

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķas ķīmijas fakultāte
Ķīmijas katedra

Vitālijs LAKEVIČS

LATVIJAS MĀLU SORBCIJAS ĪPAŠĪBAS

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
Asoc. Profesors, Dr.habil.chem.
A.RUPLIS

RTU izdevniecība
Rīga 2006

Tēmas aktualitāte

Sakarā ar materiālzinātnes sasniegumiem mūsdienās īpašu vērību 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 dēdēšanā un ar to saistītā kultūras pieminekļu aizsardzībā.

Zināšanas par jauno augsti dispersu sistēmu (ADS) īpašībām ir nepietiekošas, jo parādās arvien jauni un jauni materiāli, kā arī paveras iespējas labi pazīstamus materiālus izmantot netradicionālās nozarēs.

To izpēte nosprauž izmantošanas robežas un virza uz padziļinātu izpratni par sakarībām starp struktūru un konkrētām ekspluatācijas īpašībām.

Netradicionālu vietējo dabīgo minerālu mālu izmantošanu teorētiski pamato un aktualizē ADS analīze no termodinamikas viedokļa. Ģeoloģisko procesu gaitā norisinās sarežģīti ķīmiski un fizikāli ķīmiski procesi, kuru rezultātā rodas plaši izplatītie augsti dispersie noguluma ieži - māli. Tiem ir liela virsmas brīvās enerģijas rezerve, kas potenciāli izmantojama. Vienkāršāk to izdarīt lietojot mālus kā sorbentus: adsorbcija uz māliem notiek patvaļīgi. Līdz šim tam vērība netika pievērsta. Tikai pēdējos gados sākusies Latvijas mālu sorbcijas īpašību izpēte un jau ir atrasti izmantošanas veidi.

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.

Zinātniskā nozīme

Pirmo reizi raksturotas vairāku Latvijas atradņu mālu paraugu sorbcijas īpašības: Nīcgale, Vadakste. Rezultāti paplašina datu bāzi par Latvijas mālu sorbcijas īpašībām. Pētījumi par modificētiem Latvijas mālu paraugiem parāda, ka Latvijas mālus var praktiski izmantot sekojošās nozarēs: 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.

Iegūto sorbentu virsmas raksturlielumu (īpatnējās virsmas lielums, poru sadalījums, katjonapmaiņas kapacitāte) noteikšana papildina datu bāzi un ļauj paplašināt to izmantošanas jomas sorbcijā un katalīzē. Īpaši jāuzsver katjonapmaiņas kapacitātes noteikšana. Lielums svarīgs analizējot dažādu nevēlamu (toksisku, radioaktīvu) piemaisījumu migrāciju virszemes un gruntsūdeņos normālās vai katastrofu izraisītās situācijās, pavērs iespējas zinātniski pamatotai sorbentu izmantošanai notekūdeņu attīrīšanā.

Darba mērķi

Ar eksperimentālām un teorētiskām metodēm pētīt Latvijas mālu sorbcijas un katalītiskās īpašības.

Īpaša vērība jāpievērš iegūto rezultātu praktiskiem pielietojumiem, kas svarīgi Latvijas tautsaimniecībai un vides aizsardzībai.

Darba uzdevumi

Raksturot Latvijas devona, kvartāro un triasa mālu atradņu sorbcijas īpašības (īpatnējās virsmas lielums, poru struktūra, katjonu apmaiņas kapacitāte). Iegūt jaunus sorbentus no Latvijas mālu paraugiem (termiski, apstrādājot ar skābēm, apstrādājot ar organiskiem reaģentiem, lai iegūtu organomālus). Noskaidrot Latvijas mālu katalītiskās īpašības. Iegūto rezultātu teorētisko skaidrojumu balstīt uz moderniem fizikālās un koloidālās ķīmijas atziņām un starptautiski pieņemtiem standartiem, tai skaitā IUPAC komisijas ieteikumiem.

Literatūras apskats

Darba uzdevumu realizēšanai tika izmantota attiecīgā literatūra. Literatūras avoti ir sagrupēti četrās daļās:

Pirmie ziņojumi; eksperimentālās datu bāzes radīšana (īpatnējās virsmas lielumi, poru struktūra, tiksotropija, jonapmaiņas kapacitātes noteikšana); praktiskie pielietojumi (ūdens un gaisa attīrīšana, rapšu eļļas balināšana); pārskati, disertācijas, pēdējie darbi.

Literatūras apskats sastādīts hronoloģiskā secībā, izdarīts mēģinājums sagrupēt literatūras avotus pēc tā, kas mūsdiā ir svarīgākais publicētajā darbā. Pirmie darbi par Latvijas mālu virsmas īpašībām ir parādījušies 20 gadsimta 50-jos gados - profesora Jūlija Eiduka darbi. 1951.gadā publicēts pirmais darbs par organisko krāsvielu metilēnzilo, fuksīna u.c. sorbciju uz Latvijas mālu paraugiem. Drusku vēlāk krāsvielu sorbcija tika izmantota, lai noteiktu mālu paraugu kristālisko struktūru.

1973.gadā publicēts arī profesora J. Eiduka ierosinātais darbs un pirmo reizi tika izmērīta CH₃OH tvaiku sorbcija uz Latvijas mālu paraugiem. Tika atrasts, ka paraugu apstrādes temperatūrai palielinoties, īpatnējās virsmas lielums samazinās.

Padomju laikā Latvijas mālu sorbcijas 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. Šajos darbos iesaistījās arī LU docents Rolands Būmans.

Mērītas heksāna, CCl₄ tvaiku sorbcijas izoterma, lai noteiktu paraugu īpatnējo virsmu un poru struktūru. Tālākos darbos uzsākti eksperimenti par dažādu Latvijas mālu paraugu virsmas parametru noteikšanu un noskaidrota to maiņa, paraugus apstrādājot ar skābēm.

Ideju par rapšu eļļas attīrīšanu uz Latvijas mālu paraugiem izteica akadēmiķe E. Gudriniece. A. Ruplis noskaidroja, ka ar skābi apstrādātie Latvijas mālu paraugi ir noderīgi rapšu eļļas atkrāsošanai.

1999.gadā arī es assoc. prof. A. Rupļa vadībā esmu iesaistījies Latvijas mālu sorbcijas pētījumos. Lielā vērība tika pievērsta Latvijas mālu paraugu katjonapmaiņas kapacitātes (KAK) noteikšanai, izmantojot organiskās krāsvielas metilēnzilais, metilviolets. Tajā pašā laikā izrādījās, ka Latvijas mālus var izmantot kā katalizatorus organisko savienojumu sintēzē.

Nākošajā literatūras apskata nodaļā ir stāstīts par dažādiem Latvijas mālu pielietošanas veidiem, kā arī par rapšu eļļas attīrīšanu.

90-to gadu beigās literatūrā ir parādījušies apskati par Latvijas mālu sorbcijas īpašībām. Tajā pašā laikā akadēmiķis J. Freimanis izvērta savus pētījumus par organomāliem.

Literatūras analīze novedusi pie sekojošiem secinājumiem: pēdējos gados ir iezīmējušies svarīgākie un perspektīvākie virzieni Latvijas mālu virsmas īpašību pētījumos:

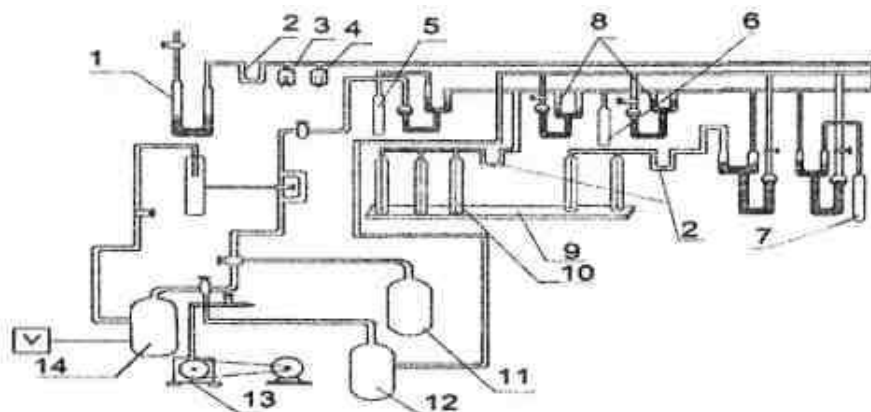
- 1) mālu īpatnējās virsmas lieluma noteikšana,
- 2) pētījumi par mālu poru struktūru,
- 3) katjonapmaiņas kapacitātes noteikšana,
- 4) organomālu īpašības,
- 5) Latvijas mālu katalītiskās īpašības,
- 6) mālu praktiskā pielietošana notekūdeņu attīrīšanā,
- 7) mālu izmantošana augu un citu eļļu attīrīšanā no piemaisījumiem,
- 8) māli, kā katalizatori organisko savienojumu reakcijās.

Tomēr salīdzinājumā ar citām zemēm mālu paraugu izpētē Latvijas zinātnieku ieguldījums ir mazs un pētījumi par Latvijas mālu koloīdķīmiskām īpašībām ir pašā sākumā, neskatoties uz vietējo mālu nozīmi dažādu vides aizsardzības procesu vadīšanā, kā arī to izmantošanu jaunos, netradicionālos virzienos.

PĒTĪJUMU METODES

Tvaiku sorbcija

Tvaiku sorbcijas pētījumos tika izmantota stikla vakuuma adsorbcijas iekārta ar Mak-Bena-Bakra kvarca spirāļu svariem (l.att.). Iekārtas īpatnība ir tā, ka vakuuma krānu vietā tika lietoti Hg slēdži.(8)



l.att. Stikla vakuuma adsorbcijas iekārtas shēma ar Mak-Bena-Bakra kvarca spirāļu svariem: 1- U-veida dzīvsudraba manometrs; 2-lamata; 3,4-manometriskās lampas; 5-ampula ar metanolu; 6-ampula ar tetrahloroglekli; 7-ampula ar heksānu; 8-dzīvsudraba slēgi; 9-ūdens termostats; 10- kvarca spirāles svāri ar paraugu; 11-balons; 12-forvakuuma balons; 13-forvakuuma sūknis; 14- diffūzijas sūknis.

Vakuuma krāni nav derīgi, ja pēta organisko vielu tvaiku sorbciju. Organisko vielu tvaiki šķīst vakuuma krānu ziedē.

Sorbcijas lielumus noteicām ar Mak-Bena-Bakra kvarca spirāles svariem. Sorbcijas spiedienu mērījām ar U veida dzīvsudraba manometru (1)

Sorbcijas lielumu - ar kvarca spirāles garuma maiņu. Abus lielumus nolasiņām ar katetometru KM-6. Metodes jutība bija 2-3 mg/mm.

Lai novērstu sūkņu eļļas tvaiku nokļūšanu iekārtas mērījumu daļā speciālas lamatas (2) pildīja ar šķidro slāpekli.

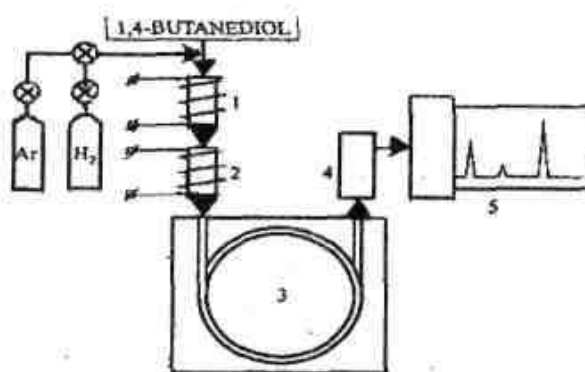
Lai novērstu dzīvsudraba tvaiku adsorbciju uz paraugiem izmantojām Cd vai zelta pulvera vai folijas absorbentus (getteri).

Pirms mērījumiem parauga virsma jāatbrīvo no atmosfērā adsorbētām vielām. To mēs panācām evakuējot ar forvakuuma (12) un difūzijas (14) sūkņu palīdzību līdz retinājumam 1×10^{-3} mm Hg. Nepieciešamības gadījumā paraugus var evakuēt paaugstinātā temperatūrā līdz 400 °C. Mēs evakuējam līdz 50 °C, lai novērstu mālu virsmas struktūras izmaiņas.

Līdzsvara mērījumi izdarīti konstantā temperatūrā. Sorbcijas laboratorijas telpā gaisa temperatūra bija $25,0 \pm 0,5$ °C. Savukārt caurules ar kvarca spirāļu paraugiem tika termostatētas ar ūdens termostatu $25,0 \pm 0,1$ °C. Paraugu virsmas lielumu noteikšanai izmantojām tādu vielu molekulas, kuras uz virsmas saistās fizikāli. Pēc desorbcijas paraugu svāri atgriežas sākuma stāvoklī.

Katalītiskas aktivitātes noteikšana

Latvijas mālu katalītiskās aktivitātes noteikšanai tika izmantota impulsu mikrokatalītiskā iekārta (2. att.). 1,4-butandiola katalītiskā pārvērtība par 2,3-dihidrofurānu notiek mazā izmēra reaktorā (2), kas novietots starp iztvaicētāju (1) un hromatogrāfijas kolonnu (3). Nesēja gāze ir argons.



2.att. Impulsu mikrokatalītiskās iekārtas shēma:

1- Iztvaicētājs 2- Reaktors 3- Hromatogrāfijas kolonna 4- Detektors 5- Reģistrators.

Rentgenstruktūranalīze

Tika izmantota, lai noteiktu mālu kristālisko struktūru pēc difrakcijas maksimumiem. Bez tam uzbriestošo mālu gadījumā to izmantoja, lai noteiktu starpplāksņu attālumus pirms un pēc uzbriešanas.

Ķīmiskā analīze

Ķīmiskā analīze tika izmantota, lai noteiktu Latvija mālu paraugu ķīmisko sastāvu.

Sorbcija no šķīdumiem

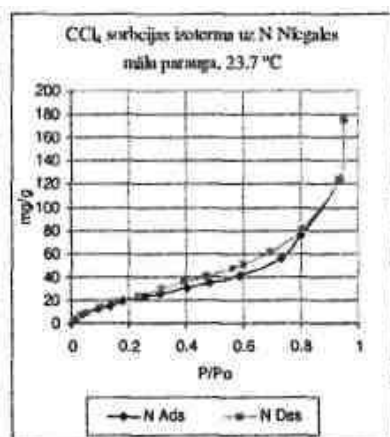
Metilviolēta vai metilenzilā adsorbcijas izoterma noteikšanai no ūdens šķīdumiem mēs izmantojām 200 ml Erlenmeijera kolbas, kuras ievietojām kratītājā. Kratīšanu turpinājām līdz tika sasniegts adsorbcijas līdzsvars. Lai noteiktu krāsvielu koncentrācijas maiņu izmantojām fotokolorimetrisko metodi.

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA UN REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

Par pētījuma objektiem tika ņemti Latvijas devona, kvartārie un triasa atradņu dabīgie un modificētie mālu paraugi. Devona un kvartārie - ūdenī neuzbriestošie hidrovizlas tipa māli. Triasa - ūdenī uzbriestošie smektītu tipa māli. Šo divu mālu grupām sorbcijas izoterma būtiski atšķiras, kas skaidrojams ar atšķirīgiem sorbcijas mehānismiem. Salīdzinājumam, pētot Latvijas mālu katalītiskās īpašības, tika ņemts Krievijas atradnes māls - Prosjanovas kaolīns. Pētījumos mēs noskaidrojām dabīgo mālu paraugu un arī modificētu mālu paraugu sorbcijas īpašības. Mālu paraugus modificēja termiski (300 - 750 °C), apstrādājot ar skābēm, apstrādājot ar organiskiem reaģentiem ar mērķi iegūt organomālus.

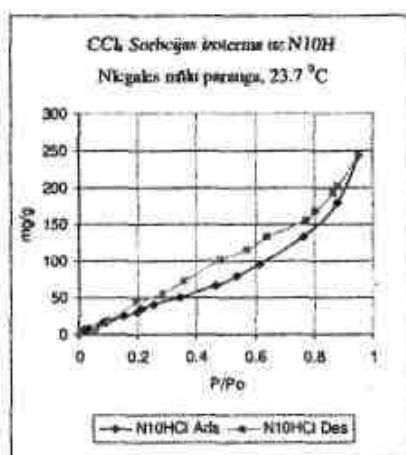
Oglekļa tetrahlorīda tvaiku sorbcijas izoterma uz kvartāro malū paraugiem

CCl_4 tvaiku sorbcijas izoterma uz dabīgā Nīcgales atradnes mālu parauga ir parādīta 3. att. Šī ir tipiskā izoterma hidrovizlas tipa māliem. Uz X-ass ir atliekti relatīvā tvaika spiediena lielumi. Uz Y-ass - adsorbcijas lielumi.

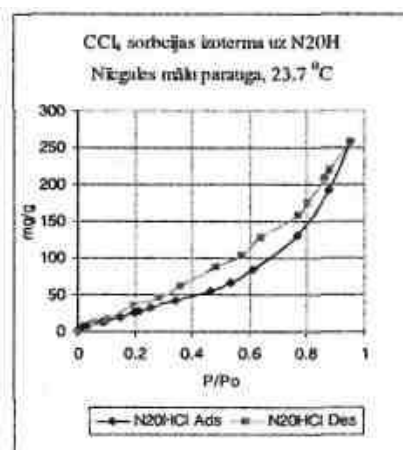


3. att. Oglekļa tetrahlorīda tvaiku sorbcijas izoterma uz dabīgā Nīcgales atradnes mālu parauga.

Adsorbcijas izoterma apraksta polimolekulārā adsorbcija (BET teorija) un kapilārā kondensācija uz mālu daļiņu virsmas un ārējo poru sistēmu, kuru veido mālu daļiņas un to agregāti. Desorbcijas izoterma forma ir saistīta ar kapilāro iztvaikošanu no mālu daļiņu veidotās ārējo poru sistēmas. Tajā atrodas dažāda ģeometriskā profila poru formas: V-veidīgas, poras atvērtas abos galos utt. Tāpēc rodas histerēzes cilpa. Izoterma raksturojas ar šauru histerēzes cilpu. Izoterma forma praktiski nemainās termiskās un skābes apstrādes rezultātā. Mainās tikai adsorbcijas lielumi. Izoterma ir pieskaitāma pie S- tipa izotermām (II tips pēc IUPAC klasifikācijas).



4.att. Oglekļa tetrahlorīda tvaiku sorbcijas izoterma uz Nīcgales atradnes mālu parauga, kas apstrādāts ar 10% sālsskābes šķīdumu.



5. att. Oglekļa tetrahlorīda tvaiku sorbcijas izoterma uz Nīcgales atradnes mālu parauga, kas apstrādāts ar 20% sālsskābes šķīdumu.

Kā liecina 4. un 5. attēls ir vērojama adsorbcijas izotermu sākuma posma izliekuma samazināšanās. Izotermu sākumposmi kļūst lineāri. Tas liecina par mālu virsmas enerģijas izlīdzināšanu.

Līdzīga rakstura S-veida CCl_4 tvaiku sorbcijas izoterma atrastas Nīcgales mālu paraugiem, kas termiski apstrādāti 300 (N300), 500 (N 500) un 750 (N750) °C temperatūrās.

S-veida izoterma apraksta BET vienādojums. BET vienādojums parāda kā mainās adsorbcijas lielums atkarībā no līdzsvara spiediena. Izmantojot adsorbcijas izotermu, pēc BET vienādojuma tika aprēķināta enerģētiskā konstante c , adsorbcijas lielums monomolekulārā slānī a_m un adsorbenta īpatnējās virsmas lielums A

Pētīto Nīcgales mālu paraugu raksturojumi, kas aprēķināti pamatojoties uz BET teoriju, ir apkopoti 1. tabulā.

1. tabula

Īpatnējās virsmas maiņa Nīcgales atradnes mālu paraugiem atkarībā no apstrādes temperatūras un sālsskābes koncentrācijas.

Paraugs	Enerģētiskā konstante, c	Adsorbcija monomolekulārā oglekļa tetrahlorīda slānī, a_m , mg/g	Adsorbenta īpatnējās virsmas lielumi A , m^2/g
N	17.75	19.4	23.8
N10H	13.5	35.2	41.4
N20H	14.1	28.1	33
N300	30.3	19.2	23.3
N500	30.1	19.0	22.7
N750	13.1	6.3	7.3

Analizējot iegūtos rezultātus mēs varam secināt, ka palielinot karsēšanas temperatūru īpatnējā virsma samazinās. Palielinot skābes koncentrāciju īpatnējās virsmas lielums iziet caur maksimumu.

Līdzās īpatnējās virsmas lielumam ir svarīgs paraugu poru raksturojums. Poru sadalījuma līknes aprēķinam tika izmantota desorbcijas līkne, jo teorētiskie apsvērumi rāda, ka kapilārā iztvaikošana ir daudz nozīmīgāks faktors nekā polimolekulārā desorbcija. Poru efektīvais diametrs (d) [cm] tika aprēķināts pēc histerezes cilpas desorbcijas zara, lietojot Kelvina vienādojumu.

Svarīgs lielums ir poru tilpums. Tas raksturo sorbāta daudzumu, ko sorbents var saistīt spiedienos tuvu piesātinājumam. Pulverveida vielām kopējais adsorbenta poru tilpums ir nosacīts lielums, jo kapilārā kondensācija un iztvaikošana notiek uz ārējās virsmas. To atrod izmērot piesātināta tvaika adsorbciju. Mālu paraugu adsorbcijas izoterms šajos apstākļos asimptotiski tuvojas ordinātu asij, tāpēc kopējo poru tilpumu novērtē, izmērot adsorbcijas lielumu spiedienā, kas mazāks par piesātinātu tvaiku spiedienu. Parasti izvēlās spiedienu, kas atrodas relatīvo spiedienu intervālā starp 0,90 un 0,99.

Mūsu aprēķini parādīja, ka paraugos lielā daudzumā nav atrodamas noteikta izmēra poras. Poru sadalījuma līknēs maksimums nav novērojams. Ar to kvartārie un devonā māli atšķiras no triasa māliem.

Pēc mineraloģiskā sastāva visi Latvijas māli ir poliminerāli māli. Tomēr daudzos gadījumos atradnēs noteikta minerāla tips atrodas ievērojamā pārkumā par citiem. Latvijā kvartārā un devona mālos dominējošais minerāls ir ūdenī neuzbriestošā hidrovisla, bet triasa iegulās pārkumā ir ūdenī uzbriestošie smektītu tipa māli. Nīcgales mālu paraugu maksimālā poru tilpuma lielumi ir apkopoti 2. tabulā.

2. tabula

Nīcgales mālu paraugu maksimālais poru tilpums.

Mālu paraugs	Adsorbcijas lielums līdzsvara spiedienā $P/P_0=0.95$, $a_{0.95}$ (mg/g)	Kopējais adsorbenta poru tilpums, V_{\max} (cm ³ /g)
N	175	0.110
N300	121.3	0.072
N500	134.4	0.084
N750	76.3	0.048
N10H	243.7	0.153
N20H	257.9	0.162

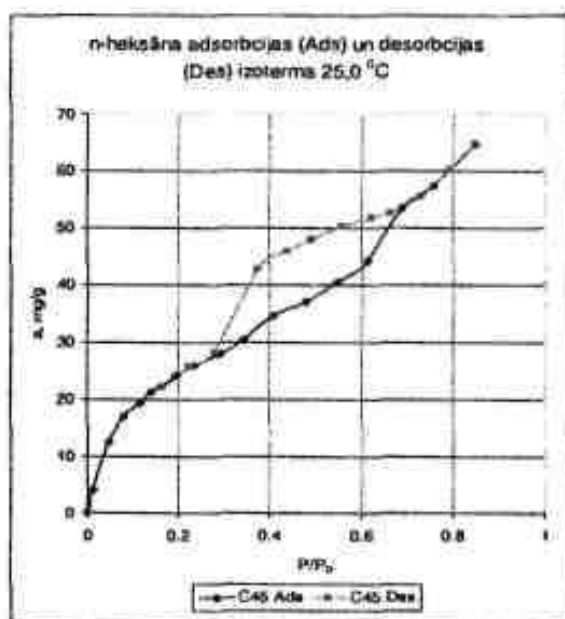
Pētīto paraugu maksimālais poru tilpums uzskatams par relatīvo lielumu, kuru var izmantot salīdzināšanai, jo absolūtais lielums ir atkarīgs no līdzsvara spiediena.

Nīcgales mālu paraugos atrodamas visdažādākā izmēra poras, jo poru sadalījuma līknē nav novērojams maksimums.

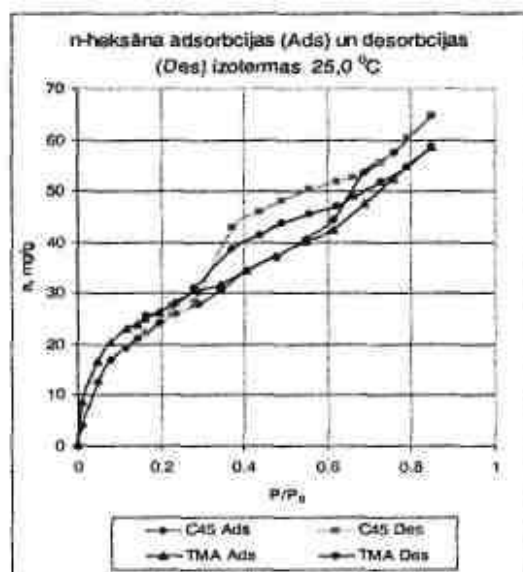
Līdzīgas likumsakarības eksperimentāli atrastas devona (Kupravas) un kvartāro (Priekules) mālu paraugiem.

Oglekļa tetrahlorīda un n-heksāna tvaiku sorbcijas izoterma uz triasa mālu paraugiem

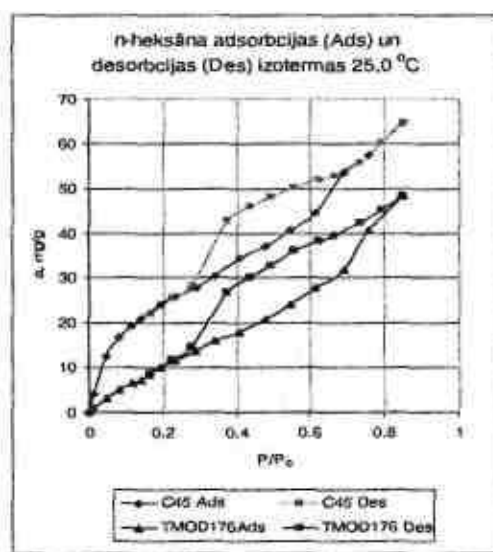
Raksturīgs piemērs tvaiku sorbcijas uz smektītu tipa māliem ir parādīts 6. attēlā. Redzams, ka adsorbcijas izotermai ir S-veida forma. Tas ir tāpat kā hidrovizlas tipa māliem. Taču desorbcijas izoterma radikāli atšķiras no hidrovizlas mālu desorbcijas izotermām. Pie relatīvā spiediena $P/P_0 = 0,3$ vērojams raksturīgs pakāpiens desorbcijas izotermā, kas ir saistīts ar kapilāro kondensāciju un kapilāro iztvaikošanu plakanparalēlo poru sistēmā. Šajā gadījumā ir jārunā par iekšējo poru sistēmu. Tā veidojas smektītu māliem uzbriestot ūdenī, kad attālumi starp trīsslāņu plāksnītēm palielinās. Žāvējot šī struktūra vairāk vai mazāk saglabājas un tajā vērojama tvaiku molekulu kapilāra kondensācija un kapilāra iztvaikošana.



6. att. n-heksana sorbcijas izoterma uz dabīgā C-45 Vadakstes atradnes mālu parauga. Arī modificētiem paraugiem adsorbcijas izotermai ir S-veida forma. (sk. 7 un 8 att.).



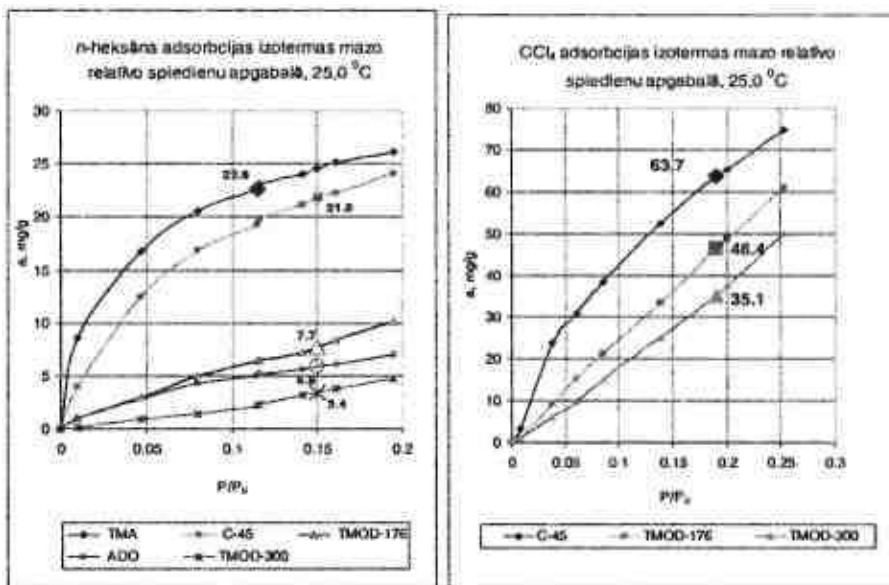
7. att. n-heksāna sorbcijas izotermas uz dabīgā un modificētā ar TMA Vadakstes mālu parauga.



8. att. n-heksāna sorbcijas izotermas uz dabīgā un modificētā ar TMOD176 Vadakstes mālu parauga.

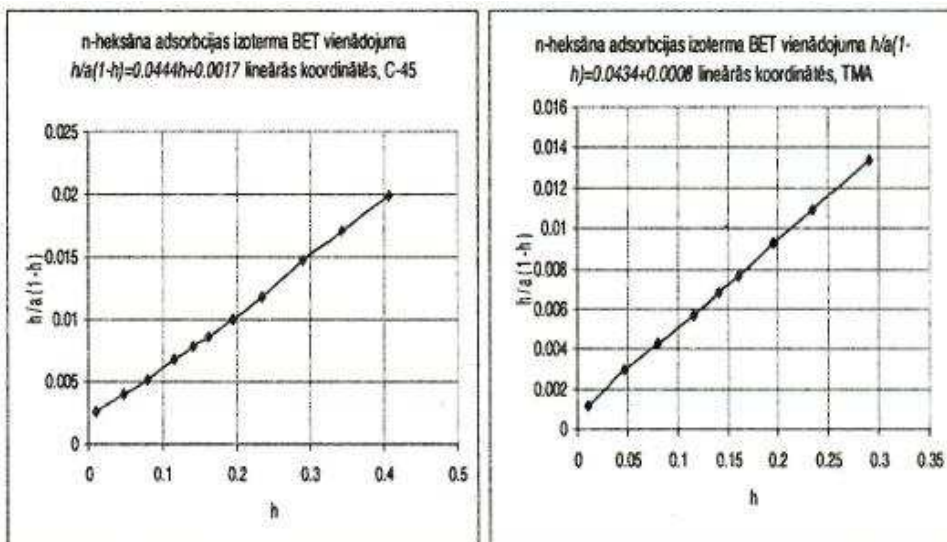
Modificētam paraugam (sk.att.7 un 8) desorbcijas izoterma ir novietota zemāk nekā dabīgam paraugam. Tas nozīmē, ka modificētam paraugam plakanparalēlo poru tilpums ir nedaudz mazāks, nekā, izejas paraugam.

Nemodificētā mālu parauga C-45 adsorbcijas izotermas n-heksāna un oglekļa tetrahlorīda gadījumā veido līknes ar izliekumu pret līdzvara spiediena asi mazu līdzsvara spiedienu apgabalā (sk. att.9 un 10). Šāda izotermas forma piemērota paraugu īpatnējās virsmas aprēķinam, kas balstās uz starptautiski standartizētās BET metodes pielietošanu.



9. un 10.att. n-heksāna un oglekļa tetrahlorīda adsorbcijas izotermas mazo relatīvo spiedienu apgabalā.

Ekspierimentālās adsorbcijas izotermas punkti veido taisnes attiecīgās BET vienādojuma koordinātēs pietiekoši plašos līdzsvara spiedienu h intervālos (sk. att. 11 un 12).



11. un 12. att. n-heksāna adsorbcijas izotermas BET vienādojuma lineārās koordinātēs.

Paraugu virsmas modificēšana izraisa ievērojamas izmaiņas adsorbcijas izotermu raksturā. Adsorbcijas izotermas nelielu līdzsvara spiedienos zaudē savu izliekumu un veido taisnes (sk.

att. 11 un 12). Tas liecina, ka virsma pēc modificēšanas kļuvusi enerģētiski viendabīga. Saskaņā ar BET teoriju tvaiku adsorbcijas siltumi pēc sava lieluma tuvi tvaiku kondensācijas siltumiem. Šādas formas izoterms nav izmantojamas paraugu īpatnējās virsmas aprēķinam. Modificēto paraugu īpatnējo virsmu lielumus mēs novērtējām, pieņemot, ka sorbāti veido monomolekulāro slāni tajā pašā līdzsvara spiedienā kā nemodificētam paraugam, t.i., $h=0,15$ n-heksāna tvaiku adsorbcijā un $h=0,19$ oglekļa tetrahlorīda tvaiku adsorbcijā (sk. att.9 un 10). Pētīto modifikatoru saimē izņēmums ir paraugs, kas apstrādāts ar tetrametilamonija sāli. Adsorbcijas izoterma nelielu līdzsvara spiedienu apgabalā veido izliekumu, un adsorbcijas lielumi ir nedaudz lielāki, nekā nemodificētam paraugam. BET vienādojuma iztaisnotās koordinātās eksperimenta dati veido taisni, kas ļauj aprēķināt parauga īpatnējo virsmas lielumu. Aprēķinu rezultāti apkopoti 3. tabulā.

3. tabula

Vadakstes N45 un Vadakstes organomālu paraugu īpatnējie virsmas lielumi A

Paraugi	A, m ² /g		BET metode					
			n-C ₆ H ₁₄			CCl ₄		
	n-C ₆ H ₁₄	CCl ₄	h intervāls	a _m	C	h intervāls	a _m	C
(CH ₃) ₄ N Br 120%	81,6	-	0,01 - 0,29	22,6	55	-	-	-
Vadakste N45	79,1	75,2	0,01- 0,41	21,9	26,9	0,07-0,452	63,7	14,3

Paraugi	A, m ² /g		Ekstrapolācijas metode			
			n-C ₆ H ₁₄		CCl ₄	
	n-C ₆ H ₁₄	CCl ₄	h	a _m	h	a _m
(CH ₃) ₃ NC ₁₈ H ₃₇ Br 176%	27,8	54,1	0,15	7,7	0,19	46,4
Adogens[(CH ₃ N(C ₈ H ₁₇) ₃)]Br	21,3	-	0,15	5,9	-	-
(CH ₃) ₃ NC ₁₈ H ₃₇ Br 300%	12,3	41,7	0,15	3,	0,19	35,5

Kā liecina 3. tabulas rezultāti, tad n-heksāna un oglekļa tetrahlorīda adsorbcijas dati nemodificētam mālu paraugam dod tuvus īpatnējās virsmas lielumus. Mālu modificēšana ar tetrametil- (TMA), trimetil-oktadecil- (TMOD) un metil-trioktil- (ADO) amonija bromīdiem būtiski maina mālu virsmas īpašības. Polāra (hidrofila) virsma pārvēršas par liofobu (oleofīlu) virsmu, n-heksāna tvaiku sorbcija samazinās rindā TMA>TMOD>ADO, kas skaidrojama ar katjonu struktūru (garums, sazarotība). Lielāka izmēra katjoni bloķē plakanparalēlās poras. Oglekļa tetrahlorīda un n-heksāna tvaiku sorbcija palielinās organomālos lielāku līdzsvara tvaiku spiedienu apgabalā. To var uzskatīt par pierādījumu, ka organomāli spēj saistīt oleofīlas molekulas (nafta, eļļas) no ūdens/eļļas emulsijām un ūdens šķīdumiem. Dati par oglekļa tetrahlorīda tvaiku sorbciju apstiprina organisko katjonu spēju fiksēt plakanparalēlo poru struktūru. Poru tilpumu, kurā notiek kapilārās kondensācijas vai kapilārās iztvaikošanas procesi novērtējām balstoties uz kapilārās kondensācijas teoriju. Ja sorbents satur plakanparalēlu poru sistēmu, kurā veidojas ieliekts sorbāta menisks, tad plakanparalēlo poru tilpumu var izrēķināt kā sorbētās vielas daudzuma starpību Δa desorbcijas izoterms punktā a_s (pakāpiena sākums desorbcijas izotermā) un a_b (histerēzes cilpas apakšējais punkts).

Faktiski šis lielums ir tikai daļa no kopēja poru tilpuma, jo histerēzes cilpu novērojama arī citādas formas porās, piemēram tādās, kuras atvērtas abos galos.

Sumāro poru tilpumu aprēķina kā sorbētās vielas daudzuma starpību Δ

a_2 izoterma punktā a_2 (histerēzes cilpas augšējais punkts) un a_b (histerēzes cilpas apakšējais punkts). Aprēķinu rezultāti ir apkopoti tabulās 4 un 5.

4. tabula

n-heksāna adsorbcijas izoterma parametru novērtējums 25 °C

Paraugu apzīmējumi	Histerēzes cilpas raksturojošie punkti								
	Histerēzes cilpas augšējais punkts, (a_2)			Pakāpiena sākums desorbcijas izotermā, (a_s)			Histerēzes cilpas apakšējais punkts (a_b)		
	h^*	Sorbāta īpatnējais daudzums pēc		h	Sorbāta īpatnējais daudzums pēc		h	Sorbāta īpatnējais daudzums pēc	
		svars, mg/g	tilpums, cm ³ /g		svars, mg/g	tilpums, cm ³ /g		svars, mg/g	tilpums, cm ³ /g
C-45	0.69	53.6	0.0663	0.39	42.0	0.0636	0.28	28.3	0.0426
TMA	0.75	52.4	0.0793	0.39	39.0	0.0591	0.26	30.0	0.0454
TMOD-176	0.85	48.2	0.0730	0.39	28.5	0.0432	0.28	13.0	0.0197
ADO	0.70	18.7	0.0283	0.37	14.6	0.0211	0.28	8.0	0.0121
TMOD-300	0.76	35.0	0.053	0.39	20.0	0.0303	0.20	5.0	0.0076

5. tabula

Paraugu īpatnējais poru tilpums.

Paraugu apzīmējumi	Īpatnējais poru tilpums, cm ³ /g	
	kopējais, V(2)	Plakanparalēlo poru V(1)
C-45	0.0237	0.021
TMA	0.0334	0.0137
TMOD-176	0.0533	0.0235
ADO	0.0162	0.0090
TMOD-300	0.0454	0.0227

Metilviolēta adsorbcija no ūdens šķīdumiem

Pētīti dabīgie un ar sērskābi (skābeņskābi) modificētie Latvijas kvartārie Nīcgales atradnes mālu paraugi. Rezultāti ir apkopoti 6. tabulā.

Mālu paraugu adsorbcijas spēja.

Mālu paraugs	Metilviolela maksimālais adsorbcijas lielums G (mg/g)	Katjonu apmaiņas kapacitāte, CEC (mg-ekv./g)
N	14.3	0.036
N3S	9.5	0.024
N25S	5.5	0.014
N3SS	9.6	0.024
N25SS	12.0	0.03

No iegūtiem rezultātiem redzams, ka apstrāde ar skābēm samazina katjonu apmaiņas kapacitāti.

Latvijas mālu katalītiskās īpašības

Pētīta Kupravas, Nīcgales un Priekules atradņu mālu un Prošjanovas kaolīna aktivitāte 1,4-butandiola dehidratācijas reakcijā. Atrasts, ka šajā reakcijā māli un kaolīns uzrāda diezgan lielu aktivitāti.

Termiskā apstrāde (karsēšana 750 °C temperatūrā) samazina mālu katalītisko aktivitāti, bet palielina kaolīna aktivitāti. Apstrāde ar 18% HCl visos gadījumos palielina katalizatora aktivitāti. Paraugu katalītiskā aktivitāte lielā mērā ir atkarīga no katalizatora īpatnējās virsmas lieluma.

SECINĀJUMI

1. Tika pētītas pulverveida Latvijas un Krievijas mālu atradņu paraugu sorbcijas īpašības. Hidrovizlas tipa mālu paraugi no Kupravas, Nīcgales, Priekules un kaolīnīta tipa no Prošjanovas atradnes tika termiski apstrādāti temperatūrās no 300 -750 C. Nīcgales atradnes mālu paraugi tika apstrādāti ar sērskābi, sālsskābi un skābeņskābi (skābju koncentrāciju robežās no 3 līdz 25%). Smektīta tipa māli no Vadakstes atradnes tika modificēti ar tetrametil -, trimetil-oktadecil-un metil-trioktilamonija bromīdiem.
2. Virsmas raksturošanai mērītas oglekļa tetrahlorīda vai n-heksāna tvaiku adsorbcijas - desorbcijas izoterms un metilviolelā adsorbcija no ūdens šķīdumiem.
3. Noskaidrots, ka palielinot karsēšanas temperatūru no 23,7°C līdz 750°C īpatnējās virsmas lielums samazinās no 23,8 līdz 7,3 m²/g. īpatnējās virsmas lielumi ir aprēķināti pēc BET metodes.

Palielinot skābes koncentrāciju īpatnējās virsmas lielums iziet caur maksimumu. Piemērām, Nīcgales atradnes mālu paraugiem īpatnējās virsmas lielums mainās sekojoši: no 23,8 m²/g līdz 41,4 m²/g un atpakaļ līdz 33,0 m²/g.
4. Katjonapmaiņas kapacitāte samazinās, ja paraugi apstrādāti ar sērskābi un skābeņskābi. Iegūtie rezultāti praktiski izmantoti rapšu eļļas balināšanas sorbentu optimizācijai.
5. Vispārinot līdz šim iegūtos eksperimentālos datus un izmantojot literatūras avotus par organisko vielu tvaiku fizikālo adsorbciju un desorbciju uz pētīto mālu paraugiem izotermiskos apstākļos var izdarīt sekojošus slēdzienus:

- Latvijas dabīgo mālu paraugu izoterma iedalāmas divās grupās.

Hidrovislu saturošiem māliem (Latvijas kvartāro un devona mālu iegulas) raksturīgas S veida adsorbcijas izoterma (II tips pēc IUPAC klasifikācijas) un tāda paša rakstura desorbcijas izoterma.

Smeklīta mālu saturošiem māliem (Latvijas un Lietuvas triasa mālu iegulas) raksturīgs tipisks pakāpiens desorbcijas izotermā.

Mūsdienu kapilārās kondensācijas teorijas to skaidro ar kapilāro iztvaikošanu no poru sistēmas, kuru veido plakanparalēlas plāksnītes.

6. Dabīgo mālu paraugu modificēšana apstrādē ar skābēm vai realizējot katjonapmaiņas reakcijas organomālu sintēzē vērojama adsorbcijas izoterma sākuma posma izliekuma samazināšanās. Izoterma sākuma posms kļūst lineārs. Tas liecina par mālu virsmas enerģijas izlīdzināšanos.

Cietas dispersas vielas ar izlīdzinātu virsmas enerģiju izraisa interesi hromatogrāfijā kā sorbenti vai kā nekustīgās fāzes nesēji.

Minētais paver iespēju Latvijas mālu izmantošanai netradicionālos virzienos.

7. Atrasts, ka Latvijas kvartārie (Priekules un Nīgales) un devona (Kupravas) mālu paraugi izmantojami kā efektīvi katalizatori organiskās sintēzes reakcijās, kuru galaprodukts ir pretvēža preparāts ftarafūrs (2,3-dihydrofurāna iegūšana no 1,4-butāndiola).
8. Pierādīts, ka katalizatora aktivitāte un reakcijas selektivitāte korelē ar īpatnējās virsmas lielumiem. Iegūtie dati tālāk izmantoti katalītiskās reakcijas mehānisma noskaidrošanai.

PUBLICĒTO DARBU SARAKSTS

1. A. Лебедев, В. Лакевич, Л. Лейте, А. Руплис "**Каталитическая активность латвийских глин**", Organic Chemistry, Tarptautines konferencijās pranešumu medžiaga, (Statptautiskās konferences tēzes), Kauno tehnoloģiju universitetas, Kaunas. "Technologija" 1999, p. 128-132.
2. V. Lakevich, A. Ruplis "**Sorption Characteristics of Latvian clay samples**" Ecers Topical Meeting" Sedimentary Rocks in the ceramics technology", April 29-30, 1999, Rīga, p. 30.
3. V. Lakevich, A. Ruplis "**Acidic Treatment Influence on Sorption Parameters of Latvian Clay Samples**" Starptautiskā konference EcoBalt '99, Rīga 1999.g. 14 -15 maijs, 78-79 lpp.
4. V. Lakevičs, A. Ruplis "**Nīgales mālu paraugu virsmas raksturojums**", 40. studentu Zinātniskās un Tehniskās konferences materiāli", 1999.g. 26.-30.aprīlī, I sēj., Ķīmija un Ķīmijas tehnoloģija, Rīga, 1999, 6.lpp.

5. V. Lakevičs, A. Ruplis "**Jaunas Latvijas malū izmantošanas iespējas netradicionālos virzienos**", Starptautiskā konference EcoBalt Rīgā, 2000g. 26.-27. maijā, Rīga, 2000,11, 63-64.
6. V Lakevičs, A Ruplis (zinātniskais vadītājs) "**Difūzijas koeficients sistēma polietilēns-polivinilhlorīds**" 42. Studentu zinātniskās un tehniskās konferences programma, Rīgas Tehniskā universitāte, Rīga, 2001, 61pp
7. <http://www.ccobalt.lv/ecobait/eb2001/67-Ruplis.pdf> V. Lakevich, A. Ruplis "**Recent Studies in Latvian Clay Surface Properties**"
8. S. Gaidukov, V. Lakevich, T. Ivanova, A. Ruplis "**Acetone and Hexane Sorption Kinetics in Polyethylene and Chlorinated Polyethylene Blends**" Organic Chemistry Proceedings of Scientific Conference, Kaunas, "Technologija", 2002, p. 89-91
9. A. Ruplis, V. Lakevich "**Distance Education Course**" **Introduction in Environmental Science**" in International Conference EcoBalt '2002, Riga, June 7-8, 2002, Riga , 2002, 43-45
10. S. Gaidukovs, V. Lakevich, T. Ivanova, A. Ruplis, A. Bledzki " **Heterogēno termoplastiskās kompozīcijas sistēmu uz otrreizējo polimēru bāzes difūzīvo un sorbtīvo īpašību izpēte**", in International Conference EcoBalt '2002, Riga, June 7-8, 2002, Riga , 2002, 71
11. S. Gaidukovs, V. Lakevich, T. Ivanova, A. Bledzki, A. Ruplis „**Sorption and Diffusion of Acetone or n-Hexane Vapours into Polyethylene and Chlorinated Polyethylene Blends** " RTU Zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, Sērija 1, Izdevums 4, RTU, Rīga, 2002, 97-105 lpp
12. A. Ruplis, J. Freimanis, V. Lakevičs, „**Vapours Sorption Properties of Latvian Organoclays**", in Organic Chemistry, Proceedings of Scientific Conference, Kaunas, „Technologija", 2003, p. 51-54.
13. A. Ruplis, V. Lakevičs, J. Freimanis „**n-heksana un oglekļa tetrahlorīda tvaiku sorbcija Latvijas organomālos**", Starptautiskā konference EcoBalt 2003, Rīgā 2003.g. 15.-16. maijā, I, Rīga, 2003, 60-61 lpp
14. S. Gaidukovs, V. Lakevičs, T. Ivanova, A. Ruplis, A. Bledzki „**Examination of Acetone Diffusion Characteristics in Recycled Polymer Systems**" Starptautiska konference EcoBalt 2003, Rīgā 2003.g. 15.-16. maijā, II, Rīga, 2003, 22-23 lpp
15. A. Ruplis, J. Freimanis, A. Actiņš, V. Lakevičs „**Colloid-Chemical Properties of Latvian Clays III The vapour Sorption of Hexane or Carbon Terachloride on Some Organoclays**, Latvias Ķīmijas Žurnāls 2004, Nr.2, 263. - 269.lpp.