

Augusts Ruplis

**DZELZS III KRISTĀLISKO HIDROKSĪDU(OKSĪDU) UN
LATVIJAS MĀLU SORBCIJAS ĪPAŠĪBAS**

Habilitācijas darba apraksts

Rīga

1998

Lidijas Liepiņas un Leontīnes Ruples piemiņai veltīju

Habilitācijas darbs izstrādāts Rīgas Tehniskās Universitātes Ķīmijas tehnoloģijas fakultātē laika posmā no 1964.g līdz 1997.g.

Darba raksturs: publicēto darbu kopa ķīmijas nozarē fizikālās ķīmijas apakšnozarē.

Darba recenzenti:

- Juris Tīliks Dr. Habil. phys.
- Uldis Sedmalis. Dr. Habil. chem.
- Antanas Sadunas Dr. Habil. sc. Ing.

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares habilitācijas un promocijas padomes atklātā sēdē 1998.g. 14. maijā pulksten 14.00 K. Valdemāra ielā 48, 21. auditorijā.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā, Kalpaka bulv. 4 un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā, Rūpniecības ielā 10.

Padomes priekšsēdis

Dr. habil. chem., prof.

A.Zicmanis.

SATURA RĀDĪTĀJS

IEVADS	5
<i>Problēmas nozīme un aktualitāte.....</i>	<i>5</i>
<i>Pētījumu mērķis un uzdevums</i>	<i>5</i>

PIRMĀ DAĻA

1.Kristalisko dzelzs III hidroksīdu un oksīdu sorbcijas īpašības un poru struktūra

ievads	7
Paraugu struktūras fizikāli ķīmiskais raksturojums un īpatnējā virsma	8
Poru struktūra	12
Poru struktūras modelis	17
Uzlabotais poru struktūras modelis.....	21
Fraktālās dimensijas	29

OTRĀ DAĻA

2. Latvijas mālu sorbcijas īpašības

ievads	31
Īpatnējās virsmas lielumi	33
Sorbcijas izotermu un histerēzes cilpu tipi	35
Termiskās apstrādes ietekme.....	40
Modificēšana ar skābēm.....	43
Rapšu eļļas balināšana	52
Jauna tipa sorbenti no Latvijas māliem.....	58
Krāsvielu adsorbcija no ūdens šķīdumiem.....	64
Habilitācijas darba publikāciju saraksts	66
Habilitācijas darba publikāciju kopijas	71

Ievads

Problēmas nozīme un aktualitāte

Pulverveida cietu vielu īpatnējās virsmas lielums un poru struktūru raksturojošie parametri būtiski nosaka dispersu sistēmu īpašības. Šī problēma ilgu laiku ir bijusi interesantu eksperimentālu un teorētisku pētījumu objekts. Īpaši aktuāla tā kļuvusi pēdējos gadu desmitos sakarā ar materiālzinību tālāku attīstību un jaunu tehnoloģiju ieviešanu. Par problēmas nozīmi liecina arvien vairāk pieaugošo publikāciju, pārskatu un monogrāfiju skaits, kā arī regulāri notiekošie nacionālie un starptautiskie simpoziji, no kuriem visnozīmīgākie ir IUPAC organizētā simpoziju sērija COPS (Characterization of Porous Solids).

Līdzās citām, visplašāk izmantotā un visefektīvākā metode cietu ķermeņu poru struktūras pētīšanā ir adsorbcijas un desorbcijas izotermu eksperimentālā noteikšana. Vispār atzitu starptautisku standartu par šīs metodes izmantošanu poru parametru raksturošanai un īpatnējās virsmas noteikšanai (BET metode) ir izstrādājusi IUPAC komisija, kuras regulāros ziņojumos atspoguļojas jaunākie sasniegumi adsorbcijas teorijā un progress mācībā par cietu ķermeņu poru struktūru. Habilitācijas darba metodoloģiskā pieeja balstās uz šīm rekomendācijām.

Pētījumu mērķis un uzdevums

Habilitācijas darba mērķis bija noskaidrot īpatnējās virsmas lieluma un poru struktūras parametru lomu konkrētās sistēmās, kuras mūsdienās izraisa teorētisku un praktisku interesi vispār un Latvijas apstākļos īpaši.

Darba uzdevums bija izpētīt kristalisko dzelzs III hidroksīdu (oksīdu) un dažādu atradņu Latvijas mālu paraugu sorbtīvās īpašības. Darbs sastāv no divām daļām. Pirmās daļas pētījuma objekti bija laboratorijā sintezētie pulverveida dzelzs III hidroksīdu α un γ kristaliskās modifikācijas un to termiskās apstrādes produkti.

Šīs daļas darbu rezultāti galvenokārt atspoguļoti publikācijās laika periodā no 1964. līdz 1991. gadam.

Otrās daļas centrālā problēma bija Latvijas mālu paraugu sorbcijas īpašību izpēte, to izmantošana Latvijas rapšu eļļas balināšanā un apkārtējās vides aizsardzības problēmu risināšanā. Šīs daļas darba būtiskākie rezultāti publicēti laikā no 1973. līdz 1997. gadam; dažas publikācijas ir iesniegtas iespiešanai Latvijas Ķīmijas Žurnālam un Žurnal prikladnoi himii (krievu valodā).

Eksperimentālie pētījumi veikti dažādās laboratorijās: Latvijas PSR Tautsaimniecības Padomes Ķīmiskās rūpniecības pārvaldes Konstruktoru biroja J. Laukevica laboratorijā (Jelgavas ielā 63), P. Eriņa sorbcijas pētījumu laboratorijā Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Koksnes ķīmijas institūtā, RPI Ķīmijas fakultātes Fizikālās ķīmijas katedrā (Kronvalda bulv. 4), Maskavas Valsts Universitātes Ķīmijas fakultātes A. V. Kiseļeva Adsorbcijas un gāzu hromatogrāfijas laboratorijā, RTU Ķīmijas tehnoloģijas fakultātes Fizikālās ķīmijas, vēlāk Neorganiskās, analītiskās un fizikālās ķīmijas katedrā un Polimēru materiālu tehnoloģijas katedrā (Āzenes ielā 14), Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Neorganiskās ķīmijas katedras R. Būmaņa adsorbcijas laboratorijā, Latvijas Zinātņu Akadēmijas Neorganiskās ķīmijas institūtā.

Visas publikācijas pēc autora idejas ir paša rakstītas, konsultējoties un uzklusot līdzautorus. Lielāko sorbcijas mērījumu eksperimentālo daļu autors veicis pats vai kopā ar studentiem, diplomantiem, aspirantiem, doktorantiem un līdzstrādniekiem.

PIRMĀ DAĻA

Kristalisko dzelzs III hidroksīdu un oksīdu sorbcijas īpašības un poru struktūra.

Ievads

Dzelzs hidroksīdus un oksīdus izmanto kā katalizatorus un sorbentus daudzās nozarēs un ķīmiskās rūpniecības procesos. Vēsturiski interesants fakts, ka dzelzs oksīdu lietoja Rīgas Gāzes fabrikā kā sorbentu saražotās deggāzes attīrīšanai no sērūdeņraža. Mūsdienās dzelzs oksīdus kā sorbentus lieto kosmosa stacijās, izmantojot oksīdu īpašību izcili labi saistīt ūdens tvaikus ļoti mazu relatīvo spiedienu apstākļos.

Dzelzs hidroksīdi un oksīdi ir Latvijas minerālpasaules sastāvdaļa. Augsti dispersā stāvoklī kopā ar māliem tie sastopami gan augsnē, gan dziļākos zemes slāņos, kur tie uzrāda labas adsorbcijas spējas. Sava loma tiem ir vielu migrācijas procesos, kuri notiek dabā. Tāpēc to sorbcijas īpašību pētījumi ir nozīmīgi apkārtējās vides problēmu risināšanā. Iegūtie dati līdzās pētījumiem par mālu sorbcijas īpašībām var līdzēt arī augsnes auglības uzlabošanas teorētiskiem un praktiskiem risinājumiem.

Dzelzs un tās sakausējumu korozijas produkti sastāv no dažādu formu dzelzs oksīdiem un hidroksīdiem, to starpā arī no dzelzs III α un γ hidroksīdiem un oksīdiem. Pētījumi par to īpašībām tika veikti Latvijas PSR Zinātņu akadēmijas Neorgāniskās Ķīmijas institūtā profesores L. Liepiņas vadībā. Skaidrs, ka atmosfēras apstākļos korozijas produktu sorbcijas īpašībām ir svarīga loma korozijas procesa norisē. Bija svarīgi noskaidrot individuālo komponentu sorbcijas īpašības, lai spriestu par procesu kopumā.

S. Greggs 50.-os gados Anglijā veica virkni pētījumu par dažādu metālu hidroksīdu noteiktās temperatūrās karsētu produktu sorbcijas īpašībām. Viņš ieviesa jēdzienu aktīvie savienojumi, t.i., tādas cietas vielas, kuru sorbcijas spēja pieaug, paaugstinot karsēšanas temperatūru. Diemžēl dažkārt karsēšanas temperatūru intervāli bija pārāk lieli, kas faktiski ierobežoja iespēju gūt pilnīgu priekšstatu par pārvērtībām, kas notiek ar dzelzs hidroksīdiem.

Tāpēc pirmais mūsu darba mērķis bija detalizētāk raksturot dzelzs III α un γ hidroksīdu un to termiskās apstrādes produktu sorbcijas īpašības. Galvenā vērība tika pievērsta paraugu virsmas fizikālo parametru un tekstūras raksturošanai, īpatnējās virsmas lielumam un tās maiņai dehidratācijas gaitā.

Paraugu struktūras fizikāli ķīmiskais raksturojums un īpatnējā virsma.

Mūsu pētījuma objekti bija laboratorijas apstākļos sintezēti pulverveida dzelzs III α un γ hidroksīdi un to termiskās apstrādes produkti.

Vakuuma adsorbcijas iekārtā mērījām slāpekļa vai argona adsorbcijas izotermu (šķīdri slāpekļa viršanas temperatūrā) sākuma posmu paraugiem, kuri tika karsēti dažādās temperatūrās dažādos ilgumos. Pēc BET teorijas aprēķinājām paraugu īpatnējās virsmas lielumus [1,2]. Aprēķini balstījās uz adsorbcijas izotermas taisnes vienādojuma

$$h/a(1-h)=A + Bh$$

konstanšu A un B atrašanu, jo

$$a_m = 1/(A + B),$$

bet

$$C=(A + B)/A ,$$

kur a ir adsorbētais tvaika daudzums,

ja relatīvais līdzsvara spiediens ir $h = P/P_o$,

bet P ir līdzsvara tvaika spiediens

un P_o - tvaika piesātinātais spiediens mērījuma temperatūrā.

a_m un C ir BET adsorbcijas izotermas vienādojuma konstantes.

Vienu no tām - a_m (adsorbētās vielas daudzums monomolekulārā slānī)

izmantojām paraugu īpatnējās virsmas S aprēķinam:

$$S = a_m N_A \omega,$$

kur N_A ir Avogadro skaitlis

un ω adsorbētās vielas molekulas šķērs griezuma laukums.

Pēc tam izvēlējāmies 12 raksturīgus paraugus, kurus turpmāk pētījām sīkāk.

Paraugu fāzu struktūras raksturošanai izmantojām virkni fizikāli-ķīmiskās metodes: rentgenstruktūranalīzi, termogrāfiju, karsēšanas zudumu līknes un elektronu mikroskopiju [3,4,5]. Kā redzams 1.1. tabulā, tad termiskā apstrādē dzelzs III hidroksīdu α un γ kristāliskās modifikācijas zaudē adsorbēto un struktūras ūdeni, pie kam no dzelzs III α hidroksīda rodas dzelzs III α oksīds, bet no dzelzs III γ hidroksīda vispirms veidojas magnētiskais dzelzs III γ oksīds, kurš augstākā temperatūrā pārvēršas par dzelzs III α oksīdu. Neskatoties uz būtiskām strukturālām izmaiņām, daļiņu agregātu sākotnējā forma saglabājas, par ko liecināja elektronu mikroskopijas uzņēmumi [5].

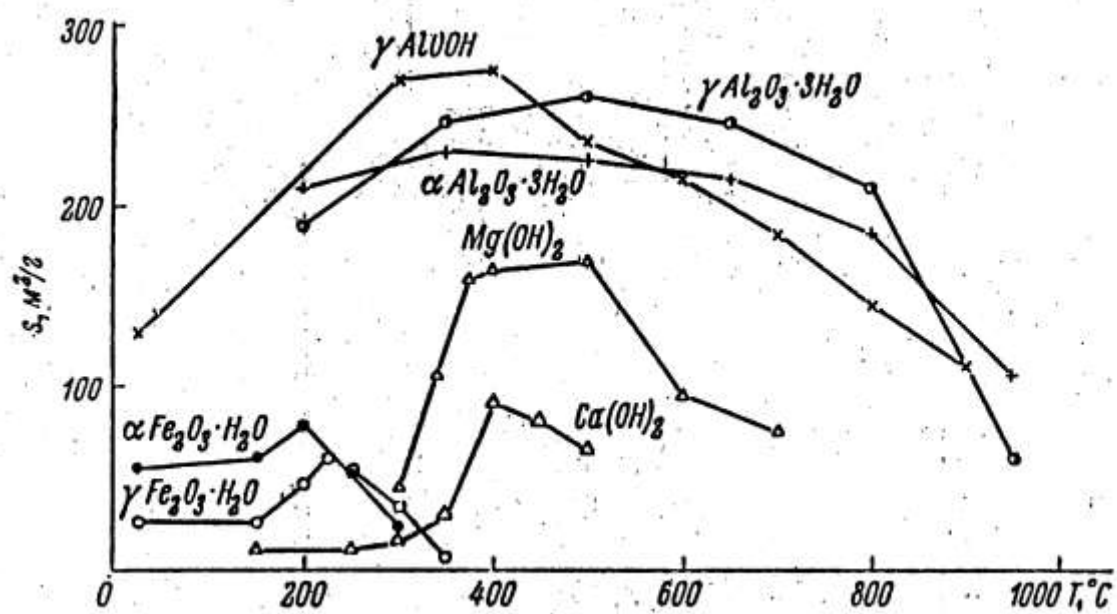
α rindas paraugu daļiņas veidoja heksagonālas formas agregātus atšķirībā no γ rindas paraugu daļiņām, kurām raksturīgas izstieptu četrstūru formas. Karsēšanas rezultātā paraugu īpatnējā virsma palielinājās, sasniedza maksimumu, tad samazinājās. Tāpēc pētītos dzelzs III kristāliskos hidroksīdus varēja pieskaitīt aktīvo cieto vielu grupai, kuras pārstāvji karsēšanas rezultātā palielina sorbcijas spējas. 1.1. att. salīdzināta dažu vielu īpatnējās virsmas maiņa termiskās apstrādes rezultātā. Redzams, ka dzelzs III hidroksīdu izmaiņas notiek zemāku temperatūru intervālā salīdzinājumā ar citiem hidroksīdiem. Tas paver iespējas iegūt aktīvus sorbentus no dzelzs III hidroksīdiem ar mazāku enerģijas patēriņu.

1.1. tabula

DZELZS III α UN γ HIDROKSĪDU UN TO TERMISKĀS APSTRĀDES PRODUKTU FĀŽU
STRUKTŪRA UN ĪPATNĒJĀS VIRSMAS **S** LIELUMI

PARAUGS	FORMULA	KARSĒŠANAS TEMPERATŪRA, C°	ŪDENS SATURS,%	FĀŽE	S, m ² / g
α rinda					
α 25	Fe ₂ O ₃ ·1.4H ₂ O	25	14.0	α hidroksīds	54.5
α 150	Fe ₂ O ₃ ·1.3 H ₂ O	150	12.8	α hidroksīds	60.0
α 200	Fe ₂ O ₃ ·1.0 H ₂ O	200	9.8	α hidroksīds	78.6
α 250	Fe ₂ O ₃ ·0.4 H ₂ O	250	3.6	α oksīds	52.5
α 300	Fe ₂ O ₃ ·0.2 H ₂ O	300	2.4	α oksīds	23.6

γ rinda					
γ 25	Fe ₂ O ₃ ·1.5 H ₂ O	25	15.0	γ hidroksīds	27.0
γ 150	Fe ₂ O ₃ ·1.4 H ₂ O	150	14.4	γ hidroksīds	26.3
γ 200	Fe ₂ O ₃ ·1.0 H ₂ O	200	10.4	γ hidroksīds	47.5
γ 225	Fe ₂ O ₃ ·0.8 H ₂ O	225	7.6	γ oksīds	60.7
γ 250	Fe ₂ O ₃ ·0.6 H ₂ O	250	5.8	γ oksīds	53.9
γ 300	Fe ₂ O ₃ ·0.2 H ₂ O	300	2.3	α oksīds	35.0
γ 350	Fe ₂ O ₃ ·0.1 H ₂ O	350	1.2	α oksīds	6.3



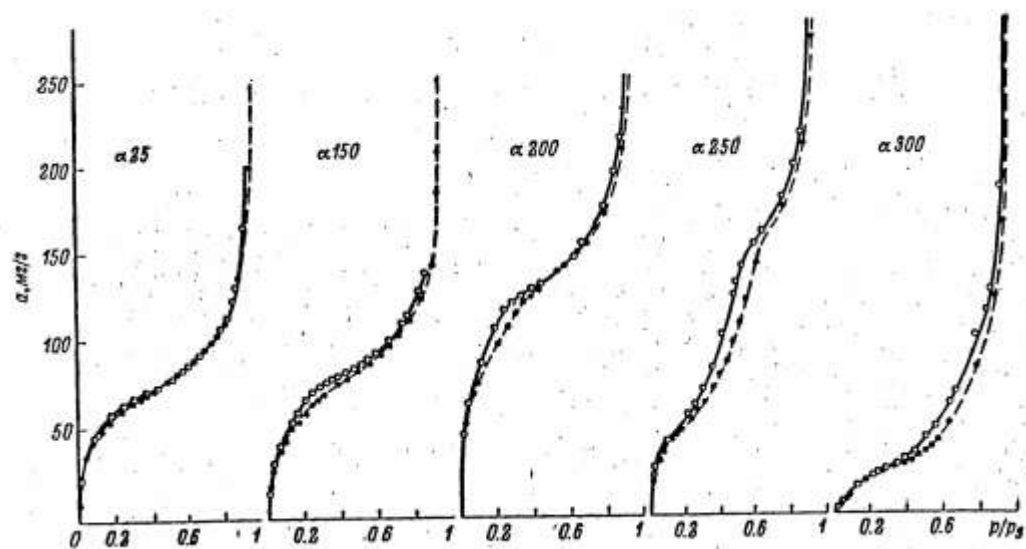
1.1.att. Dažu metālu hidroksīdu īpatnējās virsmas lielumi atkarība no karsēšanas temperatūras

Poru struktūra

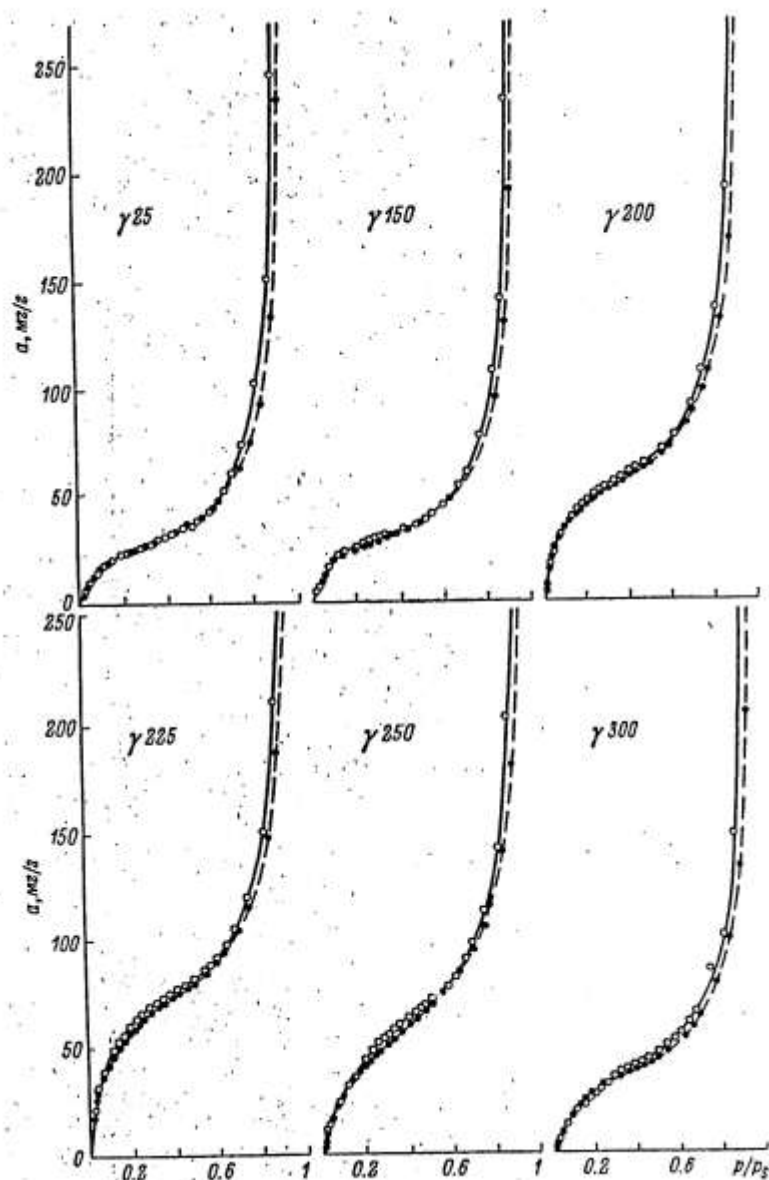
Lai izpētītu α un γ rindu paraugu poru struktūru un izstrādātu vienkāršākas metodes īpatnējās virsmas mērīšanai, tika uzņemtas n-heksāna, oglekļa tetrahlorīda un ūdens tvaiku adsorbcijas un desorbcijas izotermas [5,6,7,8]. Galvenokārt tika izmantotas stikla vakuma adsorbcijas iekārtas ar Mak-Bena kvarca spirāles svāriem vai iekārta ar kapilāru mikrobireti sorbētā vielas daudzuma mērīšanai.

Paraugiem α 25, α 250, α 300, γ 25, γ 250 un γ 300 visumā raksturīga S veida adsorbcijas izoterma (II tips atbilstoši IUPAC klasifikācijai). Pārējiem paraugiem sorbcijas izotermu forma ir sarežģītāka, un to var nosaukt par viļņveida formu (Sk.1.2. un 1.3. att.). Visu paraugu desorbcijas izotermām arī ir viļņveida forma, pie kam kopumā relatīvo līdzsvara spiedienu intervālā no 0.3 līdz 0.9 vērojama histerēzes cilpa, t.i., norādītā spiedienu apgabalā desorbcijas izotermas nesakrīt ar adsorbcijas izotermām. Histerēzes cilpas reproducējamās atkārtotos mērījumos ar n-heksāna un oglekļa tetrahlorīda tvaikiem, kuri sorbējas fizikāli. Raksturīgā histerēzes cilpas forma saglabājas arī mērījumos ar ūdens tvaiku, taču vērojamas novirzes, saistītas ar daļēju ūdens molekulu hemosorbciju.

Analizējot jautājumu par nelielu organisko vielu tvaiku adsorbcijas izotermu izmantošanu paraugu īpatnējās virsmas noteikšanai, tika pierādīts, ka svarīgi ir pareizi izvēlēties dotās molekulas šķērsriezuma laukumu monomolekulāra adsorbcijas slānī. Bez tam jāievēro vēl divi citi svarīgi priekšnoteikumi: adsorbcijas izotermas sākuma posmam jābūt izliektam pret spiedienu asi un paraugos nedrīkst būt daudz mikroporu. Mēs konstatējām, ka apmierinošus rezultātus (sakritība 10% robežās) īpatnējās virsmas noteikšanā var iegūt, ja pieņem, ka oglekļa tetrahlorīda molekulas šķērsriezuma laukums ir 0,30, slāpekļa - 0,162, argona - 0,138 nm².



2. att. α rindas paraugu oglekļa tetrahlorīda tvaiku sorbcijas izotermas 20°C. Tumšie aplīši - adsorbcija, gaišie aplīši – desorbcija



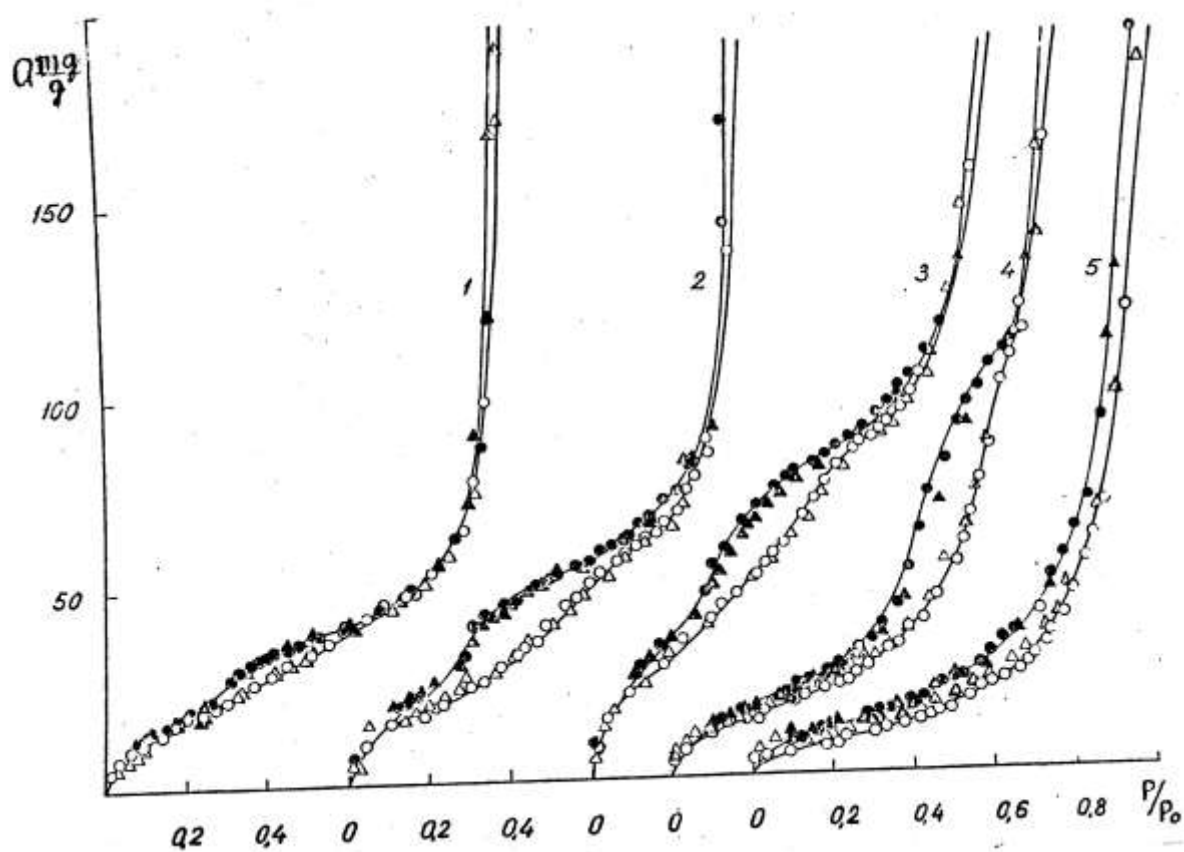
3. att. γ rindas paraugu oglekļa tetrahlorīda tvaiku sorbcijas izotermas
 20°C. Tumšie aplīši - adsorbcija, gaišie aplīši - desorbcija

Jau šī posma darbos [5,6,8] mēs konstatējām mikroporu lomu korektas īpatnējās virsmas lieluma novērtēšanai. Tā, piemēram, paraugs α 200 uzrādīja anomāli mazu tetrahloroglekļa molekulas šķērsriezuma laukumu mikroporu dēļ. Uzskatāmi to apstiprināja A. V. Kiseļeva, t. s., absolūto adsorbcijas izotermu metode pielietošana.

Metodes būtība ir adsorbētās vielas daudzuma attiecināšana nevis uz sorbenta masas vai tilpuma vienību, bet uz virsmas laukuma vienību. Mēs parādījām, ka absolūtās iztermas sakrīt tikai tādiem paraugiem, kuros nav mikroporu [9].

Mērot ūdens tvaiku sorbciju, atradām, ka daļa ūdens tvaiku saistās ar virsmu neapgriezeniski, kas liecina par ūdens molekulu hemosorbciju [7]. Hemosorbētā ūdens daudzumi apmēram vienādi paraugiem, kuriem α vai γ oksīdu kristāliskā struktūra, neatkarīgi no konstitucionālā ūdens satura. Aprēķinātais ūdens molekulas šķērsriezuma laukums hemosorbētā slānī bija $0,1\text{nm}^2$, kas atbilst reālam ūdens molekulas šķērsriezuma laukumam, aprēķinātam, izejot no šķidra ūdens blīvuma.

Kā redzams 1.2. un 1.3. att., tad oglekļa tetrahlorīda sorbijas izotermu histerēzes cilpām ir visai sarežģīts raksturs. Atbilstoši mūsdienās vispārpieņemtiem uzskatiem svarīgākais histerēzes veidošanās cilpas cēlonis ir sorbētās vielas kapilārā kondensācija un kapilārā iztvaikošana sorbenta porās, kuru izmēri atrodas robežās no 0,2 līdz 10 nm (tā saucamajās pārejas porās pēc Dubiņina klasifikācijas). Sarežģītā histerēzes cilpas forma liecina par sarežģītu poru struktūru. Bez tam redzams arī, ka histerēzes cilpas forma un orientācija pret asīm likumsakarīgi mainās. Vispārējos vilcienos var teikt, ka kristāliskiem hidroksīdu paraugiem histerēzes cilpa orientēta vairāk vai mazāk paralēli spiedienu asij, bet kristālisko oksīdu paraugiem histerēzes cilpa orientēta paralēli adsorbcijas asij. Taču histerēzes cilpas n-heksana tvaiku sorbcijas izotermās samērā vāji iezīmējas.



4. att. α rindas paraugu ūdens tvaiku sorbcijas izotermas 20°C
 Gaišie simboli - adsorbciija, tumšie simboli - desorbciija;
 aplīši - pirmais adsorbciijas - desorbciijas cikls,
 trijstūrīši - otrais adsorbciijas - desorbciijas cikls.

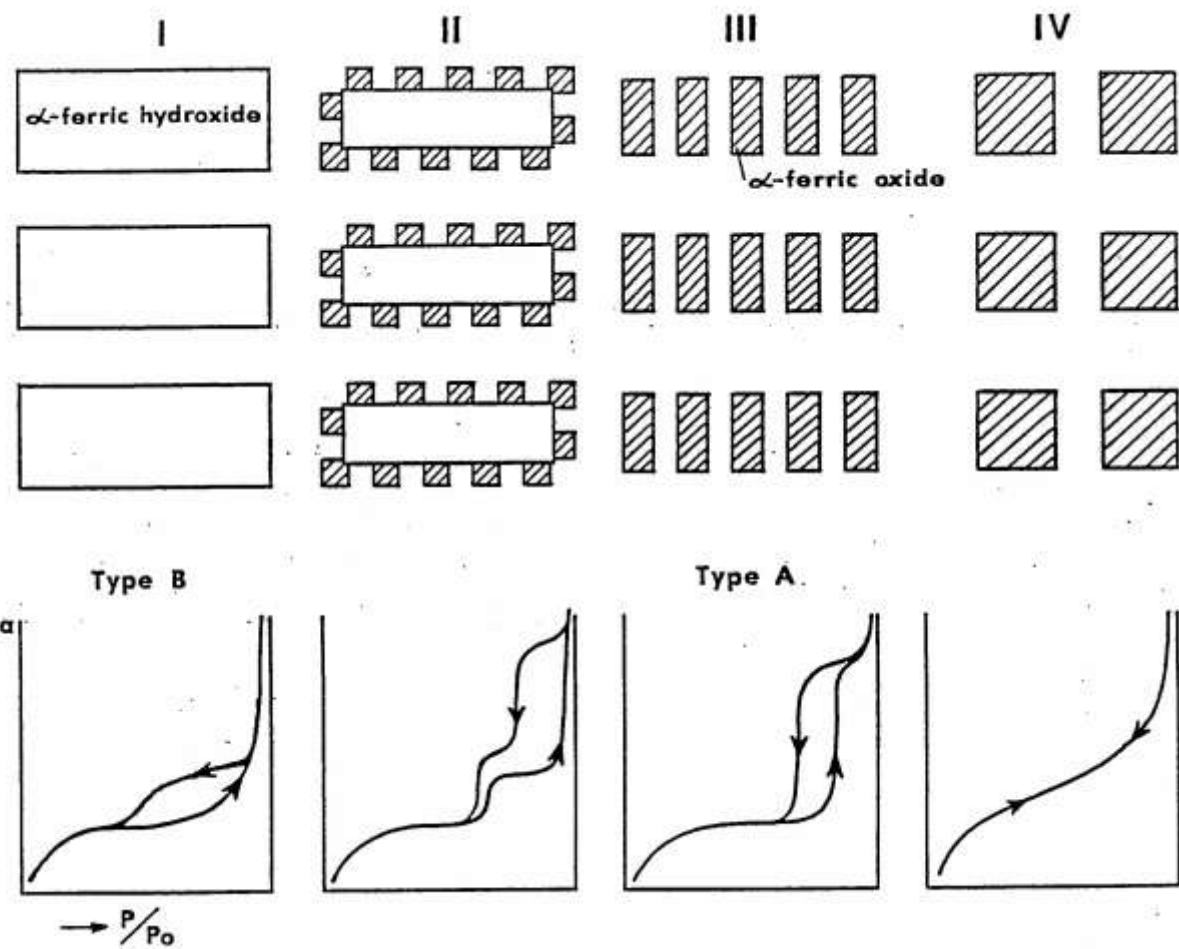
Labāk tās vērojamas, ja sorbējamais ir oglekļa tetrahlorīda tvaiks. Visskaidrāk histerēzes cilpas konstatējamas ūdens tvaiku sorbcijas izotermās (sk.1.4.att.). Novēroto atšķirību cēlonis ir saistāms ar molekulu lielumiem, kuri samazinās rindā n-heksāns>oglekļa tetrahlorīds>ūdens.

Poru struktūras modelis

Dzelzs III α hidroksīda dehidratācijas procesa atsevišķas stādijas shematiski parādītas 1.5. att.[10,12,14]. Sākumā (paraugs α 25) daļiņu agregāti veido sistēmu, kura sastāv no paralēli orientētām plāksnītēm (1.5.1. att.). Termiskās apstrādes rezultātā konstitucionālais ūdens aiziet prom, un veidojas dzelzs III oksīdi. Dehidratācija sākas uz plāksnīšu virsmas. Tā kā hidroksīdu blīvums ir mazāks nekā oksīdu blīvums, tad notiek tilpuma samazināšanās. No vienas puses nedaudz samazinās attālumi starp paralēlām plāksnītēm, no otras puses uz plāksnīšu virsmas veidojas poraina dzelzs III oksīda slānis. Zemākās temperatūrās apstrādātiem paraugiem radušās poras atvērtas vienā galā (1.5.II.att.) Paaugstinot apstrādes temperatūru, α hidroksīda sadalīšanās un

α oksīda veidošanās iet tālāk, plāksnītes sadalās atsevišķās daļiņās, kuras veido caurejošas poras atvērtas abos galos (1.5.III. att). Jāuzsver, ka dehidratācijas rezultātā kopējais pārejas poru tilpums palielinās. Ja apstrādes temperatūru paaugstina, tad sākas daļiņu saķepšana, mazo daļiņu apvienošanās, kuras rezultātā pārejas poru struktūra izzūd (1.5.IV att.).

Modeļa apstiprināšanai izmantojām mūsdienu teorētiskos priekšstatus par kapilāro iztvaikošanu un kondensāciju sistēmās ar sarežģītu poru struktūru. Kapilārās kondensācijas un kapilārās iztvaikošanas parādības, kuras kvantitatīvi raksturo Kelvina vienādojums, var novērot tikai porās, kuru izmēri atrodas robežās no 0,2nm līdz 10nm, t.s., pārejas porās.



5. att. Dzelzs III α hidroksīda termiskās dehidratācijas poru struktūras modelis (augšā) un atbilstošās sorbciju izotermu histerēzes cilpas (apakšā).

1.5. att. apakšā parādītas idealizētas adsorbcijas un desorbcijas izotermas, kuras saista tvaika kapilāro kondensāciju un iztvaikošanu modeļa poru struktūrā. Paralēli novietotu plāksnīšu sistēmā (1.5.I. att.) novērojama B tipa histerēzes cilpa atbilstoši De Būra klasifikācijai, vai B' tipam pēc Lippensa vai H4 modificētam tipam pēc IUPAC rekomendācijām. Histerēzes cilpas forma 1.5.II. att. nosaka kapilārās kondensācijas un iztvaikošanas procesi gan telpā starp paralēlām plāksnītēm, gan porās, kuras radušās uz plāksnīšu virsmas. Histerēzes cilpas tips A (pēc De Būra) vai tips H2 (pēc IUPAC) atbilst sistēmai ar porām, kuras atvērtas abos galos (1. 5.III. att.).

Histerēzes cilpas izzušana liecina par pārejas poru izzušanu (1.5.IV att.).

α rindas paraugu ūdens tvaiku sorbcijas izotermu (1.4. att.) histerēzes cilpas kvalitatīvi apstiprina dzelzs III α hidroksīda agregātu iekšējo poru struktūru un tās maiņu, paaugstinot termiskās apstrādes temperatūru. Novērojama vispārēja tendence B' tipa (H4) histerēzes cilpas pāreja A tipa (H1) histerēzes cilpā, izejot cauri secīgām starpstāvokļu formām. Līdzīgas histerēzes cilpas zīmīgas pārmaiņas, gan vājāk izteiktas, ir novērojamas arī oglekļa tetrahlorīda un n-heksāna sorbcijas izotermās. Atbilstoši modeļa priekšstatiem pārejas poru kopējai tilpums palielinās, pirms poru struktūra izzūd. Tas vērojams reālajās izotermās: histerēzes cilpas augšējais punkts virzās uz lielākām adsorbcijas vērtībām, palielinot paraugu termiskās apstrādes temperatūru. Saprotais, ka reālu paraugu dati pilnībā nesakrīt ar modeļa idealizētām izotermām. Pilnīgi iespējams, ka tikai viena daļa no visām dzelzs III α hidroksīda daļiņām polidispersā α 25 paraugā veido agregātus ar paralēli orientētām plāksnītēm. Sorbcija uz citām daļiņām maskē kapilārās kondensācijas parādības, kuras vērojamas modeļsistēmā.

1.2. tabula

 α RINDAS PARAUGU PORU EFEKTĪVIE RADIUSI (nm) PĒC KELVINA

SORBĒTĀ VIELA	α 25	α 150	α 200	α 250
Ūdens	0.09	0.09	0.09	0.26
CCl ₄	0.13	0.13	0.13	0.28
n-Heksāns	nav histerēzes cilpas	nav histerēzes cilpas	0.17	0.28

1.3. tabula

 α RINDAS PARAUGU PĀREJAS PORU TILPUMS, cm³ /g

SORBĒTĀ VIELA	α 25	α 150	α 200	α 250
Ūdens	0.045	0.075	0.098	0.115
CCl ₄	0.046	0.062	0.085	0.116
n-Heksāns	-	-	0.104	0.120

Kvantitatīvai poru struktūras raksturošanai pēc Kelvina vienādojuma aprēķinājām diferenciālās poru sadalījuma līknes (sk.1.2.tabulu). Raksturīgo poru radiusi palielinās, paugstinot karsēšanas temperatūru. Savukārt pārejas poru tilpumu aprēķinājām izejot no histerēzes cilpas augšējā punkta adsorbētā tvaika daudzuma (sk.1.3. tabulu). Pārejas poru tilpums atbilstoši modelim palielinās līdz poru struktūras izzušanai paraugiem, kuri apstrādāti augstākā temperatūrā.

Uzlabotais poru struktūras modelis

Nosakot n-heksāna un oglekļa tetrahlorīda izostēriskos adsorbcijas siltumus, konstatējām neparasti augstas vērtības [11] . Viens no cēloņiem varēja būt paraugu mikroporainība. Mikroporu analīzes teorija pēdējos gados ir plaši pētīta. Ir izstrādātas vairākas metodes mikroporu kvantitatīvo parametru noteikšanai. Mēs pielietojām, t.s., α_s metodi, kuru izstrādājis Singa, attīstot tālāk De Būra un Lippensa t metodi . Metodes pamatideja balstās uz dotā tvaika divu adsorbcijas izotermu salīdzināšanu vienas un tās pašas dabas poraina un neporainam sorbenta paraugiem. Kā standartizotermu izmantojam ūdens tvaiku adsorbcijas izotermu paraugam α 300 (sk. 1.4. tabulu). Adsorbcijas standartlielumi α_s aprēķināti kā attiecība

$$\alpha_s = a/a_{0,4} ,$$

kur a ir ūdens tvaiku adsorbcija,

$a_{0,4} = 10,7 \text{ mg/g}$ - adsorbētā ūdens tvaika lielums, ja relatīvais līdzsvara spiediens vienāds ar 0,4.

Pēc Singa uzskatiem tas ir spiediens, kurā mikroporas ir aizpildītas. Savukārt lieluma α_s fizikālā jēga ir adsorbcijas slāņa biezums.

1.4. tabula

ŪDENS TVAIKU ADSORBCIJAS STANDARTIZOTERMA DZELZS HIDROKSĪDU UN OKSĪDU
ĪPATNĒJĀS VIRSMAS UN MIKROPORU TILPUMA NOTEIKŠANAI

N.p.k.	P/Po	α_s	N. p. k.	P/Po	α_s
1	0.02	0.195	15	0.3	0.76
2	0.04	0.25	16	0.35	0.87
3	0.06	0.29	17	0.40	1.000
4	0.08	0.33	18	0.45	1.18
5	0.1	0.37	19	0.5	1.38
6	0.12	0.41	20	0.55	1.58
7	0.14	0.445	21	0.6	1.84
8	0.16	0.485	22	0.65	12.1
9	0.18	0.52	23	0.7	2.43
10	0.2	0.565	24	0.75	2.93
11	0.22	0.6	25	0.8	3.64
12	0.24	0.64	26	0.85	4.74
13	0.26	0.68	27	0.9	6.0
14	0.28	0.72			

α_s grafiku pētāmiem paraugiem atrod, atliekot uz ordinātu asi eksperimentāli izmērītu adsorbcijas lielumu līdzsvara spiedienā, kas atbilst standartizotermas līdzsvara spiedienam. Iegūtās taisnes satur vērtīgu informāciju par paraugu poru struktūru un īpatnējo virsmu. Taisnes leņķa tangens ir proporcionāls neporaina parauga īpatnējās virsmas lielumam S . Dzelzs III kristāliskiem hidroksīdiem un to dehidratācijas produktiem lietojamā formula ir

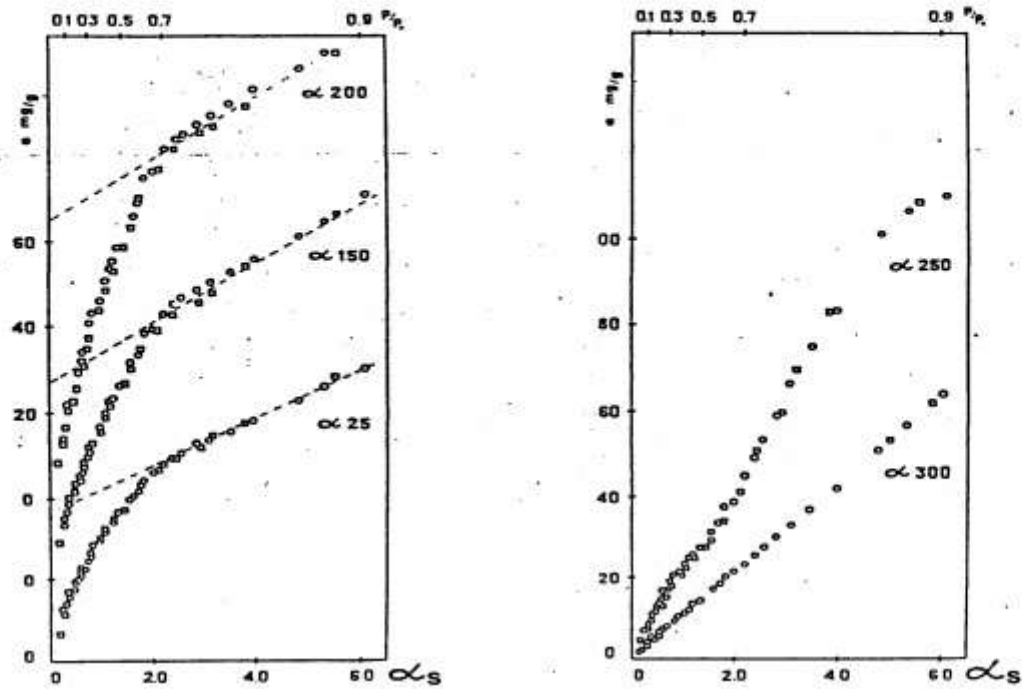
$$S = 23,5 \text{tg}P / \text{tg}S_{\text{standarts}}$$

kur koeficients 23,5 ir parauga α 300 īpatnējās virsmas lielums m^2/g ;

$\text{tg}P$ ir dotā parauga taisnes leņķa tangens;

$\text{tg}S_{\text{standarts}}$ ir parauga α 300 taisnes leņķa tangens.

1.6. att. parādīti α_s grafiki α rindas paraugiem. Paraugiem α_{25} , α_{150} un α_{200} taisnes veido divus posmus, kas liecina, ka paraugi ir mikroporaini. Mikroporu tilpums ir proporcionāls nogrieznim, ko taisne nošķēļ uz adsorbcijas asi. Aprēķinu rezultāti apkopoti 1.5.tabulā.



6. att. Ūdens tvaiku α_s grafiki α rindas paraugiem.

1.5. tabula

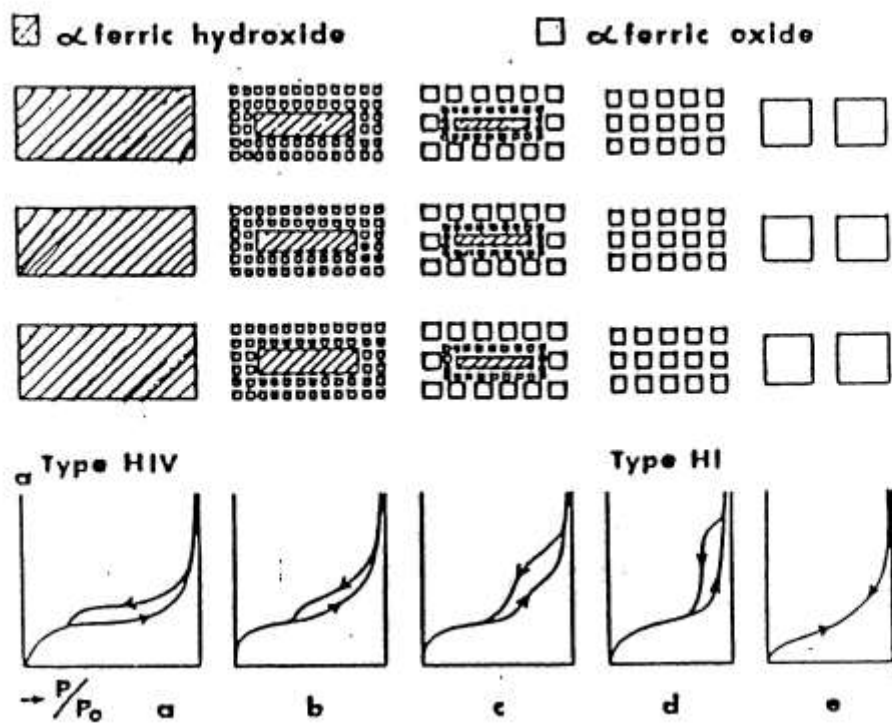
α RINDAS PARAUGU ĪPATNĒJĀS VIRSMAS LIELUMI (m^2/g) UN
MIKROPORU TILPUMI (cm^3/g)

Paraugs	Struktūra	Mikroporu tilpums cm^3/g	Īpatnējā virsma, m^2/g	
			BET metode pēc adsorbcijas slāpekļa datiem	α_s metode pēc ūdens tvaiku adsorbcijas datiem
α 25	α hidroksīds	0.036	54,5	90.1
α 150	α hidroksīds	0.047	60.0	115.4
α 200	α hidroksīds	0.66	78.5	115.8
α 250	α oksīds	nav mikroporu	52.5	51.2
α 300	α oksīds	nav mikroporu	23.5	23.5

Paraugu īpatnējā virsma palielinās, paaugstinot apstrādes temperatūru līdz 200°C, bet pēc tam samazinās. Īpatnējo virsmu lielumu maiņa korelē ar datiem, kuri iegūti pēc BET metodes, izmantojot slāpekļa adsorbciju zemā temperatūrā. Saprota, ka lielumu absolūtās vērtības nesakrīt paraugiem, kuri struktūrā daudz mikroporu. Šeit izpaužas molekulāro sietu efekts, kura dēļ mazāka izmēra molekulas (ūdens) iekļūst porās, kuras nav pieejamas lielākā izmēra molekulām (slāpekļam). Tāpēc īpatnējās virsmas lielums ir mazāks, jaizmanto slāpekļa adsorbcijas datus. Paraugiem, kuros mikroporu nav, vērojama laba sakritība.

Kā redzams, tad dehidratācijas gaitā mikroporu tilpums palielinās. Temperatūras intervālā no 200 līdz 250°C mikroporas izzūd. Acīmredzot norisinās divi procesi, kuri temperatūrās ap 200°C sāk pārsegties. No vienas puses zemās termoapstrādes temperatūrās notiek intensīva ūdens izdalīšana (ap 10% no kopējā 15% ūdens satura), kuru pavada ievērojama struktūras uzirdināšana, mikroporu rašanās un īpatnējās virsmas palielināšanās. No otras puses augstākā termoapstrādes temperatūrā, ūdens izdalīšanai turpinoties, pārsvarā notiek α oksīda daļiņu saķepšanas procesi, mikroporu izzušana un īpatnējās virsmas samazināšanās.

Lai atspoguļotu mikroporu rašanos, palielināšanos un bojāeju, sākotnējais poru struktūras modelis tika uzlabots (1.7.att.).



7. att. Dzelzs III a hidroksīda termiskās dehidratācijas produktu uzlabotais poru struktūras modelis.

Dzelzs III α hidroksīda sākumstruktūru veido paralēli orientētas plāksnītes (1.7.a att.). Adsorbcija un tai sekojoša kapilārā kondensācija galvenokārt notiek starp plāksnītēm. Termoapstrādē plāksnīšu virsma noārdās, veidojoties α oksīda daļiņām. Telpai ap α oksīda daļiņām ir mikroporu raksturs. Turpinoties α hidroksīda daļiņu dehidratācijai, mikroporu tilpums palielinās (1.7.b att.). Vienlaicīgi sākotnējās maza izmēra α oksīda daļiņas apvienojas lielākās (1.7.c att.). Paaugstinot temperatūru, mikroporainība izzūd, taču pārejas poru struktūra ar abos galos atvērtām porām saglabājas (1.7.d att.). Vēl augstākā temperatūrā arī minētā pārejas poru struktūra izzūd (1.7.e att.). Modeļa shēmā mikroporu rašanos atspoguļo izotermas sākuma posma sakļaušanās ar adsorbcijas izotermas asi, resp., izoterma sākas no vērtībām, kuras atšķiras no nulles (1.7.b att.). Tas vispār ir raksturīgi mikroporainiem sorbentiem, jo parasti mikroporu aizpildīšanās noris ļoti mazos līdzsvara tvaika spiedienos. Reālais α 25 paraugs neatbilst modeļa sākuma izotermas tipam, jo arī tas satur mikroporas. Praktiski mērītie adsorbcijas lielumi mazu spiedienu rajonā ir tik lieli, ka adsorbcijas izotermas sākuma posms sakrīt ar adsorbcijas asi.

Aprēķini apstiprina, ka paraugs α 25 satur mikroporas, un ļauj paaugstinātās izostēriskā adsorbcijas siltuma vērtības attiecināt uz mikroporu ietekmi.

Jāatzīmē, ka izstrādātais modelis shematizē arī heterogēnās dehidratācijas reakcijas frontes pārvietošanās secīgos stāvokļus.

Fraktālās dimensijas

Matemātiķis B.B. Mandelbrots 1975. gadā pamatoja fraktāla un fraktālās dimensijas izmantošanu neregulāru struktūru un dabā notiekošu stohastisku procesu raksturošanai. Kopš tā laika daudzos darbos sorbentu un katalizatoru virsmu ģeometriskai raksturošanai ieviests papildus parametrs - fraktālā dimensija D . Teorētiski ir iespējamās divas pieejas virsmas ģeometriskā neviendabīguma (virsmas negluduma pakāpe) raksturojošā lieluma D atrašanai. Var izmantot vienu vienīgu adsorbcijas izotermu vai aprēķināt D izmantojot vairāku vielu adsorbcijas izotermas. Mēs izmantojām otro pieeju. Sasaņa ar to, dotā sorbenta fraktālo dimensiju aprēķina pēc formulas:

$$\ln n = c - D \ln \delta,$$

kur D ir sorbenta fraktālā dimensija;

n - vielas adsorbcijas lielums monomolekulārā slānī;

δ - adsorbētās vielas molekulas diametrs.

c - konstante

Vienādojums ir taisnes vienādojums, kura leņķa tangens dod fraktālās dimensijas D skaitlisko vērtību. Aprēķinām izmantojām mūsu datus par slāpekļa, argona, oglekļa tetrahlorīda, benzola, n - heksāna un ūdens tvaiku adsorbciju. Kā redzams no 1.6. tabulas datiem, tad dzelzs III α un γ hidroksīdu un oksīdu fraktālā dimensija ir robežās no 2 līdz 3, kas ir saskaņā ar līdzīga tipa sorbentu fraktālo dimensiju lielumiem. Fraktālo dimensiju lielumus izmanto dažādu fizikālu, katalītisku, koloīdķīmisku un tamlīdzīgu procesu interpretācijai un korelāciju meklēšanai.

1.6. tabula

DAŽU SORBENTU FRAKTĀLĀS DIMENSIJAS

Adsorbents	Struktūra	D	Atlikuma dispersija
γ 25	dzelzs III γ hidroksīds	2.166	1.602×10^{-2}
γ 200	dzelzs III γ hidroksīds	2.172	0.720×10^{-2}
γ 225	dzelzs III γ oksīds	2.335	1.600×10^{-2}
γ 300	dzelzs III α oksīds	2.036	2.609×10^{-2}
α 25	dzelzs III α hidroksīds	2.217	2.038×10^{-2}
α 150	dzelzs III α hidroksīds	2.273	1.214×10^{-2}
α 200	dzelzs III α hidroksīds	1.848	1.683×10^{-2}
α 250	dzelzs III α oksīds	1.980	2.924×10^{-3}
α 300	dzelzs III α oksīds	2.113	1.335×10^{-3}
Lie 0	hidrovizla (illīts)	2.688	5.916×10^{-2}
U0	hidrovizla(illīts) + kaolinīts	2.253	3.406×10^{-2}
BE140	γ AlOOH	1.855	4.295×10^{-3}

OTRĀ DAĻA

Latvijas mālu sorbcijas īpašības

Ievads

U. Buiķis, 1989. gadā, apcerot naftas vai naftas produktu izplūdes sekas neparedzētu avāriju (katastrofu) gadījumā un izstrādājot piesārņojuma plūsmas matemātiskos modeļus, nāca pie secinājuma, ka katastrofāli trūkst eksperimentālo datu par Latvijā sastopamo iežu, īpaši mālu, sorbcijas spējām (sorbcijas izotermām), kas ļautu teorētiskos modeļus tuvināt reāliem apstākļiem.

Patiešām, atšķirībā no daudziem bijušās Padomju Savienības reģioniem un virknes pasaules valstu, ziņas par sorbcijas parādībām Latvijas litosfērā patiešām ir vairāk kā nepietiekošas. Kā mazs, aizmirsts ceļa stabiņš minams tikai J. Eiduka un līdzstrādnieku 1951. gada pētījums par metilēnzilā, fuksīna un safranīna T adsorbciju no ūdens šķīdumiem uz tipiskāko Latvijas mālu paraugiem.

Mālu sorbcijas īpašības ir svarīgas ne tikai katastrofu norises prognozēšanai. Sakarā ar mālu plašo izplatību Latvijas teritorijā, mālu sorbcijas īpašības ir svarīgas vispār, risinot vides problēmas visdažādākos aspektos. Tāpēc kā viens no svarīgākajiem habilitācijas darba mērķiem bija raksturot dažādu mālu paraugus sorbcijas spējas, reizē ar to sākot veidot Latvijas mālu sorbcijas parametru datu banku.

Otrs ne mazāk svarīgs mērķis bija rast jaunas, netradicionālas Latvijas mālu praktiskas pielietošanas iespējas. No termodinamikas viedokļa raugoties, šo mērķi var formulēt kā mālu virsmas brīvās enerģijas izmantošanu. 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 paša jaunā, ļoti perspektīvā ceļa sākumā.

Darba galvenie uzdevumi:

1. Eksperimentāli noteikt dažādu iegulu Latvijas mālu paraugu sorbcijas parametrus - īpatnējās virsmas lielumu, poru tilpumu, poru sadalījumu pēc izmēriem, jonapmaiņas kapacitāti un veidot Latvijas mālu sorbcijas īpašību datu bāzi.

2. Raksturot Latvijas mālu spēju saistīt n- heksāna, oglekļa tetrahlorīda, benzola un metanola tvaikus.
3. Izpētīt termiskās apstrādes un neorganisko skābju ietekmi uz Latvijas mālu sorbcijas parametriem.
4. Izpētīt Latvijas mālu izmantošanas apstākļus rapšu eļļas attīrīšanai.
5. Noskaidrot mālu izmantošanās iespējas notekūdeņu attīrīšanā no krāsvielām.

Īpatnējās virsmas lielumi

Pirmais īsais ziņojums par Latvijas mālu paraugu spēju adsorbēt metanola tvaikus parādījās 1973. gadā [17]. Eksperimentālie dati tika izmantoti īpatnējās virsmas un poru struktūras raksturošanai. Aprēķini balstījās uz BET metodes pielietošanu atbilstoši IUPAC rekomendācijām (sk. dzelzs (III) kristalisko hidroksīdu un oksīdu īpatnējās virsmas mērījumus 7.lpp.). Plašāki pētījumu atsākās 1989. gadā un turpinās līdz šodienai Rīgas Tehniskās universitātes Ķīmijas tehnoloģijas fakultātes Neorgāniskās, analītiskās un fizikālās ķīmijas katedras adsorbcijas laboratorijā. Pasaules zinātniskā literatūrā atrodami dati par dažādu atradņu mālu paraugu īpatnējo virsmu lielumiem mērītiem atbilstoši IUPACa standartiem. Latvijā šāda rakstura dati ir iegūti pirmo reizi, paverot iespēju iegūtos rezultātus iekļaut pasaules informācijas aprītē par mālu sorbcijas īpašībām [18,19, 26].

2.1. tabulā apkopotas ziņas par dažādu Latvijas atradņu mālu paraugu īpatnējo virsmu lielumiem.

Dažkārt īpatnējo virsmu lielumi nesakrīt, ja noteikšanai izmanto dažādus sorbāta tvaikus. Tas, iespējams, saistīts ar paraugu mikroporainību, (piemēram, Liepas un Kupravas mālu paraugi). Mikroporu virsma pieejama relatīvi mazām argona molekulām. Lielāku metanola vai oglekļa tetrahlorīda molekulu iekļūšana mikroporās ir apgrūtināta. Tāpēc īpatnējo virsmu lielumi pēc argona ir lielāki nekā lielumi, kuri atrasti izmantojot metanolu vai oglekļa tetrahlorīdu. Otrs cēlonis, iespējams, ir saistīts ar paraugu neviendabīgumu. Paraugi var saturēt atšķirīgus smagāku minerālu piemaisījumus. Jo lielāks smagāko minerālu daudzums paraugā, jo mazāka ir aprēķinātā īpatnējā virsma.

2.1. tabula

LATVIJAS MĀLU PARAUGU ĪPATNĒJĀ S VIRSMAS LIELUMI

Atradne	Mālu sastāvs	Īpatnējā virsma, m^2 / g	Sorbāts	Molekulas šķērsriezuma laukums ω, nm^2
---------	--------------	---	---------	---

Devona				
Liepas sarkanie	illīti	35,6	Argons	0,166
Liepas plastiskie	illīti	66,1	Argons	0.166
Liepas pelēkie	illīti	55,6	Metanols	0.25
Liepas pelēkie	illīti	45,0	Oglekļa tetrahlorīds	0.30
Kupravas	illīti	75,5	Argons	0.166
Kupravas	illīti	59,7	Oglekļa tetrahlorīds	0.30

Kvartārie				
Usmas	illīti+kaolinīti	44,3	Argons	0.166
Usmas	illīti+kaolinīti	26,9	Oglekļa tetrahlorīds	0.30
Lažas	illīti+kaolinīti	31,2	Oglekļa tetrahlorīds	0.30
Rolavas	illīti+kaolinīti	20,7	Oglekļa tetrahlorīds	0.30
Ozolnieki	illīti+kaolinīti	43,9	Metanols	0.25

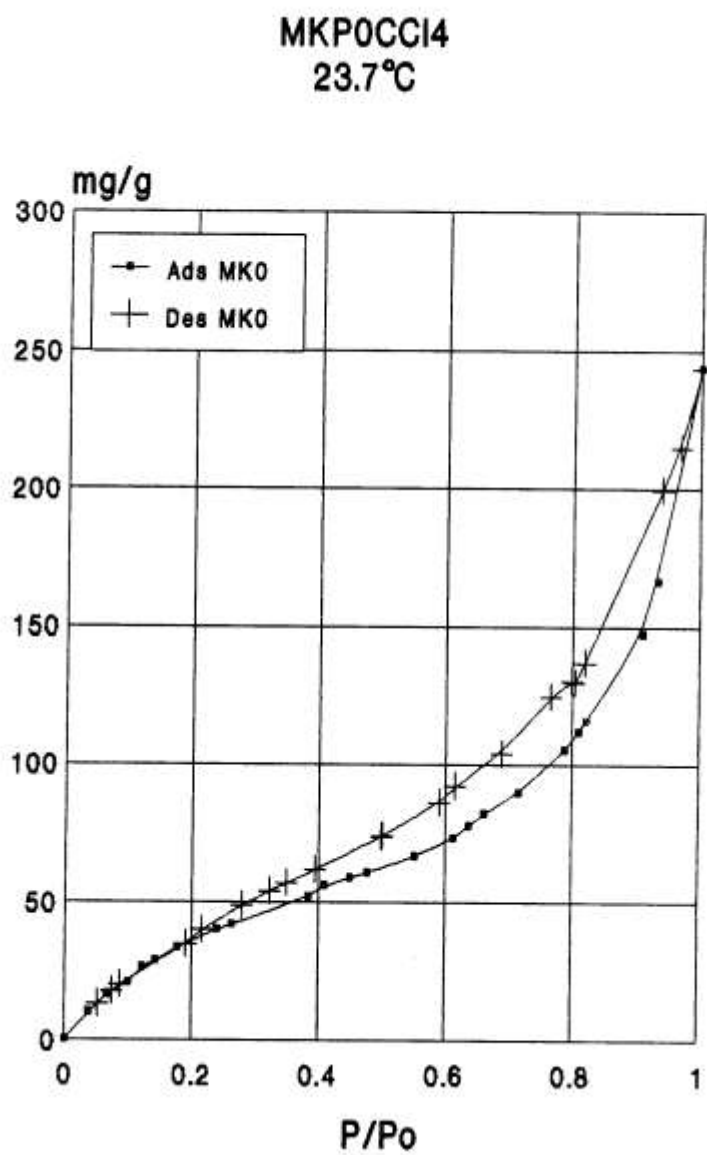
Triasa				
Akmens	smektīti+kaolinīti	37,0	Oglekļa tetrahlorīds	0.30
Akmens	smektīti+kaolinīti	33,2	n - heksāns	0.40
Pampāļi	smektīti+kaolinīti+hlorīti	58,6	Benzols	0.40
Zaņa	smektīti+kaolinīti+hlorīti	54,4	Benzols	0.40
Vadakste No14	smektīti+kaolinīti+hlorīti	72,0	Benzols	0.40
Vadakste No 45	smektīts+kaolinīti+hlorīti	61,9	Benzols	0.40

2.1. tabulas dati pierāda, ka Latvijas māli pieskaitāmi augsti dispersām sistēmām ar pietiekoši lielu īpatnējo virsmu, lai tos sekmīgi varētu izmantot kā sorbentus un izejmateriālu modificētu sorbentu, katalizātoru un līdzīgu materiālu izgatavošanai.

Sorbcijas izotermu un histerēzes cilpu tipi

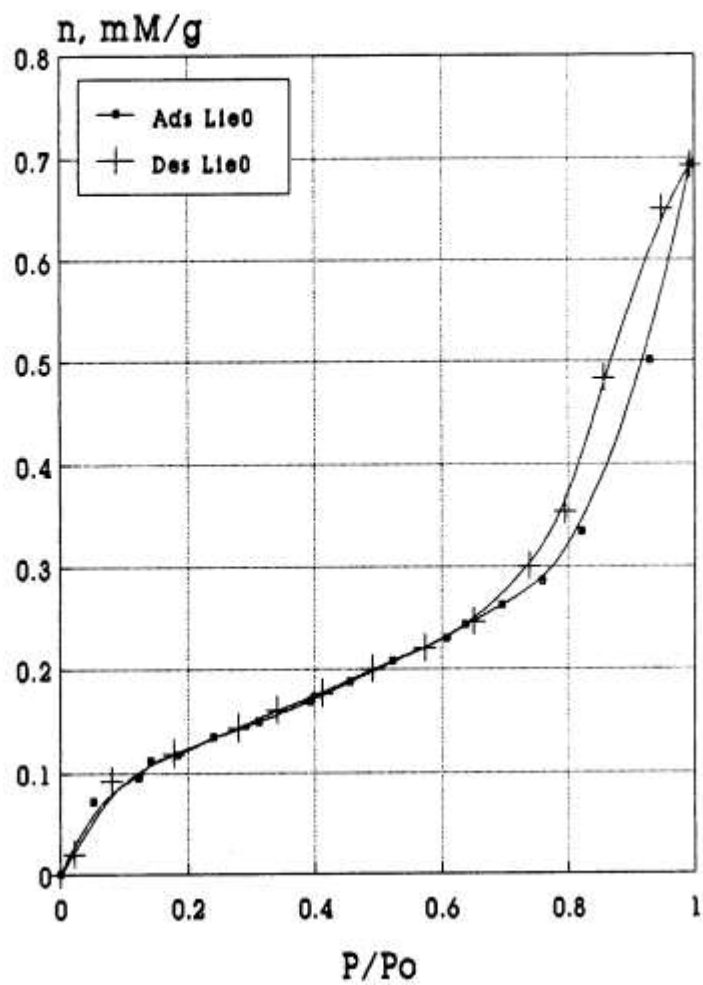
Apkopojot datus par dažādu tvaiku adsorbcijas izotermām lielākam Latvijas mālu paraugu skaitam, konstatējām, ka visbiežāk sastopamais izotermas tips ir S veidīgais (II tips pēc IUPAC klasifikācijas) (sk. 2.1., 2.2., 2.3. un 2.4. att.). Taču atšķirīgas ir histerēzes cilpas formas. Histerēzes cilpas 2.3. un 2.4. att. vairāk orientētas paralēli spiedienu asij . Bez tam līdzsvara spiedienu intervalā ap 0,3 tās strauji sakaļaujas ar adsorbcijas izotermu. Pēc IUPAC klasifikācijas tāda veida histerēzes cilpas apzīmētas kā H II tips. Tas raksturīgs poru sistēmām, kuru veido paralēli novietotas plāksnītes (sk. dzelzs (III) α . hidroksīda poru struktūras modeli pirmajā daļā 1.5 att. 15. lpp.).

Iespējams, ka sorbcijas izotermas histerēzes cilpas formu var izmantot, lai aptuveni spriestu par dabīgu, neapstrādātu mālu paraugu sastāvā ieejošiem mālu minerāliem. Tātad visas Latvijas mālu paraugu tvaiku sorbcijas izotermas pēc to histerēzes cilpas formas var iedalīt divās grupās. Piederību pie vienas vai otras grupas galvenokārt nosaka mālu mineraloģiskais sastāvs, un tas maz atkarīgs no izmantoto tvaiku mazpolāro molekulu īpašībām. Māli, kuri veidoti no neuzbriestošiem minerāliem (kaolinīti, illīti), pieskaitāmi pirmai grupai; māli, kuru sastāvā pārsvarā ietilpst uzbriestošie, minerāli (smektlīti) veido otru grupu. Jāuzsver, ka runa ir par dabīgiem, neapstrādātiem un nemodificētiem mālu paraugiem.

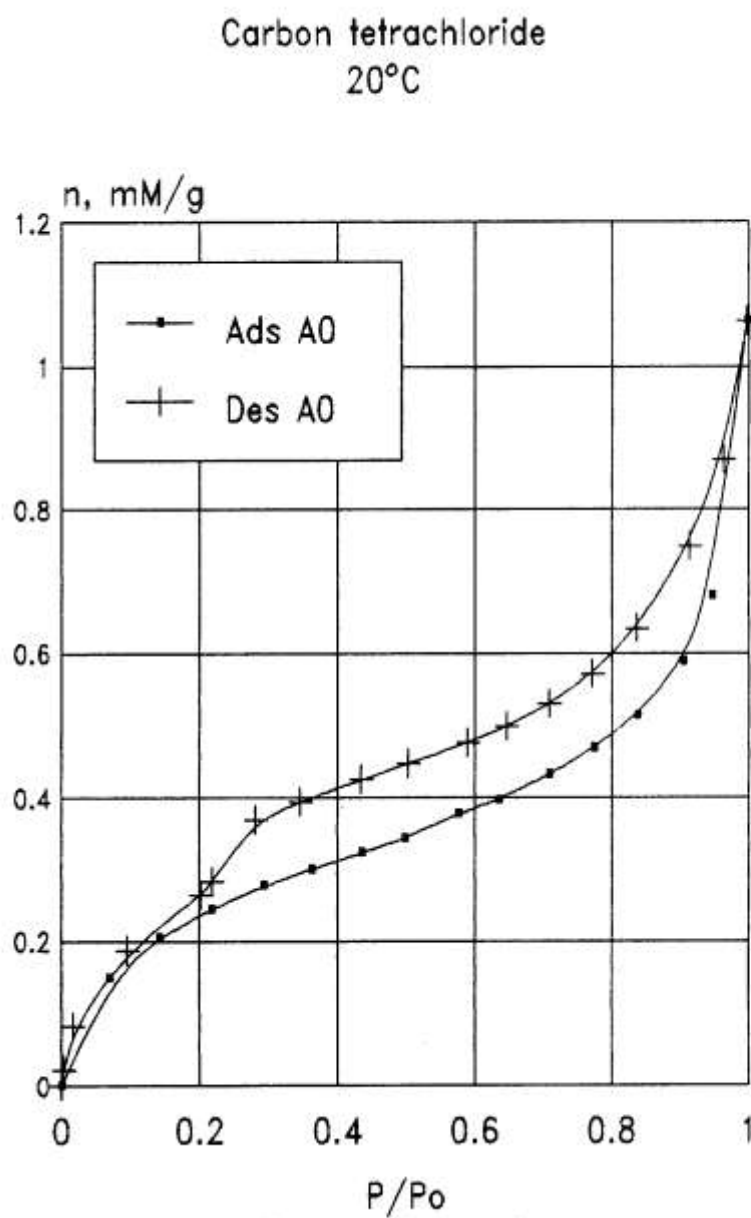


2.1.att. Kupravas mālu parauga (illīts) oglekļa tetrahlorīda tvaiku adsorbcijas (Ads) un desorbcijas (Des) izotermas

Lie0 n-hexane
20°C

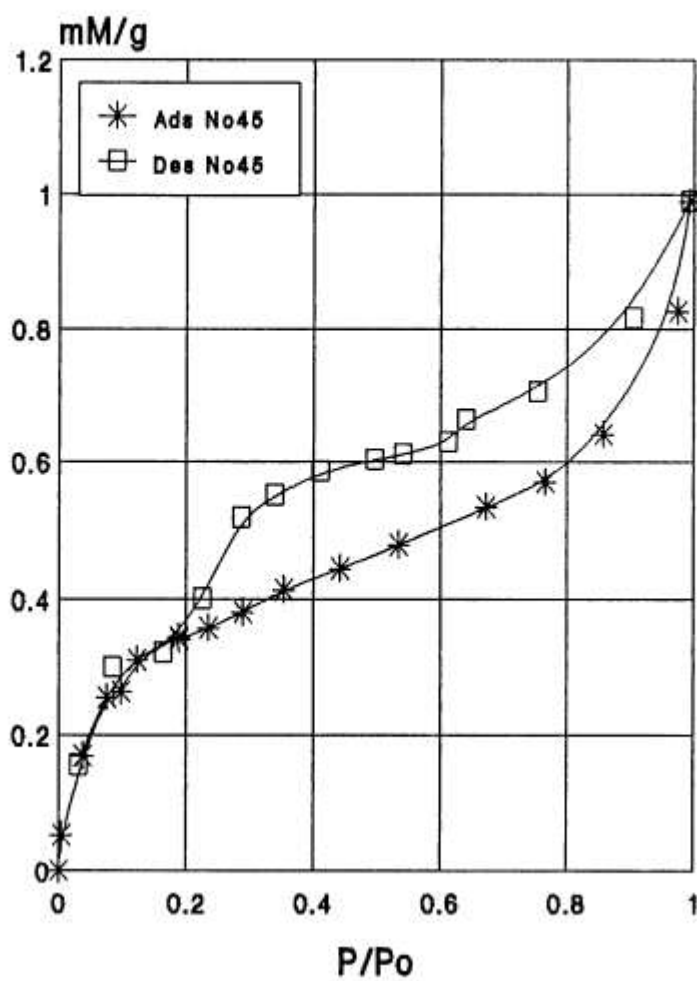


2.2.att. Liepas mālu parauga (illīts + kaolinīts) n - heksāna tvaiku adsorbcijas (Ads) un desorbcijas (Des) izotermas



2.3.att. Akmens mālu parauga (smektīts) oglekļa tetrahlorīda tvaiku adsorbcijas (Ads) un desorbcijas (Des) izotermas

Vadakste Benzene 20 C

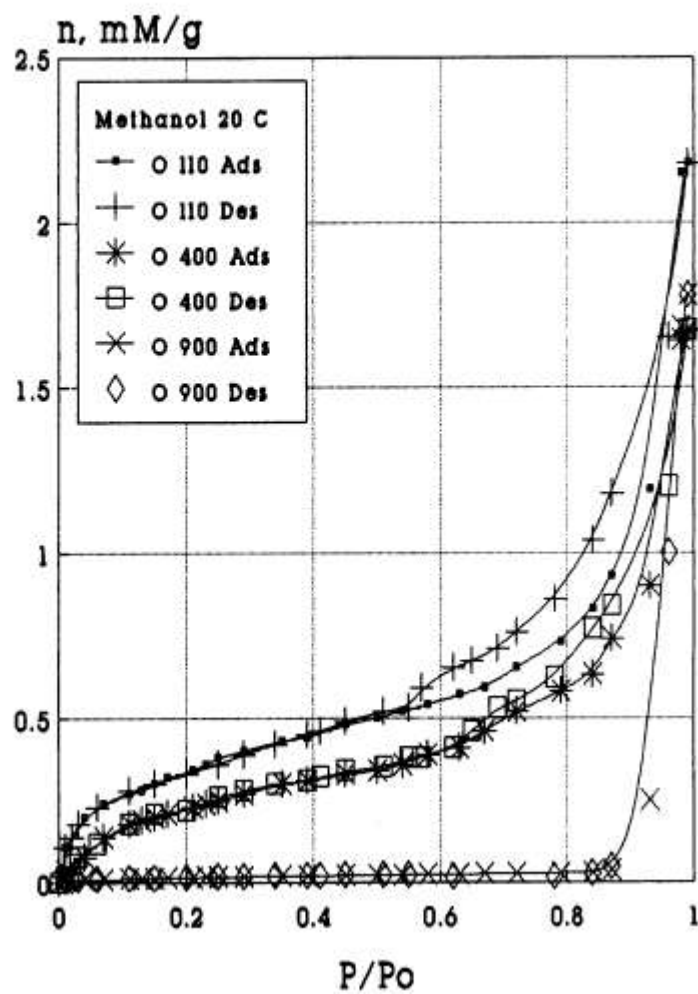


2.4.att. Vadakstes mālu parauga (smektīts + kaolinīts + hlorīts) benzola tvaiku adsorbcijas (Ads) un desorbcijas (Des) izotermas

Termiskās apstrādes ietekme

Atšķirībā no dzelzs (III) kristālisko hidroksīdu īpatnējās virsmas maiņas atkarībā no termiskās apstrādes temperatūras, pētītie Latvijas mālu paraugi nav pieskaitāmi aktīvo sorbentu grupai Gregga izpratnē, kuru virsmu var palielināt karsējot. Paaugstinot apstrādes temperatūru, Liepas un Ozolnieku mālu paraugu īpatnējās virsmas lielumi konsekventi samazinājās (sk. 2.2. tabulu) [17, 21].

Aprēķini balstījās uz metanola tvaiku sorbcijas izotermu analīzi, kuru raksturīgās izmaiņas parādītas 2.5. att. Metanolu tvaiku sorbcijas parametri apkopoti 2.3. tabulā. Zīmīgi, ka termiskās apstrādes gaitā samazinās ne tikai īpatnējās virsmas lielums, bet arī paraugu maksimālais poru tilpums.



2.5.att. Ozolnieku mālu paraugu metanola tvaiku adsorbcijas (Ads) un desorbcijas (Des) atkarībā no termiskās apstrādes temperatūras

2.2. tabula

ĪPATNĒJĀS VIRSMAS LIELUMA MAIŅA DAŽU LATVIJAS MĀLU PARAUGU TERMISKAJĀ APSTRĀDĒ

Paraugs	Temperatūra, °C	Laiks, stundas	Īpatnējā virsma, m ² /g
Liepas (devona)			
Lie110	110	1	55.4
Lie400	400	1	44.8
Lie600	600	1	37.3
Lie700	700	1	31.3
Lie900	900	1	3.9
Ozolnieki (kvartārie)			
O110	110	1	43.9
O400	400	1	30.3
O900	900	1	2.1

2.3. tabula

LIEPAS UN OZOLNIEKU MĀLU PARAUGU SORBCIJAS PARAMETRI

n_m adsorbcijas lielums monomolekulārā slānī; C - BET vienādojuma enerģētiskā konstante

Paraugs	n_m , mM / g	C	Poru tilpums pie $P/P_0=0.96$, cm ³ / g
Lie110	0.368	59.3	0.0826
Lie400	0.298	37.7	0.0659
Lie600	0.248	43.3	0.0570
Lie700	0.208	66.1	0.0522
Lie900	0.026	50.5	0.0074
O110	0.292	46.9	0.0563
O400	0.201	27.8	0.0435
O900	0.014	138.2	0.0346

Modificēšana ar skābēm

Modificēšana ar skābēm ir viens no visperspektīvākiem mālu virsmas īpašību izmaiņas veidiem. Literatūrā ir aprakstīti daudzi piemēri par vērtīgu katalizatoru, sorbentu un citu materiālu iegūšanu, mālus apstrādājot ar skābēm. Par Latvijas māliem šāda rakstura pētījumi līdz šim netika veikti. Tāpēc var nelikties pārsteidzoši, ka jau pirmie mēģinājumi ir devuši iepriecinošus rezultātus, atrodot jaunus Latvijas mālu pielietošanas veidus. Sākuma posmā pats svarīgākais uzdevums bija noteikt galvenos sorbcijas parametrus un to maiņu modificēšanas rezultātā. Datim par skābes ietekmi uz māliem ir arī svarīga nozīme, skaidrojot dabā notiekošos procesus, piemēram, skābo lietu ietekmi uz pārvērtībām augsnē un minerālu pasaulē vispār, gan jūrā, gan sauszemē. Centāties raksturot tipiskākos Latvijas mālu paraugus.

Tika pētītas divas paraugu sērijas: sērija A - smektīta tipa māli no Akmens iegulas (triasa) un sērija U - illīta tipa māli no Usmas atradnes (kvartārie) [19]. Paraugus apstrādāja ar sērskābi vai sālsskābi 6 stundas 100⁰C temperatūrā (sk. 2. 4. tabulu). Apstrādājot paraugus ar skābi, vismaz trīs procesi notiek vienlaicīgi:

1. Karbonātu, dzelzs oksīdu, hidroksīdu un citu komponentu šķīšana;
2. Mālu minerālu kristāliskā režģa noārdīšanās;
3. Jonu apmaiņa, kurā ūdeņraža un alumīnija joni izspiež mobilākus katjonus.

Pirmo no šiem procesiem raksturo Ca, Mg, un Fe satura samazināšanās paraugos (sk. 2.5. un 2.6. tabulas). Attiecības Si/Al palielināšanās liecina par mālu minerālu kristāliskā režģa noārdīšanos. Visticamāk, ka noārdīšanās rezultātā veidojas amorfs, sorbtīvi aktīvs silikagels. Netieša norāde par mobīlo (hidratēto) katjonu nomaiņu ar ūdeņraža joniem liecina svara zudumu pamazināšanās 1000⁰C paraugiem pēc to aktivēšanas.

2.4. tabula

PARAUGU MODIFICĒŠANAS APSTĀKĻI

Paraugs	Skābes koncentrācija, %%	
	Sērskābe	Sālsskābe
A - sērija		
A0	-	-
A10S	10	-
A25S	25	-
A10H	-	10
A20H	-	20
U - sērija		
U0	-	-
U10S	10	-
U25S	25	-
U10H	-	10
U20H	-	20

2.5. tabula

AR SĒRSKĀBI APSTRĀDĀTU PARAUGU ĶĪMISKAIS SASTĀVS

Komponenti (%)	A0	A10S	A25S	U0	U10S	U25S
SiO ₂	47.69	72.86	86.36	46.62	71.42	78.17
TiO ₂	0.98	1.23	1.17	0.78	0.90	0.80
Al ₂ O ₃	12.16	12.34	5.82	13.28	13.68	10.67
Fe ₂ O ₃ #	7.83	3.26	0.51	6.54	2.08	0.84
MnO	0.14	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00
MgO	5.08	2.01	0.46	5.28	1.22	0.65
CaO	10.46	0.39	0.36	11.26	0.53	0.58
Na ₂ O	0.15	0.18	0.15	0.36	0.57	0.53
K ₂ O	2.66	3.21	2.09	4.09	4.96	3.79
P ₂ O ₅	0.1	0.02	0.01	0.11	0.01	0.01
S	0.01	0.01	0.19	0.03	0.09	0.20
Cl	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
KZ ##	12.73	4.44	2.86	11.60	4.64	3.77

kopējais

karsēšanas zudumi no 120⁰ - 1000⁰ C

2.6. tabula

AR SĀLSSKĀBI APSTRĀDĀTU PARAUGU ĶĪMISKAIS SASTĀVS

Komponent i (%)	A0	A10H	A20H	U0	U10H	U20H
SiO ₂	47.69	85.44	87.34	46.40	77.50	80.02
TiO ₂	0.98	1.29	1.25	0.78	1.01	0.97
Al ₂ O ₃	12.16	6.14	4.52	13.28	10.38	8.95
Fe ₂ O ₃ #	7.83	0.69	0.47	6.54	0.98	0.82
MnO	0.14	0.01	0.00	0.04	0.01	0.01
MgO	5.08	0.53	0.30	5.28	0.80	0.64
CaO	10.48	0.00	0.00	11.26	0.24	0.23
Na ₂ O	0.15	0.12	0.08	0.36	0.57	0.56
K ₂ O	2.66	2.18	1.89	4.09	4.00	3.68
P ₂ O ₅	0.10	0.01	0.01	0.11	0.01	0.01
S	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.02
Cl	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01
KZ ##	12.73	3.57	4.14	11.6	4.26	4.07

kopējais

karsēšanas zudumi no 120⁰ - 1000⁰ C

2.7. tabula

A UN U SĒRIJAS PARAUGU KOPĒJAIS PORU TILPUMS V (mm³ / g), EFEKTĪVIE KELVINA RADIUSI r (nm) UN ĪPATNĒJĀ VIRSMA S (m² / g)

Paraugi	Oglekļa tetrahlorīds			n -heksāns	
	V	r	S	V	r
A-sērija					
A0	102.6	1.3	37.0	90.6	1.5
A10S	271.1	2.8	136.2	221.2	1.5
A25S	335.4	1.5; 3.8	72.8	308.9	4.0
A10H	414.8	3.3; 7.8	115.2	377.2	3.5
A20H	340.2	4.3; 7.8	73.5	326.3	4.0
U-sērija					
U0	147.9	nav max	27.5	112.8	2.0
U10S	275.9	nav max	58.7	236.4	3.5
U25S	327.3	nav max	37.7	302.4	nav max
U10H	266.9	nav max	45.7	355.9	nav max
U20H	103.2	nav max	13.5	95.8	nav max

Šie sarežģītie fizikālie un ķīmiskie procesi izraisa būtiskas izmaiņas virsmas tekstūrā, kuras atspoguļo n - heksāna un oglekļa tetrahlorīda izoterms (2.6. un 2.7.att.). Iegūtie eksperimentālie dati izmantoti īpatnējās virsmas, poru struktūru sadalījuma līkņu un kopējā poru tilpuma aprēķinos, kuru rezultāti apkopoti 2.7. tabulā.

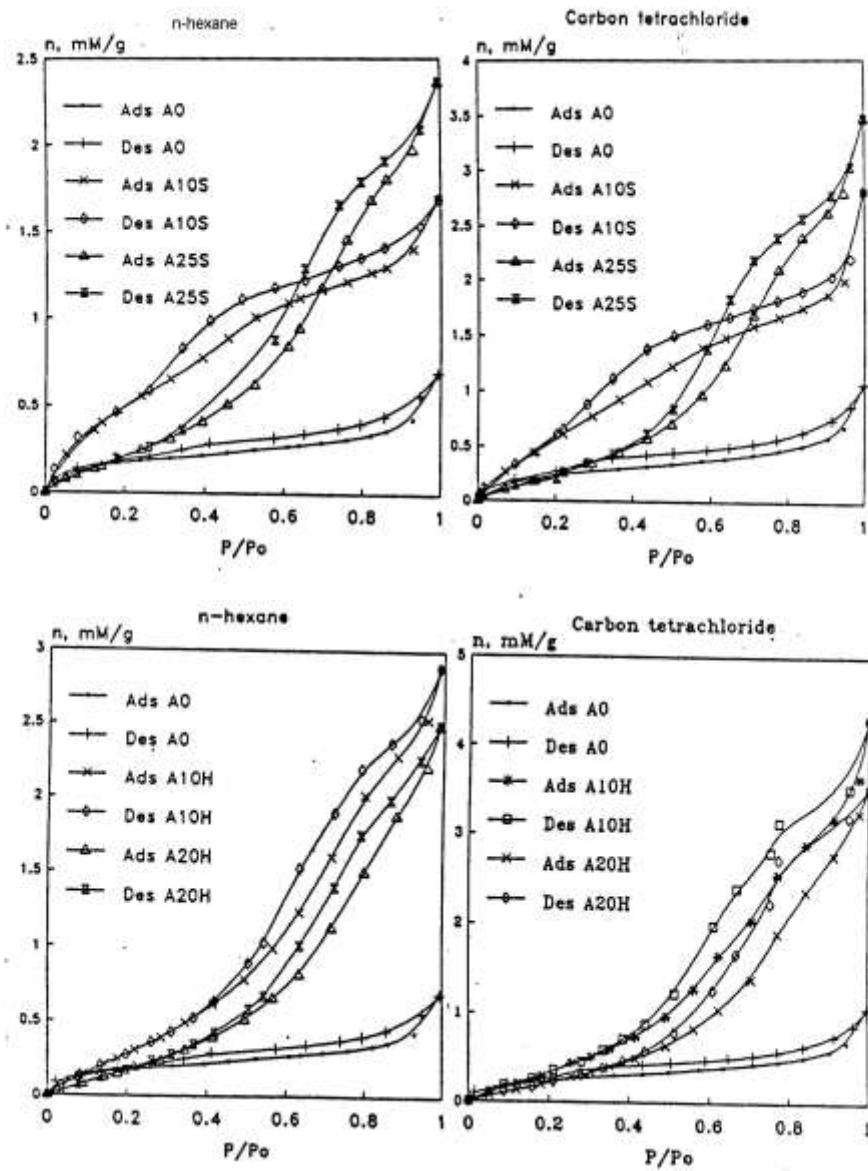
Pamatojoties uz tiem var izdarīt sekojošus secinājumus.

Palielinot sērskābes vai sālsskābes koncentrāciju:

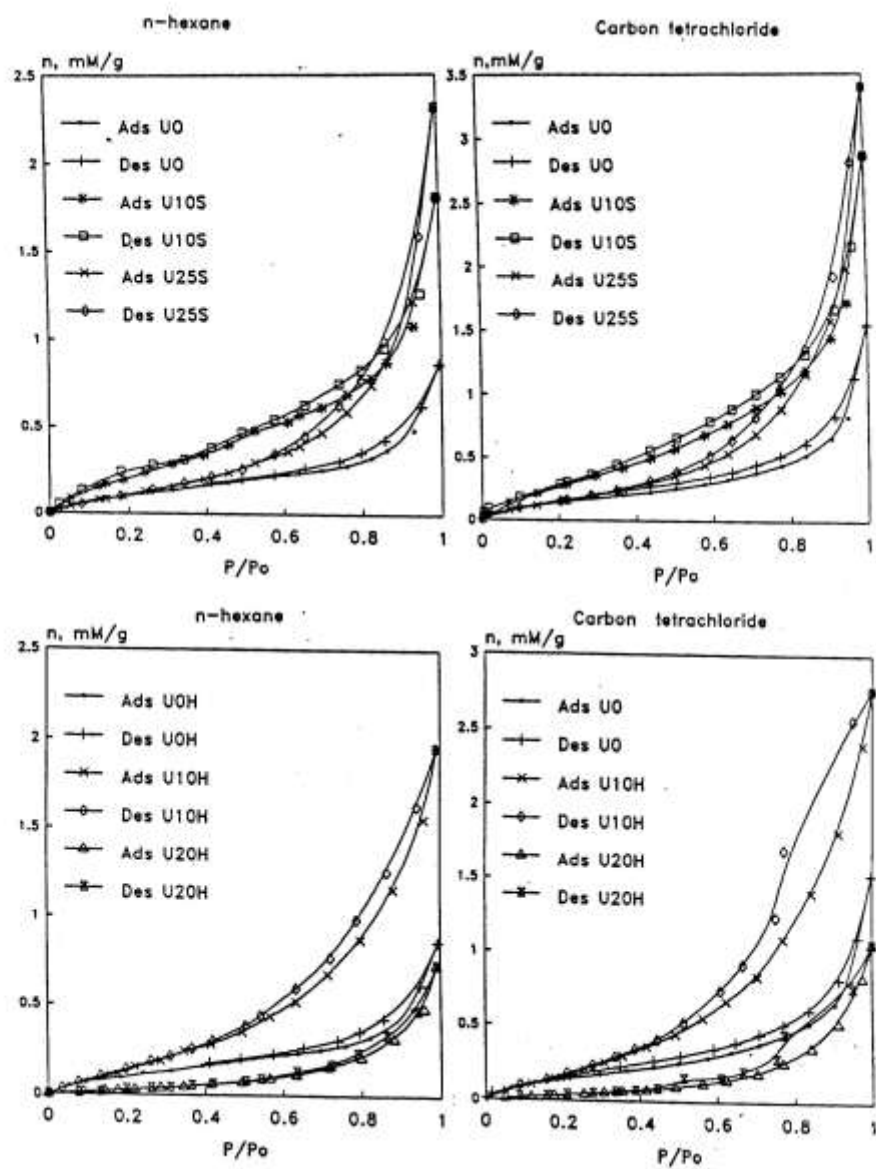
1. Paraugu īpatnējā virsma palielinās, sasniedz maksimumu un pēc tam samazinās.
2. Diferenciālo poru rādus sadalījuma līkņu maksimumi, kuri atbilst paraugos visbiežāk sastopamam poru lielumam (efektīvie Kelvina rādiusi), nobīdās uz lielāku radiusu vērtību pusi. Citiem vārdiem sakot, efektīvo Kelvina poru rādiusi palielinās abu sēriju paraugiem.
3. Kopējais poru tilpums konsekventi palielinās A sērijas paraugiem.
U -sērijas paraugiem kopējais poru tilpums palielinās, sasniedz maksimumu un tad samazinās.

Formulētās likumsakarības var būt par pamatu, lai izstrādātu izgatavošanas tehnoloģiju sorbentiem ar vēlamām sorbcijas parametriem.

Interesanti atzīmēt, ka A - sērijas paraugu sorbcijas izotermu histerēzes cilpas formas maiņa ir līdzīga histerēzes cilpas formas maiņai, kura analizēta, izstrādājot dzelzs (III) α hidroksīda poru struktūras maiņas modeli (sk.1.5. att. 17. lpp.). Iespējams, ka izstrādātā poru struktūras modeļa elementus var izmantot, aprakstot smektiā poru struktūras maiņu apstrādē ar skābēm.



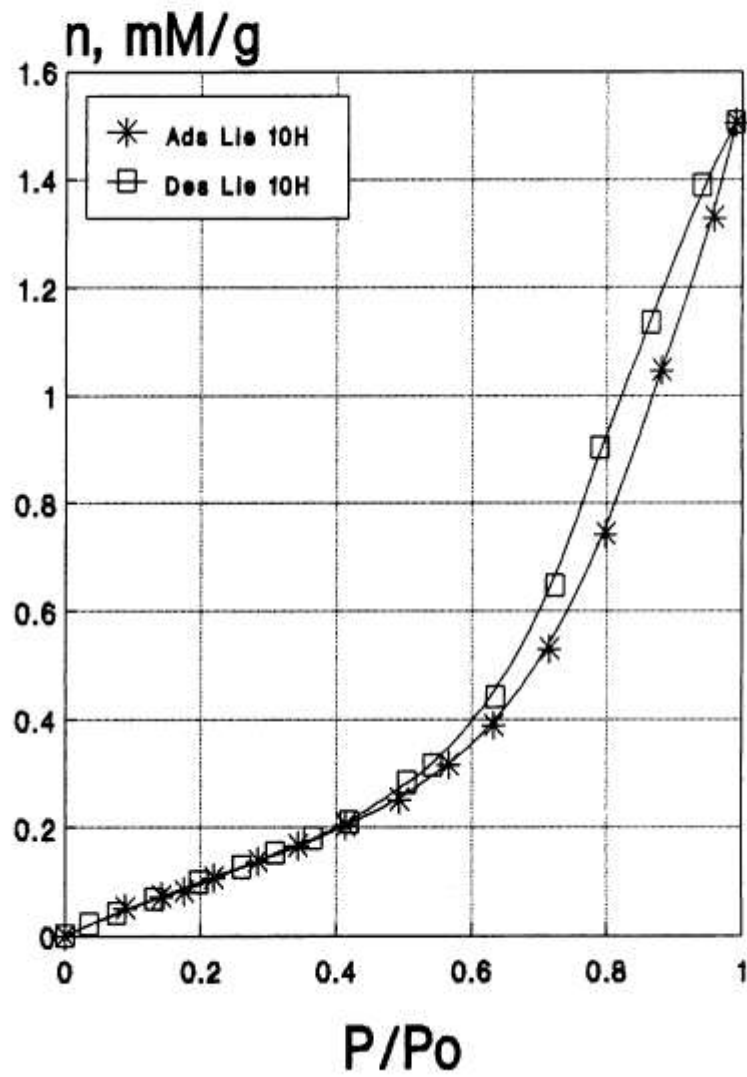
2.6.att. A - sērijas paraugu n - heksāna un oglekļa tetrahlorīda tvaiku adsorbcijas (Ads) un desorbcijas (Des) izotermas atkarībā no skābes koncentrācijas



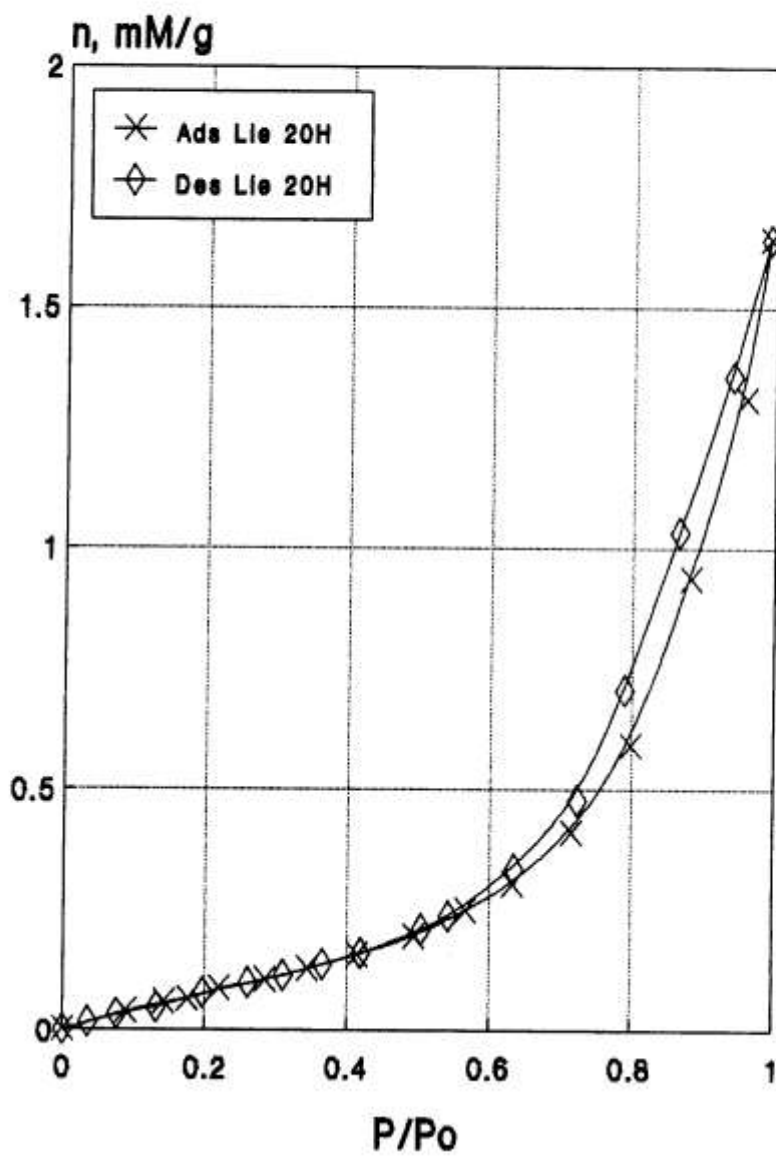
2.7.att. U - sērijas paraugu n - heksāna un oglekļa tetrahlorīda tvaiku adsorbcijas (Ads) un desorbcijas (Des) izotermas atkarībā no skābes koncentrācijas

Skābes ietekmes likumsakarības, kuras raksturīgas A un U sēriju paraugiem, apstiprinājās pētījumos par Liepas, Kupravas, Priekules un Vadakstes mālu paraugu modificēšanu ar skābēm [22,23,24,27,29].

Pētījumos par skābju apstrādes ietekmi uz Latvijas mālu paraugu sorbcijas īpašībām mēs novērojam vēl vienu interesantu faktu, ko, piemēra pēc, ilustrē 2.8. un 2.9. att. parādītās n-heksāna sorbcijas izotermas Liepas mālu paraugiem, kuri apstrādāti ar sālsskābi. Redzams, ka izotermu sākuma posmi veido taisnes. Tas liecina, ka paraugu virsma ir enerģētiski viendabīga. Kā zināms, tad tāda veida sorbentus izmanto kā kolonu pildījumus gāzu adsorbcijas hromatogrāfijā vai kā inertās, nekustīgās fāzes nesējus gāzu - šķidrumu hromatogrāfijas kolonu pildījumos. Tas nozīmē, ka Latvijas mālus principā var izmantot šāda rakstura visai vērtīgu analītiskās un preparatīvās ķīmijas sorbentu ražošanai.



2.8. att. Ar 10% sālsskābi modificēta Liepas mālu parauga n-heksāna tvaiku adsorbcijas (Ads) un desorbcijas (Des) izotermas



2.9. att. Ar 20% sāļsskābi modificēta Liepas mālu parauga n-heksāna tvaiku adsorbcijas (Ads) un desorbcijas (Des) izotermas

Rapšu eļļas balināšana.

Ziņojums par Latvijas mālu paraugu sekmīgu izmantošanu rapšu eļļas attīrīšanai parādījās 1993. gadā. To var uzskatīt par nozīmīgu atklājumu Latvijas mālu pielietošanas vēsturē. Pirmo reizi te parādītas Latvijas mālu kā sorbentu izmantošanas iespējas jaunā, Latvijas nākotnei svarīgā pārtikas tehnoloģijas nozarē [20].

Tika veikti pētījumi par Latvijas atradņu - Ozolnieku, Lažas, Libertu, Kupravas, Strēļu un Usmas mālu piemērotību tehniskās rapšu eļļas atkrāsošanai. Konstatēja, ka neaktivēti un termiski apstrādāti Lažas, Usmas un Libertu māli nedaudz uzlabo rapšu eļļas krāsu skaitli, tomēr šāda eļļa neatbilst pārtikas eļļu standarta prasībām. Mālu adsorbcijas īpašības uzlabojās, tos apstrādājot ar minerālskābēm. Mālu adsorbentu īpašības bija atkarīgas no minerālskābes, tās koncentrācijas, apstrādes ilguma un temperatūras.

Kā redzams 2.8. tabulā, tad apstrādājot rapšu eļļu ar Lažas un Strēļu māliem, samazinājās tās skābes skaitlis, krāsas skaitlis un peroksiskaitlis. Grūti atkrāsojamas eļļas (krāsas skaitlis 100) balināšanai izmantoja ar 25% sērskābes aktivētus Strēļu mālus un paaugstināja apstrādes temperatūru līdz 120⁰ C. Šādos apstākļos eļļas krāsas skaitlis samazinājās daudz vairāk nekā zemākā apstrādes (95⁰ C) temperatūrā. Paaugstinot temperatūru, ievērojami samazinājās arī eļļas peroksiskaitlis, kamēr skābes skaitļa vērtība nedaudz palielinājās. Šāda peroksiskaitļa un skābes skaitļa izmaiņu sakarība, acīmredzot, izskaidrojama ar to, ka paaugstinātā temperatūrā eļļas peroksisavienojumi sadalās.

Kā labs rādītājs praktiskai lietošanai ir Latvijas sorbentu paraugu relatīvi mazā eļļas ietilpība.

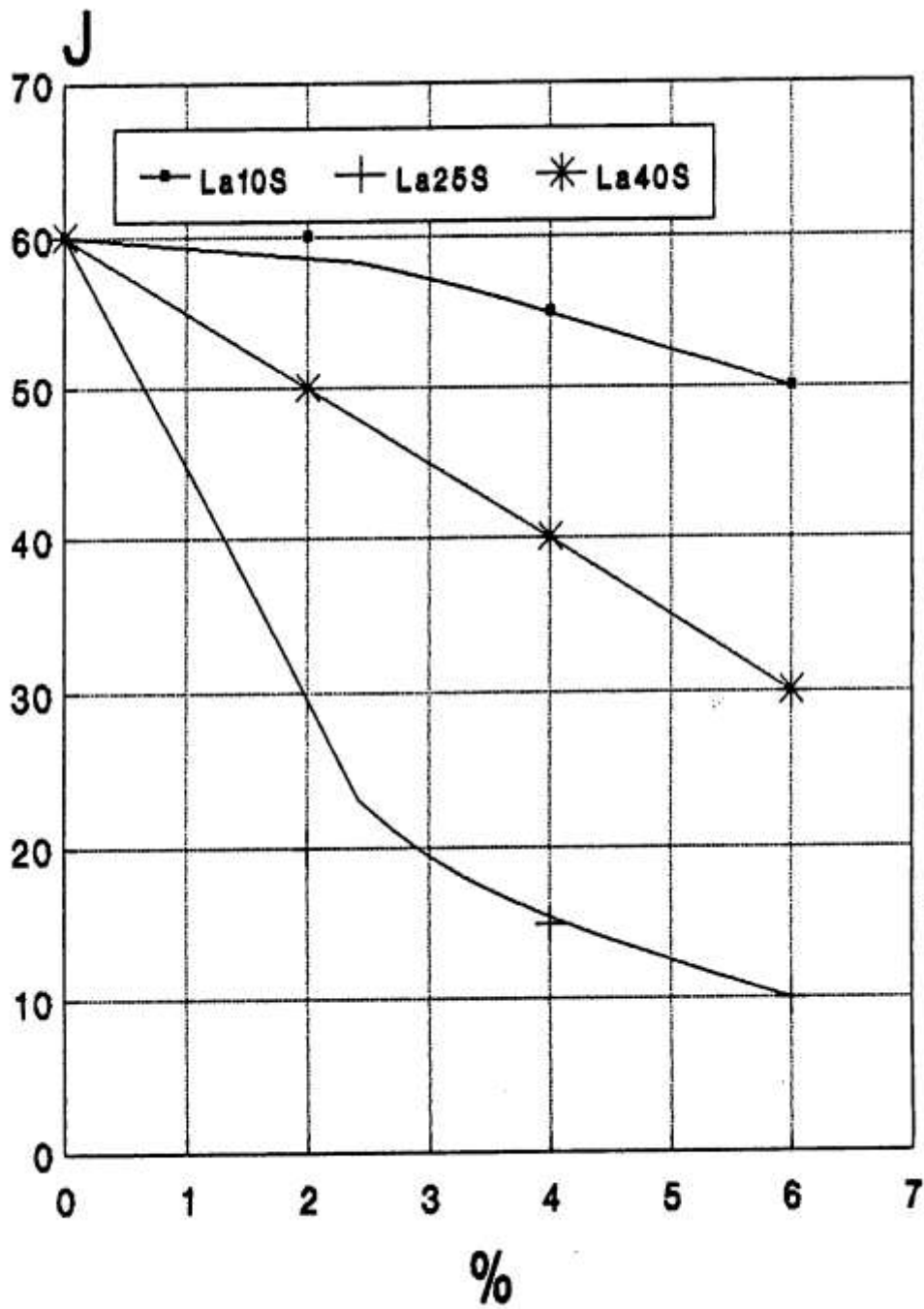
2.8. tabula

Tehniskās rapšu eļļas atkrāsošana ar aktīvājiem māliem

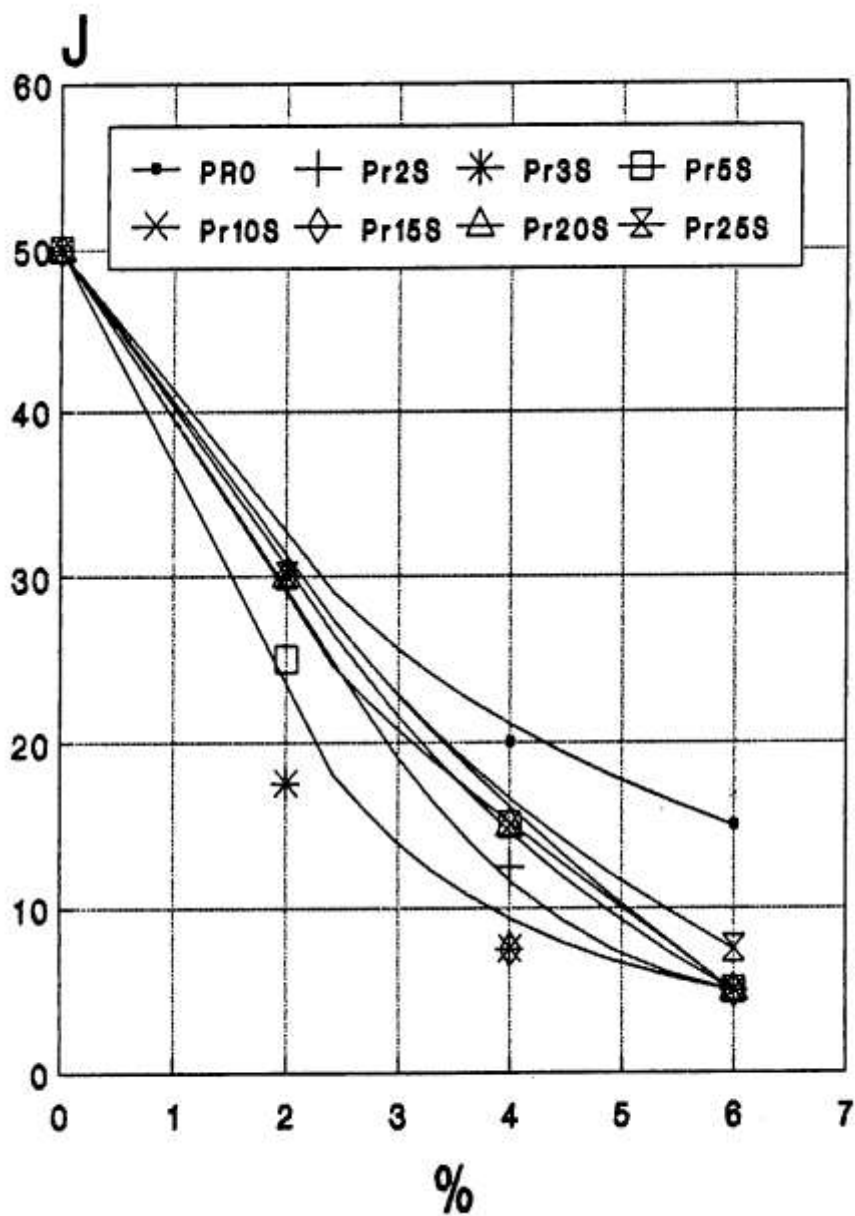
Māli	Mālu apstrāde			Mālu daudzums, % no eļļas masas	Atkrāsošanas temperatūra, °C	Atkrāsošanas laiks, min	Eļļas krāsas skaitlis, mg I ₂ /100 ml H ₂ O		Eļļas perok- siskaitlis, % I ₂	Eļļas skābes skaitlis, mg KOH/g	Mālu eļļas ietilpība, % no sorbenta masas
	Sērskābes koncentrācija, %	Laiks, h	Temperatūra, °C				pirms at- krāsošanas	pēc atkrā- sošanas			
Lažas	10	2	98	6	95	20	60	50	0,1918	0,85	45
"	25	2	98	6	95	20	60	20	0,2198	0,99	45
"	40	2	98	6	95	20	60	25—30	0,1559	0,94	45
"	25	1	98	6	95	20	80	20	0,1256	1,91	45
"	25	2	98	6	95	20	80	15	0,1115	1,04	45
"	25	3	98	6	95	20	80	15	0,1109	1,13	45
"	25	4	98	6	95	20	80	15	0,2678	1,27	45
"	25	5	98	6	95	20	80	15	0,1356	1,05	45
"	25	6	98	6	95	20	80	15	0,1749	1,01	45
"	25	2	98	2	95	20	60	15	0,8428	1,6188	45
"	25	2	98	6	95	20	60	10	0,2091	1,6982	45
Strēļu	25	2	98	2	95	20	60	20	0,7027	1,411	65
"	25	2	98	6	95	20	60	5—10	0,1893	1,2404	65
"	25	2	98	6	95	20	100	30	0,1496	0,77	65
"	25	2	98	12	95	20	100	5	0,2582	0,72	65
"	25	2	98	6	120	20	100	15	0,0907	0,93	65
"	25	2	98	2	95	20	45	15	0,0397	0,37	65
"	25	2	98	4	95	20	45	5	0,3321	0,55	65
Usmas	25	2	98	6	95	20	60	10—15	0,8931	1,5491	57
Libertu	25	2	98	6	95	20	60	40	0,6942	1,5487	43
Kupravas	25	2	98	2	95	20	90	50	0,1976	3,8050	40
"	25	2	98	4	95	20	90	20	0,1759	2,9467	40
"	25	2	98	4	95	40	90	20	0,1132	3,5410	40
"	25	2	98	6	95	20	90	10	0,2211	3,7462	40
Ozol- nieku	25	2	98	4	95	20	90	30	0,4120	0,39	40
"	25	2	98	6	95	20	90	15—20	0,1569	0,29	47

Turpmākajos darbos pētīto mālu paraugu klāsts palašinājās ar Priekules, Liepas un Kupravas atradņu mālu paraugiem. Raksturīgi mālu atkrāsošanas piemēri doti 2.10., 2.11. un 2.12. att.

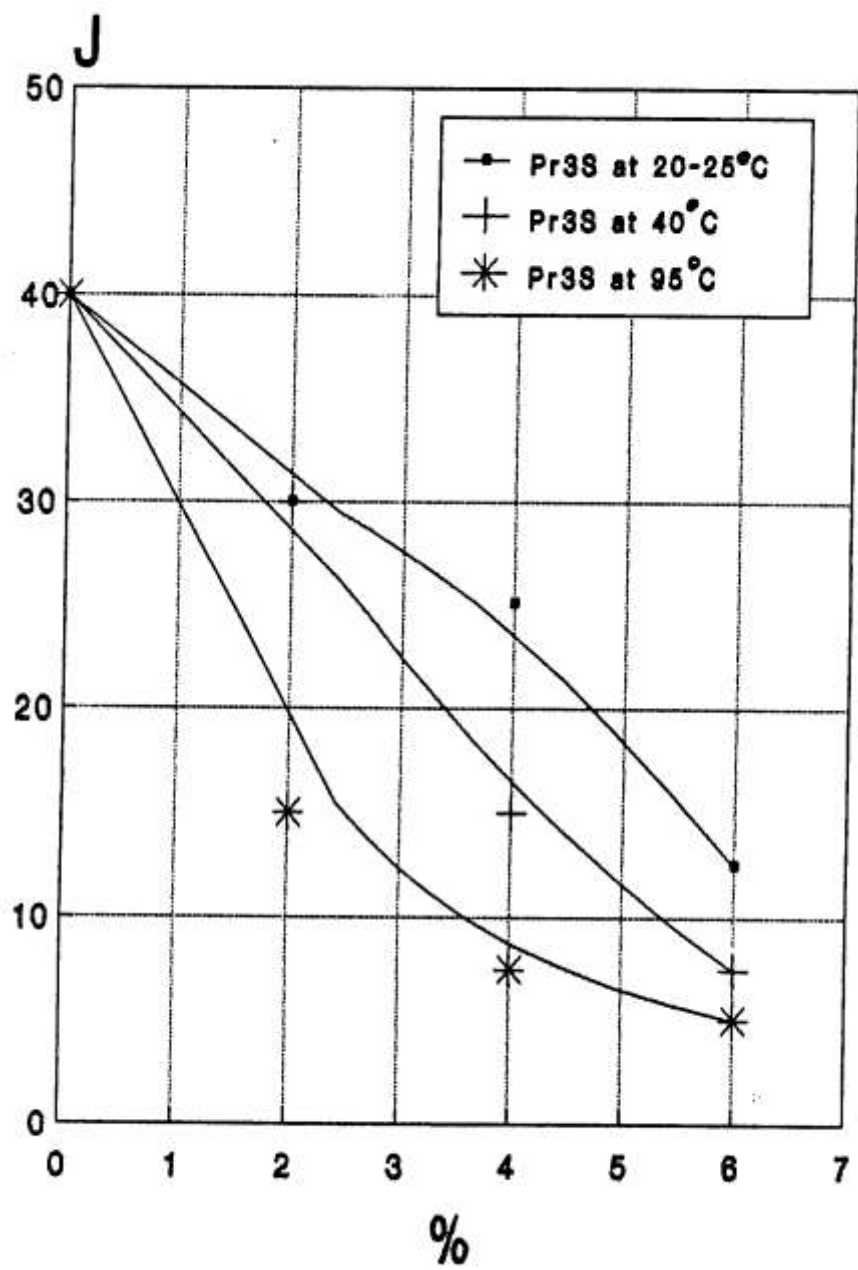
Uzkrātais eksperimentālais materiāls ir pietiekošs, lai varētu uzsākt ražošanas optimizācijas uzdevumu risināšanu.



2.10. att. Eļļas krāsas skaitļa(J) samazināšanās, atkarībā no ņemtā sorbenta daudzuma % no eļļas masas
Lažas māli aktivēti ar 10%(La10S), 25%(La25S) un 40%(La40S) sērskābi



2.11. att. Eļļas krāsas skaitļa(J) samazināšanās, atkarībā no ņemtā sorbenta daudzuma % no eļļas masas
 Priekules māli (Pr0) aktivēti ar 2%(Pr2S), 3%(Pr3S), 5 % (Pr5S), 10% (Pr10S), 15%(Pr15S), 20%(Pr20S) un 25%(Pr25S) sērskābi



2.12. att. Eļļas krāsas skaitļa(J) samazināšanās, atkarībā no eļļas apstrādes temperatūras. Apzīmējumi kā 2.11. att.

Jauna tipa sorbenti no Latvijas māliem

Kā zināms, modificētie Latvijas mālu paraugi pēc to izmantošanas rapšu eļļas balināšanai satur līdz 65 % eļļas. Šo produktu mēs izmantojām, lai termiskajā apstrādē iegūtu jauna tipa sorbentu [22,23]. Termiskās apstrādes gaitā organiskie komponenti, kuri atrodas māla daļiņu porās un uz to virsmas, koksējas. Veidojas aktīvās ogles slānis, kas novietots uz neorganiskās alumosilikāta matricas. Benzola un metanola tvaiku sorbciju izmantojām, lai raksturotu iegūto sorbentu. Pētītā parauga izejmateriāls bija smektīta tipa māls no Vadakstes urbuma (7-10m dziļumā) ar parauga Nr 45. Tas sastāvēja no montmorilonīta (74%), hidrovislas (21%) un hlorīta. Dabīgo paraugu modificēja ar 25% sērskābi. Pēc rūpīgas mazgāšanas iegūto produktu (B25S) sadalījām divās sērijās (B un M). B sērijas paraugus apstrādājām termiski. M sērijas paraugus izmantojām rapšu eļļas balināšanā un pēc tam apstrādājām termiski tādos pašos apstākļos kā B sērijas paraugus.

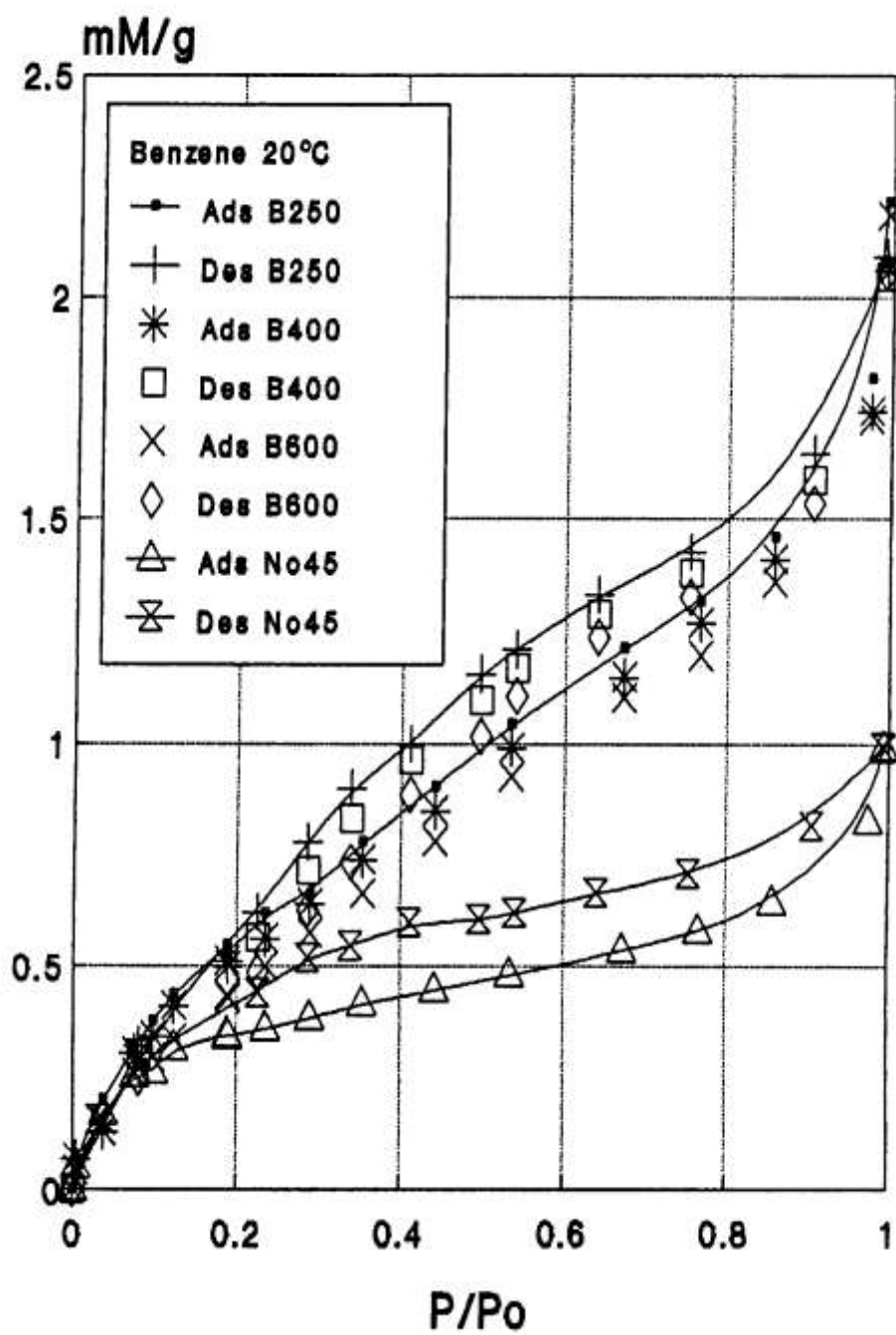
Iegūto sorbentu virsmu raksturojošie parametri doti tabulā 2.9., bet tvaiku sorbcijas izotermas 2.13., 2.14., 2.15. un 2.16.att. Iegūtie sorbenti labi saista benzola un metanola tvaikus no gāzes fāzes. Tie ir termiski izturīgi, kas svarīgi atkārtotai sorbentu lietošanai pēc reģenerēšanas. Mēs pārbaudījām arī to adsorbcijas spēju no ūdens šķīdumiem. Konstatējām, ka sorbenti labi adsorbē katjonkrāsvielu metilēnzilo, taču vāji saista para nitroanilīnu [27].

2.9. tabula

JAUNA TIPA SORBENTA RAKSTURLIELUMI

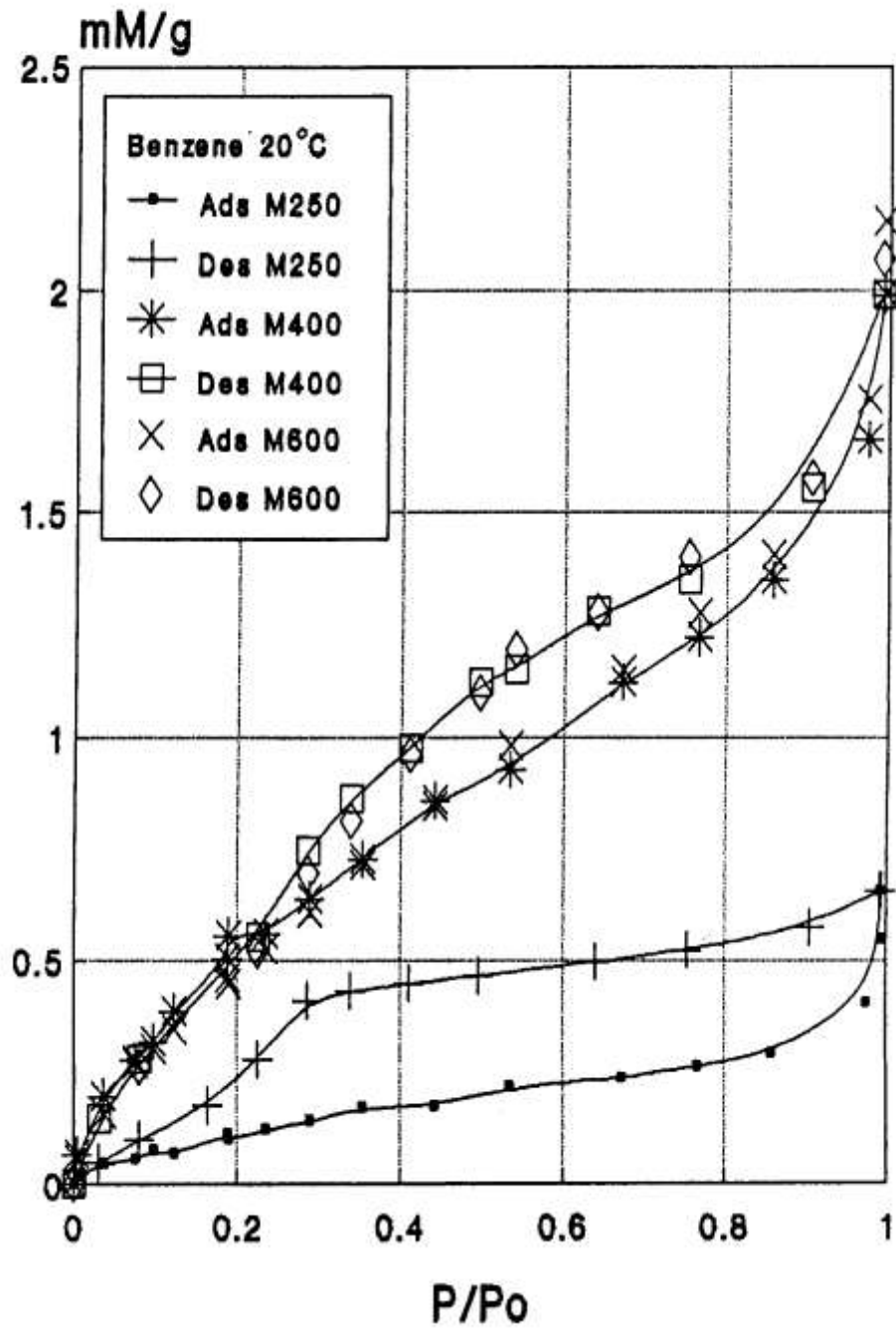
Paraugi	Apstrādes apstākļi		Īpatnējā virsma, m ² /g		Poru tilpums cm ³ /g	
	Temp. °C	Laiks ,st.	Benzols	Metanols	Benzols	Metanols
No 45	100	2	68.4	120.0	0.089	0.154
B25S	100	6	154.4	144.0	0.177	0.247
B250	250	3	130.8	134.7	0.195	0.340
B400	400	3	128.8	122.4	0.186	0.275
B600	600	3	113.5	105.7	0.195	0.271
M250	250	3	27.9	91.8	0.044	0.198
M400	400	3	124.8	131.3	0.177	0.299
M600	600	3	121.1	116.3	0.195	0.267

Series B



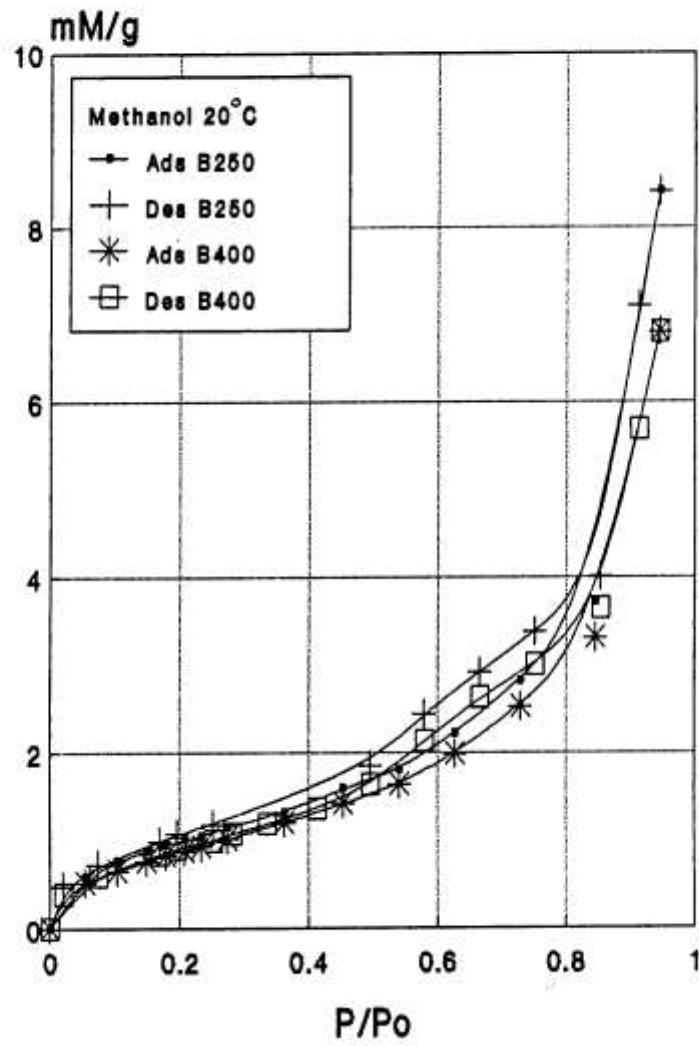
2.13.att. B sērijas paraugu benzola tvaiku adsorbciija (Ads) un desorbciija (Des) izotermas

SERIES M



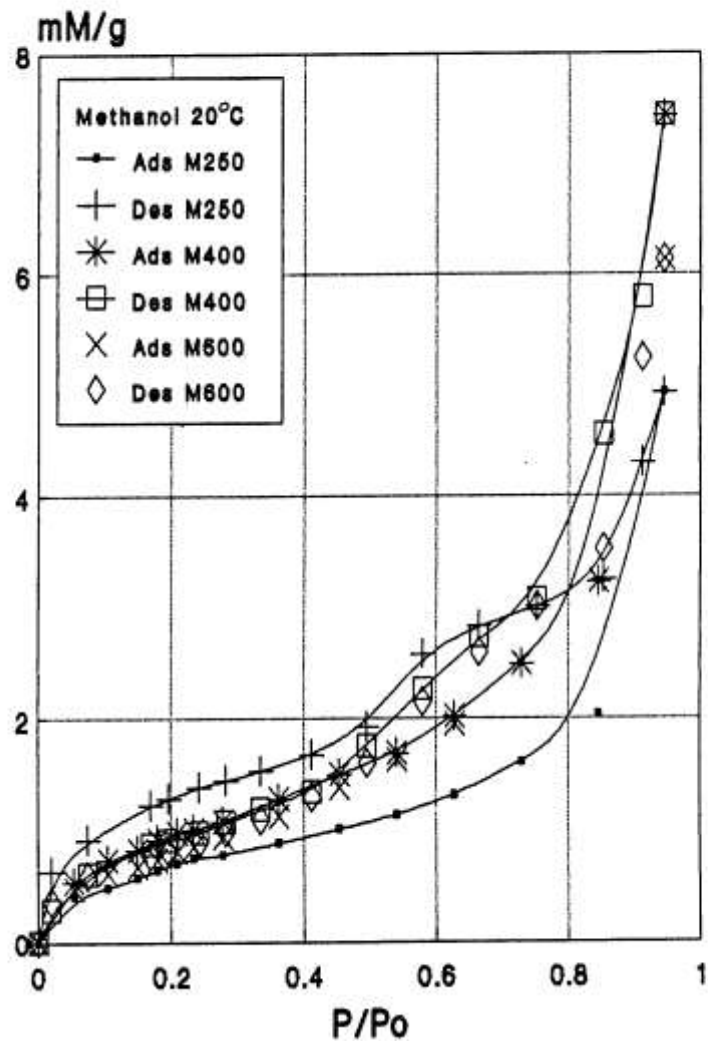
2.14.att. M sērijas paraugu benzola tvaiku adsorbpcija (Ads) un desorbpcija (Des) izotermas

Series B



2.15.att. B sērijas paraugu metanola tvaiku adsorbcija (Ads) un desorbcija (Des) izotermas

Series M

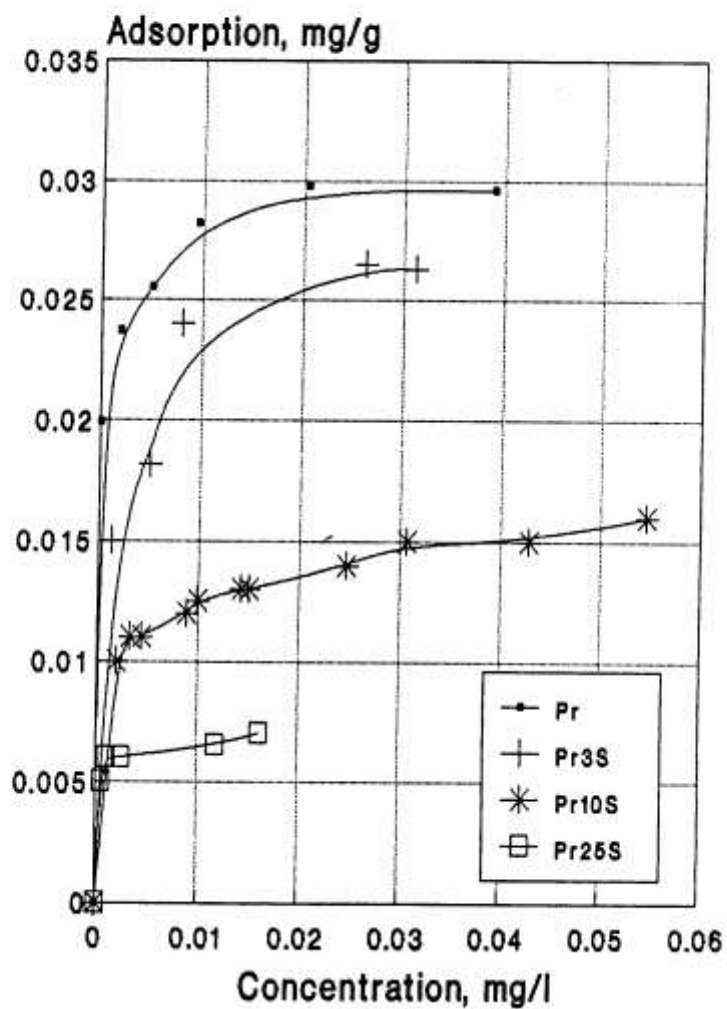


2.16.att. M sērijas paraugu metanola tvaiku adsorbciija (Ads) un desorbciija (Des) izotermas

Krāsvielu adsorbcija no šķīdumiem

Pētot katjonaktīvas krāsvielas no ūdens šķīdumiem, mēs novērojam Lengmīra tipa izotermas (sk.2.17.att.) [27,28,30]. Mēs pievēršam uzmanību faktam, ka adsorbcijas līdzsvars neiestājas tik ātri, kā tas aprakstīts literatūrā. 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 izmantojam, lai raksturotu paraugu jonapmaiņas kapacitāti. Atrastie lielumi ir raksturīgi illītu tipu māliem. Piemēram, dabīgo Priekules mālu paraugu jonapmaiņas kapacitāte ir 11 mgekv/g, apstrādātam ar 3% sērskābi - 10,7, ar 10% sērskābi - 5,4, bet ar 25% tikai 2,9.

METHYLENBLUE Adsorption from Water



2.17.att. Metilēnzilā adsorbcijas izotermas no ūdens šķīdumiem Priekules māli (Pr0) aktivēti ar 3% (Pr3S), 10% (Pr10S) un 25% (Pr25S) sērskābi

Habilitācijas darba

**DZELZS (III) KRISTĀLISKO HIDROKSĪDU (OKSĪDU) UN
LATVIJAS MĀLU SORBCIJAS ĪPAŠĪBAS**

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

A. Ruplis

Habilitācijas darba

**DZELZS III KRISTĀLISKO HIDROKSĪDU(OKSĪDU) UN LATVIJAS MĀLU
SORBCIJAS ĪPAŠĪBAS**

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

1. Лепинь Л. К., Руплис А. А.

Изменение адсорбционных свойств α -модификации гидроокиси железа при термической дегидратации

Изв. АН Латв. ССР, Серия химическая, вып. 4, с. 429-436, 1964.

2. Лепинь Л. К., Руплис А. А.

Сорбционные свойства кристаллических модификации гидроокисей железа III. I. Об измерении удельной поверхности гидроокислов железа и продуктов их дегидратации

Изв. АН Латв. ССР, Серия химическая вып. 5, с. 545-551, 1965.

3. Лепинь Л. К., Констант З. А., Руплис А. А.

Фазовый состав и удельная поверхность сорбентов полученных на базе α - и γ -модификации гидроокиси железа

Уч. зап. РПИ, XVI, Химфак., IX, с. 189-198, 1965.

4. Лепинь Л. К., Руплис А. А.

Адсорбция азота и аргона на кристаллических модификациях гидроокисей и окисей железа

Тезиси научно-технической конференции РПИ Наука-производству, Рига, РПИ, с. 21- 22, 1965.

5. Лепинь Л. К., Руплис А. А., Земтурис М. М.

Сорбционные свойства кристаллических модификаций гидроокисей и окисей железа III.

II. Сорбция паров н-гексана и четыреххлористого углерода.

Изв. АН Латв. ССР, Серия химическая, вып.5, с. 525-534, 1968.

6. Лепинь Л. К., Руплис А. А.

Сорбционные свойства кристаллических модификации гидроокисей и окисей железа III.

III. Хемосорбция паров воды.

Изв. АН Латв. ССР, Серия химическая, вып.1, с. 33-37, 1970.

7. Лепинь Л. К., Руплис А. А.

Сорбционные свойства кристаллических окисей и гидроокисей железа.
Адсорбенты их получение свойства и применение. Труды III Всесоюзного совещание по адсорбентам под ред. М. М. Дубинина, Наука, Ленинградское отделение, Ленинград, с.155-159, 1971.

8. *Лепинь Л. К., Руплис А. А.*

Сорбционные свойства кристаллических модификаций гидроокисей и окисей железа III.

IV. Сорбция н-гексана и четыреххлористого углерода при малых относительных давлениях.

Изв. АН Латв. ССР, Серия химическая, вып. 5, с. 570-575, 1973.

9. *Руплис А. А.*

Сорбционные свойства кристаллических модификаций гидроокисей и окисей железа III.

IV. Сорбция паров воды.

Изв. АН Латв. ССР, Серия химическая, вып.1, с.76-87, 1981.

10. *Руплис А. А.*

Сорбционные свойства кристаллических модификаций гидроокисей и окисей железа.

V. Изостерические теплоты адсорбции паров н-гексана и четыреххлористого углерода.

Изв. АН Латв. ССР, Серия химическая, вып.2, с.222-225, 1986.

11. *Руплис А. А.*

Характеристика сорбентов на базе кристаллических гидроксидов железа III.

Всесоюзное совещание по сорбентам для хроматографии, Тезисы Докладов, Москва, с. 38, 1986.

12. *Ruplis A.*

Pore Structure of Crystalline Ferric Hydroxides and Oxides. IUPAC Symposium on Characterization of Porous Solids (COPS-II). Preprints. Alicante, Spain, p. 301-311, 1990.

13. *Ruplis A.*

Pore Structure of Crystalline Ferric Hydroxides and Oxides. Adsorption Sci., Vol 7, No 4., p. 239-246, 1990.

14. *Ruplis A.*

Kristālisko dzelzs III hidroksīdu un oksīdu poru struktūra. Vispasaules Latviešu zinātņu kongress. Tēzes. Ķīmijas sekcija. Rīga, 129. lpp., 1991.

15. *Руплис А. А.*

Сорбционные свойства кристаллических модификаций гидроокисей и окисей железа III.

VI. Микропористость.

Изв. АН Латв. ССР, Серия химическая, вып.3, с.310-314, 1991.

16. *Ruplis A., Būmans R.*

Pore Structure and Fractal Dimensions of Ferric Hydroxide, Aluminium Hydroxide and Latvian Clays.

IUPAC- Symposium on the Characterization of Porous Solids, COPS III, Marseille, France, Book of Abstracts, p.47., 1993.

17. *Руплис А. А., Раман А. П., Эйдук Ю. Я.*

Сорбционные свойства некоторых глин Латвиской ССР в зависимости от термообработки.

Новые исследования в области химии и химической технологии, Рижс. политех. ин-т., Рига, с. 67, 1973.

18. *Ruplis A., Višs R.*

Latvijas mālu sorbtīvās īpašības.

Vispasaules Latviešu zinātņu kongress. Tēzes. Ķīmijas sekcija. Rīga, 130. lpp. , 1991.

19. *A. Ruplis, R. Būmans*

The Influence of Acid Treatment on the Sorption Properties of Latvian Clays.

Adsorption Science and Technology, Vol 10, p. 137-145, 1993.

20. *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.

21. *A. Ruplis, A. Ramāns*

Colloid-Chemical Properties of Latvian Clays

I. Surface Changes at Thermal Treatment of some Devonian and Quarternary Clays

Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 1994, No 3, p.286-294, (in Russian).

22. *A. Ruplis, E. Gudriniece, R. Būmans, R. Seržane, M. Strēle, A. Ramāns, I.*

Saveljeva

A New Type Sorbent from Latvian Clay

Latvijas Ķīmijas Žurnāls, No4, p. 497-498, 1994.

23. *A. Ruplis, R. Būmans, I. Saveljeva, A. Tjulina*

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

24. *A. Ruplis, R. Būmans, I. Martcin, R. Višs, A. Tjulina*

Colloid-Chemical Properties of Latvian Clays

II. Influence of Acid Treatment on Sorption Properties of Devonian Clays from Deposit Liepa

Latvijas Ķīmijas Žurnāls, No 5 - 6, p.36-42, 1995.

25. *R. Sežane, 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.

26. *R. Būmans, A. Ruplis, A. Tjūmina, R. Višs*

Change of the Surface Characteristics by the Modification of the Latvian Clays Powders

Fourth Euro Ceramics, Vol. 12 , pp. 139 - 146, Bricks and Roofing Tiles, Ed. by I. Braga, S. Cavallini, G. F. Di Cesare, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1995.

27. *A. Ruplis, I. Saveljeva, L. Buholca, K. Kugure, D. Taurina*

Sorption of Methylen-blue and p-Nitroaniline from Water in "Colloquium on Problems of Environment Pollution," Riga, p.41 (in Latvian), 1995.

28. *A. Ruplis, I. Saveljeva, A. Tjūmina*

Ion Exchange Capacity and Specific Surface Area of Latvian Clays

in "Colloquium on Problems of Environment Pollution", Riga, p.43 (in Latvian), 1995.

29. *A. Ruplis*

Latvijas mālu sorbcijas īpašības

Latvijas Ķīmijas Žurnāls, Nr.2, 43-47 lpp., 1997.

30. *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. Volume Editors: D. Bortzmeyer, M. Boussuge, Th. Chartier, G. Fantozzi, G. Lozes, A. Rousset , Trans. Tech. Publication, Switzerland.