;
- izmantošana karstas piedevas veidā, termiski griežot materiālu;
- izmantošana būvmateriālu ražošanā.

Lai izvēlētos vienu vai otru virzienu, vispirms jānosaka naftas duļķu (FNd) ķīmiskais sastāvs un ūdens saturs. Kopumā tie ir diezgan sarežģīti fizikāli ķīmiskie maisījumi, kas sastāv no naftas produktiem, mehāniskajiem piemaisījumiem, piemēram, māla, metālu oksīdiem, kā arī smiltīm un ūdens [1]. Ļoti svarīgi arī definēt duļķu  $rN_d$  vērtību. Parasti sākotnējā stāvoklī tā ir  $7 < rN_d < 10$ .

Lai novērtētu iegūtās duļķes, tika izmantota metode, kas aprakstīta darbā [2]. Patents RU 2148035. Tika veikta cietās un šķidrās fāzes sadalīšana. NS pēc izgūšanas tvaicēja un vairākas dienas atstāja nostādināšanai. Rūpnieciskajā metodē varēs izmantot sarežģītāku NS sadalīšanas shēmu, izmantojot centrifugēšanu un īpašas ķimikālijas [3].

Lietojot dzelzs pulverus, kuru lielums ir līdz 20  $\mu m$ , FNd pēc izņemšanas no ūdens atbilstoši masai saturēja (9.1. att.): 10–56 % naftas produktu, 30–40 % ūdens un 20–46 cietās fāzes (dzelzs un oksīdi).



9.1. attēls. Pēc FNd sadalīšanas iegūtie produkti

### 9.1. Feromagnētisko naftas duļķu izmantošana būvmateriālu ražošanā

Viens no vispieņemamākajiem feromagnētisko naftas duļķu (FNd) izmantošanas variantiem varētu būt tāds, ka FNd izmanto kā piedevas pie saistvielām ar mērķi utilizēt un vienlaicīgi paaugstināt asfaltbetona maisījuma kvalitāti.

Otra iespējamā FNS izmantošanas joma varētu būt to izmantošana izejvielas veidā, lai izgatavotu celtniecības un siltumizolācijas materiālus, tostarp augstas temperatūras šķiedras, ugunsizturīgus mālus un poliakrilamīdu.

Pēc autora domām, FNS var veiksmīgi izmantot keramzīta iegūšanai, jo šodien tā ražošanā izmanto dažādas organiskās piedevas, tajā skaitā dīzeļdegvielu, mazutu un petroleju, lai samazinātu mālu tilpuma blīvumu.

Īpaši efektīvi tā tiek izmantota autoceļu būvniecībā. Salīdzinot ar citiem veidiem, griešana ar šķēpu ir visuniversālākā. Tā ļauj griezt betonu un dzelzsbetonu biezumā līdz 4 m dažādos telpas novietojumos kā remontdarbos, tā arī jaunajā būvniecībā [*Кислородно-флюсовая резка - Svarkainfo.ru svarkainfo.ru/rus/technology/rezka/kisrez/*].

Skābekļa šķēps (9.2. att.) ir tērauda caurule, kuras ārējais diametrs ir 25–40 mm un garums 1,5–2,0 m. Caurules dobumu piepilda ar dzelzs pulveri. Šķēpa aizdedzināšanai caurulē padod skābekli zem spiediena apmēram 0,5 kgf/cm<sup>2</sup>. Pats šķēps kopā ar pulverveida pildījumu sadeg, izveidojot caurumu.



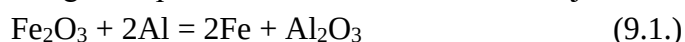
9.2. attēls. Atveres griešana betona masīvā, izmantojot skābekļa - pulvera šķēpu

Sadegot 1 kg šķēpa, kas izveidots zema oglekļa satura tērauda caurules veidā, nepieciešams līdz 300 dm<sup>3</sup> skābekļa. Pulvera šķēps atšķiras no stieņu šķēpa ar to, ka griešanas zonā padod dzelzs pulveri vai tā maisījumu ar alumīnija pulveri. Sadegot šādam materiālam, izdalās papildu siltums.

Pulverveida pildmateriāla padevi var veikt arī ar speciālu ierīci, līdzīgi tai, kuru izmanto skābekļa-kušņu griešanas iekārtās [158]. Turklāt var izmantot arī griežamos, kurus izmanto tērauda skābekļa - kušņu griešanai [158].

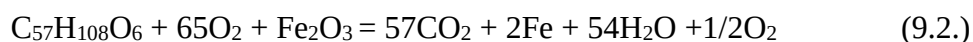
Interesanti ir materiāli, piemēram, sasmalcinātas velmēšanas plāvas [5], pēc naftas produktu piesārņojuma attīrīšanas iegūto duļķu [6] atlikumi u.c.

Šī iemesla dēļ tos nepieciešams kārtīgi izžāvēt. Lietderīgi lietot arī maisījumus ar pievienotu alumīnija pulveri. Degšanas procesā tas rada dzelzs oksīdu atjaunošanos:



Dzelzs oksīdu pulveru un alumīnija pulvera maisījuma uzliesmošanas temperatūra ir apmēram 1300°C. Izveidojusies dzelzs un duļķes uzkarst līdz temperatūrai 2400–3000°C. Tālāk maisījums var degt jau bez skābekļa pielietošanas. Skābekļa izmantošana palielina reakcijas produktu temperatūru. Tāpēc šo procesu varēs izmantot ne tikai betona, bet arī dzelzsbetona un tērauda griešanai.

Lietojot FNd, kas satur eļļu, velmēšanas plāvu vai dzelzs pulveri, skābekļa klātbūtnē procesa reakcija var būt šāda





Degšanas un atjaunošanas procesā notiek starpreakcijas, izveidojoties starpproduktiem  $\text{CO}$ ;  $\text{H}_2$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{FeO}$ , līdz izveidojas  $\text{CO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  un  $\text{Fe}$ , izdalot lielu enerģijas daudzumu un augstu izplūstošo gāzu un reakcijas produktu temperatūru.

Augu vai izstrādātās mašīnēļļas atkritumu, kā arī metalurģiskās ražošanas atkritumu izmantošana strauji samazina griešanas pašizmaksas, kā arī ļauj tos efektīvi izmantot.

Skābekļa šķēpa, kas piepildīts ar izžāvētu FNd, izmantošanas pieredze ļāva veikt metāla detaļu sagriešanu (9.3. attēls).



9.3. attēls. 30 mm diametra atveres izdedzināšana 20 mm biezā tērauda loksnē

## 9.2. Metālu ekstrahēšana no šķīduma

Jauns dzelzi saturošu duļķu pielietojums pēc naftas produktu izgūšanas no ūdens (FNd) ir iespēja tās izmantot vara izgūšanai no šķīdumiem. Vara izgūšanas no ūdens šķīdumiem problēma ir ļoti aktuāla. Vara un tā izstrādājumu cenas ir diezgan augstas – līdz 5000 dolāriem par tonnu [140]. Tāpēc aktuāls uzdevums ir maksimāli ekonomiski izmantot ne tikai tīru varu, bet arī vara atlikumus.

Zināmi daudzi tehnoloģiskie procesi, kas saistīti ar apvarošanu. Viens no tiem ir drukāto shēmu plašu izgatavošana [141]. Turklāt vara amonija kodināšanas šķīdumu pagatavošanas un lietošanas laikā vara atlikumu īpatsvars var sasniegt 10–30 %. Cits koncentrēts, varu saturošs atlikums ir lauksaimniecības indīgā ķīmikālija (kuprozāns), kam beidzies glabāšanas termiņš [142]. Kuprozāna pamatu veido vara hidrokslohlorīds (65 %). Kuprozānu savāc un pakļauj destrukcijai augstā temperatūrā poligonos. Turklāt varš tiek neatgriezeniski zaudēts.

Vara izgūšanai no šķīdumiem visbiežāk izmanto cementēšanas metodes [143; 144]. Metodes pielietojšanas iespēju, kā arī izmantotā cementējošā materiāla veida vērtēšanai lieto elektrodu potenciālu atbilstību (9.1. tabula). Dzelzs un dzelzi saturošie produkti tiek efektīvi lietoti, lai iegūtu zeltu, sudrabu un varu no šķīdumiem, jo šo metālu elektrodu potenciāls ir augstāks nekā dzelzij.

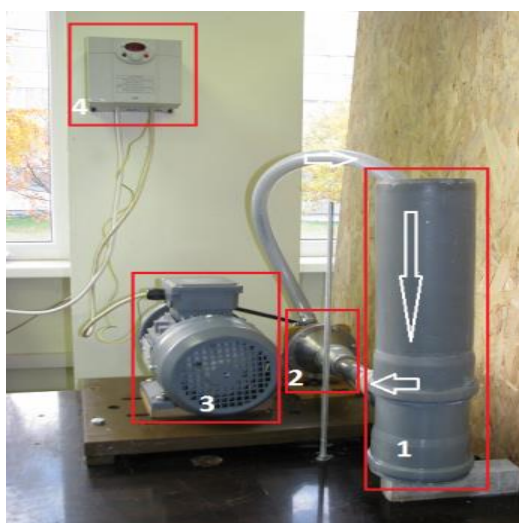
Dažu metālu elektrodu potenciāls

| <i>Metāls</i> | <i>Reakcija</i>                              | <i>Elektrodu potenciāls</i> |
|---------------|----------------------------------------------|-----------------------------|
| Au            | $\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-}$ | +1,42                       |
| Ag            | $\text{Ag} = \text{Ag}^{+} + \text{e}^{-}$   | +0,80                       |
| Cu            | $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ | +0,34                       |
| Fe            | $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ | - 0,44                      |
| Ni            | $\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ | - 0,29                      |
| Co            | $\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ | - 0,28                      |

Autora pieredze ir apliecinājusi, ka var izmantot izžāvētas, dzelzi saturošas dulķes, lai veiktu cementēšanas metodi vara iegūšanā.

Šo procesu vislabāk veikt pie temperatūras 50–100 °C. Eksperimenti apliecināja, ka var iegūt nogulsnes ar vara saturu līdz 90 %.

Pulverveida dzelzi saturošajām dulķēm (FNd) ir lielāks potenciāls nekā iegūstamajam varam. Turklāt tās viegli tiek sadalītas pa visu šķīduma tilpumu, tās samaisot. Cementēšanas procesa veikšanai RTU laboratorijā A. Poļakovs pirmo reizi piedāvāja liela ātruma dispergatora-kavitatora izmantošanu [145] (9.4. att.). Papildus bija nepieciešams arī veikt tā darba salīdzināšanu ar propellera veida standarta laboratorijas maisīšanas iekārtu (9.5. att.).



9.4. attēls. Iekārta ar dispergatoru

- 1 – konteiners;
- 2 – dispergators ar sūkni;
- 3 – elektrodzinējs



9.5. attēls. Propellera veida maisītājs

Vara ekstrakcijai tika izmantotas dulķes uz dzelzs pulveru pamata CMS (X), AHC 100.29 (Y) (9.2. tab.) [146].



Vara cementēšanai izmantojamo pulveru dažas fizikālās īpašības

| <i>Pulvera marka</i>                  | <i>CMS (x)</i> | <i>AHC 100.29 (Y)</i> | <i>NC 100.24</i> | <i>SC 200.26</i> |
|---------------------------------------|----------------|-----------------------|------------------|------------------|
| Daļiņu vidējais izmērs, $\mu\text{m}$ | 40-50          | 80-100                | 70-100           | 50-80            |
| Berāmlīvums, $\text{g}/\text{cm}^3$   | 2,83           | 2,98                  | 2,45             | 2,65             |
| Cietība, $\text{HV}_{10}$             | 50-52          | 55-65                 | 50-60            | 50-55            |

Katram testam ar laika intervālu no 1 līdz 10 minūtes tika izmantoti 1500 ml notekūdeņu

( $\text{Mr}_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g/mol}$ ;  $\text{Cu}^{2+} = 0,5 \text{ g/L}$  ( $0,007 \text{ mol/L}$ )).

Sākotnējā varu saturošā šķīduma parametri norādīti 9.3. tabulā.

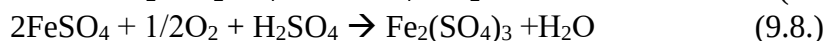
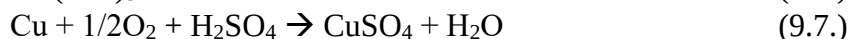
Varu saturošā šķīduma fizikāli ķīmiskie parametri

| <i>Parametrs</i>                                                                    | <i>Lielums</i> | <i>Mērvienība</i> |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------|
| <b>pH</b>                                                                           | 2,95           | pH                |
| <b><math>\text{Cu}^{2+}</math></b>                                                  | $750 \pm 10$   | mg/L              |
| <b><math>\text{Pb}^+</math></b>                                                     | 0,250          | mg/L              |
| <b><math>\text{SO}_4^{2-}</math></b>                                                | 20,000         | mg/L              |
| <b><math>\text{CN}^-</math></b>                                                     | $<0,050$       | mg/L              |
| <b><math>\text{Cr}^{6+}</math></b>                                                  | $\geq 0,005$   | mg/L              |
| <b><math>\text{Ni}^{2+}</math></b>                                                  | $\geq 4,000$   | mg/L              |
| <b><math>\text{Hg}^+ + \text{Hg}^{2+}</math></b>                                    | $\geq 0,005$   | mg/L              |
| <b><math>\text{NO}^{3-}</math></b>                                                  | $<0,010$       | mg/L              |
| <b><math>\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}</math></b>                                 | $6600 \pm 100$ | mg/L              |
| Citi katjoni:<br><b><math>\text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}</math></b> | $<<300$        | mg/L              |

Cementēšanas process  $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Fe}^{2+}$  skābā vidē var tikt aprakstīts, izmantojot vienādojumus:



Vienlaikus notiek reakcijas:



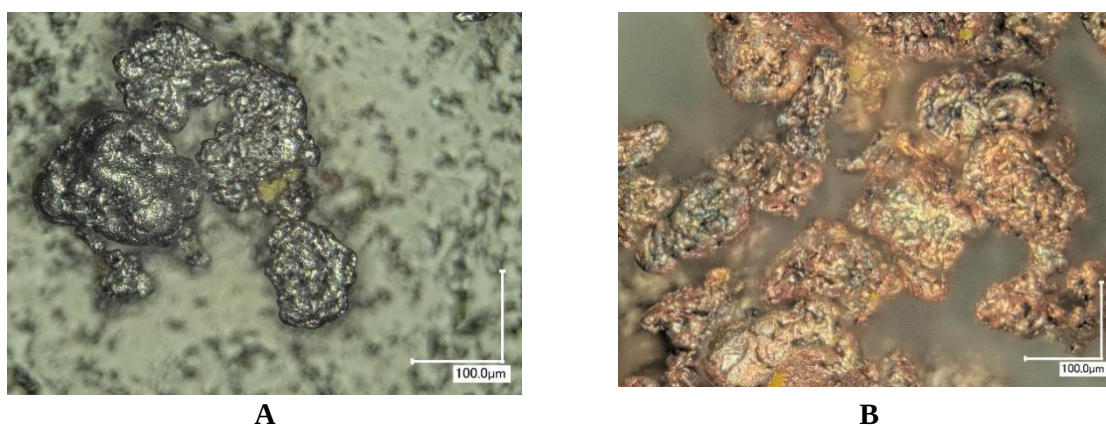
Vara jonu koncentrāciju šķīdumā līdzsvarā var aprēķināt atbilstoši Nernsta [147] vienādojumam. Tā ir apmēram  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1,3 \cdot 10^{-27}$ . Šajā gadījumā var uzskatīt, ka cementēšanas reakcija notiek pilnībā.

Tā kā dzelzs pulveriem un feromagnētiskajām žāvētajām dulķēm ir skaidri izteiktas feromagnētiskās īpašības, to aizvadišanai no šķīduma kopā ar adsorbēto varu efektīvi izmantots pastāvīgais magnēts no sakausējuma Fe-Nd-B. Nepieciešamais minimālais aprēķinātais dzelzs pulvera dzelzs daudzums NC100.24 saskaņā ar reakciju (9.3.) un sākuma

koncentrāciju  $\text{Cu}^{2+}$  bija 0,441 g/l. Eksperimentos izmantoja 3–4 reizes vairāk par aprēķināto, jo pulveri, kas nepiedalījās reakcijā, varēja viegli atdalīt no šķīduma ar magnētu. Dzelzs koncentrācija šajā reakcijā sasniedza – 1764 g/l [148].

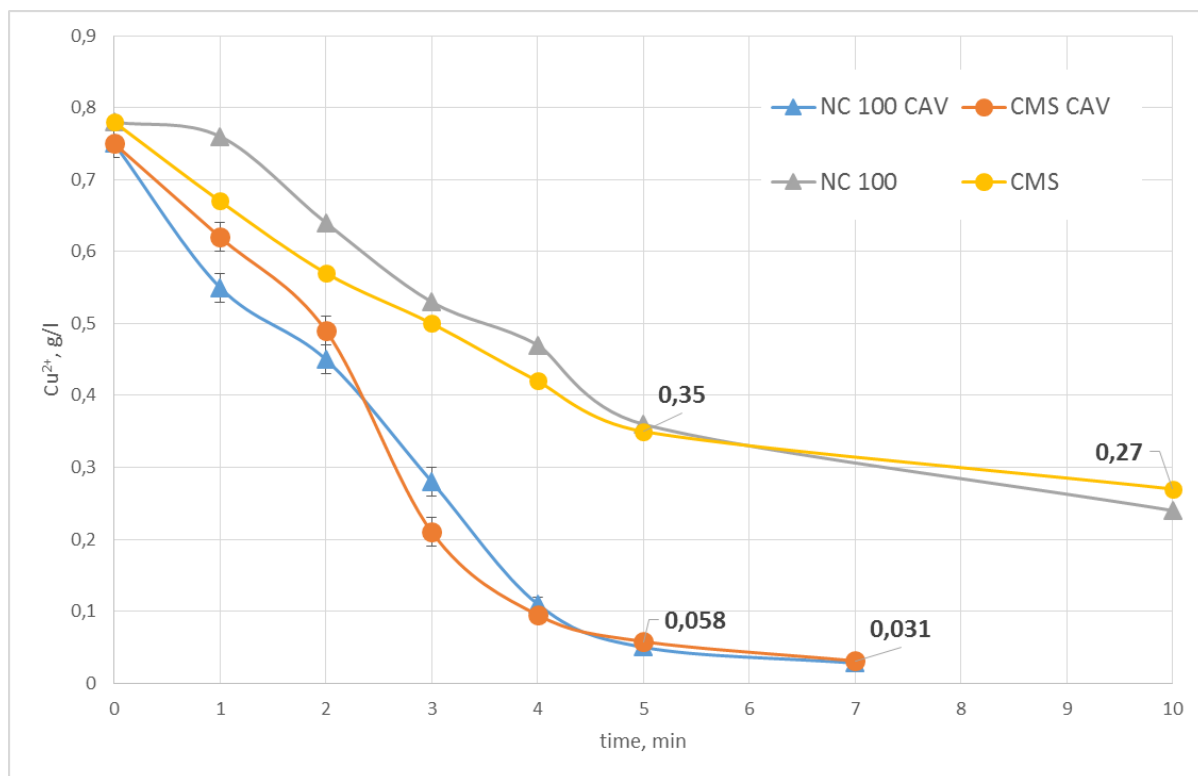
Efektīvai vara izdalīšanai no šķīduma lietderīgi periodiski noņemt no dzelzs daļiņu virsmas jaunizveidojušās vara daļiņas, kā arī intensificēt šķīduma mikrocirkulāciju dzelzs pulvera porainajā struktūrā. Zināms, ka to var veicināt kavitācijas parādība. Pazīstama ir ultraskaņas kavitācijas metode 30–50 kHz frekvencē. Tomēr šī metode ir diezgan sarežģīta, un tai vajadzīgs liels laika patēriņš. Negatīvs faktors ir arī risks veselībai no ultraskaņas starojuma. Cementēšanas procesa intensifikācijai autors piedāvā izmantot liela ātruma kavitatoru ar rotējošās darbības apgriezību skaitu – līdz 6000 minūtē [148]. Tas sastāv no statora ar konisku vāciņu, disku komplekta ar zobiem, kas ieiet taisnstūra padziļinājumos, un starp tiem uzstādītiem starpdiskiem un sūkņa spārnu rata.

Iespējams, ka metodes īstenošanai komercdarbībā (plūsmai vairāk nekā 100-  $\text{m}^3/\text{h}$ ) process būs jāatkārto vairākas reizes. Procesā nobeiguma posmā suspensija, kas satur  $\text{Fe}^0$  un  $\text{Cu}^0$ , tiek novadīta caur magnētisko filtru, lai atdalītu atlikušos dzelzs jonus  $\text{Fe}^0$ , bet pēc tam iziet caur mehāniskajam filtram, lai iegūtu smalkdisperso vara  $\text{Cu}^0$  pulveri. Pulverveida sorbenta uz dzelzs pulvera bāzes mikrostruktūra pirms un pēc vara cementēšanas procesa parādīta 9.6. attēlā.



**9.6. attēls. Pulvera daļiņas NC 100.24 pirms (A) un pēc (B) cementēšanas, izmantojot dispergatoru-kavitatoru**

Tādējādi, apstrādājot šķīdumu, izmantojot pulverveida sorbentu uz dzelzs pulvera NC 100.24 un dispergatora radītās kavitācijas pamata, vara ekstrahēšanas process kļūst efektīvāks, salīdzinot ar standarta eksperimentu ar propellera maisītāju (9.7. att.).



**9.7. attēls. Izmaiņas  $\text{Cu}^{2+}$  koncentrācijā, palielinot apstrādes laiku**

NC 100 CAV pulvera apstrāde NC 100.24, izmantojot kavitāciju;

NC 100-apstrāde NC100.24, pulveris bez kavitācijas;

CMSCAV - pulvera apstrāde CMS, izmantojot kavitāciju;

CMS apstrāde CMS, pulveris bez kavitācijas

$\text{Cu}^{2+}$  ekstrakcijas pakāpe palielinās, īpaši eksperimenta beigās (88,5 %). Tajā pašā laikā procesa laiks tiek samazināts (līdz 30 %). Jāatzīmē, ka notekūdeņu temperatūra palielinājās līdz 35 °C, kas tika reģistrēta eksperimenta beigās (7. minūtē). Kontroles shēmā visa eksperimenta temperatūra bija nemainīga (18 °C).

## SECINĀJUMI

1. Izskatot ūdenī izlieto naftas produktu attīrīšanas dažādas metodes un tehnoloģijas, izmantojot dažādus sorbentus, tika secināts, ka pulverveida feromagnētiskie sorbenti (PFS) ir perspektīvi izmantojami, kas izskaidrojams ar to netoksiskumu, iespēju pielietot jaunas, ātri attīstošās attīrīšanas metodes, izmantojot magnētiskos laukus, reģenerācijas iespējas, kā arī efektīvus utilizācijas paņēmienus. Turklāt līdz šim laikam PFS bija maz izpētīti.
2. Izstrādāti jauna veida kompozītu feromagnētiskie sorbenti (*Comsor*), kuru pamatā tiek lietotas dobjas mikrosfēras (cenosfēras), uz kuru virsmas piestiprinātas feromagnētiskās daļiņas un pagarinātās šķiedras. KFS *Comsor* salīdzinājums ar citiem FMS uz dzelzs pulveru bāzes pierādīja to sorbcijas palielinājumu par 5-7%, bet peldspējas – ilgāk kā desmit reizes.
3. KFS sīku feromagnētisku daļiņu izgatavošanai tika pielietota dzelzs pulveru sasmalcināšanas tehnoloģija, izmantojot liela ātruma triecieniedarbības dezintegratoru. Visefektīvākā izrādījās selektīvās sasmalcināšanas metode.
4. Tika izstrādāta metode NP attīrīšanai no ūdens, izmantojot elektromagnētisko ierīci. Noskaidrota nepieciešamā lauka sprieguma atkarība no ierīces atrašanās augstuma virs piesārņotās virsmas. Pierādīta elektromagnētiskās ierīces izmantošana duļķu pacelšanai no līdz 1 m dziļuma.
5. Pierādīta FMS uzlabošanas iespēja, sorbentu iepriekš apstrādājot un pēc tam izžāvējot. Tas arī ir pamats uzskatīt, ka sorbentu iespējams izmantot atkārtoti. Turklāt feromagnētisko emulsiju izgatavošanai pirmo reizi tika izmantots liela ātruma triecieniedarbības dezintegrators.
6. Analizēti sorbcijas procesi, izmantojot FMS. Tiek norādīts uz daļiņu formas un lieluma ietekmi. Noteikts, ka visefektīvāk izmantot pulverus ar daļiņu izmēru 20-40 μm ar palielinātu īpatnējo virsmu.
7. Duļķu termogravimetriskie pētījumi temperatūras diapazonā no 20 līdz 1000 °C ļāvuši noskaidrot dažas nozīmīgākās stadijas – līdz 150 °C notiek intensīva ūdens iztvaikošana no dzelzs daļiņu virsmas, pēc 300 °C – ūdens iztvaikošana no daļiņu kapilāriem. Pulvera masa sākumā krītas, taču oksidācijas procesa iedarbībā pieaug gandrīz par 40 %. Sorbents kopā ar eļļu sorbē līdz 8 % ūdens. Metāla pulvera sorbcijas spēja ir vidēji 20-22 %. Izmantoto sorbentu pārstrādei ir nepieciešama temperatūra ne mazāka par 600 °C. Pārstrādes laikā izdalās nekaitīgi produkti H<sub>2</sub>O, CO<sup>2</sup>.
8. Izstrādāta un pārbaudīta tehnoloģija, izmantojot plāvu un savāktu FMS betona griešanai.
9. Izstrādāta tehnoloģija un iekārtas, izmantojot plāvu ar FMS, vara ekstrakcijai no šķīduma.
10. Pētījumu novitāte apstiprināta ar diviem Latvijas patentiem (pielikums).

## IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS

1. *Oil-in-Water Content Monitor Development Program Summary*. US Coast Guard, Dec. 1975.
2. Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И., Казеннов С.М. и др. *Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия*. М.: Недра, 2001., 150 с.
3. Нунупаров С.М. *Предотвращение загрязнений моря судами*. М.: Транспорт, 1979.
4. Демина Л.А. О ликвидации нефтяных загрязнений // *Энергия*. 2000. N.10. С. 51-54.
5. Красавин А.П., Весни Н.М. Проблемы борьбы с аварийными разливами нефти и нефтепродуктов. *Топливо-энергетический комплекс*. N.3, 2000, с. 102-103.
6. Fontanals N Marcé., R. Maria, Borrull F. *Overview of the novel sorbents available in solid-phase extraction to improve the capacity and selectivity of analytical determinations*. Contributions to science, 6 (2): 199–213 (2010), Barcelona. Spain. DOI: 10.2436/20.7010.01.97 ISSN: 1575-6343.
7. Mahmoud M.E., Abdel-Fattah T.M., Osman M.M, Ahmed S.B. *Chemically and biologically modified activated carbon sorbents for the removal of lead ions from aqueous media*. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng. 2012;47(1):130-41. doi: 10.1080/10934529.2012.630292.
8. *Sorbents and biological products*. Iegūts no: <http://www.econad.com.ua>.
9. *Porous magnetic sorbent*. Patent RU Nr. 2241537. iegūts no: <https://patents.google.com/patent/WO2012174616A1/en>
10. Gleich B., Weizenecker J. *Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic particles*. Nature, 435 (2005), pp. 1214-1217.
11. *Marine environment*. Iegūts no: <http://www.amsa.gov.au/environment/index.asp>.
12. *Spill Response & Absorbents*. Iegūts no: <http://www.oiltechnics.com/products/industrial-cleaning/oil-decontamination/oil-spill-clean-up/spill-magnet>
13. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller .N.R. *Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications*. Chem. Rev., 108 (2008), pp. 2064-2110/.
14. Caine M., Dyer G., Holder J.V. *The Use of Clays as Sorbents and Catalysts*. Natural Microporous Materials in Environmental Technology. Pp. 49-69.
15. *Jauna veida metālpulveru izstrādāšana un to efektīva izmantošana būvniecībā un vides aizsardzībā*. RTU, IZM TOP projekts 6371/99 (vad. Prof. V.Mironovs).
16. Поляков А.А. *Утилизация отходов нефтепродуктов CORVUS Company*. Iegūts no: [http://www.corvus.lv/files/pdf/2\\_Recycling\\_of\\_waste\\_oil.pdf](http://www.corvus.lv/files/pdf/2_Recycling_of_waste_oil.pdf).
17. Миронов В.А. *Новые области применения железных порошков*. 3 межд. конф. Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Крым, Украина, 2004, с. 530-531.
18. *Способ очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты*. Patents RU Nr. 2156225. Iegūts no: <http://bd.patent.su/2156000-2156999/pat/servlet/servletbbde.html>
19. *Сорбент для очистки воды от углеводородов, способ его получения и способ очистки воды*. Patents RU Nr. 2088534. Iegūts no: <http://www.freepatent.ru/patents/2232633>
20. *Порошкообразный магнитный сорбент для сбора нефти, масел и других углеводородов*. Patents RU Nr. 2462303. Iegūts no: <http://www.freepatent.ru/patents/2462303>

21. Matar S., Hatch L.F. (2001). *Chemistry of Petrochemical Processes*. Gulf Professional Publishing. ISBN 0-88415-315-0.
22. *Инчукалнс - город на гудроне*. Iegūts no: [www.d-pils.lv/news/2/281593](http://www.d-pils.lv/news/2/281593)
23. *Товарные нефтепродукты, их свойства и применение*. Справочник под ред. Н.Г. Пучкова, М., 1971.
24. *Нефтепродукты*. Справочник под ред. Б.В. Лосикова, М., 1966.
25. ISO 3448-75. Смазочные материалы промышленные. Классификация вязкости. Iegūts no: <http://www.newchemistry.ru/masla.php?ID=25>
26. Юрченко А.А., Поляков А.А. *Сернокислые гудроновые озера и методы их утилизации*. Iegūts no: [www.corvus.lv/files/pdf/3\\_Sulfuric\\_tar\\_lakes.pdf](http://www.corvus.lv/files/pdf/3_Sulfuric_tar_lakes.pdf)
27. Prasad M.S., Kumari K. (1987). *Toxicity of Crude Oil to the Survival of the Fresh Water Fish Puntius sophore (HAM.)*. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica. 15: 29. doi:10.1002/ahch.19870150106
28. *Влияние нефти и нефтепродуктов на окружающую среду*. Iegūts no: <http://www.activestudy.info/vliyanie-nefti-i-nefteproduktov-na-okruzhayushhuyu-sredu>
29. Магеррамов А.М. и др. Удаление тонких нефтяных пленок с водной поверхности. *Молодой ученый*. №7. Т.1. 2011. с. 65-68.
30. Набаткин А.Н., Хлебников В.Н. Применение сорбентов для ликвидации нефтяных разливов. *Нефтяное хозяйство*. 2000. № 11. с. 61.
31. Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н., Шеметов А.В., Шаммазов А.А. *Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов*. М.: Химия, 2001. 189 с.
32. Noviks G. *Ekotehnoloģijas pamati*. RA: Rāzekne, 2002, 243 lpp.
33. Гвоздилов В.К., Захаров В.М. *Технические средства ликвидации разливов нефтепродуктов на морях, реках и водоемах*. Ростов-на-Дону, 1996, 256 с.
34. Bonovie Zagragdeniya. Iegūts no: <http://www.tzik.ru/articles/bonoviezagragdeniya.html>
35. Amin J.S., Abkenar M.V., Zendejboudi S. *Natural sorbent for oil spill cleanup from water surface: environmental implication*. Ind. Eng. Chem. Res., 2015, 54 (43), pp 10615–10621. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01715.
36. *Avārijas Seku likvidācijas resursi*. Iegūts no: [www.mrcc.lv](http://www.mrcc.lv).
37. *Oil skimmers*. Iegūts no: [https://www.vikoma.com/Oil\\_spill\\_solutions.html](https://www.vikoma.com/Oil_spill_solutions.html).
38. *Sulphonated and Oxidised Indene Polymers and Their Use as Dispersants*. Patent No WO /1995/004088. Iegūts no: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO1995004088>
39. *Применение диспергентов для обработки нефтяных разливов*. Iegūts no: [http://www.itopf.com/uploads/translated/TIP\\_4\\_2011\\_RU\\_Use\\_of\\_dispersants\\_to\\_treat\\_oil\\_spills.pdf](http://www.itopf.com/uploads/translated/TIP_4_2011_RU_Use_of_dispersants_to_treat_oil_spills.pdf)
40. *Jūras un upju krasta erozijas monitorings*. Iegūts no: <http://www.metrum.lv/lv/kurstradajam/vide/udens/juras-un-upju-krasta-erozijas-monitorings/>
41. *Ar naftas produktiem piesārņotas grunts attīrīšanā izmanto inovatīvu*. Iegūts no: [www.lnk.lv/lv\\_LV/posts/26](http://www.lnk.lv/lv_LV/posts/26), 2013.
42. Hawrot M., Nowak A.. *Effects of Different Soil Treatments on Diesel Fuel Biodegradation* Polish J. of Environ. Stud. Vol. 15, No. 4 (2006), 643-646
43. *Утилизация нефти и мусора*. Iegūts no: [www.itopf.com/.../TIP\\_9\\_2011\\_RU\\_Disposal\\_of\\_oil\\_and\\_debris.pdf](http://www.itopf.com/.../TIP_9_2011_RU_Disposal_of_oil_and_debris.pdf)
44. Vane, C.H. et al. Biodegradation of Oak (Quercus alba): A Molecular Approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (2003). 51 (4): 947–956. PMID 12568554. doi:10.1021/jf020932h.

45. Ancheyta J. *Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts: Fundamentals and Modeling*. 2016. 336 p. ISBN: 978-1-118-76984-3
46. Li D., Berruti F., Briens C. *Autothermal fast pyrolysis of birch bark with partial oxidation in a fluidized bed reactor*. Fuel, Volume 121, 1. 2014, P. 27–38.
47. Putsche M., Scahill V. *Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis*. NREL/TP-510-37779; National Renewable Energy Laboratory (NREL), (2006) Golden, CO.
48. Факел-1М установка для сжигания нефтешлама и нефтепродуктов. Iegūts no: <http://eko-log.ru/node/313>
49. A/s “B.L.B. Baltijas Termināls” naftas ķīmijas rajona grunts un gruntsūdeņu piesārņojums. *Ekoloģiskās izpētes darbu atskaite*. R.: SIA “ATW”, 1995.
50. Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Л. *Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов*. М.: Химия, 1985. 256 с.
51. Кулубова Л.И., Морозов С.В. *Очистка нефтесодержащих сточных вод*: Аналит. обзор. СО РАН. ГПНТБ, НИОХ. Новосибирск, 1992. 72 с.
52. Мочаров В.М., Савицкая П.В., Егорова О.А.др. *Способ очистки вод от нефтепродуктов и масел*. А.с. 1451099 СССР, МКИ С 02 F 1/28.
53. Сенин А.Н., Горчаков В.Д., Денисова М.В. и др. *Способ концентрирования нефтепродуктов из водных сред*. А.с. 1444307 СССР, МКИ С 02 F 1/28, G 01 N30/08.
54. Беличенко Ю.П., Береза А.П., Рудин Т.Р. и др. *Способ очистки сточных вод*. А.с. 1452550 СССР, В 01 D 35/06; В 03 C 1/00.
55. Павлик П.Е., Бочманов А.Д. *Сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды*. 14-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т.2. М., 1989. С. 444.
56. Sandberg Fr.H. *Petroleum product absorption method and apparatus*. Пат. 4784773 США, МКИ С 02 F 1/40.
57. Тимошенко М.Н., Клеменко Н.А. *Применение активных углей в технологии очистки воды и сточных вод*. Химия и технология воды. 1990. т.12., № 8. с. 727-738.
58. *Adsorption system*. Water Eng. and Manag. 1989. Vol. 136. N9. P. 61.
59. Румянцев В.А., Левченко А.Б. *Нефтяные разливы в Балтийском море*. Iegūts no: <http://www.limno.org.ru/win/eco.htm>
60. *Sludge Pumps Sulzer*. Iegūts no: <https://www.sulzer.com/bg/Products-and-Services/Pumps-and-Systems/Dewatering-Pumps/Sludge-Pumps>.
61. *Сорбент для очистки нефтесодержащих промышленных стоков и способ его получения*. Patent RU. 971129/25. Iegūts no: <http://www.freepatent.ru/patents/971129/25>
62. *Способ получения сорбента для очистки от нефти твердых и водных поверхностей*. Patent RU 2116128. Iegūts no: <http://www.freepatent.ru/patents/2116128>
63. *Сорбционно-активный материал для очистки воды от нефтепродуктов*. Patent RU 2158177. Iegūts no: <http://bd.patent.su/2158000-2158999/pat/servl/servletce10.html>
64. *Дсорбент для очистки от нефтепродуктов*. Patent RU 2124397. Iegūts no: <http://ru-patent.info/21/20-24/2124397.html>
65. *Способ комплексной переработки техногенных осадков*. Patent RU 2057725. Iegūts no: <http://www.freepatent.ru/patents/2057725>
66. *Valorisation of by-products of wastewater, sewage or sludge processing*. Patent Y02W10/40.



67. Colin T., Bories A., Sire Y., Perrin R. *Treatment and valorisation of winery wastewater by a new biophysical process*. Water Sci Technol. 2005. 51(1). P. 99-106.
68. Мечковский С.А., Лесникович А.И., Воробьева С.А., Заневская Ю.В., Козыревская А.Л., Молоток Е.В. Высокодисперсные магнитоизвлекаемые сорбенты // *Вестн. Белорус. Гос. Ун-та*. Сер.2, 1998 №3. с. 13-16,
69. *Ферромагнитный сорбент и устройство для сбора нефтепродуктов с водной поверхности*. Ершов О.Л., Жигалин Г.Я., Блохин Д. Ю., Иванов П. К., Филиппов В.И., Махлин Р.С., Мошечков Н.Г. Iegūts no: <http://magneticliquid.narod.ru/authority/011.htm>
70. *Исследование получения железорудного концентрата для очистки воды от нефти*. Хотынюк С.С. Iegūts no: <http://kulibin.org/projects/show/3112/>
71. Миронов В. *Новые области применения железных порошков*. Труды 3-ей межд. конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях». Крым, Украина, сент. 2004, с. 530-531.
72. Sorbent dlja nefteprodukta. *Украинский химический журнал*, 47. sējums, 1-6. izdevums, 1981.
73. Mironovs V., Lapkovskis V., Zemčenkova V. *Sorbents naftas produktu savākšanai*. LVR patents LV 13927 B. 20.08.2009, Int. Cl. B01J20/02.
74. Shishkin A., Mironovs, V., Lapkovskis V. *Ferromagnetic Sorbents For Collection and Utilization of Oil Products*. 22nd Int. Baltic Conf. on Engineering Materials & Tribology (BALTMATRIB). Book Series: Key Engineering Materials. Volume: 604, 2014. pp. 122-125.
75. *Способ очистки сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты*. Patents RU 2156225. Iegūts no: <http://bd.patent.su/2156000-2156999/pat/servlet/servletbbde.html>
76. Dao HV, Ngeh LN, Bigger. *The use of magnetic particle technology in the cleansing of oiled birds*. Abstract, Proceedings (on a CD Rom) of the workshop on Improving Oiled Wildlife Preparedness and Response in Australia, Australian Maritime Safety Authority (AMSA), Australia. Brisbane, Australia, 18 February 2004.
77. *Железные порошки*. Iegūts no: <https://www.hoganas.com/ru-RU/products>.
78. Hibst H., Magn J. *Materials*. 74, 1988. pp. 193-202.
79. Khan M.K. (1980). *The Importance of Powder Particle Size and Flow Behavior in the Production of P/M Parts for Soft Magnetic Applications*. Intern. J. Powder Metallurgy and Powder Tech. 16 (2). P. 123–130.
80. Боброва З.М. и др. *Применение отходов горно-металлургических и металлургических производств в целях рационального природопользования*. Известия Уральского государственного горного университета, 2015, с.16-25.
81. Dimitrova S.V. (1996). *Metal sorption on blast-furnace slag*. Water Research. 30 (1): 228–232. doi:10.1016/0043-1354(95)00104-S.
82. *KVV Liepājas metalurģs mēnesī saražo jau 26 tūkstošus tonnu*. Iegūts no: [www.metalurģs.lv/?a=2&b=0&e=525](http://www.metalurģs.lv/?a=2&b=0&e=525)
83. *Промысловый илам*. Iegūts no: <http://www.findpatent.ru/patent/240/2403294.html>
84. Qazi S.A., Qazi N.Sh. *Natural Resource Conservation and Environment Management*. APH Publishing. Retrieved, 12, 2016.

85. Летимин В.Н. и др. *Пыль и шлам газоочисток металлургических заводов и анализ путей их утилизации*. Теория и технология металлургического производства, 2015. с. 82-88.
86. SchÈele J. *Oxyfinestm technology for the re-melting of fines, dust and sludge*. Proceedings: Tenth Intern. Ferroalloys Congress; 2004, pp. 678-686.
87. Mironovs V. Betona un dzelzsbetona griešanas metodes. *Būvēt*. Nr. 23, 2002, 44-45. lpp.
88. *СВЧ ферриты и диэлектрики*. Iegūts no: <http://www.magneton.ru/cat.php?id=154>.
89. *Шихтовой материал для изготовления стеклокерамики*. Iegūts no: <http://www.findpatent.ru/patent/214/2142437.html>
90. Peng H.X., Fan Z., Evans J.R.G. *Factors affecting the microstructure of a new ceramic foam*. Vol. 26, 2000, pp. 887–895.
91. Colombo P., Scheffler M., Eds., *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*// Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2005.
92. Montanaro L., Jorand O.Y., Fantozzib G., Negroa A. *Ceramic Foams by Powder Processing*// vol. 18, 1998. pp. 1339–1350.
93. Muhamad Nor M.A.A., Hong L.C., Arifin Ahmad Z., Md Akil H.. *Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method*// J. Mater. Process. Technol., vol. 207, no. 1–3, 2008. pp. 235–239.
94. Gianella S., Gaia D., Ortona A. *High temperature applications of Si-SiC cellular ceramics*// Adv. Eng. Mater., vol. 14, No. 12, 2012, pp. 1074–1081.
95. Brakšs N. *Purvi un kūdra*. Rīga: Latvijas PSR Zinātņu akadēmijas ķīmijas institūts. 1961. 92 lpp.
96. [rus.db.lv/ekonomika/.../latvijskij-torf-eksport-v-34-strany-62991](http://rus.db.lv/ekonomika/.../latvijskij-torf-eksport-v-34-strany-62991)
97. *Kūdras produkti*. Iegūts no: [www.laflora.lv/lv/kudras\\_produkti/](http://www.laflora.lv/lv/kudras_produkti/)
98. *Физико-химические свойства сапропелей*. Iegūts no: <http://www.activestudy.info/fiziko-ximicheskie-svojstva-sapropeljev/>
99. Šiškins A., Mironovs V., Treijs J. *Feromagnētiskais sorbents*. Latvijas Republikas patents Nr. LV 14820 B 20.06.2014.
100. Грег С., Синг К. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. М.: Мир, 1984. 310 с.
101. Фролов Ю.Г. *Курс коллоидной химии*. М.: Химия, 1988, 464 с. ISBN 5-7245-0244-5.
102. Veprikova E.V., Tereshchenko E.A., Chesnokov N.V., Shchipko M.L., Kuznetsov B.N. *Peculiarity of Water Purifying from Oil Products with Make Use of Oil Sorbents, Filtering Materials and Active Coals*. SFU: Krasnojarsk. ISSN: 1998-2836, T.3, N.3, 2010. с. 285-304.
103. Квашева Е.А., Ушаков А.Г., Ушакова Е.С., Козлова И.В. Магнитоуправляемый сорбент «Магнесорб» на основе вторичного сырья // *Научно-методический электронный журнал «Концепт»*. 2016. Т. 26. С. 996–1000. Iegūts no: <http://e-koncept.ru/2016/76302.htm>
104. Мишин Д.Д. *Магнитные материалы*. М.: Высш. школа, 1981. 335 с.
105. Хек К. *Магнитные материалы и их техническое применение*. М., 1973.
106. Bruce B.W. *What Is Particle Size Distribution Weighting*. Brookhaven Instruments Corporation, 2011, pp.1–4.
107. *Metallic powders. Determination of apparent density ISO 3923-1-79. Part 2. Scott volumeter method*.
108. *Keyence Microscopes*. Iegūts no: [www.keyence.com/products/microscope/index.jsp](http://www.keyence.com/products/microscope/index.jsp).
109. *Dilatometry (DIL)*. Iegūts no: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products.../dilatometer>

110. *Multipurpose X-ray diffraction system*. Iegūts: <https://www.rigaku.com/en/products/xrd/ultima>
111. *Mixer-Disperser*. Patent DE202007014913U1. Iegūts no: <https://patents.google.com/patent/DE202007014913U1/de>
112. Mironov V., Kolosov V. *Lifting of powder materials*. Patent of Latvia – LV 12785 B, Int. cl. 7 B65G54/02, H02K44/02, 20.03.2002.
113. Пилиневич Л.П. и др. *Пористые порошковые материалы с анизотропной структурой для фильтрации жидкостей и газов*. Минск, 2005. 252 с., ISBN985-6760-59-3/
114. Durkee J. *Cleaning with Solvents: Methods and Machinery*, 2014. 370 p.
115. *Микроскопы биологические "БИОЛАМ 70"*. Iegūts no: <http://www.laboratorium.dp.ua/item/20/manual>
116. Дружинин П.В., Новиков Л.Ф., Лысиков Ю.А. *Связывающая способность сорбентов*. Iegūts no: [http://on-line-wellness.com/view\\_post.php?id=124](http://on-line-wellness.com/view_post.php?id=124)
117. Beckman C., Inc. (USA). *Analizatore SA 3100*.
118. Capus J.M. *Metal Powders: A Global Survey of Production, Applications and Markets*. 2011.
119. Danninger H. *Powder manufacturing and processing miniaturisation and nanotechnology in PM powder pressing*. Euro PM 2004 Conference Proceedings, 2004.
120. Shishkin A., Mironov V., Goljandin D., Lapkovsky V. *Recycling of Al-W-B Composite Material*. In: Hussainova, I. (Ed.). *Engineering Materials and Tribology*. 2013. pp.143–147. Trans Tech Publications Ltd. (Key Engineering Materials; 527).10.4028. Iegūts no: [www.scientific.net/KEM.527.143](http://www.scientific.net/KEM.527.143)
121. Teibe U. *Fizikas medicīniskie aspekti 2.temats*. Bioreoloģijas pamati. Rīga, 2006.
122. Mironov V., Prosvirjakov R. *Use of iron powder for thermal cutting of concentrate and other materials*. Joint nordic conference in Powder Technology, Helsinki, 1997. P. 17-20.
123. *Порошкообразный сорбент для сбора нефти, масел и других углеводородов*. Patent RU. № 2088534. Iegūts no: <http://www.freepatent.ru/patents/2232633>
124. *Магнитоактивные сорбенты на основе природных и синтетических цеолитов*. Patent RU No. 2061540. Iegūts no: <http://www.freepatent.ru/patents/2061540>
125. Рубанов Ю.К., Токач Ю.Е., Иванов А.С., Аркатова И.И. *Композиционные сорбенты на основе оксидов железа для извлечения углеводородов из водных сред*. Фундаментальные исследования. 2014. № 11-8. С. 1692-1697.
126. *Sorbent for collecting oil products*. Patent of the Republic of Latvia LV 13927 B 20.08.2009, Int. Cl. B01J20/02. Treijs J., Teirumnieks E. Mironovs V., Lapkovskis V., Shishkin A.
127. Немченко А.Г. *Обезвреживание и переработка нефтяных шламов*.1974.
128. *Сжигание нефтяных шламов в печах с кипящим слоем*. Iegūts no: [www..ru-ecology.info/post/101067000380004](http://www.ru-ecology.info/post/101067000380004)
129. Мукасян А., Рогачев А. *Горение для синтеза материалов*. Введение в структурную макрокинетику. 2011.
130. *Ферромагнитный сорбент из рудного концентрата*. Патент SU 1792919. Iegūts no: <http://patents.su/3-1792919-sposob-ochistki-vody-ot-organicheskikh-primesejj.html>
131. Емельянов С.Г. и др. Патент RU 2462303. *Порошкообразный магнитный сорбент для сбора нефти, масел и других углеводородов*.
132. *Мировой рынок меди*. Iegūts no: [www.cmmarket.ru/markets/cuworld.htm](http://www.cmmarket.ru/markets/cuworld.htm)
133. Брусницына Л.А., Степановских Е. И. *Технология изготовления печатных плат*. Екатеринбург, 2015, 200 с.

134. *Большая энциклопедия нефти и газа*. Iegūts no:  
<http://www.ngpedia.ru/id123268p2.html>
135. Annamalai V., Murr L.E. *Influence of deposit morphology on the kinetics of copper cementation on pure iron*. Hydrometallurgy. 4, 1997, pp. 57-82.
136. Stefanowicz T., Osinska M., Napieralska-Zagozda, S. *Copper recovery by the cementation method*. Hydrometallurgy, 47, 1997, pp. 69-90.
137. Polyakov A., Polyakova E. *Hydrodynamic cavitation homogenizer*. LV 15143, 20.07.2016.
138. Hõganās AB, *Cementation processes*. 4.4.2.4.2002.
139. *Способ извлечения меди из растворов*. Патент РФ 2144962. Iegūts no: <http://brevets-patents.ic.gc.ca/opic-cipo/cpd/eng/patent/2144962/summary.html>
140. Миронов В., Земченков В., Лапковский А., Трейс Ю., Савич В.. Исследования свойств порошковых ферромагнитных сорбентов для сбора нефтепродуктов с водной поверхности// *Экологический вестник*. Nr. 1 (23). Минск, Белоруссия. 2013, с. 32–40.
141. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. *Горение порошкообразных металлов в активных средах*. М.: Наука, 1972.
142. *Upju bonu, naftas produktu noplūdes ierobežojošās barjeras*. Iegūts no:  
<http://deltars.lv/absorbenti/lokalizācijas-bonas>
143. *Gudrona dīķu sekas būs jūtamās pat pēc 70 gadiem*. Iegūts no:  
<http://www.lsm.lv/raksts/dzive--stils/veselibā/gudrona-dīķu-sekas-bus-jutamas-pat-pec-70-gadiem.a104309>
144. *Nafta un tās īpašības*. Iegūts no: <https://teletrade-dj.lv/node/113566>
145. Niftaliyev S.I., Podrezova J.G. *Ferromagnetic Sorbent*. Voronezh State University of Engineering Technology Voronezh, Russia. Iegūts no:  
<https://www.rae.ru/forum2012/pdf/0594.pdf>
146. Mironov V., Zemchenkov V., Lapkovskiy V., Treis J., Savich V. Investigation of powder ferromagnetic sorbents properties for petroleum collection from water surface (Исследования свойств порошковых ферромагнитных сорбентов для сбора нефтепродуктов с водной поверхности). *Ekologicheskij vestnik* (Экологический вестник). Baltkrievija, Minsk. 2013, 1(23), pp. 32-40.
147. *Kūdra*. Iegūts no: <http://mapx.map.vgd.gov.lv/g3inflv/noveroumi/nv08.htm>
148. Tümanok A., Kulu P. *Treatement of different materials by disintegrator systems*. In Proc. Estonian Acad. Sci. Eng., 5, 3 (1999), 222-242.
149. Белов В.В. *Капиллярное структурообразование сырьевых композиций на основе минеральных вяжущих веществ*. ALIINFORM, № 6, 2010, С. 63-75.
150. *Prasības tērauda velmēšanas iekārtām un iekārtu tehniskās uzraudzības kārtība*. Iegūts no: <https://likumi.lv/ta/id/53425-prasibas-terauda-velmesanas-iekartam-un-iekartu-tehniskas-uzraudzibas-kartiba>
151. *Plazmas loka un citi termiskās griešanas veidi*. Iegūts no: <http://svarka.n-stars.org/t40-plazmas-loka-un-citi-termiskas-griesanas-veidi>.
152. Каблов В.Ф и др. Экономическая эффективность применения в опытном производстве целлюлозосодержащих материалов в качестве сорбентов для поглощения нефтепродуктов // *Научно-методический электронный НаВННО методический журнал «Концепт»*. 2017. № 5 (май). 0,3 п. л. Iegūts no: <http://e-kon-электронный журнал септру/2017/170100.htm>
153. *Обзор избранных предприятий по переработке и утилизации*. Iegūts no:  
[https://www.barentsinfo.fi/.../Report\\_May\\_2013\\_Selection\\_of\\_facilities\\_for\\_treatmen](https://www.barentsinfo.fi/.../Report_May_2013_Selection_of_facilities_for_treatmen)
154. *Būvējam labāku nākotni* Iegūts no: [www.cemex.lv/](http://www.cemex.lv/); [corvus.lv/2013-07-25-13-51-45](http://corvus.lv/2013-07-25-13-51-45).

155. *Измельчение торфа и торфо-сапропеля*. Iegūts no:  
[www.saprex.agroserver.ru/articles/1724](http://www.saprex.agroserver.ru/articles/1724)
156. *Сила притяжения постоянного магнита. Супермагниты*. Iegūts no:  
[www.supermagnit.od.ua/magnetizm.php](http://www.supermagnit.od.ua/magnetizm.php).
157. Регенерация сорбентов. Iegūts no: [engineeringssystems.ru/r/regeneracia-sorbentov.php](http://engineeringssystems.ru/r/regeneracia-sorbentov.php)
158. Способ очистки воды от органических примесей. Patent SU 1792919. Iegūts no:  
<http://patents.su/3-1792919-sposob-ochistki-vody-ot-organicheskikh-primesejj.html>
159. Plazmas loka un citi termiskās griešanas veidi. <http://svarka.n-stars.org/t40-plazmas-loka-un-citi-termiskas-griesanas-veidi>.
160. Каблов В. Ф и др. Экономическая эффективность применения в опытном производстве целлюлозосодержащих материалов в качестве сорбентов для поглощения нефтеразливов // Научно-методический электронный НаВННО методический журнал «Концепт». - 2017. - № 5 (май).- 0,3 п. л. - URL: <http://e-kon-electronnyj-jurnal-septru/2017/170100.htm>.
161. Обзор избранных предприятий по переработке и утилизации  
[https://www.barentsinfo.fi/.../Report\\_May\\_2013\\_Selection\\_of\\_facilities\\_for\\_treatment...](https://www.barentsinfo.fi/.../Report_May_2013_Selection_of_facilities_for_treatment...)
162. Būvējam labāku nākotni | CEMEX [www.cemex.lv/corvus.lv/2013-07-25-13-51-45](http://www.cemex.lv/corvus.lv/2013-07-25-13-51-45).
163. Измельчение торфа и торфо-сапропеля. [saprex.agroserver.ru/articles/1724/](http://saprex.agroserver.ru/articles/1724/)
164. Сила притяжения постоянного магнита - Супермагниты.  
[www.supermagnit.od.ua/magnetizm.php](http://www.supermagnit.od.ua/magnetizm.php).
165. [engineeringssystems.ru/r/regeneracia-sorbentov.php](http://engineeringssystems.ru/r/regeneracia-sorbentov.php)
166. patent SU 1792919

## **PIELIKUMS Nr.1**

