

Latvijas mālu sorbtīvās īpašības un pētījumi mālu inovatīvam pielietojumam

Vitālijs Lakevics¹, Augusts Ruplis², Līga Berzina-Cimdina³, ¹⁻³RigaTechnical University

Kopsavilkums. Dots apskats par svarīgākajiem un perspektīvākajiem virzieniem Latvijas mālu sorbtīvo un virsmas īpašību pētījumos: mālu īpatnējās virsmas lieluma un poru struktūras noteikšana; pētījumi par mālu katjonapmaiņas kapacitātes noteikšanu; organomālu īpašībām; Latvijas mālu katalītiskajām un tiksotropajām īpašībām. Raksturoti Latvijas mālu izmantošanas inovatīvie virzieni: mālu praktiskā pielietošana notekūdeņu attīrīšanā; mālu izmantošana augu un citu eļļu attīrīšanā no piemaisījumiem; māli kā katalizatori organisko savienojumu reakcijās; jauni bifunkcionālie sorbenti no rapšu eļļas attīrīšanas blakusproduktiem. Pētījumi par Latvijas mālu virsmas īpašībām ir pašā sākumā, neskatoties uz vietējo mālu nozīmi dažādu vides aizsardzības procesu vadīšanā, kā arī to izmantošanu jaunos, netradicionālos virzienos.

Atslēgas vārdi: māli, sorbcija, tiksotropija, īpatnējā virsma, katjonu apmaiņas kapacitāte.

I. IEVADS

Sakarā ar materiālzinātnes sasniegumiem mūsdienās īpašu vērtību piesaista tādu materiālu īpašības, kuri atrodas augsti dispersā stāvoklī. Intensīvi tiek pētīti poraini ķermeņi – sorbenti un katalizatori. Tagad apzināta to loma vides piesārņojuma samazināšanā, celtniecības materiālu korozijā un ar to saistīto kultūras pieminekļu aizsardzībā.

Vispār augsti dispersu sistēmu (ADS) raksturo sekojoši būtiskie parametri: īpatnējās virsmas lielums, maksimālais poru tilpums, poru sadalījums pēc to tilpumiem, adsorbcijas enerģija, jonapmaiņas kapacitāte, katalītiskā aktivitāte. Šie ir galvenie parametri, kas pamato mālu kā sorbentu vai katalizatoru praktisko pielietojumu. Praktiskajam pielietojumam ir svarīgi noskaidrot ne tikai dabīga sorbenta īpašības, bet arī iespējas tās mainīt sev labvēlīgā virzienā.

Zināšanas par jauno ADS īpašībām ir nepietiekamas, jo parādās arvien jauni un jauni materiāli, kā arī paveras iespējas labi pazīstamus materiālus izmantot netradicionālās nozarēs.

To izpēte virza uz padziļinātu izpratni par sakarībām starp struktūru un konkrētām ekspluatācijas īpašībām. Vietējo dabīgo mālu minerālu netradicionālu izmantošanu teorētiski pamato un aktualizē ADS analīze no termodinamikas viedokļa. Māli dabā notiekošos procesos veidojas kā augsti dispersa sistēma ar noteiktu brīvās enerģijas rezervi. Kā sorbenti tie jau atrodas sasmalcinātā veidā. Nav jātērē enerģija, piemēram, lai sasmalcinātu rupji dispersas daļiņas sorbcijas spēju paaugstināšanai. Tāpēc arī mālus dēvē par lētu minerālu sorbentu. Tēlaini izsakoties, Latvijas zemes dzīles glabā ne tikai naftu (piemēra pēc) kā enerģijas avotu, bet arī enerģijas milzu rezervi, koncentrētu mālos kā virsmas brīvo enerģiju, kura gaida savu lietpratīgu izmantošanu. Kaut arī daudzās pasaules vietās mālus kā sorbentus izmanto dažādiem

mērķiem, Latvija ir tikai šī jaunā, ļoti perspektīvā ceļa sākumā.

II. LATVIJAS MĀLU SORBCIJAS ĪPAŠĪBU PĒTĪŠANAS VĒSTURE

Pirmie pētījumi par Latvijas mālu virsmas īpašībām ir parādījušies 20. gadsimta 50. gados profesora Jūlija Eiduka darbos. 1951.gadā publicēts pirmais darbs par organisko krāsvielu metilēnzilo, fuksīnu u.c. sorbciju uz Latvijas mālu paraugiem [1]. Nedaudz vēlāk krāsvielu sorbcija tika izmantota, lai noteiktu mālu paraugu mineraloģisko sastāvu [2].

1973. gadā publicēts profesora J. Eiduka ierosinātais darbs un pirmo reizi tika izmērīta CH₃OH tvaika sorbcija uz Latvijas mālu paraugiem. Tika atrasts, ka, palielinoties paraugu apstrādes temperatūrai, īpatnējās virsmas lielums samazinās. Paraugu termiskā apstrāde temperatūrās no 110 līdz 900 °C samazināja īpatnējo virsmu no 80 līdz 5 m²/g un samazināja pārejas poru (ar rādiusu no 2 līdz 30 nm) summāro tilpumu [3]. Detalizētāk iegūtie rezultāti analizēti darbā [4].

Padomju laikā Latvijas mālu sorbtīvām īpašībām netika pievērsta liela uzmanība. Tikai 1991. gadā sāka parādīties ziņojumi par Latvijas mālu virsmas īpašībām. Sistemātiskus pētījumus veica A. Ruplis ar līdzstrādniekiem. Darbu rezultāti apkopoti habilitētā doktora disertācijā 1998. gadā [5]. Šajos darbos iesaistījās arī LU docents Rolands Būmans. Tika mērītas heksāna, CCl₄ tvaiku sorbcijas izoterms, lai noteiktu paraugu īpatnējo virsmu un poru struktūru [6]. Tālākos darbos tiek uzsākti eksperimenti par dažādu Latvijas mālu paraugu virsmas parametriem un tiek noskaidrota to maiņa, paraugus apstrādājot ar skābēm [7,8].

90. gados akadēmiķe E. Gudriniece veica nozīmīgus pētījumus par rapšu eļļas balināšanu. A. Ruplis noskaidroja, ka ar skābi apstrādātie Latvijas mālu paraugi ir noderīgi rapšu eļļas atkrāsošanai [9,10].

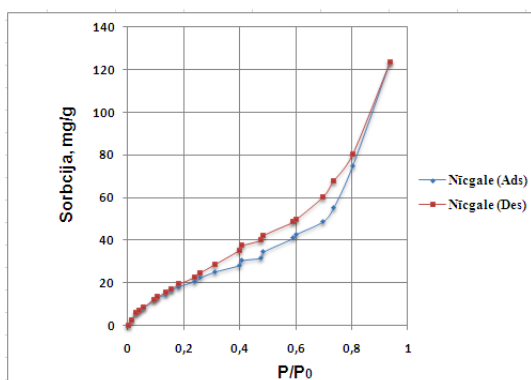
1999. gadā lielā vērtība tika pievērsta Latvijas mālu paraugu katjonapmaiņas kapacitātes noteikšanai, izmantojot metilēnzilo, metilviolēto, fuksīnu un citas organiskās krāsvielas [11]. Tajā pašā laikā izrādījās, ka Latvijas mālus var praktiski izmantot kā katalizatorus organisko savienojumu sintēzē [12-13]. 90. gadu beigās akadēmiķis J. Freimanis izvērta savus pētījumus par Latvijas organomāliem [14-16]. J. Eiduka iesākto pētījumu virziens attīstās arī mūsdienās.

III. LATVIJAS MĀLU VIRSMAS ĪPAŠĪBAS

Lai veiktu inovatīvus pētījumus, ir jāzina mālu vispārējās īpašības. Tāpēc esam pētījuši dabīgo un modificēto Latvijas kvartāro, devona un triasa mālu iegulu sorbcijas īpašības, izmantojot adsorbcijas – desorbcijas izoterms metodi. Mērīta metilspirta, tetrahloroglekļa un n-heksāna sorbcija istabas

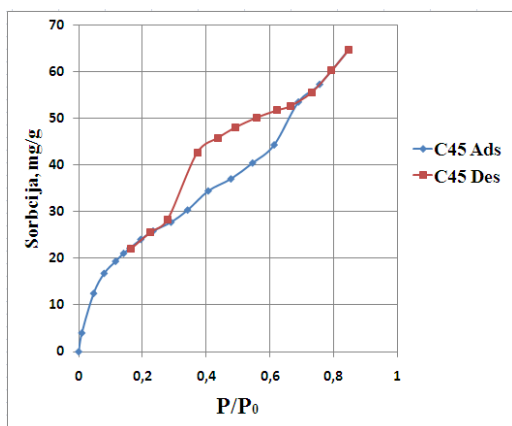
temperatūrā. Noskaidrotas Latvijas mālu katalītiskās īpašības. Veikti pētījumi par organomāliem un mālu tiksotropiju.

Latvijā izplatītos mālus var iedalīt divās grupās: ūdenī neuzbriestošie illītu tipa māli un ūdenī uzbriestošie smektītu tipa māli. Šo divu mālu grupām sorbcijas izotermas būtiski atšķiras. Illītu mālu adsorbcijas izotermas formu apraksta polimolekulārā adsorbcija (BET teorija) un kapilārā kondensācija mālu daļiņu pieejamo poru sistēmā. Desorbcijas izotermas forma ir saistīta ar kapilāro iztvaikošanu no mālu daļiņu veidotās poru sistēmas. Tajā atrodamas dažāda ģeometriskā profila poras. Tāpēc rodas histerēzes cilpa. Izotermas raksturojas ar šauru histerēzes cilpu. Illītu saturošiem māliem (Latvijas kvartāro un devona mālu iegulas) raksturīgas S veida adsorbcijas izotermas (II tips pēc IUPAC klasifikācijas) un tāda paša rakstura desorbcijas izotermas (skat. 1. attēlu).



1. att. Tetrahloroglekļa tvaiku sorbcijas izoterma uz dabīgā Nīcgales atradnes mālu parauga, 25 °C temperatūrā.

Smektītu saturošiem māliem (Latvijas triasa mālu iegulas) adsorbcijas izotermām ir S-veida forma, tāpat kā illītu tipa māliem. Taču desorbcijas izoterma radikāli atšķiras no illīta mālu desorbcijas izotermām (skat. 2. attēlu).

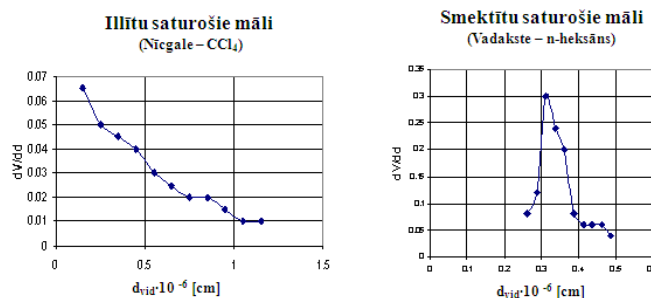


2.att. n-heksāna tvaiku sorbcijas izoterma uz dabīgā C-45 Vadakstes atradnes mālu parauga.

Pie relatīvā spiediena $P/P_0 = 0,3$ vērojams tipisks pakāpiens desorbcijas izotermā, kas ir saistīts ar kapilāro kondensāciju un kapilāro iztvaikošanu iekšējā plakanparalēlo poru sistēmā. Tā veidojas smektītu māliem uzbriestot ūdenī, kad attālumi starp trīsslāņu paketēm palielinās. Žāvējot šī struktūra vairāk

vai mazāk saglabājas un tajā vērojama tvaika molekulu kapilārā kondensācija un kapilārā iztvaikošana.

Atbilstoši sorbcijas izotermām atšķiras arī šo mālu diferenciālais poru sadalījums (skat.3. attēlu).



3.att. Latvijas dabīgo nemodificēto mālu diferenciālais poru sadalījums.

Latvijas kvartārie un devona māli ir polidispersas sistēmas, tāpēc arī paraugos atrodamas dažāda izmēra poras un diferenciālā poru sadalījuma līknē maksimums nav novērojams. Maksimums diferenciālā poru sadalījuma līknē parāda, kāda izmēra poru ir visvairāk dotajā paraugā.

Dabīgiem māliem raksturīgs mālu plāksnīšu paralēlais novietojums. Attālums starp triasa mālu plāksnēm ir tāds, ka tur var notikt kapilārā kondensācija un iztvaikošana. Diferenciālā poru sadalījuma līknē ir vērojams maksimums (skat. 3. attēlu).

Dabīgie māli tika apstrādāti termiski un modificēti ar sērskābi, skābeņskābi, sālsskābi un fosforskābi. Eksperimentāli noskaidrots, ka termiskā apstrādē Latvijas mālu paraugu īpatnējā virsma samazinās. Modificējot ar skābēm, mālu paraugu virsma mainās atkarībā no skābes koncentrācijas: palielinot koncentrāciju, virsmas lielums palielinās, sasniedz maksimumu un tad samazinās [17]. Apstrādē ar skābēm noārdās mālu alumīnija oktaedri, palielinot daļiņu porainību, reizē ar to paaugstinot sorbcijas kapacitāti. To raksturo 1. tabulas dati [18-19].

Perspektīva ir mālu apstrāde ar āriem, kas izraisa mālu silīcija tetraedru noārdīšanos, bet tas līdz šim nav noskaidrots. Latvijas mālu sorbtīvo īpašību pētījumi svarīgi vides koloidālo un fizikāli ķīmisko procesu izpratnei. Publicēti darbi par humusvielu adsorbciju uz Latvijas mālu paraugiem, kas nozīmīgi saistībā ar augsnes zinātni [20]. Sakarā ar pesticīdu izmantošanu lauksaimniecības praksē, no vides aizsardzības viedokļa būtu jānoskaidro, kā šie savienojumi sorbcējas uz Latvijas māliem.

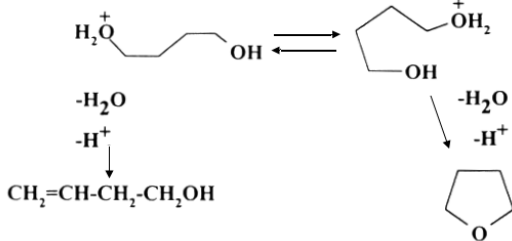
1.TABULA

ĪPATNĒJĀS VIRSMAS MAIŅA NĪCGALES ATRADNES MĀLU PARAUGIEM ATKARĪBĀ NO APSTRĀDES TEMPERATŪRAS UN SĀLSSKĀBES KONCENTRĀCIJAS

Paraugs	Adsorbcija monomolekulārā CCl_4 slāni, a_m , mg/g	Adsorbenta īpatnējās virsmas lielumi A , m^2/g
N	19.4	23.8
N300	19.2	23.3
N500	19.0	22.7
N750	6.3	7.3
N10H	35.2	41.4
N20H	28.1	33

Pētītas Latvijas mālu katalītiskās īpašības. Noskaidrota Kupravas, Nīcgales un Priekules atradņu mālu katalītiskā

aktivitāte 1,4- butāndiols dehidratācijā tvaika fāzē temperatūru diapazonā no 245 līdz 305 °C [12-13]. Pēfīšanas reakcijas shēma parādīta 4.attēlā. Atkarībā no 1,4-butāndiols molekulas konformācijas teorētiski ir iespējami divi reakcijas virzieni, kuru rezultātā varētu veidoties tetrahidrofurāns un 3-buten-1-ols.



4. att. 1,4-butāndiols pārvērtība par tetrahidrofurānu dehidratācijas reakcijā.

Atrasts, ka šajā reakcijā māli uzrāda diezgan lielu aktivitāti. Termiskā apstrāde (karsēšana 750 °C temperatūrā) samazina mālu katalītisko aktivitāti, bet apstrāde ar 18% HCl palielina katalizatora aktivitāti.

Paraugu termiskās apstrādes negatīvā ietekme ir skaidrojama ar īpatnējās virsmas un porainības samazināšanos (skat. 2. tabulu). Mālu ķīmiskās apstrādes ietekmi uz 1,4-butāndiols pārvērtībām var pamatot ar virsmas palielināšanos, alumīnija un citu metālu joniem aizēdot no katalizatora masas, izšķīstot skābē.

2.TABULA

MĀLU PARAUGU VIRSMAS UN PORAINĪBAS RAKSTUROJUMI

Paraugu apstrādes paņēmiens	Īpatnējās virsmas lielums [m ² /g]	Poru tilpums [cm ³ /g]
Kuprava		
Neapstrādāts	48,1	0,472
Priekule		
Neapstrādāts	10,0	0,072
Nīcgale		
Neapstrādāts	23,8	0,126
Karsēts		
300°C	23,3	0,072
500°C	22,7	0,084
750°C	7,0	0,054
100 °C, 6 stundas, 10% HCl	55,7	0,153
100 °C, 6 stundas, 20% HCl	41,7	0,162

Atrasts, ka Latvijas kvartārie (Priekules un Nīcgales) un devona (Kupravs) mālu paraugi izmantojami kā efektīvi katalizatori organiskās sintēzes reakcijās. Eksperimentāli noteikti katalizatoru īpatnējās virsmas lielumi un poru tilpuma maiņa termiskā apstrādē un apstrādē ar sālsskābi. Pierādīts, ka katalizatora aktivitāte un reakcijas selektivitāte korelē ar īpatnējās virsmas lielumiem. Iegūtie dati tālāk izmantoti katalītiskās reakcijas mehānisma noskaidrošanai. Jaunu katalizatoru nesēju meklēšana aktuāla konkrētu ļoti svarīgu medicīnisku preparātu sintēzes uzlabošanai un tālākai katalīzes teorijas attīstībai, kas cieši saistīta ar adsorbcijas –

desorbcijas mehānisma izpēti un sorbentu modificēšanas jautājumiem.

IV. LATVIJAS MĀLU PERSPEKTĪVIE INOVATĪVIE PIELIETOJUMI

Pētījumus par Latvijas mālu izmantošanu rapšu eļļas attīrīšanā veikusi E. Gudriniece ar līdzstrādniekiem [21]. Atkrāsošana jeb balināšana ir viens no augu eļļu rafinēšanas etapiem. Tās rezultātā uz sorbenta virsmas saistās augu krāsvielas, piemēram, hlorofili, karotinoīdi u.c., kā arī uzlabojas eļļas garša. Pētījumi veikti ar Ozolnieku, Lažas, Libertu, Kupravs, Strēļu, Usmas un Priekules atradņu māliem. Neaktīvie un termiski apstrādātie Lažas, Usmas un Libertu māli nedaudz uzlaboja rapšu eļļas krāsas skaitli, tomēr tāda eļļa neatbilda pārtikas eļļu standarta prasībām. Mālu adsorbcijas īpašības bija atkarīgas no sērskābes dabas, tās koncentrācijas, apstrādes ilguma un temperatūras.

Rapšu eļļas balināšanas procesā rodas blakus produkti. Tie ir māli, kas satur 30-40% rapšu eļļas. Jaunā tipa sorbenti tika pagatavoti no rapšu eļļas balināšanas blakusprodukta (atkritumprodukta) termiskās apstrādes procesā temperatūru intervālā no 250 līdz 600 °C. Karsējot rapšu eļļa daļēji pārvēršas par ogli. Rezultātā iegūst interesantu bifunkcionālo sorbentu, kas sastāv no organiskas un neorganiskas daļas. Matrica ir neorganisks sorbents – alumosilikāti, kas daļēji pārklāti ar nelielu ogles kārtiņu. Iegūtais materiāls labi sorbē organiskus šķīdinātājus no tvaika fāzes un darbojas kā aktīvā ogle. Sorbentus raksturo pietiekami augsta sorbcijas spēja un termiskā stabilitāte. Pētītos sorbentus raksturo liela īpatnējā virsma (ap 100 m²/g). Tie spēj saistīt gan nepolārās molekulas (C₆H₆), gan polārās molekulas (CH₃OH) no gāzes fāzes [22-25].

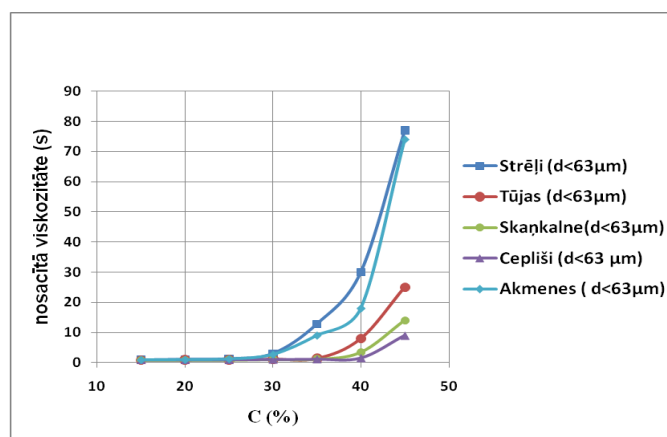
Virknī organomālu sintezējis akadēmiķis Jānis Freimanis ar mērķi, izmantot tos naftas produktu savākšanai un tālākai pārstrādei. Organomāli ir materiāli, ko iegūst, absorbējot uz mālu struktūrām noteikta tipa virsmaktīvus amonija jonus, kuru sastāvā ir vismaz viens garš alifātisks radikālis. Tā rezultātā mālu sastāvā esošie metālu joni apmainās ar organiskajiem katjoniem, un māli no izteikti hidrofila minerāla kļūst hidrofobi. Tiem jau piemīt izteikta tieksme pēc ūdenī nešķīstošām organiskām vielām. Noskaidrots, ka virsmas ķīmiskās reakcijas rezultātā māli iegūst liofobu sorbentu īpašības. Realizējas virsmas ķīmiskā reakcija, kurā organiskie radikāļi piesaistās mālu virsmai. Mālu modificēšana ar alkilamonija bromīdiem būtiski maina mālu virsmas īpašības. Polāra (hidrofila) virsma pārvēršas par liofobu (oleofilu) virsmu.

Eksperimentāli noteikta organomālu īpatnējā virsma un poru struktūra. Oglekļa tetrahlorīda un n-heksāna tvaiku sorbcija palielinās organomālos lielāku līdzsvara tvaiku spiedienu apgalbā. To var uzskatīt par pierādījumu, ka organomāli spēj saistīt oleofilas molekulas (nafta, eļļas) no ūdens/eļļas emulsijām un ūdens šķīdumiem [26-27].

Latvijas ģeologi ir aprakstījuši vermikulīta mālu iegulas. Vermikulīts no sorbcijas viedokļa izraisa ne mazāku interesi kā smektīta tipa māli. Vermikulītam raksturīga īpatnēja uzbūve. Alumosilikāta plāksnītes izliecas, veidojot daļiņas ar tārpveidīgu struktūru. Latvijas vermikulīta īpašību izpēte varētu nozīmīgi paplašināt vietējās izcelsmes sorbentu klāstu.

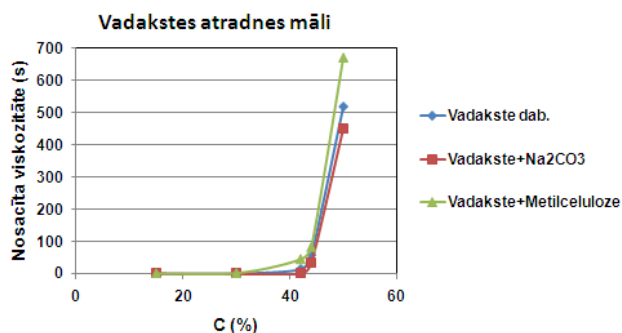
Maz zināms par Latvijas mālu kompozīciju tiksotropām īpašībām. Tiksotropija ir „mālu – ūdens” sistēmas spēja pēc noteikta laika atjaunot savu struktūru, kas noārdīta mehāniskas iedarbības rezultātā. Tiksotropās īpašības piemīt mālu suspensijām. Suspendētu mālu vāji pozitīvas plāksnīšu malas tiek pievilktas ar negatīvi lādētām mālu plāksnīšu šķautnēm. Tiek formēta trīsdimensionālā struktūra, kas parasti tiek saukta „House of card” (kāršu namiņš). Šādas struktūras dēļ smektītu māliem ir augstas tiksotropās īpašības.

Pētītas Latvijas kvartāra, devona, juras un triasa mālu tiksotropās īpašības – ar piltuves metodi mērīta mālu – ūdens suspensiju nosacītā viskozitāte. Konstatēts, ka, pieaugot suspensiju koncentrācijai, palielinās mālu suspensiju nosacītā viskozitāte. Līknēs ir vērojams straujš kāpums (skat. 5. attēlu). Tas liecina par to, ka mālu daļiņas veido ažūru, viegli noārdāmu struktūru un parādās tiksotropās īpašības. Strēļu un Akmenes atradņu māliem koncentrāciju robežās no 33 % līdz 39% suspensijās, bet Skaņkalnes, Cepliņu un Tūjas atradņu māliem no 39% līdz 45%.



5.att. Dabīgo nemodificēto mālu paraugu nosacītās viskozitātes atkarība no cietās fāzes koncentrācijas.

Mālu suspensiju tiksotropās īpašības mainītas, paraugus modificējot ar kalcinēto sodu (Na_2CO_3) un metilcelulozi. Noteikts, ka mālu suspensiju modificēšana ar metilcelulozi (0,1%) palielina struktūrveidošanas koncentrāciju. Savukārt mālu suspensiju modificēšana ar kalcinēto sodu (0,1%) pazemina struktūrveidošanas koncentrāciju (skat. 6.attēlu).



6.att. Dabīgo mālu paraugu nosacītās viskozitātes atkarība no piedevu klātbūtnes.

Latvijas mālu tiksotropo īpašību izpēte pavērtu ceļu perspektīvai un aktuālai iespējai izmantot Latvijas mālus pulverveida kompozīciju sastāvā, kuras lieto izplūdušās naftas

savākšanai no akvatoriju virsmas, vai kā urbšanas šķidrums komponentes.

Pētot katjonaktīvas krāsvielas no ūdens šķīdumiem, mēs pievērsām uzmanību faktam, ka adsorbcijas līdzsvars neiestājas tik ātri, kā tas aprakstīts literatūrā. Piemēram, darbā [28] adsorbcijas mērījumi tika veikti 1 stundu pēc kratīšanas. Dažkārt paraugus vajadzēja kratīt ilgāk par 24 stundām līdz sasniedzām nemainīgu koncentrāciju. Sevišķi tas sakāms par dabīgiem, nemodificētiem mālu paraugiem. Ar skābi modificētiem mālu paraugiem noskaidrojām vispārēju likumsakarību: jo lielāka izmantotās skābes koncentrācija, jo mazāk katjonaktīvas krāsvielas saistās uz mālu paraugiem. Iegūtos eksperimentālos rezultātus izmantojām, lai raksturotu paraugu jonapmaiņas kapacitāti (skat. 3. tabulu.). Mālu jonapmaiņas kapacitāte ir svarīgs lielums, analizējot dažādu nevēlamu (toksisku, radioaktīvu) piemaisījumu migrāciju virszemes un gruntsūdeņos normālās vai katastrofu izraisītās situācijās. To noteikšana dod iespējas zinātniski pamatotai sorbentu izmantošanai notekūdeņu attīrīšanā. Izstrādātas daudzas metodes sorbentu jonu apmaiņas kapacitātes novērtēšanai. Par pieņemamu tiek uzskaita krāsvielu metilēnzilā un metilvioletā adsorbcija no ūdens šķīdumiem. Darbos [29-31] uzmanība pievērsta metilēnzilā adsorbcijas kinētikai un mērījumu metodikai. Ar minerālskābēm apstrādāto mālu paraugu metilēnzilā adsorbcija samazinās proporcionāli skābes koncentrācijai. p-Nitroanilīns uz Latvijas mālu paraugiem no ūdens šķīdumiem neadsorbējas. Tas vāji adsorbējas uz paraugiem, kuru virsma daļēji pārklāta ar rapšu eļļas koksēšanas produktiem [32]. Darbā [33] pētītas dabīgo un termiski apstrādātu (no 200 līdz 800 °C) Lažas, Veldzes un Kupravas atradņu mālu paraugu izmantošanas iespējas notekūdeņu attīrīšanai. Vislielākā sorbcijas spēja raksturīga Kupravas atradnes māliem, un tas izskaidrots ar mālu mineraloģisko sastāvu. Izteikta doma, ka aktīvais komponents mālu sastāvā ir hidromuskovīts. Mālu minerālu kristālķīmiskā struktūra sadalās 550 – 600 °C temperatūrā, un destrukciju pavada strauja sorbcijas spējas samazināšanās. Veldzes atradnes māli, gan dabiskie, gan 600 °C temperatūrā apstrādātie, uzrāda labas sorbcijas īpašības uzņēmumu “Reagents” un “Grindeks” tehnoloģisko notekūdeņu attīrīšanā. Savukārt Kupravas māli sekmīgi izmantoti Valmieras stikla šķiedras rūpnīcas tehnoloģisko notekūdeņu attīrīšanā no nejonogēnām virsmaktīvām vielām, ekstrahējamām vielām, naftas produktiem, formaldehīda.

3.TABULA

DABĪGO UN MODIFICĒTO MĀLU ADSORBCIJAS SPĒJA

Mālu paraugs	Metilvioletā maksimālā adsorbcija (mg/g)	Katjonu apmaiņas kapacitāte, (mg-ekv./g)
N (Nīcgale dabīgs)	14.3	0.036
N3S sērskābe	9.5	0.024
N25S sērskābe	5.5	0.014
N3SS skābeņskābe	9.6	0.024
N25SS skābeņskābe	12.0	0.03

V. PĒTĪJUMU PRAKTISKĀ NOZĪME

Pirmo reizi raksturotas vairāku Latvijas atradņu mālu paraugu sorbcijas īpašības: Nīcgales, Vadakstes. Rezultāti paplašina datu bāzi par Latvijas mālu sorbtīvajām īpašībām.

Pētījumi par modificētiem Latvijas mālu paraugiem parāda, ka Latvijas mālus var praktiski izmantot notekūdeņu attīrīšanā no organisko vielu piemaisījumiem; augu eļļu (rapšu un citu) balināšanā. Pirmo reizi demonstrētas Latvijas mālu katalītiskās īpašības organisko savienojumu sintēzē. Atrasts, ka, ar skābēm apstrādājot Latvijas mālus, ir iespējams iegūt sorbentus, kurus var izmantot hromatogrāfijas praksē. Apstrādes rezultātā veidojas enerģētiski viendabīgas virsmas. Iegūto sorbentu virsmas raksturlielumu (īpatnējās virsmas lielums, poru sadalījums) noteikšana papildina datu bāzi un ļauj paplašināt to izmantošanas jomas sorbcijā un katalizē. Parādīts, ka rapšu eļļas attīrīšanas blakusproduktus iespējams pārvērst par vērtīgu bifāzu sorbentu. Atrasts, ka, ar tetraalkilamonija sāļiem apstrādājot Latvijas mālus, ir iespējams iegūt sorbentus ar hidrofobām virsmas īpašībām. Konstatēts, ka Latvijas smektitu tipa māliem piemīt tiksotropas īpašības. Rezultāti paplašina datu bāzi par Latvijas mālu inovatīvo pielietojumu dažādās jomās.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- Eiduks I., Vaivads A., Pilskalne A. Dažādu Latvijas PSR mālu adsorbcijas spējas // Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Vēstis. - Nr. 2 (43). - 1951. - 293. - 298. lpp.
- Vaivads A., Upīte A. Pētījumi par mālu mineraloģiskā sastāva noteikšanu ar krāsošanas metodi// Latv. PSR. ZA Vēstis, 1956. 2 (103), 127 lpp.
- Руплис А. А., Раман А.П., Эйдук Ю. Я. Новые исследования в области химии и химической технологии. Рижск. Политехн. ин – т. Рига, 1973, 67.
- Руплис А.А., Раман А.П. "Коллоидно-химические свойства латвийских глин I. Изменение поверхности при термообработке некоторых девонских и четвертичных глин Латвии". *Latvijas Ķīmijas Žurnāls* Nr3, 286-294 lpp. 1994.
- A. Ruplis "Sorption Properties of Crystalline Ferric Hydroxides(Oxides) and Latvian Clays" Dr. habil. chem. Dissertation, Riga, 1998, 68 p.
- A. Ruplis, R. Būmans, "Pore Structure and Fractal Dimensions of Ferric Hydroxide, Aluminium Hydroxide and Latvian Clays". *In: IUPAC-Symposium on the Characterization of Porous Solids, COPS III*, Marseille, France, May 1993, Book of Abstracts, p.47.
- Ruplis A., Višs R. „Latvijas mālu sorbtīvās īpašības“, *Vispasaules Latviešu zinātņu kongress*. Tēzes. Ķīmijas sekcija. Rīga, 1991.130. lpp
- Ruplis A., "Latvijas mālu sorbcijas īpašības", *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1997, Nr.2, 43-47 lpp.
- Seržane R., Gudriniece E., Šantare D., Strēle M., Ruplis A., Kalniņš R. "Pētījumi par eļļām un taukiem. 1. Tehniskās rapšu eļļas atkrāsošana (balināšana)". *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, No6, 738-740 lpp.,1993.
- R. Seržane, M. Strēle, A. Ruplis, E. Gudriniece "Pētījumi par eļļām un taukiem 4. Adsorbentu iegūšana no Usmas un Priekules atradņu māliem" *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, No 5 - 6, 111.-114. lpp., 1995.
- A. Ruplis, I. Saveljeva, D. Denisenko "Methylene Blue Adsorption on Latvian Clay Powders" *Fifth Euro Ceramics Society Symposium (ECERS V)*, *Key Engineering Materials* Volumes 132-136, Part I (1997) pp.256 - 259.
- Лебедев А., Лакевич В., Лейте Л., Руплис А. "Каталитическая активность латвийских глин", *In: Organic Chemistry, Tarptautines konferencijās pranešimu medžiaga, (Starptautiskās konferences tēzes)*, Kauno tehnoloģijas universitetas, Kaunas „Technologija” 1999, p. 128-132.
- Lebedevs A., Stonkus V., Leite L., Gudriniece E., Ruplis A., Fleišers M., Lukevics E. "Latvijas mālu aktivitāte 1,4-butāndiols dehidratācijas reakcijā", *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1999.
- Freimanis J. "Organoclays and some of their applications" (a milestone review), *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Riga, 96 p., 2000.
- Freimanis J., Stinkule A. „ Application of Clays for Purification of Organic Compounds " *Latvian Journal of Chemistry*, 1999, Nr4, 3-16.
- Freimanis J. "Vermiculite Organoclays" *Latvian Journal of Chemistry*, 2001, Nr. 3, 284-300 p.
- V. Lakevich "Sorption Characteristics Change by Thermal and Acidic Treatment for Some Latvian Clay Samples" *In: 1st Nordic-Baltic Meeting on Surface and Colloid Science* August 21-25, 1999, Vilnius, Lithuania, Programm and Thesis, Vilnius, 1999, p. 12.
- V. Lakevich, A. Ruplis "Acidic Treatment Influence on Sorption Parameters of Latvian Clay Samples" *In: Starptautiskā konference EcoBalt '99*, Rīga 1999.g. 14 -15 maijs, 78-79 lpp.
- V. Lakevičs, A. Ruplis "Nīcgales mālu paraugu virsmas raksturojums", *In: 40. studentu Zinātniskās un Tehniskās konferences materiāli*", 1999.g. 26.-30.aprīlī, I sēj., Ķīmija un ķīmijas tehnoloģija, Rīga, 1999, 6.lpp.
- Kļaviņš M., Apsīte E. "Sorption of humic substances on clays from Latvia" *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1998, Nr1, 67-70 lpp.
- A. Ruplis, E. Gudriniece, R. Bumans, R. Seržane, M. Strēle, A. Ramans, I. Saveljeva "A New Type Sorbent from Latvian Clay", *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, Nr 4, 497-498 lpp., 1994.
- A. Ruplis, R. Būmans, I. Saveljeva, A. Tjūmina "Jauna tipa sorbents no eļļas rūpniecības atkritumiem", *Latvijas zinātniski - praktiskais seminārs, "Vides piesārņojuma analīze, metodika un problēmas"*, Rīgā, 1994. g. 20.un 21. sept., 61.lpp.
- A. Руплис, Р. Сержане, М. Стреле, Э. Гудринице "Отбеливание светлых рапсовых масел", *In: Organic Chemistry, Tarptautines konferencijās pranešimu medžiaga, (Starptautiskās konferences tēzes)*, Kauno tehnoloģijas universitetas, Kaunas „Technologija” 1998, p. 84.
- A.Ruplis, V.Lakevičs, L.Bērziņa – Cimdīņa „Characterisation of new sorbents produced from by-product of the rapeseed oil treatment”.RTU Zinātniskie raksti, *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 18. sējums, 2008, 97 – 102 lpp.
- V. Lakevičs, I. Saveljeva, A. Ramāns, A. Ruplis. Using Latvian clays in environmental protection. *In: International conference Eco-Balt 2008*; Riga.
- Ruplis, J. Freimanis, A. Actiņš, V. Lakevičs „Colloid-Chemical Properties of Latvian Clays III The vapour Sorption of Hexane or Carbon Tetrachloride on Some Organoclays, *Latvijas Ķīmijas Žurnāls* 2004, Nr.2, 263. - 269.lpp.
- Ruplis, J. Freimanis, V. Lakevičs, „Vapours Sorption Properties of Latvian Organoclays”, in *Organic Chemistry, Proceedings of Scientific Conference, Kaunos, „Technologija”*, 2003, p. 51-54.
- P.T. Hang, G. W. Brindley. Methylene blue adsorption by clay minerals, determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays and Clay Minerals*, 1970, Vol. 18, pp. 203-212.
- A. Ruplis, I. Saveljeva, L. Buholca, K. Kugure, D. Taurina, "Metilēnzilā un paranitroanilīna sorbcija no ūdens šķīdumiem", *Latvijas zinātniski-praktiskais seminārs "Vides piesārņojuma analīze, metodika un problēmas"* Rīga, 1995.g. 25.okt. 41.lpp.,1995
- A. Ruplis, I. Saveljeva, A. Tjūmina, "Latvijas mālu jonu apmaiņas kapacitāte un īpatnējā virsma", *Latvijas zinātniski-praktiskais seminārs "Vides piesārņojuma analīze, metodika un problēmas"* Rīga, 1995.g. 25. okt. 43. lpp.,1995.
- A. Ruplis, I. Saveljeva, D. Denisenko "Metilēnzilā adsorbcija uz pulverveida Latvijas māliem" *Starptautiskā konference EcoBalt'98*, Rīgā, 1997.gada 13-14.jūnijā, Rīga, 1997, 19-21 lpp.
- Ruplis A., Saveljeva I., Buholca L., Kugure K., Tauriņa D. Vides piesārņojuma analīze, metodika un problēmas. *Latvijas zinātniski praktiskais seminārs. Tēzes.- Rīga, 1995, 43.*
- Švinka R., Švinka V., Pētersone E. Latvijas mālu sorbcijas īpašības un to izmantošana ūdens attīrīšanai. *Latvijas ķīmijas žurnāls*, Nr. 3, 1994, 280 lpp.

Vitalijs Lakevičs received his B.sc. and Mg.sc. in Chemistry from Riga Technical University (Faculty of Material Science and Applied Chemistry) in 1995 and 1999. He is received his Dr.chem. from Riga Technical University in 2006. From 2008 he is a leading researcher of Riga Technical University, Riga Biomaterial Innovation and Development Centre and member of the Latvian Materials Research Society. Address: 3/3 Pulka street, Riga, LV 1045, Latvia; e-mail : lakevich@gmail.com

Augusts Ruplis received his candidate as sciences in chemistry from Higher Attestation Commission of USSR in 1967. He is received his Dr. chem. from Riga Technical University in 1992 and Dr. habil. chem. from Latvian University in 1998; asoc. prof. of Riga Technical University from 1999. Distance Education Study Centre; researcher from 2009. The councillor of the Latvian Chemistry History Museum from 1978. Emeritus scientist of Latvia from 2003. The member of Society "Emeritus" from 2003. Address: 12 Azenes street, Riga, LV 1048, Latvia; e-mail: auruplis@latnet.lv

Liga Berzina-Cimdina received her Dr.sc.ing. from Riga Technical University in 1989. Currently she is a director of General chemical technology institute of Riga Technical University (since 2010), Professor (since 2009) and Head of Department of General Chemical Technology (from 2006), director of Riga Biomaterial Innovation and Development Centre from 2006; The member of the Latvian Materials Research Society from 1994. The

member of ECerS journal "Journal of the European Ceramic Society" editorial board from 1996. The member of European Biomaterial Society from 2000. Address: 3/3 Pulka street, Riga, LV-1045, Latvia. e-mail: liga.berzina-cimdina@rtu.lv

Vitalijs Lakevics, Augusts Ruplis, Liga Berzina – Cimdina. Sorption Properties of Latvian Clays and Research of Innovative Applications of Clays

Powder type of Latvian clay samples were studied as high-dispersed systems: Quaternary (Niegale), Devonian (Kuprava) clay samples treatment by sulphuric-, oxalic-, muriatic acid (acids concentrations between 3 and 25%) and thermal treatment at 300 – 750 °C temperature has been studied. Smectite type clays from deposit Vadakste was modified by tetraalkilaminium bromides. Carbon tetrachloride adsorption-desorption isotherms or n-hexane adsorption-desorption isotherms and methyl violet adsorption from water solutions have experimentally been measured for the surface characterization.

It was found that specific surface area decreases from 23,8 to 7,3 m²/g. when the temperature of activation increases from 25 to 750 °C. Specific surface area is going through maximum as the concentration of acid increases. For example, for clays from Niegale deposit the values of specific surface area increases from 23,8 m²/g to 41,4 m²/g and goes back to 33,0 m²/g. The cation Exchange Capacity decreases when the samples were treated by sulphuric and oxalic acid. Obtained results are practically applied for the sorbents optimization of rapeseed oil bleaching. Generalizing the obtained experimental results and using the literature about vapor physical adsorption of organic compounds and desorption on Latvian clay samples in isothermal conditions it is possible to make the following conclusions: Isotherms of natural clay samples are divided in two groups. Illite contained clays (Latvian Quaternary and Devonian clay seams) are characterized by the S-type of adsorption isotherms (type II according to the IUPAC classification) and have the same shape of desorption isotherms. Smectite containing clays (Latvian Triassic clay seams) are characterized by typical trend on the desorption isotherm. It was found that Latvian Quaternary (Niegales) and Devonian (Kupravas) clay samples can be used as effective catalysts in organic synthesis reactions, where final product is anticancer agent (1,4-butanediol dehydration reaction). Experimentally it has been found that catalysts specific surface areas and pore volume change during thermal and acidic treatment. It has been proved that the activity of the catalysts depends on their specific surface areas. It has been shown that Latvian clays have thixotropic properties.

Виталий Лакевич, Август Руплис, Лига Берзиня-Цимдиня. Сорбционные свойства глин Латвии и исследование глин для инновативного использования

Исследованы высокодисперсные системы: порошкообразные образцы глин латвийских месторождений.

Исследована обработка четвертичных (Ницгале) и девонских (Куправа) глин серной, соляной, щавелевой кислотами, а также термическая обработка при 300 -750 °С. Для характеристики поверхности экспериментально сняты изотермы адсорбции – десорбции паров n-гексана и четырёххлористого углерода, а также измерена адсорбция метилового фиолетового из водных растворов. Выяснено, что с повышением температуры с 25 °С до 750 °С величина удельной поверхности уменьшается с 23,8 до 7,3 м²/г. С увеличением концентрации кислоты величина удельной поверхности сначала увеличивается и при определенной концентрации снова уменьшается. Например, для глин месторождения Ницгале, величина удельной поверхности сначала увеличивается с 23,8 м²/г до 41,4 м²/г и затем уменьшается до 33,0 м²/г. Катионообменная ёмкость уменьшается, если образцы обработаны серной и щавелевой кислотой. Полученные результаты были применены на практике для оптимизации сорбентов при осветлении рапсового масла.

Обобщая полученные ранее экспериментальные данные и используя источники литературы о физической адсорбции и десорбции паров органических веществ на образцах латвийских глин в изотермических условиях, можно сделать следующие заключения: изотермы адсорбции – десорбции паров на природных образцах глин делятся на две группы. Для глин, содержащих гидрослюда (латвийские четвертичные и девонские глины), характерны S – образные изотермы адсорбции (II тип по классификации IUPAC) и такого же характера изотермы десорбции. Форму изотермы адсорбции описывает полимолекулярная адсорбция (теория БЭТ) и капиллярная конденсация на поверхности частичек глины и системе наружных пор, которую образуют частички глин и их агрегаты. Для глин, содержащих смектиты (латвийские триассовые глины), на десорбционной изотерме наблюдается характерный подъём, связанный с капиллярным испарением и капиллярной конденсацией в системе плоскопараллельных пор. Обнаружено, что, латвийские четвертичные (Ницгале) и девонские (Куправа) образцы глин могут быть использованы в качестве эффективных катализаторов в реакциях органического синтеза. Экспериментально определены величины удельной поверхности катализаторов и изменение объёма пор в результате термической обработки глин, а также их обработки соляной кислотой. Доказано, что активность катализатора коррелирует величинами удельной поверхности. Показано, что латвийские глины обладают тиксотропными свойствами.