

Adsorbcija uz mālu virsmas./ Adsorption on cays.

R.Višs, M.Drille, RTU, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Daudzās valstīs māli kā lēti sorbenti tiek plaši izmantoti daudzu ekoloģisku problēmu risināšanā. Arī Latvijā māli ir plaši izplatīti un tos varētu izmantot gan notekūdeņu gan citu piesārņojuma veidu saistīšanā [1,2]. Pie mums Latvijā nav veikti plaši pētījumi mālu izmantošanā šajā jomā. Šajā darbā aplūkoti adsorbcijas procesi uz mālu virsmas gan no šķīdumiem, gan tvaiku/gāzu - uz sausiem māliem [3,4,5,6].

Adsorbcijas procesus uz mālu virsmas var iedalīt:

- 1) **adsorbcija mālu suspensijas šķīdumos**, kad šķīdinātāja molekulas darbojas kā izšķīdušo vielu nesējs. Adsorbcijā, galvenokārt, ir aktīva mālu daļiņu ārējā virsma, tāpēc adsorbciju iespaido:
 - a) mālu minerālais sastāvs – viegli uzbriestoši māli adsorbē labāk, bet mālu minerāli ar, t.s., neuzbriestošu struktūru (hidrovizlas, kaolinīts) adsorbē mazāk;
 - b) adsorbējamo daļiņu polaritāte (polāras molekulas adsorbējas labāk kā nepolāras);
 - c) adsorbējamo daļiņu izmērs (jo lielāka molekula, jo tā rada lielāku iedarbību ar mālu minerālu virsmu, tāpēc tās adsorbējas stiprāk(vairāk)).

Mūsu pētījumi rāda, ka mālu blīvuma mērījumi ūdenī un toluolā (kg/dm^3) ir sekojoši:

Atradnes:	Liepas	Kupravas	Ugāles	Lažas	Akmenes
Ūdenī	2,655	2,634	2,686	2,632	2,623
Toluolā	2,685	2,650	2,646	2,649	2,621

Tas, ka blīvums abos šķīdumos ir gandrīz vienāds, norāda, ka lielā (salīdzinot ar ūdens molekulas izmēriem) un plakanā toluola molekula, pateicoties π -saišu negatīviem centriem, var iespraukties mikroporās, kuras atrodas uz mālu minerālu virsmas. Akmenes māli, kuri g.k. satur smektītu minerālu nontronītu [3], pēc karsēšanas 100°C (mālu apstrāde pirms mērījuma) joprojām satur ūdens molekulas starpkārtu telpā, tāpēc tā blīvums, nosakot gan ūdenī gan toluolā, ir praktiski vienāds.

- d) Īpašs gadījums ir šķīstošu neorganisku sāļu hemosorbcija jeb pilnīga vai daļēja jonu apmaiņa starp šķīdumu un adsorbentu. Īpaši izteikts tas ir joniem, kuri daļēji spēj papildināt mālu minerālu uzbūvi. selektīvi notiek anjonu adsorbcija, kura pamatojas uz sulfātu, fosfātu u.c. jonu saistīšanu nešķīstošu savienojumu veidā (ar Fe, Ca, Al katjoniem), pie tam fosfāti, zināmā mērā, turpina silikātu uzbūvi. Uz mālu virsmas nav iespējams saistīt hlorīdu un nitrātu grupas (veidojas šķīstoši savienojumi).

Organisko skābju adsorbciju no nepolāriem šķīdumiem veic uz iepriekš izkarsētiem $150 \dots 200^\circ\text{C}$ māliem, taču neliels mitruma daudzums uz mālu virsmas nepieciešams lai stabilizētu OH grupu daudzumu uz mālu virsmas. Vērā ņemama adsorbcija uz māliem notiks, ja viela ir ar pretēju virsmas lādiņu vai esošajam adsorbentam (mālam) jāmaina virsmas lādiņš (elektrolīze, ķīmiskā apstrāde u.c.).

Adsorbcijā no ūdens šķīdumiem jāņem vērā, ka mikroporas un sīkporas vispirms aizpildās ar šķīdinātāja molekulām, tāpēc adsorbcijas process sarežģītāks. Tas arī ir viens no iemesliem, kādēļ mitri māli nesorbē naftas produktus, bet sausi adsorbē.

- 2) **tvaiku/ gāzu adsorbcija uz sausu mālu virsmas**. Šajā procesā darbojas gan mālu daļiņu haotiskās uzklāšanās rezultātā izveidotā saskares virsma, gan daļēji slēgtā telpa starp dažādiem mālu minerāliem. Adsorbciju uz sausiem māliem iespaido:

- a) māla daļiņu smalkuma pakāpe jeb dispersitāte, kā arī māla minerālu veidoto agregātu uzklāšanās īpatnības (t.i., to pārklāšanās rezultātā izveidoto poru izmērs, bet ne minerālais sastāvs);
- b) adsorbējamo daļiņu polaritāte un izmērs (mazas polāras molekulas iespiežas dziļāk mālu agregātos un tāpēc adsorbējas labāk);
- c) poru iztukšošanās pakāpe, t.i. cik pilnīgi ūdens molekulas ir atbrīvojušas mālu minerālu veidoto agregātu poru virsmu (īpaši mikroporu un sīkporu), jo sausāki māli, jo labāk.

Poru izmēram ir noteicošā loma adsorbcijā uz cietām vielām. Pēc adsorbētās molekulas mijiedarbības uz poru virsmas izšķir: mikroporas ($\varnothing < 1,2\text{nm}$), sīkporas ($1,2\text{nm} < \varnothing < 3\text{nm}$), pārejas izmēra jeb mezoporas ($3\text{nm} < \varnothing < 200\text{nm}$) un makroporas. Tā kā mikroporu un daļēji arī sīkporu izmēri salīdzināmi ar molekulu izmēriem, tad tās aizpildās pēc tilpuma aizpildīšanās mehānisma, t.i., pora aizpildās uzreiz, tiklīdz sasniegta adsorbējamās vielas koncentrācija. Mezoporas var uzskatīt par kapilāriem, jo tās aizpildās pēc kapilārās kondensācijas mehānisma. Makroporas adsorbcijā kalpo kā “transportkanāli”, pa kuriem adsorbējamās molekulas “pārvietojas” līdz mazāka izmēra porām, bet to ieguldījums kopējā adsorbcijā ir niecīgs. Pēc poru formas mālos sastop:

a) ķīļveida poras, kuras veidojas uzklājoties dažāda biezuma zvīņveida mālvielu minerāliem vai mālvielu minerālu un graudu formas piemaisījuma minerālu (SiO_2 , CaCO_3) saskares vietās. Iedarbība uz adsorbēto molekulu noris vismaz no diviem virsmas punktiem, tāpēc molekula var migrēt pa virsmu, līdz nokļūst piltuves veida porā;

b) piltuves veida poras, kuras veidojas, ja ķīļveida porā ir minerālu uzbūves defektu vieta (kā plaisa, iedobums ...). Tad iedarbība uz molekulu var notikt no trīs vai vairāk punktiem, tāpēc molekula praktiski ir “nofiksēta”. Pēc izmēriem tās ir gan mikroporas, gan pieskaitāmas sīkporām;

c) poras, kuras veidojas mālu minerālu plāksnītēm haotiski uzklājoties uz piemaisījuma minerāliem respektīvi telpā starp mālu daļiņām. Pēc izmēriem tās g.k. ir mezoporas.

Adsorbcija uz māliem (līdz ar adsorbējamās vielas koncentrācijas palielināšanos) **noris sekojoši :**

- 1) vispirms notiek mikroporu aizpildīšana, kuras veidojas uz minerālu plāksnīšu saskares virsmas vietām ar piemaisījumu minerāliem, kā arī minerālu defektu vietās. Pirmajā adsorbcijas stadijā galvenokārt aizpildās tās virsmas vietas, kurās adsorbētu molekulu un mālu minerālu virsma saskaras vismaz ar diviem vai trīs punktiem (jeb savstarpējās iedarbības centriem);
- 2) palielinoties adsorbāta koncentrācijai, to molekulas sāk iespieties mālvielu minerālu saskares virsmā, kura blīvi nepieguļ viena otrai, bet veido sīkas ķīļveida “transportporas”. Tas raksturīgs tikai tādiem māliem, kuriem mijiedarbība starp mālu daļiņām vāja, tāpēc tās nepieguļ cieši klāt, bet veido poras, kurās iekļūst adsorbāta molekulas. Šādu poru aizpildīšanās noris tāpat kā kapilāru aizpildīšanās, t.i. sākumā sīkporās (ar diametru ap 3nm), tad lielāka izmēra porās ($3,0\text{nm} < \varnothing < 5,2\text{nm}$). Pakāpeniski veidojas divi, trīs ... adsorbēto molekulu slāņi, pie tam poru sieniņu iedarbība uz adsorbēto molekulu slāņiem (kārtām) noris no divām pretējām sienām (t.i., divas molekulu kārtas tiek noturētas no divām (pretējās pusēs izvietotām) daļiņu virsmām);

- 3) aizpildās telpa, kura veidojas starp mālu minerālu plakanparalēlām plāksnēm un graudainiem, sīkdispersiem piemaisījumu minerāliem (SiO_2 , CaCO_3 u.c.). Pie tam, jo lielākas mālvieļu minerālu veidotās agregātu plāksnes, jo adsorbcijas izotermā stāvāks kāpums šinī apgabalā. Šīs telpas aizpildīšana varētu būt saistīta ar zināmu mālu uzbriešanu. Visstāvākie kāpumi šai posmā ir Ugāles, Lažas un Liepas mālu izotermās.

Literatūra.

- 1) R.Švinka, V.Švinka, E.Pētersone. Latvijas mālu sorbcijas īpašības un to izmantošana ūdens attīrīšanai. Latvijas ķīmijas žurnāls, Rīga, «Zinātne», 1994, 3, 280.
- 2) Адсорбционные процессы в решении проблем защиты окружающей среды. Институт химии древесины Латвийской АН, Рига, 1991.
- 3) R.Višs, M.Drille, I.Marcins. Latvijas mālu sorbtīvās īpašības un to palielināšana, apstrādājot mālus ar skābes šķīdumiem. RTU zinātniskie raksti, sērija "Materiālzinātne un lietišķā ķīmija", RTU, 2000, 102.
- 4) R.Višs, M.Drille, I.Marcins. Adsorbcija uz māliem un ar skābi apstrādātiem mālu paraugiem. RTU zinātniskie raksti, sērija "Materiālzinātne un lietišķā ķīmija", RTU, 2002, iesniegts.
- 5) R.Višs, M.Drille. Vieglo benzīna produktu saitīšana māla gruntī. Eco Balt 2001. Rīga, 2001. gada 14. septembris, tēzes.
- 6) Адсорбция, устойчивость, структурообразование в минеральных дисперсиях. Под ред. Х.Р.Рустамова. Ташкент, Фан, 1990.

SUMMARY.

Adsorption on clays may be distributed (according increase of adsorbate concentration) in several stages:

1) filling the micropores, where adsorbate molecules cusp between two or three points of clay surface. It is cusp of clay mineral planch with another minerals or defect of minerals structure;

2) with increase of concentration of adsorbate the adsorbate molecules penetrate among clay minerals planch which do not tight densely and therefore made shim – modus pores. These pores fills like capillaries, primary filling mesopores which diameter around 3nm, then pores $3 < \varnothing < 5,2$ nm. Gradually to lay on two, three ... molecule layers are built. The pore surface action on adsorbed layers goes from the opposite contra walls.

3) filling space, which is made between clay mineral flat planch and tiny disperse impurity minerals (like quartz, calcite ...). Hereto, as greater clay mineral aggregate planch, as greater adsorption in this stage.

Roberts Višs, SIA "Intego Plus", Āzenes 14/24, Rīga, LV - 1048,
tel. 7615797, e-pasts: roberts@ktf.rtu.lv.

Modris Drille, Dr.chem., RTU, Materiālzinātnrs un lietišķās ķīmijas fakultāte,
Fizikālās ķīmijas profesora grupa, Āzenes 14/24, Rīga, LV - 1048,
tel. 7089277 vai 7089215, e-pasts: modris@ktf.rtu.lv.