

VIEGLO BENZĪNA PRODUKTU SAISTĪŠANA MĀLA GRUNTĪ

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

Viens no biežāk sastopamiem vides piesārņojumiem ir t.s. “naftas produktu” noplūde. Visbiežāk to veido degvielu un eļļu saturošu notekūdeņu piesārņojums. Iespējami arī abi piesārņojuma veidi kopā. Šinī darbā aprobežojamies ar benzīna frakcijas ogļūdeņraža adsorbcijas izpēti uz sausiem māliem.

Lai pētītu šos procesus, modelējam tos ar n – heksāna (benzīna vieglā frakcija) un tetrahloroglekļa (kurš arī raksturo nepolāru molekulu) adsorbciju uz māliem.

Kā modeļu vielas izvēlējamies plašāk sastopamos Latvijas kvartāra un devona perioda izcelsmes mālus, kā arī Latvijā mazāk izplatītos triasa mālus. Izpētei ņemti kvartāra izcelsmes perioda - Ugāles un Lažas māli, devona perioda - Liepas dzeltenī - zaļganī un Kupravas sarkanī māli, triasa perioda - Akmenes māli (Lietuvas Republika, taču iegulas sniedzas arī mūsu republikā).

Zināms, ka kvartārie un devona māli galvenokārt satur dioktaedriskās un trioktaedriskās hidrovizlas, t.i., hidromuskovītu un hidrobiotītu, kuras jauktas ar kaolinītu un kvarcu, bet kvartārie māli bez šiem minerāliem satur vēl arī kalcītu [1,2,3].

Pilnīgi cita minerālā aina ir triasa māliem. To pamatminerāls ir nontronīts, kas jaukts ar magneziālo hlorītu jeb šamozītu, hidrovizlām, kvarcu un kalcītu [4,5].

Pētījumiem ņemta adsorbcijas izoterma [6] apstrāde izmantojot pārveidoto Dubiņina - Radušķēviča vienādojumu : $\lg W = \lg W_0 - D[\lg (P_s/P)]^2$ [7]. No lineārā grafika (koordinātēs $[\lg (P_s/P)]^2$ un $\lg W$) posma dators sastādīja taisnes vienādojumus. No tiem aprēķinātas adsorbcijas vērtības divos posmos- “aktīvo centru” darbības (adsorbcijas izotermā tas atbilst tvaiku relatīvam spiedeam jeb P/P_s stipri pirms 0,1) un pārklājot virsmu ar monomolekulāru molekulu slāni (adsorbcijas izotermā tas aptuveni atbilst vērtībai, kur P/P_s ir nedaudz virs ar 0,2). Mitrā augsnē, visticamāk, aktīvo centru vietas būs aizņēmušas ūdens molekulas. Ūdens molekulu adsorbcija uz mālu virsmas ir daudz lielāka kā nepolāru organisko savienojumu adsorbcija [8]. Tāpēc reālā ogļūdeņražu adsorbcija mitrā augsnē būs starpība starp adsorbciju monomolekulārā slānī un adsorbciju “aktīvos centros”, t.i., abu uzrādīto lielumu starpība. Iegūtie rezultāti apkopoti 1. tabulā.

Adsorbents	Kuprava s (mm ³ /g)	Liepas (mm ³ /g)	Ugāles (mm ³ /g)	Lažas (mm ³ /g)	Akmenes (mm ³ /g)	adsorbcijas centri vai slānis
n – C ₆ H ₁₄	33,5	14,5	16,2	16,3	24,5	aktīvie P/P _s < 0,1
	40,4	15,4	17,0	18,8	26,7	monomolekulārs
	6,9	1,1	0,8	2,5	2,2	starpība
CCl ₄	39,3	24,5	19,0		28,7	aktīvie P/P _s < 0,1
	47,5	24,4	19,2		29,6	monomolekulārs
	8,2	-0,1	0,2		0,9	starpība

No tabulas redzam, ka nozīmīga naftas produktu adsorbcija var notikt “aktīvos centros”. Pie tam adsorbētie ogļūdeņraži uz virsmas saglabāsies tik ilgi, līdz māli sāks samirkt, tad mazās ūdens molekulas izspiedīs daļu ogļūdeņražu molekulas. Kā papildus apliecinājumu tam var minēt Liepas mālu putekļu frakcijas metanola

adsorbciju - $34,4 \text{ mm}^3/\text{g}$, bet smilšu frakcijā tā ir $20,6 \text{ mm}^3/\text{g}$ (ja P/Ps mazāks par 0,1). Salīdzinot šos skaitļus ar tabulā uzrādītiem var ievērot, ka polārās un mazās metanola molekulas tiek adsorbētas daudz vairāk. Tas nozīmē, ka, pēc ogļūdeņražu adsorbcijas sausos mālos, šis mālu slānis būs jānovāc līdz nokrišņiem, lai izplūdušos naftas produktus neitralizētu izdedzinot vai citādi apstrādājot, t.i., šī piesārņojuma “migrācija” būs apturēta tikai sausos mālos.

Interesanti, ka tetraedru formas tetrahloroglekļa molekulu adsorbcija devona mālos lielāka kā lineārās formas n- heksāna molekulu adsorbcija. Gandrīz visiem māliem tetrahloroglekļa adsorbcija uz “aktīviem centriem” un monomolekulārā slānī ir vienāda, t.i., tā noris jau pirmā posmā. Šinī posmā adsorbcija noris spraugās, kuras veidojas starp mālu minerālu plāksnītēm, kuras “blīvi” uzklājas viena otrai. Ja plāksnītes neuzklājās blīvi t.i. to starpā ir kvarca “graudi”, karbonāti vai neorentēti mālu minerāli (tādi, kas strauji žūstot haotiski izvietojušies viens pret otru), izveidojas “tukša” telpa. Šie “tukšumi” aktīvi darbojas lielās adsorbātā piesātinājuma pakāpēs. Acīm redzot tetraedru formas tetrahloroglekļa molekulas var ne tikai viegli piekļūt, bet to izmēri un forma nodrošina labāku adsorbciju. Tas, no vienas puses, norāda uz šādi izveidotās telpas īpatnībām, bet, no otras puses, var norādīt, ka ciklisko ogļūdeņražu molekulu adsorbcija, pateicoties to izmēriem, būs pat lielāka kā lineāro ogļūdeņražu.

To apliecina šo mālu blīvumi, kuri noteikti gan ūdenī, gan toluolā 2.tabula.

	Kupravas	Liepas	Ugāles	Lažas	Akmenes
Ūdens	2,634	2,655	2,623	2,568	2,623
Toluols	2,650	2,685	2,646	2,649	2,621

Tas, ka šie blīvumu vērtības tuvas, norāda, ka toluola molekula spēj ne tikai iespieties porās, kurās iespiežās mazās ūdens molekulas, bet arī to, ka ar savām π saitēm toluola molekulas blīvi pieguļ mālu minerālu virsmai.

Kā zināms, cikliskie ogļūdeņražu savienojumi ir benzīnos ar augstu oktānskaitli (t.i. virs 90). Pārsvarā šādi ogļūdeņraži ir t.s. “ekoloģiski tīros” jeb benzīnos bez piedevām oktānskaitļa palielināšanā.

Mitru mālu vieglās benzīnu frakcijas adsorbcija ir maza (to norāda 1. tabulas aile “starpība”), bet slapji māli nepolārās molekulas atgrūdis.

Literatūras saraksts.

1. Kuršs V., Stinkule A. Latvijas derīgie izrakteņi. LU Ģeoloģijas institūts, Rīga, 1997.
2. Višs R., Kosorukovs A., Marcins I. Latvijas devona un kvartāra mālu minerālais sastāvs un tā izmaiņas pēc apstrādāšanas ar sērskābes šķīdumiem. Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 1999, N4, 17.
3. Kosorukovs A., Višs R. Dažādi apstrādātu devona, kvartāra un triasa mālu rentgenogrāfiskie pētījumi. Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 1999, N3, 21.
4. Višs R., Kosorukovs A., Marcins I. Akmenes mālu mijiedarbība ar skābēm. Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 2000, N1, 49.
5. R.Višs, M.Drille, I.Marcins. Dažas Latvijas mālu minerālā sastāva īpatnības. RTU Rakstu krājums, 2001, iesniegts.

6. R.Višs, M.Drille, I.Marcins. Latvijas mālu sorbtīvās īpašības un to palielināšana, apstrādājot mālus ar skābes šķīdumiem. RTU Rakstu krājums, 2000, 102.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва, Мир, 1984.
8. Гарасевич Ю., Овчаренко Ф. Адсорбция на глинистых минералах. Киев, Наукова думка, 1975.

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

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