

Efektīvu sorbentu izstrāde uz Latvijas dabīgo mālu bāzes

Jūlija Brovkina¹, Vitālijs Lakevičs², Valentīna Stepanova³, Jurijs Ozoliņš⁴, Līga Bērziņa-Cimdiņa⁵,¹⁻⁵ *Rīga Technical University, Galija Šulga, Latvian State Institute of Wood Chemistry*

Kopsavilkums. Darbā pētītas Latvijas triasa perioda (Vadakstes atradne) mālu paraugu virsmas īpašības ar mērķi izstrādāt uz šo mālu bāzes lētus un kvalitatīvus sorbentus. Noteikti dabīgo mālu paraugu optimālie termiskās apstrādes un modificēšanas apstākļi ar dabīgo modifikatoru uz hemicelulozes un lignīna (HLS) bāzes. Pētīta termiskās apstrādes ietekme uz dabīgo un ar HLS modificēto mālu granulām. Noskaidrots, ka, palielinot termiskās apstrādes temperatūru robežās no 300 līdz 800 °C, mālu paraugu ūdens saistīšanas spēja samazinās, tai pašā laikā silikona eļļas un rapšu eļļas sorbcija palielinās 2 reizes. Pievienojot māliem HLS robežās no 0,053% līdz 0,13%, gan ūdens, gan eļļu sorbcija palielinās divas reizes. Pētīta dabīgo un modificēto mālu paraugu sorbcijas spēja attiecībā pret smago metālu joniem. Izpētīta mālu paraugu spēja adsorbēt vara un cinka jonus no to sāļu šķīdumiem.

Iegūtie rezultāti liecina, ka izstrādātās sorbcijas granulas uz mālu bāzes var izmantot notekūdeņu attīrīšanai no vara un cinka joniem, eļļu un eļļu saturošu materiālu savākšanai no akvatoriju virsmas, kā arī kā lētus, ekoloģiski nekaitīgu un efektīvu pildvielu mājdzīvnieku tualetēs.

Atslēgas vārdi: māli, hemiceluloze, lignīns, sorbcija, termiskā apstrāde.

I. IEVADS

Pēdējā laikā arvien lielāku interesi izraisa dabīgo mālu minerālu izmantošana dažādu produktu izgatavošanā, tai skaitā sadzīvē izmantojamu sorbentu izgatavošanai. Māli, kā augsti dispersi nogulumu ieži, veidojušies ģeoloģisko procesu gaitā, norisinoties sarežģītiem fizikāliem un ķīmiskiem procesiem. Tie raksturojas ar lielu virsmas brīvo enerģiju, kas nosaka to sorbtīvās īpašības. Mālu kā sorbentu praktisko pielietojumu ietekmē to īpatnējās virsmas lielums, maksimālais poru tilpums, poru sadalījums pēc to tilpumiem, adsorbcijas enerģija un jonu apmaiņas kapacitāte. Mālu kā sorbentu praktiskam pielietojumam ir svarīgi noskaidrot ne tikai to īpašības, bet arī iespējas tās modificēt. Tikai pēdējos gados Latvijas mālu sorbtīvām īpašībām tiek pievērsta pastiprināta uzmanība un notiek to sistematiska pētīšana [1-2].

Mālu minerāliem piemīt augsti izteiktas jonapmaiņas īpašības, kuras kopā ar maziem daļiņu izmēriem un salīdzinoši augsto īpatnējo virsmu nosaka to augstu adsorbcijas spēju. Mālu minerāli adsorbē gan katjonus, gan anjonus, gan polāras neorganisku un organisku vielu molekulas [3]. Dabīgo mālu svarīga īpašība ir iespēja tās modificēt ar dažādiem ķīmiskiem reaģentiem – organiskas un neorganiskas skābes [4], sāļi, sārmi [5,6], alumīnija un dzelzs polihidroksokompleksi [7], koksnes skaidas [8], hitozīns [9], kā arī iespēja apstrādāt mālus termiski dažādos temperatūras režīmos [4,10]. Šāda sorbentu, it īpaši dabīgo mālu, apstrāde maina mālu poru tilpumu un īpatnējo virsmu, kas savukārt ietekmē adsorbcijas kapacitāti [11,12].

Pieaugoša interese par modificētiem māliem ir saistīta ar nepieciešamību radīt ekoloģiski nekaitīgus, lētus un efektīvus sorbentus. Latvijas mālu sorbtīvo īpašību uzlabošana ļautu zinātniski pamatoti izstrādāt dažādus sorbentus izplūdušās naftas savākšanai no akvatoriju virsmas, ūdens apstrādei un notekūdeņu attīrīšanai no smago metālu joniem, organiskiem un neorganiskiem piemaisījumiem.

Sorbenti uz māla bāzes var tikt izmantoti rapšu eļļas atkrāsošanai [13-15], krāsvielu [16,17], humusvielu [18, 19], naftas, eļļu [20] un smago metālu [21] sorbcijai. Darbā [22] pētītas dabīgu un termiski apstrādātu mālu paraugu izmantošanas iespējas notekūdeņu attīrīšanā no nejonogēnām virsmas aktīvām vielām, ekstrahējamām vielām, naftas produktiem un formaldehīda. Visi pētījumi norāda uz mālu un modificētu mālu sorbcijas efektivitāti un to iespēju izmantot tautsaimniecībā.

Dotajā darbā pētīti Latvijas triasa perioda dabīgie un ar finiera ražošanas notekūdeņu ķīmiskās attīrīšanas atkritumproduktu (HLS koagulātu) modificētie Vadakstes atradnes mālu paraugi. Ar komponentiem, kas ietilpst koagulāta sastāvā, tādiem kā hemiceluloze, lignīns un alumīnijs, ir iespējams uzlabot Latvijas mālu paraugu sorbcijas īpašības. Šāda tipa mālu modificēšana agrāk praktiski nav pielietota.

II. MATERIĀLI UN METODES

Pētījuma objekti un to raksturojums

Par pētījuma objektiem ņemti Latvijas triasa Vadakstes atradnes dabīgie (LTM) un ar hemicelulozi un lignīnu saturošu koksnes pārstrādes atkrituma produktu (HLS) modificētie mālu paraugi. Mālu paraugu modificēšanas apstākļi un apstrādes temperatūras ir parādītas 1.tabulā.

1.TABULA

MĀLU PARAUGU MODIFICĒŠANAS APSTĀKĻI

Nr.p.k.	Parauga apzīmējums	Modificēšanas apstākļi	
		HLS* saturs, %	Apstrādes temperatūra, t °C
1	LTM	-	-
2	LTM 005	0,05	-
3	LTM 011	0,11	-
4	LTM 018	0,18	-
5	LTM 026	0,26	-
6	LTM 300	-	300
7	LTM 500	-	500
8	LTM 800	-	800
9	LTM 011-300	0,11	300
10	LTM 011-500	0,11	500
11	LTM 011-800	0,11	800

*HLS – mālu modifikators uz hemicelulozes un lignīna bāzes.

Paraugi mehāniski sasmalcināti līdz granulu izmēriem 0,25 < d < 3,00 mm un modificēti ar HLS. Modificētie mālu paraugi žāvēti žāvskapī 105 °C temperatūrā 24 stundas. Sausa HLS modifikatora saturs LTM mālu paraugos variē no 0,05 līdz 0,26%. LTM un LTM 011 mālu paraugi tika apstrādāti termiski augsttemperatūras krāsnī 300 – 800 °C temperatūrā ar izturēšanas laiku 2 stundas.

Dabīgo mālu paraugu (LTM) granulometriskais sastāvs noteikts ar sedimentācijas metodi.

LTM dabīgo mālu paraugu granulometriskais sastāvs parādīts 2. tabulā.

2.TABULA

VADAKSTES ATRADNES MĀLU GRANULOMETRISKAIS SASTĀVS

Triasa māls, Vadakstes atradne				
Daļiņu lielums, [mm]	> 2	2 -0,05	0,05 -0,005	< 0,005
Daļiņu daudzums [%]	0,0 – 0,1	1,0 – 2,5	33 - 35	62 - 64

Ūdens celtspējas noteikšana mālu paraugos

Stikla caurulē ar diametru 3 cm un garumu 15 cm, kurai no viena gala ir papīra filtrs, ieber LTM paraugu, lai tā slāņa augstums caurulē būtu 10 cm. Cauruli iegremdē traukā ar ūdeni, lai ūdens līmenis būtu 1 cm virs mālu parauga un iztur 15 minūtes. Pēc parauga piesātināšanu ar ūdeni cauruli izņem no ūdens un nosver.

Ūdens celtspēju aprēķina pēc (1.) formulas:

$$W = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \cdot 1000, \text{ mgH}_2\text{O/g} \quad (1)$$

kur m_1 - caurules masa, g; m_2 - caurules masa ar mālu, g; m_3 - caurules masa ar mālu pēc tās piesātināšanas ar ūdeni, g.

Ūdens un eļļas sorbcijas noteikšana uz Latvijas mālu paraugiem

Uz metāliskā sietiņa ar filtrēšanas papīru ievieto paraugu, kura masa ir 5 ± 0.05 g. Sietiņu iegremdē ūdenī (eļļā) tā, lai ūdens līmenis būtu 2-3 mm virs sietiņa. Parauga izturēšanas laiks ūdenī (eļļā) – no 1 līdz 15 minūtēm. Pēc norādītā laika sietiņu ar māla paraugu izceļ no ūdens (eļļas) un 2 minūšu laikā dod iespēju notecēt liekajam ūdenim (eļļai).

Ūdens (eļļas) daudzums, ko saista māla parauga viens grams, aprēķināts pēc (2.) formulas:

$$A = \frac{(m_3 - m_2 - m_1)}{m_2} \cdot 1000, \text{ mg/g} \quad (2)$$

kur: m_1 - kontroles eksperiments ar iemērķšanu bez māliem, sietiņa un mitra filtra masas noteikšanai, g; m_2 - mālu parauga masa, g; m_3 - sietiņa, filtra un mālu masa pēc to piesātināšanas ar ūdeni (eļļu), g.

Mālu paraugu ķīmiskās izturības noteikšana

Ķīmiskās izturības noteikšanai izmantoti mālu paraugi ar masu 10 g un daļiņu izmēru 2,0-3,0 mm. Paraugi iegremdēti ūdenī, 0,1M HCl un 0.1 M NaOH šķīdumā uz 24 stundām miera stāvoklī. Pēc šķīduma nofiltrēšanas caur sietiņu ar poru izmēru 0,2 mm, noteikts sausās vielas saturs filtrātā.

Smago metālu jonu sorbcijas noteikšana

Izmantoti divu sastāvu mālu paraugi – LTM un LTM 011. Paraugus ievietoja vara un cinka hlorīda šķīdumos ar metāla jonu attiecību 1/45-1/8. Paraugu izturēšanas laiks sāļu šķīdumos bija 24 stundas. Cinka un vara jonu saturs paraugos noteikts ar liesmas atomu absorbcijas spektrometru pie viļņa garumiem 324,8 un 213,9 nm, attiecīgi, izmantojot standartus, kas pagatavoti no vara un cinka hlorīda [23].

Paraugu virsmas morfoloģijas pētījumi veikti ar „Tescan” „Mira/LMU Schottky” tipa lauka emisijas skenējošo elektronu mikroskopu.

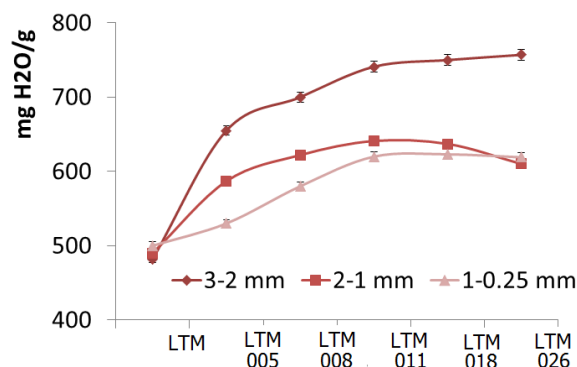
Paraugu šķietamais blīvums noteikts ar hidrostatiskās svēršanas metodi uz analītiskajiem svariem.

III. REZULTĀTI UN IZVĒRTĒJUMS

Dabīgo un modificēto mālu paraugu ūdens un eļļas sorbcijas spēja

Darbā pētīti divi procesi: ūdens celtspēja un ūdens sorbcija. Pirmais paņēmieni balstās uz nemodificēto un modificēto mālu paraugu spēju uzsūkt ūdeni caur ierobežotu definētu virsmas laukumu. Pētot ūdens sorbciju, mālu paraugi pilnībā tiek iegremdēti ūdenī.

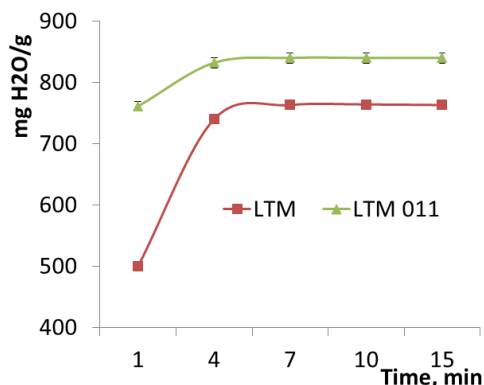
Dabīgo un modificēto LTM paraugu ūdens celtspējas rezultāti parādīti 1. attēlā.



1.att. Ūdens celtspēja dabīgiem un modificētiem ar HLS Latvijas mālu paraugiem ar dažādu granulu izmēriem, HLS koncentrācija paraugos no 0,05 līdz 0,26 %.

Kā redzams, ūdens celtspēja pieaug, palielinoties HLS koncentrācijai mālos, to ietekmē arī paraugu granulometriskais sastāvs. Optimālā ūdens celtspēja piemīt LTM 011 paraugam ar granulu izmēriem 2,0-3,0 mm un sastāda 740 mg H₂O/g, kas ir par 35% vairāk nekā dabīgam LTM paraugam (skat.1.att.). Doto efektu var saistīt ar hidrofilo grupu saturu HLS modifikatorā. Turpmāka HLS daudzuma palielināšana mālu paraugos maz ietekmē to ūdens celtspēju.

Ūdens sorbcijas analīzei izmantoti LTM un LTM 011 paraugi. Novērtējot sorbenta izmantošanas efektivitāti, viens no svarīgākajiem faktoriem ir sorbcijas procesa kinētika, tāpēc pētīta ūdens sorbcija atkarībā no laika. Iegūtās kinētiskās līknes parādītas 2. attēlā. Vislielākā ūdens sorbcija uz visiem pētāmajiem paraugiem, novērota pirmajās 4 minūtēs. Ūdens sorbcija uz LTM 011 parauga ir augstāka, nekā uz LTM parauga. Tas ir skaidrojams ar hemicelulozes klātbūtni paraugā, kas spēj uzbriest ūdenī.



2.att. Ūdens sorbcijas kinētika uz LTM un LTM 011 paraugiem

Eļļu sorbcijas pētījumiem izmantota rapšu eļļa un silikona eļļa. Rezultāti apkopoti 2. tabulā.

2.TABULA
LTM UN LTM 011 EĻĻAS SORBCIJAS SPĒJA

Laiks, min	LTM	LTM 011	LTM	LTM 011
	Rapšu eļļa		Silikona eļļa	
	mg eļļa/g			
1	260	380	180	290
7	345	500	320	420
10	352	520	340	428
15	358	527	346	432

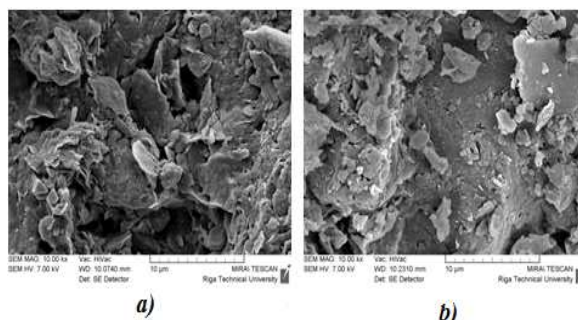
Kā redzams no 2. tabulas datiem, eļļas sorbcija uz pētāmo mālu paraugiem pieaug, palielinoties sorbcijas procesa laikam, pie tam modificētiem ar HLS paraugiem sorbcijas spēja ir vidēji par 32% un 21% augstākā attiecīgi rapšu un silikona eļļas gadījumā. Modificēto mālu paraugu palielinātā ūdens un vienlaicīgi eļļas sorbcijas spēja varētu tikt pamatota ar HLS modifikatora difilām īpašībām.

Termiskās apstrādes ietekme uz dabīgo un modificēto mālu paraugu ķīmisko izturību un virsmas morfoloģiju

LTM un LTM 011 mālu paraugu termiskā apstrāde veikta 300, 500 un 800 °C temperatūrās. Termiskā apstrāde ietekmē paraugu ķīmisko izturību. LTM 011 parauga ķīmiskā izturība pieaug attiecībā uz 0,1M NaOH un 0,1M HCl, palielinoties temperatūrai. Temperatūrā 300 °C, paraugi LTM 011-300 ūdenī, sārmā un skābē pilnīgi sabrūk, savukārt 800 °C temperatūrā LTM 011-800 granulas ir izturīgas attiecībā uz ūdeni un sārmu un zaudē aptuveni 3% no masas pēc kontakta ar sālsskābi 24 stundu laikā.

Termiskās apstrādes temperatūras paaugstināšana līdz 800 °C izsauc būtiskās paraugu LTM un LTM 011 ūdens sorbcijas spējas samazināšanos. Novēroto efektu var izskaidrot ar to, ka augstākās temperatūrās notiek mālu daļiņu saķepšana un paraugu sablīvēšanās. Paraugu LTM 011 un LTM 011-800 šķietamais blīvums izmainās no 2,6 līdz 3,1 g/cm³, attiecīgi.

Pētot LTM-011 un LTM 011-800 paraugu virsmu ar skenējošo elektronmikroskopu (skat. 3. att. a) un b)), ir novērojama paraugu virsmas sablīvēšanās.



3.att. LTM 011 (a) un LTM 011-800 (b) mālu paraugu SEM mikrofotogrāfijas.

Dabīgo un modificēto Latvijas mālu paraugu smago metālu jonu sorbcijas spēja

Vara un cinka jonu sorbcija no ūdens šķīdumiem pētīta uz LTM-800 un LTM 011-800 mālu paraugiem. Metālu masas koncentrācijas noteikšana ūdens šķīdumos pirms un pēc LTM-800 un LTM 011-800 paraugu testēšanas veikta ar atomu-adsorbcijas metodi.

Izmantojot ūdens šķīdumu, kas satur 1897 mg/l vara jonu, noteikts, ka LTM 011-800 paraugam piemīt augstākā sorbcijas spēja, salīdzinot ar LTM-800 paraugu. Pēc 24 stundu sorbcijas eksperimenta vara jonu sorbcija uz LTM 011-800 parauga ir 11,1 mg Cu/g, savukārt uz LTM-800 tā ir 9,3 mg Cu/g. Pēc 24 stundu sorbcijas eksperimenta vara jonu sorbcija uz termiski neapstrādāta LTM 011 parauga ir 24,2 mg Cu/g, savukārt uz LTM 011-500 parauga, kas apstrādāts 500 °C temperatūrā, tā ir 12.4 mg Cu/g.

Adsorbcijas atkarība no vara jonu līdzsvara koncentrācijas pēc adsorbcijas uz LTM-800 un LTM 011-800 paraugiem aprakstīta ar empīriskiem Freindliha vienādojumiem logaritmiskā veidā: (1) - LTM-800 paraugam un (2) - LTM 011-800 paraugam.

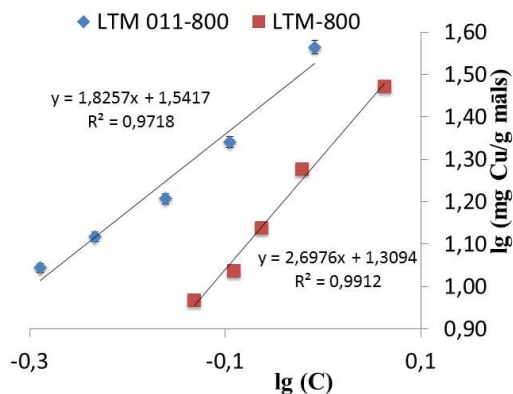
$$\lg \frac{m}{M} = 2.6976 \lg C + 1.3094 \quad (1)$$

$$\lg \frac{m}{M} = 1.8257 \lg C + 1.5417, \quad (2)$$

kur m – vara jonu adsorbcijas masa, mg; M – mālu masa, g; C – vara jonu līdzsvara koncentrācija mg/ml.

Vara jonu adsorbcijas izoterms uz LTM-800 un LTM 011-800 paraugiem ir parādītas 4. attēlā.

Eksperimentā ar vara un cinka jonu sorbciju no šķīduma uz LTM-800 un LTM 011-800 paraugiem, noteikts, ka vara jonu koncentrācija pēc sorbcijas uz LTM-800 samazinājās šķīdumā no 135 līdz 54,5 mg/l. Šķīduma attīrīšanas efektivitāte ir 59,6%. Savukārt uz parauga LTM 011-800, kas modificēts ar HLS, vara jonu koncentrācija šķīdumā samazinājās līdz 37,2 mg/l un šķīduma attīrīšanas efektivitāte sastādīja 72,4%. Šķīduma attīrīšanas efektivitāte no cinka joniem ir 65,2% un 74,9%, attiecīgi, pēc sorbcijas uz LTM-800 un LTM 011-800 paraugiem. Kā redzams no rezultātiem, paraugam LTM 011-800, modificētam ar HLS, ir pietiekoši augsta sorbcijas aktivitāte attiecībā pret smago metālu joniem, salīdzinot ar paraugu LTM-800, kas nmodificēts ar HLS.



4.att. Vara jonu adsorbcijas izotermas uz LTM-800 un LTM 011-800 paraugiem.

IV. SECINĀJUMI

1. Ūdens sorbcijas spēja mālu paraugiem modificētiem ar HLS ir augstāka, nekā dabīgiem mālu paraugiem, kas var būt skaidrojams ar HLS komponentu spēju uzbriest ūdens vidē.
2. Eļļas sorbcijas spēja mālu paraugiem modificētiem ar HLS ir augstāka, nekā dabīgiem mālu paraugiem, bet ir zemāka par ūdens sorbcijas spēju.
3. Paaugstinoties apstrādes temperatūrai līdz 800 °C, silikona un rapšu eļļas sorbcija uz mālu paraugiem, modificētiem ar HLS, palielinās.
4. Pieaugot apstrādes temperatūrai no 300 līdz 800 °C, ar HLS modificētu mālu paraugu ķīmiskā izturība pret NaOH un HCl arī pieaug.
5. Pieaugot apstrādes temperatūrai no 300 līdz 800 °C, dabīgu ar HLS modificētu mālu paraugu ūdens sorbcijas spēja samazinās, kas saistīts ar mālu paraugu virsmas hidrofobitāti un daļiņu saķepšanas procesu.
6. Pieaugot apstrādes temperatūrai no 300 līdz 800 °C, ar HLS modificētu mālu paraugu šķietamais blīvums palielinās attiecīgi no 2,6 līdz 3,1 g/cm³ LTM 011 un LTM 011-800 paraugiem.
7. Paraugam LTM 011-800, modificētam ar HLS, ir pietiekoši augsta sorbcijas aktivitāte attiecībā pret smago metālu joniem, salīdzinot ar paraugu LTM-800, kas nmodificēts ar HLS. Šķīduma attīrīšanas efektivitāte no cinka joniem ir 65,2% un 74,9%, attiecīgi, pēc sorbcijas uz LTM-800 un LTM 011-800 paraugiem.
8. Pētījuma rezultāti ļauj secināt, ka atkritumi, kas veidosies finiera rūpniecības notekūdeņu ķīmiskās attīrīšanas rezultātā, var būt pārstrādāti vērtīgā produktā uz māla bāzes, kuru iespējams izmantot jaunū un efektīvu sorbentu izgatavošanā uz mālu bāzes. Jaunais sorbents ir piemērots mitruma, dažādu eļļu un smago metālu jonu sorbcijai.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Lakevičs V., Bērziņa – Cimdiņa L., Ruplis A., Pelšs J. Sorption properties of Latvian clays and environmental protection survey. *Materials of 7th International Scientific and Practical Conference Environment. Technology. Resources.* 2009, vol.1, RU, p.222-227.
2. Ruplis A. Sorption and catalytic properties of Latvian clay powders. *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 2000, vol.116, p. 48-56.
3. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев.: Наукова думка, 1975. – 352 с.

4. Ruplis A. Latvijas mālu sorbcijas īpašības. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1997. Nr 2, 43 – 47 lpp.
5. Okwara C.A., Osoka E.C. Caustic activation of local clays for palm oil bleaching. *J. Eng. Appl. Sci.*, 1(4), 2006, p. 526-529.
6. Hisarli G. The effects of acid and alkali modification on the adsorption performance of fuller's earth for basic dye. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 281(1), p. 18.
7. Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В., Дашинажжилова Э.Ц., Брызгалова Л.В., Рязанцев А.А. Адсорбция анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном полигидроксикомплексами алюминия и железа. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2006, №3, 311.-318. стр.
8. Фогель А.А., Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Дел Соле Р. Исследование свойств и структуры сорбента на основе древесных опилок и бентонитовых глин. *Ползуновский Вестник*, 2011, №4-2, 183 -186 стр.
9. Машкова С.А., Шапкин Н.П., Жамская Н.Н., и ав. Получение и исследование адсорбционных свойств модифицированных природных сорбентов. *Химия и химическая технология*, 2005, Т. 48(5),112-114 стр.
10. Lakevičs, V. Sorption characteristics of Latvian clays: summary of promotion work. Riga: RTU, 2006.
11. Lakevich V., Ruplis A. Acidic Treatment Influence on Sorption Parameters of Latvian Clay Samples. *In: Starptautiskā konference EcoBalt '99*, Rīga, 1999, 14 -15 maijs, 78-79 lpp.
12. Lakevičs V., Ruplis A. Nīcgales mālu paraugu virsmas raksturojums. *In: 40. studentu Zinātniskās un Tehniskās konferences materiāli*, Rīga, 1999, 26.-30.aprīlī, 6.lpp.
13. Seržane R., Gudriniece E., Šantare D., un av. Pētījumi par eļļām un taukiem. Tehniskās rapšu eļļas atkrāsošana (balināšana). *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1993. Nr. 6, 738.-740. lpp.
14. Seržane R, Strēle M, Ruplis A., Gudriniece E. Pētījumi par eļļām un taukiem. Adsorbentu iegūšana no Usmas un Priekules atradņu māliem. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1995. Nr. 5-6, 111.-114 lpp.
15. Frost Ray C.O., Yunfei X., Kokot S. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays - implications for oil spill remediation// *J. Colloid Interf. Sci.*, 2007, vol. 305(1), p. 17.-24.
16. Ruplis A., Saveljeva I., Denisenko D. Methylene blue adsorption on latvian clay powders. *Fifth Euro Ceramics Society Symposium*, 1997, vol. 132-136(1), p.256.-259.
17. Ho Y.S., Chiang C.C., Hsu Y.C. Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay. *Separ. Sci. Technol.*, 2001., vol. 36(11), p.2473.-2488. p.
18. Kļaviņš M., Apsīte E. Sorption of humic substances on clays from Latvia. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1998, Nr. 1, 67-70 lpp.
19. Chao Y., Jiaqian J. Comparative performance and computational approach of humic acid removal by clay adsorption. *J. Environ. Protec.* 2010, vol. 1, p. 24-29.
20. Ruplis A., Freimanis J., Actiņš A., Lakevičs V. Colloid-chemical properties of latvian clays in the vapour sorption of hexane or carbon tetrachloride on some organoclays. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 2004, Nr. 2. 263 - 269.lpp.
21. Carvalho W.A., Vignado C., Fontana J., Riboldi M.B. The removal of heavy metal ions from aqueous effluents by modified clays: retention of Cd(II) and Ni(II) ions. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2007, vol. 25(9), p.673-692.
22. Švinka V., Pētersone E. Latvijas mālu sorbcijas īpašības un to izmantošana ūdens attīrīšanai. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1994, Nr. 3, 280. lpp.
23. Ūdens kvalitāte. Kobalta, niķeļa, vara, cinka, kadmija un svina noteikšana - Liesmas atomu adsorbcijas spektrometriskās metodes. LVS ISO 8288:1986. – 17. lpp.

Julija Brovkina Mg.sc.ing. (2008) at Riga Technical University, Material science and applied chemistry faculty. Since 2008 Ph.D student in Riga Technical University. 2007-2012 - assistant at the Latvian State Institute of Wood Chemistry in Lignin laboratory. Since 2012 she is researcher. Research interests: environmental science and technology. Since 2006 the results of the research have been aprotated in more than 35 scientific publications.
Address: Dzerbenes 27, LV-1006, Riga, Latvia
E-mail: yuli@inbox.lv
Phone: +371 26744945

Vitalijs Lakevičs Dr. chem. (2006), leading researcher at Riga Technical University, Material science and applied chemistry faculty, Institute of General Chemical Engineering. He is a member of the Latvian Material Research Association from 2008. From 2011 he is a docent at the Institute of General Chemical Engineering of RTU. Main fields of study are synthesis of sorbents, sorption properties of inorganic materials, biomaterials, environmental science and technology. He is the author and co-author of more than 25 scientific publications.

Address: 3/3 Pulka street, Riga, LV 1045, Latvia.

E-mail : lakevich@gmail.com

Phone:+371 29331348

Valentīna Stepanova Mg.sc.ing., Researcher at Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry, Institute of General Chemical Engineering. Over the last 5 years her scientific interest focuses on the sorption properties of Latvian clays, environmental science and technology.

Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia

E-mail: stepanv@inbox.lv

Jurijs Ozoliņš, Dr.sc.ing., Prof., Leading Researcher at Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry, Institute of General Chemical Engineering. He is the author and co-author of more than 95 publications in the branch of polymer technology and environmental engineering (mass transfer processes, titanium oxide ceramic properties and use, microbiological contamination of drinking water). He delivers such lecture courses as: Fluid Flow, Heat and Mass Transfer, Unit Operation of Chemical Engineering, Heat Transfer Processes and Equipment, Special Processes and Equipment, Processes in the Material Technology.

Address: 14/24 Azenes Street, Riga, LV-1048, Latvia

Phone: +37167089228

E-mail: juris_oz@inbox.lv

Līga Berzina-Cimdina, Dr.sc.ing., Professor and Head of the Institute of General Chemical Engineering, Director of R. Cimdin's Riga Biomaterials Innovation and Development Centre, and Head of the Department of General Chemical Engineering at RTU, Faculty of Material Science and Applied Chemistry. She manages study program specializations for: Chemistry and Technology of Biomaterials, Environmental Engineering, General Chemical Technology. Scientific work of Prof. L. Berzina-Cimdina includes management of international and regional projects (EU, the Balkan countries, Latvia), development of new biomaterials and eco-materials, research of new applications for these materials and research on interaction of materials and biological systems. She is the author of more than 100 scientific publications, author and co-author of 3 patents.

Address: 3/3 Pulka street, Riga, LV 1045, Latvia

E-mail: līga.berzina-cimdina@rtu.lv

Galija Šulga, Dr.habil.chem., Leading Researcher at Latvian State Institute of Wood Chemistry, Lignin chemistry laboratory. Main areas of research activity: physicochemistry and modification of lignin, lignocellulose functionalization, interactions of wood components in aqueous media, colloid-chemical properties of modified lignin; wood-polymer composites, water treatment, clay and sandy soil structuring and stabilizing, lignin-based adhesives. She participates in many international and regional projects (EU, bilateral, Latvia). She is the author and co-author of more than 100 scientific publications and has 16 patents.

Address: Dzerbenes 27, LV-1006, Riga, Latvia

E-mail: šulga@junik.lv

Юлия Бровкина, Виталий Лакевич, Валентина Степанова, Юрий Озолиньш, Лига Берзиня-Цимдиня, Галия Шульга. Разработка эффективных сорбентов на основе Латвийских глин.

В работе исследованы поверхностные свойства Латвийских триассовых глин с целью разработать на их основе дешёвых и качественных сорбентов. Определены оптимальные условия термической обработки природных образцов глин, а также условия их модифицирования природными модификаторами на основе гemicеллюлозы и лигнина (HLS коагулят). Исследовано влияние термической обработки на природные и модифицированные с помощью HLS глиняные гранулы. Выяснено, что при повышении температуры термической обработки образцов глин с 300 до 800 °C водопоглощительная способность образцов уменьшается, что связано с гидрофобностью поверхности образцов и спеканием частиц при термообработке. В то же время сорбция силиконового и рапсового масла увеличивается в 2 раза. При повышении температуры термической обработки образцов глин с 300 до 800 °C химическая стойкость модифицированных с помощью HLS образцов глин по отношению к NaOH и HCl тоже увеличивается. Также, при повышении температуры термической обработки образцов глин с 300 до 800 °C относительная плотность модифицированных с помощью HLS образцов глин увеличивается соответственно с 2,6 до 3,1 г/см³ для образцов LTM 011 и LTM 011-800.

При добавлении к образцам глин HLS в пределах от 0,053% до 0,13% сорбция масел и водопоглощение увеличивается в 2 раза. Была исследована сорбционная способность природных и модифицированных образцов глин по отношению к ионам тяжелых металлов. Исследована способность образцов адсорбировать ионы цинка и меди из растворов их солей.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные на основе Латвийских глин сорбционные гранулы могут быть использованы для очистки сточных вод от ионов меди и цинка, сбора масел и маслянистых веществ с поверхности акваторий, а также дешевых, экологически безвредных и эффективных наполнителей для туалетов домашних животных.

Jūlija Brovkina, Vitalijs Lakevičs, Valentīna Stepanova, Jurijs Ozoliņš, Līga Bērziņa-Cimdina, Galija Šulga. Development of effective sorbents on Latvian clay basis.

In this study, surface properties of Latvian Triassic (Vadakste deposit) period smectite-containing clay samples, in order to develop cheap sorbents of high quality, based on these clays, were studied. Sorption properties of natural Vadakste clay samples were amended by thermal treatment, as well as by adding a natural modifier based on hemicelluloses and lignin (HLS coagulate). The coagulate containing components are: hemicellulose, lignine and aluminium; they can be used for improvement of clay surface properties. Modifying of clays of such kind has almost never been used in practice.

Optimal thermal treatment conditions and HLS modification conditions were determined for the natural clay samples. It was found that, with increasing the thermal treatment temperature boundaries from 300 until 800 °C the water absorption decreases, however, in the same time, silicone oil and rapeseed oil sorption increases twice. With the thermal treatment temperature of clay samples increasing from 300 to 800 °C, chemical resistance of the HLS-modified clay samples to NaOH and HCl increases as well. Also, with the thermal treatment temperature of the clay samples from 300 to 800 °C, relative density of the HLS-modified clay samples increases respectively from 2.6 to 3.1 g/cm³ for LTM011 and LTM011-800 samples. Adding HLS to clays in boundaries from 0,053% to 0,13%, both water and oils sorption increases twice. Ability of natural and modified clay samples to adsorb copper and zinc ions from their salt solutions was researched. The obtained results show that the developed sorbent granules on the clay basis can be used for waste water treatment from copper and zinc ions, for collection of oil and oil-like materials; they can be used as a cheap, ecologically safe pet litter.