

Porainu kvartāra mālu keramikas granulu sorbcijas īpašības

Ruta Svinka¹, Visvaldis Svinka², Līga Dabare³, ¹⁻³Rīga Technical University

Kopsavilkums. Analizētas iespējas izmantot apdedzinātu kvartāra mālu porainas granulas ūdens attīrīšanai. Izvēlēti Lažas un Progresā atradņu māli ar atšķirīgu ķīmisko un granulometrisku sastāvu un porainības palielināšanai izmantotas koksnes skaidas kā izdegošās piedevas. Sorbcijas aktivitāte noteikta attiecībā uz molekulāriem (jods) un jonogēniem (amonija jons) savienojumiem.

Atslēgas vārdi: Latvijas kvartāra māli, porainas granulas, sorbcijas aktivitāte.

I. IEVADS

Ņemot vērā arvien pieaugošo apkārtējās vides piesārņojumu ar dažādām vielām – smago metālu savienojumiem, šķīdinātājiem u.c., arvien pieaug pieprasījums pēc sorbentiem, filtriem, sorbējošām un filtrējošām membrānām u.tml. Ļoti piemērots materiāls vides attīrīšanas tehnoloģijām ir māls un keramikas materiāli uz māla bāzes. Dabīgiem māliem piemīt īpašība sorbēt dažādus savienojumus [1-4], bet šāda veida sorbējošiem materiāliem piemīt arī trūkums. Ņemot vērā mālu minerālu koloidālo raksturu, ūdens pēc attīrīšanas ar māliem iegūst cita veida piesārņojumu – tas satur koloidālās māla daļiņas, tādēļ nepieciešami papildus tehnoloģiskie procesi ūdens attīrīšanai. Šo trūkumu palīdz novērst apdedzinātas mālu keramikas izmantošana ūdens attīrīšanas tehnoloģijās. Literatūrā atrodams ļoti daudz materiālu par keramikas materiālu izmantošanu smago metālu jonu saistīšanai no ūdens šķīdumiem [5-11]. Klasiskajā keramikas tehnoloģijā ir labi zināms, ka, apdedzinot keramikas materiālus, to porainība un materiāla īpatnējā virsma samazinās. Tātad samazinās arī keramikas materiāla iespējamā sorbcijas spēja. Mūsdienās ir zināmi daudzi paņēmieni, kā palielināt apdedzināmā materiāla porainību. Visbiežāk tiek izmantoti dažādi vieglāk pieejami organiskas izcelsmes materiāli. Keramikas materiālu porainības palielināšanai izmantojamās vielas bieži ir dažādu ražošanas nozaru blakusprodukti vai atkritumi, piem., koksnes skaidas, kafijas biežumi, salmi, graudu sēnālas, papīrs, u.c. Ņemot vērā konkrēto izmantojamo mālu sastāvu un īpašības, iespējams izvēlēties konkrētu izejvielu maisījuma sastāvu, keramikas apdedzināšanas temperatūru, temperatūras celšanas ātrumu, lai iegūtu materiālu ar iespējami lielāko porainību un īpatnējo virsmu.

II. MATERIĀLI UN METODES

Darbā izmantoti divu dažādu Latvijas reģionu kvartāra māli - Lažas māli no Kurzemes Aizputes novada un Progresā māli no Zemgales Ozolnieku novada Lielupes labajā krastā. Progresā atradnes mālus izmanto AS „Lode” Ānes ražotnē siltumizolējošo „Keraterm” bloku ražošanai. No plastiskām

abu pētīto mālu masām ar 3 masas % koksnes skaidu piedevu (skaidu diametrs ≤ 2 mm) ar ekstrūzijas paņēmieni veidotas mālu granulas ar diametru 4,5 mm. Granulas pēc izžāvēšanas apdedzinātas 700, 800, 900 un 1050°C temperatūrās. Temperatūras celšanas ātrums krāsni 300°C/h, izturēšanas laiks apdedzināšanas temperatūrā 1 h. Apdedzināšanas temperatūras izvēlētas saskaņā ar izmantoto mālu diferenciālās termiskās analīzes rezultātiem [12].

Granulu fāžu sastāva raksturošanai izmantota rentgena staru difrakcijas analīze (rentgendifraktometrs Rigaku Ultima +, Japāna), CuK α starojumu un skenēšanas ātrumu 2°/min. Poru izmēru sadalījums, porainība un īpatnējā virsma noteikta ar dzīvsudraba porozimetrijas (Quantachrome Instrument, ASV) un slāpekļa adsorbcijas (BET) metodi (NOVA 1200e, Quantachrome instrument). Iegūto keramikas granulu sorbcijas spēja noteikta attiecībā uz molekulāriem savienojumiem (jods) un savienojumiem ar jonu saiti (amonija jons). Izmantoti 0,01n joda un 0,03 n NH₄OH šķīdumi. Pārbaudes veiktas ar ķīmiskās analīzes metodēm. Sorbētā joda daudzuma noteikšanai izmanto tiosulfāta metodi, kur indikators ir cietes šķīdums. Sorbētā amonija jona daudzumu nosaka, titrējot ar sālsskābi, indikators metilsarkanais. Mērījumi veikti atkarībā no sorbcijas laika, noteikšanu izdarot pēc 1, 2, 3, utt. līdz 20 dienām.

III. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA UN REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

Lažas māli satur nelielu smilšu un putekļu frakciju daudzumu, tāpēc tie ir ļoti plastiski. Savukārt Progresā māli satur ievērojami lielāku smilšu un putekļu frakciju daudzumu. Sevišķi atšķirīgs ir putekļu frakcijas daudzums – Progresā mālos tas ir gandrīz trīs reizes lielāks. Ņemot vērā abu mālu atšķirīgo granulometrisku sastāvu, plastiskas masas sagatavošanai izmantots atšķirīgs ieaucamā ūdens daudzums. Abu pētīto mālu granulometriskais sastāvs parādīts 1.tabulā.

1.TABULA

LAŽAS UN PROGRESA MĀLU GRANULOMETRISKAIS SASTĀVS (MASAS %)

| Mālu frakcijas | Mālu atradnes | |
|--|---------------|----------|
| | Laža | Progress |
| Smiltis, $\varnothing > 0,05$ mm | 3,39 | 8,45 |
| Putekļi, $\varnothing 0,05-0,005$ mm | 14,31 | 46,88 |
| Mālainā frakcija, $\varnothing < 0,005$ mm | 82,30 | 44,67 |

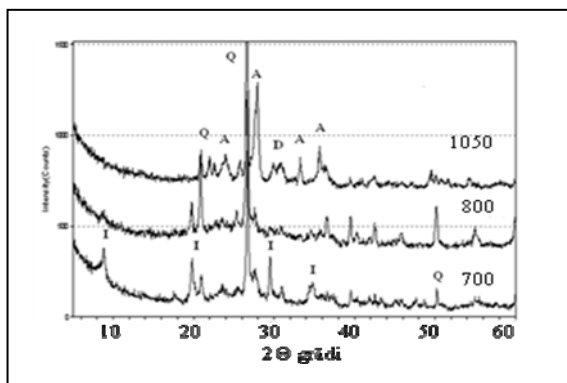
Ķīmiskā sastāva ziņā abi māli atšķiras galvenokārt ar alumīnija oksīda un dzelzs oksīda saturu, kā arī kalcija un magnija oksīdu summāro saturu, par ko liecina arī atšķirīgie masas zudumi karsējot mālus 1000°C temperatūrā. Lažas un Progresā mālu ķīmiskais sastāvs parādīts 2.tabulā.

2.TABULA

LAŽAS UN PROGRESA MĀLU ĶĪMISKAIS SASTĀVS (MASAS %)

| Oksīdi | Lažas māli | Progresa māli |
|--------------------------------|------------|---------------|
| SiO ₂ | 46,43 | 51,82 |
| Al ₂ O ₃ | 18,74 | 14,69 |
| Fe ₂ O ₃ | 7,06 | 5,47 |
| CaO | 6,62 | 8,27 |
| MgO | 3,25 | 2,52 |
| TiO ₂ | 0,59 | 0,59 |
| K ₂ O | 3,62 | 3,35 |
| Na ₂ O | 0,41 | 0,53 |
| Karsēšanas zudumi 1000°C | 9,64 | 10,02 |

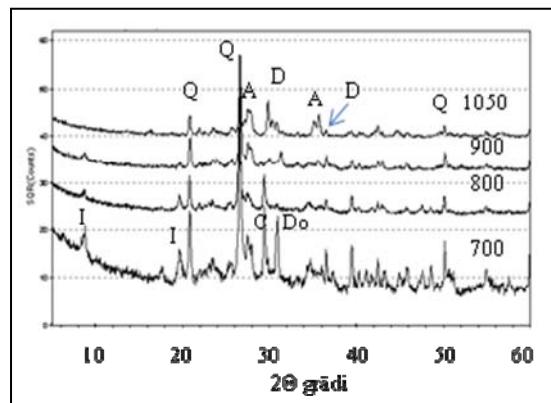
Abu mālu mineraloģiskais sastāvs ir līdzīgs – galvenais mālu minerāls ir illīta tipa hidroviszlas un neliels daudzums kaolīnīta, kuri veido mālu frakciju. Piemaisījumus mālos veido kvarcs smilšu veidā (galvenokārt smilšu frakcijā un daļēji arī putekļu frakcijā), kalcīts un neliels kālija laukšpata (mikrokļīna) daudzums, kuri sastopami putekļu frakcijā.



1.att. Dažādās temperatūrās apdedzinātu Lažas mālu granulu difraktogrammas: Q – kvarcs, I – illīts, A – anortīts, D – diopsīds.

Rentgena staru difraktogrammas Lažas un Progresa māliem norāda uz dolomīta klātbūtni. Difrakcijas līnijas šo mālu dažādās temperatūrās apdedzināto paraugu rentgena staru fāžu analīze liecina par apdedzināšanas laikā notikušo termoķīmisko procesu rezultātiem. Difraktogrammas parādītas Lažas mālu paraugiem 1.attēlā un Progresa mālu paraugiem 2.attēlā. Rezultātu analīze rāda, ka 700°C un 800°C temperatūrā apdedzinātos paraugos vēl ir saglabājušās illīta difrakcijas līnijas. Arī 900°C temperatūrā apdedzinātu granulu difraktogrammās vēl redzamas mazas intensitātes illīta difrakcijas līnijas, bet 1050°C apdedzinātās granulās bez kvarca, kura difrakcijas līnijas saglabājas visās apdedzināšanas temperatūrās, parādās jaunu kristālisko fāžu difrakcijas līnijas. No mālu minerālu, dolomīta un kalcīta termiskās sadalīšanās produktiem izveidojušās 2 jaunas kristāliskās fāzes: anortīts (kalcija laukšpats) un diopsīds (kalcija un magnija silikāts).

Granulās bez kristāliskajām fāzēm ir arī poras, kas radušās, sadegot organiskajām piedevām, sadaloties karbonātiem un sablīvējoties materiālam.



2.att. Dažādās temperatūrās apdedzinātu Progresa mālu granulu difraktogrammas: Q – kvarcs, I – illīts, C – kalcīts, Do – dolomīts, D – diopsīds, A – anortīts.

Poru struktūras analīze pēc dzīvsudraba porozimetrijas rezultātiem uzrāda būtiskas abu mālu granulu atšķirības. Lažas mālu granulās ir viens dominējošais poru izmērs, kurš, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 900°C, pārvietojas lielākā izmēra poru virzienā, bet granulās, kuras apdedzinātas 1050°C temperatūrā, izzūd šis dominējošais poru izmērs un parādās poras nanoizmēru diapazonā. Visā apdedzināšanas temperatūru diapazonā ievērojami samazinās poru tilpums. Savukārt Progresa mālu granulu gadījumā 700°C un 800°C temperatūrās apdedzinātām granulām nav raksturīgs kāds noteikts dominējošais poru izmērs, bet tās ir mazākas par 1 μm. 900 un 1050°C temperatūrās apdedzinātās granulās parādās dominējošs poru izmērs 0,4–0,2 μm rajonā. Salīdzinot ar Lažas mālu granulām, Progresa mālu granulās poru tilpums ir neliels 0,90 cm³/g (700°C, 3a att.), un tas samazinās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru līdz 0,35 cm³/g (1050°C, 3.c att.). Dzīvsudraba porozimetrijas rezultāti apkopoti 3.tabulā, bet ar slāpekļa adsorbcijas metodi nanoporu analīzei iegūtie rezultāti parādīti 4.tabulā.

Kā liecina materiāla poru struktūras pētījumi, izmantojot dzīvsudraba porozimetriju (3.tabula), Progresa mālu granulu porainība ir ievērojami lielāka nekā Lažas mālu granulu porainība visās apdedzināšanas temperatūrās. Sevišķi liela atšķirība abu mālu granulu porainības lielumos ir augstākās temperatūrās apdedzinātam materiālam. Ja treknajam Lažas mālam ar ļoti augstu mālainās frakcijas saturu porainība samazinās no ~15 % līdz ~5 %, tad smilšainajiem Progresa māliem tā ir 18 – 22 % robežās visā apdedzināšanas temperatūru intervālā. Vidējais poru diametrs Progresa mālu granulās ir apmēram 2 reizes lielāks nekā Lažas mālu granulās, bet īpatnējās virsmas lielums savukārt, tieši pretēji, ir apmēram divas reizes mazāks nekā Lažas mālu granulām.

3.TABULA
DZĪVSUDRABA POROZIMETRIJAS REZULTĀTI

| Temperatūra, °C | Progresa mālu granulas | | | | Lažas mālu granulas | | | |
|-----------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------|
| | Porainība, % | Šķiet. blīvums, g/cm ³ | Īpatn. virsma, m ² /g | Vid.diametrs, nm | Porainība, % | Šķiet. blīvums, g/cm ³ | Īpatn. virsma, m ² /g | Vid.diametrs, nm |
| 700 | 18,02 | 1,06 | 12,29 | 80 | 15,27 | 0,76 | 30,68 | 40 |
| 800 | 21,81 | 1,12 | 9,32 | 120 | 14,15 | 0,73 | 16,21 | 70 |
| 900 | 20,50 | 0,98 | 3,63 | 340 | 12,04 | 0,74 | 6,07 | 170 |
| 1050 | 20,66 | 1,06 | 1,56 | 710 | 4,79 | 0,86 | 2,67 | 140 |

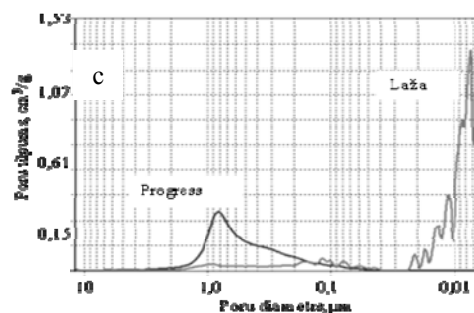
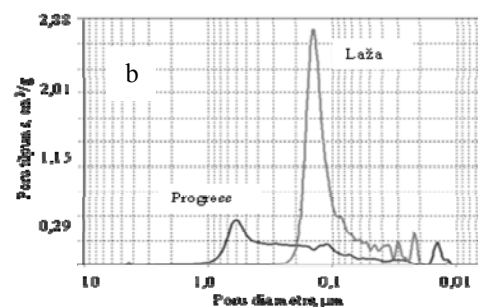
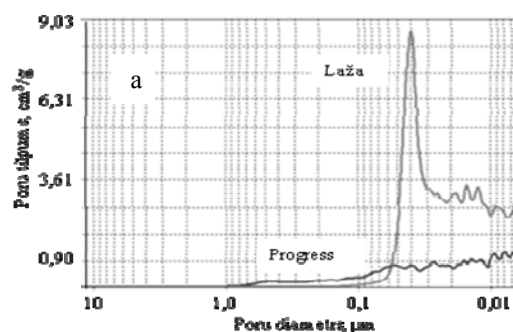
4.TABULA
SLĀPEKĻA ADSORBCIJAS REZULTĀTI

| Temperatūra, °C | Progresa māli | | | Lažas māli | | |
|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| | Poru tilpums, cm ³ /g | Īpatnējā virsma, m ² /g | Vidējais poru rādiuss, nm | Poru tilpums, cm ³ /g | Īpatnējā virsma, m ² /g | Vidējais poru rādiuss, nm |
| 700 | 0,001 | 0,49 | 1,64 | 0,07 | 24,74 | 1,80 |
| 800 | 0,01 | 4,82 | 1,80 | 0,02 | 7,23 | 1,80 |
| 900 | 0,003 | 1,22 | 2,29 | 0,003 | 1,48 | 1,63 |
| 1050 | 0,002 | 0,69 | 1,64 | 0,001 | 0,05 | 4,14 |

Salīdzinot abu mālu granulu poru struktūras pētījumu rezultātus nanometru diapazonā, kas noteikti ar slāpekļa adsorbcijas metodi (4.tabula), kopējā likumsakarība ir līdzīga, bet atšķirība vērojama 1050°C temperatūrā apdedzinātu granulu gadījumā: īpatnējā virsma Lažas mālu granulās ir apmēram 10 reizes mazāka nekā Progresa mālu granulās. Savukārt vidējais poru rādiuss nanometru diapazonā Lažas mālu granulās ir vairāk nekā divas reizes lielāks par poru rādiusu Progresa mālu granulās. Šie iegūtie rezultāti arī raksturo atšķirīgo mālu saņemšanas procesu dažāda granulometriskā mālu sastāva gadījumā.

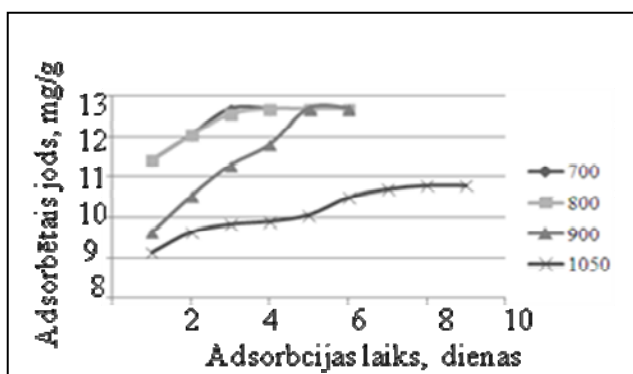
3. attēlā parādīts ar dzīvsudraba porozimetriju noteiktais poru izmēru sadalījuma salīdzinājums Lažas un Progresa mālu granulās dažādās apdedzināšanas temperatūrās. 700°C temperatūrā apdedzinātās granulās (3.a.att.) Lažas māliem ir izteikts raksturīgs poru izmērs 0,05 μm (50 nm), kamēr Progresa mālu granulām poru diametrs ir mazāks par 0,1 μm (100 nm). 800°C temperatūrā apdedzinātās abu mālu granulās nav viena raksturīga poru izmēra, bet tas ir robežās no 0,15 līdz 0,01 μm Lažas māliem un mazāks par 0,4 μm Progresa māliem. Izteikts raksturīgs poru izmērs ir 900°C (3.b.att.) temperatūrā apdedzinātām Lažas mālu granulām, bet tas pārvietojas lielākā poru izmēra virzienā. Progresa mālu gadījumā šajā temperatūrā apdedzinātām granulām izteiktāks poru izmērs ir 0,6 μm. Pilnīgi atšķirīgs poru izmēru sadalījums ir 1050°C temperatūrā apdedzinātām abu mālu granulām (3.c.att.). Lažas mālu granulās poru izmēri ir < 0,02 μm, bet Progresa mālu granulās tie ir 4–0,1 μm.

Lažas mālu granulu sorbcijas spējas noteikšanas rezultāti atkarībā no izturēšanas laika joda šķīdumā liecina, ka 700 un 800°C temperatūrā apdedzinātās granulās 1 dienas laikā adsorbē lielāko daļu (apm. 90 %) no visa šķīdumā esošā joda daudzuma (4.att.). Palielinot izturēšanas laiku šķīdumā, adsorbētais joda daudzums palielinās un pēc 4 diennakšu izturēšanas granulās ir adsorbējušas visu šķīdumā esošo jodu.



3.att. Poru izmēru sadalījums 700° (a), 900° (b) un 1050°C(c) temperatūrās apdedzinātām Lažas un Progresa mālu granulām.

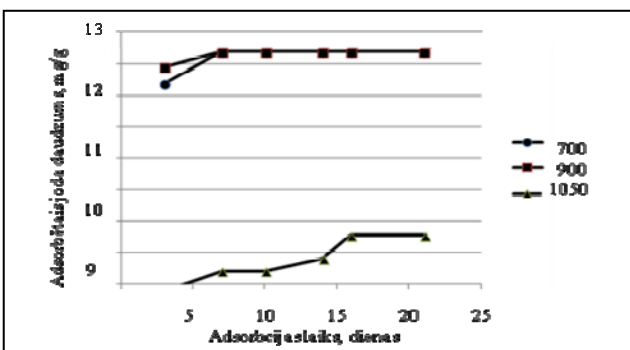
900°C temperatūrā apdedzinātās granulās joda adsorbcijas ātrums samazinās un viss jods tiek adsorbēts 7 dienu laikā. 1050°C temperatūrā apdedzinātās granulas adsorbē jodu vēl lēnāk un pēc 9 dienām ir adsorbēts 89 % šķīdumā esošā joda.



4.att. Joda adsorbcija no 0,01 n šķīduma ar dažādās temperatūrās apdedzinātām Lažas mālu granulām.

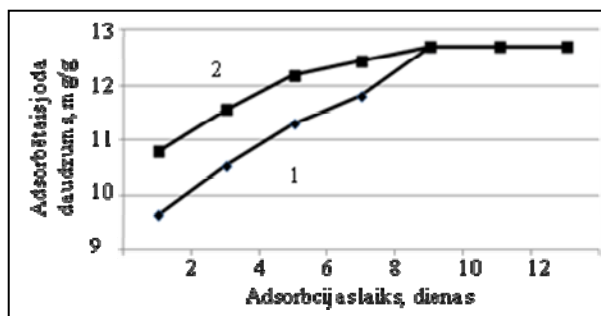
Nedaudz līdzīga adsorbcijas aina redzama Progresā mālu granulām. 6 dienās viss šķīdumā esošais jods ir adsorbējies uz 700 - 900°C temperatūrā apdedzinātām granulām (5.att.). Savukārt 1050°C temperatūrā apdedzinātās granulas 4 dienu laikā adsorbē 70 % no šķīdumā esošā joda daudzuma. Pat pēc 21 dienas tās ir adsorbējušas tikai 76 % joda.

Salīdzinot adsorbcijas spēju vienādos apstākļos apdedzinātām granulām ar atšķirīgiem Latvijas kvartāra māliem, redzams, ka nav viennozīmīgs rezultāts visās apdedzināšanas temperatūrās. 700 un 900°C temperatūrā apdedzinātām granulām lielāka adsorbcijas spēja ir Progresā mālu, bet 800 un 1050°C temperatūrā apdedzinātām granulām tā ir lielāka Lažas mālu gadījumā. 6. un 7.attēlā parādīts šo rezultātu salīdzinājums.

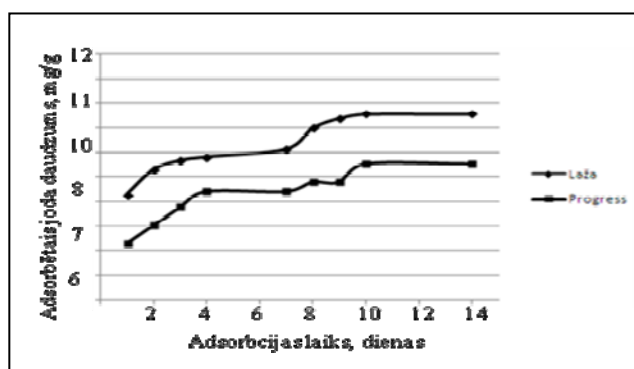


5.att. Joda adsorbcija no 0,01 n šķīduma ar dažādās temperatūrās apdedzinātām Progresā mālu granulām.

Paaugstinot granulu apdedzināšanas temperatūru, adsorbētā joda daudzuma atšķirība palielinās, kas liecina par mālu granulometriskā sastāva ietekmi un keramikas materiāla īpašībām. 700°C temperatūrā apdedzinātām granulām adsorbcijas ātrums ir atšķirīgs, pie kam lielāks tas ir liesāko Progresā mālu granulām (6.att.) un tikai pēc 9 dienām tas kļūst vienāds. Savukārt 1050°C apdedzināta materiāla gadījumā uz Lažas mālu granulām adsorbētais joda daudzums ir lielāks un tas saglabājas neatkarīgi no sorbcijas ilguma (7.att.).

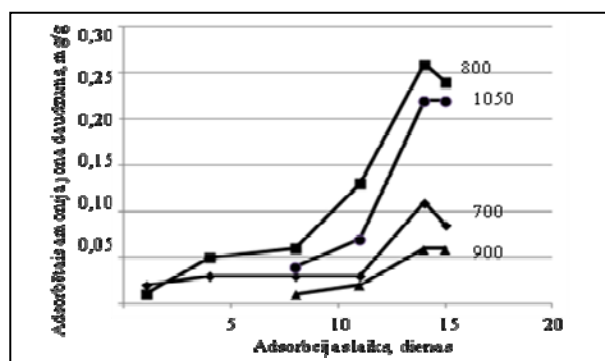


6.att. 700°C temperatūrā apdedzinātu Lažas un Progresā mālu joda adsorbcijas salīdzinājums: 1- Laža; 2- Progresā.



7.att. 1050°C temperatūrā apdedzinātu Lažas un Progresā mālu joda adsorbcijas salīdzinājums.

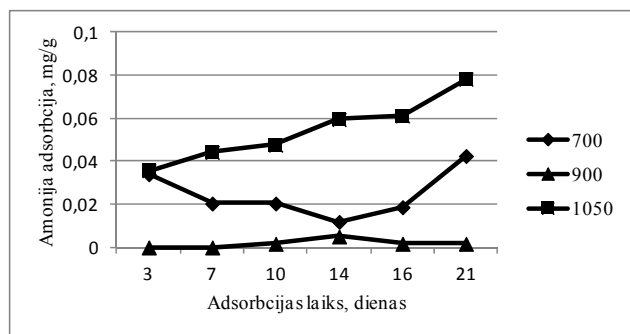
Amonija jona adsorbcijas spējas izmaiņa atkarībā no apdedzināšanas temperatūras un sorbcijas laika ir atšķirīga, salīdzinot ar joda adsorbciju. Lažas mālu gadījumā vislielākā sorbcijas spēja ir 800 un 1050°C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem (8.att.), pie kam tas nepārsniedz 0,22-0,26 mg/g, tas ir, 15 dienu laikā keramikas granulas adsorbē 2,4 % no šķīdumā esošā amonija jona. 700 un 900°C temperatūrā apdedzinātās granulas adsorbē vēl mazāk amonjaka, tikai 0,5 - 1,0 % no šķīdumā esošā amonjaka.



8.att. Amonija adsorbcija uz dažādās temperatūrās apdedzinātu Lažas mālu granulām no 0,03 n amonjaka šķīduma

Apskatot amonija sorbciju Progresā mālu granulās (9.att.), redzams, ka to sorbcijas spēja 1050°C temperatūrā apdedzinātām granulām ir līdz 0,06 mg/g, kas nepārsniedz 1,5 % no šķīdumā esošā amonija jona daudzuma. Pārējās temperatūrās apdedzinātās granulas amonjaku praktiski

neadsorbē. Šāds rezultāts varētu būt saistīts ar granulometriskā sastāva ziņā atšķirīgu kvartāra mālu keramikas struktūru.



9.att. Amonija adsorbēšana uz dažādās temperatūrās apdedzinātām Progresa mālu granulām no 0,03 n amonjaka šķīduma.

Salīdzinot un analizējot iegūtos rezultātus un ņemot vērā adsorbējamo vielu rādītājus: nehidratēta NH_4^+ jona rādītājs ir 0,143 nm, bet J_2 molekulas rādītājs 0,133 nm, redzams, ka abu jonu salīdzinošā sorbcijas aktivitāte ir ievērojami atšķirīga. Tam varētu būt divi iemesli. Pirmkārt, hidratēta amonija jona rādītājs ir ievērojami lielāks par nehidratēta jona rādītāsu, tāpēc tā saistīšanās uz poru virsmas ir iespējama mazākā mērā. Otrkārt, sorbcijas procesu ietekmē granulā radītās šķīduma pH izmaiņas – 700-900°C temperatūrā apdedzinātās granulas rada bāzisku vidi, bet labākā amonija jona sorbcija ir 1050°C temperatūrā apdedzinātām granulām, kuras rada šķīdumā neitrālu vidi. Kopumā labāku sorbcijas aktivitāti uzrāda keramikas granulas, kas iegūtas no kvartāra māliem ar lielu mālu frakcijas saturu, t.i., Lažas atradnes māliem.

IV. SECINĀJUMI

Latvijas kvartārie māli ir izmantojami porainu keramikas granulu ražošanai, kas ir izmantojamas piesārņota ūdens attīrīšanai. Granulu sorbcijas aktivitāti nosaka gan pašu izmantoto kvartāra mālu ķīmiskais un granulometriskais sastāvs, gan granulu apdedzināšanas temperatūra. Apdedzināšanas procesā materiālā rodas ievērojams daudzums nanoizmēra poru, un to īpatnējās virsmas lielums ir svarīgs rādītājs, kas nosaka materiāla sorbcijas spēju. Sorbcijas process ir atkarīgs no ķīmiskās saites veida piesārņojošajā vielā, no piesārņojošās vielas molekulas vai jona izmēriem un no šķīduma pH, kura izmaiņas rada karbonātu sadalīšanās apdedzinot granulas 700 - 900°C temperatūrās. Sorbcijas aktivitāte attiecībā uz savienojumiem ar molekulāro saiti nav atkarīga no šķīduma pH, bet gan no nanoizmēra poru virsmas laukuma. Sorbcijas aktivitāti attiecībā uz savienojumiem ar jonu saiti bez poru virsmas lieluma ietekmē arī šķīduma pH.

Ruta Svinka, Visvaldis Svinka, Līga Dabare. Sorption Properties of Ceramic Pellets Produced from Quaternary Clays

Porous ceramic pellets from Latvian clays were investigated for the purification of wastewater. In the research, two Quaternary clays of deposits Laza and Progress were used with different chemical compositions and grain size distributions. Sawdust as combustible additive was used for the enlargement of pellet porosity. Pellets were fired at 700, 800, 900 and 1000°C temperature. Thermal analysis, X-ray phase analysis, nitrogen adsorption method (BET) and mercury porosimetry method were used for the characteristics of raw clay and fired materials. Sorption activity of pellets was determined concerning substances with molecular and ionic bond during 14 days. The type of clay and firing temperature influences the sorption time. Large number of nano-size pores is formed during the sintering process of clays, and the specific surface area of pores determines the sorption activity. Pellets fired at 700-900°C had the best sorption activity concerning iodine. All amount of iodine is adsorbed during 4 days on the Laza clay pellets, but on the Progress clay pellets during 7 days. Sorption activity of substance with

IZMANTOTĀ LITERATŪRA.

- [1] Švinka, R., Švinka, V., Pētersone, E. Latvijas mālu sorbcijas īpašības un to izmantošana ūdens attīrīšanai. *Latvijas Ķīmijas žurnāls*, 1994, Nr. 3, 280. - 285. lpp.
- [2] Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). *Applied Clay Science*, 2005, vol. 30, pp. 199 – 208. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2005.03.008>
- [3] Svinka, R., Pētersone, E., Cimmers, A., Svinka, V. Sorption process in the illite type Latvian clays and thermal binding of heavy metal ions. *Materials of Intern. Conf., Lithuania. "Technology of Silicate"*, Kaunas, 1998, pp. 13 - 16.
- [4] Abu-Eishah, S.I. Removal of Zn, Cd and Pb ions from water by Sarooj clay. *Applied Clay Science*, 2008, vol. 42, pp. 201 – 205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.003>
- [5] Švinka, A., Cimmers, A., Svinka, V. Smago metālu jonu saistības pakāpe keramikos materiālos. *Neorganiskie stikli, pārklājumi un materiāli*, RPI izdevn., Rīga, 1991., 98. – 103.lpp. (krievu val.)
- [6] Sedmale, G., Šperberga, I., Hmelovs, A., u.c. Dabas aizsardzībai motivēti keramikas materiāli, pielietojot Latvijas minerālās izejvielas. *RTU Zinātniskie raksti. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2009, 19. sējums; 8. – 87. lpp.
- [7] Priyantha, N., Bandaranayaka, A. Investigation of kinetics of Cr(VI)-fired brick clay interaction. *J. Hazard. Mater.*, 2011, No.188, pp.193 – 197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.090> Blūms, A., Kampars, V. Svina jonu adsorbēšana uz apdedzinātām māla lodītēm no ūdens šķīdumiem. *RTU Zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2007, 15. sējums, 48. – 50. lpp.
- [8] Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon W., et.al. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Sep. Purif. Technol.*, 2004, No. 35, pp.11 – 22.
- [9] Khazali, O., Abu-El-Halawa, R., Al-Shou'od K. Removal of copper(II) from aqueous solutions by Jordanian pottery materials. *J. Hazard. Mater.*, 2007, No.139, pp.67 – 71.
- [10] Labidi, N.S. Removal of mercury from aqueous solutions by waste brick. *Int. J. Environ. Res.*, 2008, vol.2 (3), pp.275 – 278. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.005>
- [11] Švinka, V., Bidermanis, L., Svinka, R., u.c. Termoķīmiskās reakcijas mālu minerālos šūnu keramikas iegūšanai. *RTU Zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2011, 24. sējums, 56.-60. lpp.

Ruta Svinka, Dr.sc.ing. (1993) RTU. Leading researcher in Riga Technical University Faculty of Material Science and Applied Chemistry Institute of Silicate Materials. Author of upwards 90 scientific works and 8 patents in the field of silicate materials and technical ceramic. The Member of American Ceramic Society, the Member of board of Latvian Materials Research Society. Phone: +37167615560, e-Mail svinka@ktf.rtu.lv

Visvaldis Svinka, Dr.sc.hab.ing. (1997) RTU. Assoc.prof., leading researcher in Riga Technical University Faculty of Material Science and Applied Chemistry Institute of Silicate Materials. Author of upwards 100 scientific works and 16 patents in the field of silicate materials and technical ceramic. The Member of German Ceramic Society, Member of Scientific Doktorate Council P-02. Phone: +37167615560 e-Mail: svinka@ktf.rtu.lv

Līga Dabare, B.sc. (2012) student in master program, scientific assistant in Riga Technical University Faculty of Material Science and Applied Chemistry Institute of Silicate Materials. Author of 2 scientific publication in field of clay ceramic. Phone: +37128862365, e-Mail dabarel@inbox.lv

ionic bond (ammonia ion) was small and the best sorption ability was shown by the pellets of Laza clay fired at the temperature of 1050°C. In Quaternary lime rich clay pellets as a result of thermal decomposition of carbonates pH of solution increases in water medium and influences the sorption of substances with an ionic bond, but sorption of substances with a molecular bond is not influenced. Sorption of inorganic substances from wastewater is a selective property of porous clay ceramics. To produce ceramic materials for wastewater purification, clays with a high content of small grains ($\varnothing < 0.005$ mm) should be used.

Рута Швинка, Висвалдис Швинка, Лига Дабаре. Сорбционные свойства керамических гранул из четвертичной глины

Керамические гранулы из глины Латвии были исследованы с целью применения их для очистки сточных вод. Были использованы четвертичные глины месторождений Лажа и Прогресс с разным химическим и гранулометрическим составом. Для увеличения пористости гранул в качестве выгорающей добавки применялись опилки в количестве 2 вес.%. Глиняные гранулы обжигались при температурах 700, 800, 900 и 1050°C. Для характеристики глин и обожженных материалов использовались термический анализ, рентгенофазовый анализ, адсорбция азота (ВЕТ) и ртутная порозиметрия. Сорбционная активность была определена по отношению к веществам с молекулярной и ионной связью в продолжительности 14 дней. Сорбционная активность увеличивается в течение времени в зависимости от исходной глины и температуры обжига гранул. Наибольшую сорбционную активность по отношению к йоду имеют гранулы, обожженные при температуре 700 - 900°C. На гранулах глины месторождения Лажа весь йод был адсорбирован в течение 4 дней, а на гранулах глины месторождения Прогресс в течении 7 дней. Сорбционная активность гранул по отношению к иону аммония весьма мала, однако она больше на гранулах глин месторождения Лажа, обожженных при температуре 1050°C. При спекании глин образуется большое количество пор наноразмера с большой удельной поверхностью, что и определяет сорбционную активность. В результате разложения карбонатов при обжиге четвертичной глины эти гранулы увеличивают щелочность водной среды и влияют на сорбционную активность гранул по отношению к веществам с ионной связью, но не влияют на сорбционную активность по отношению к веществам с молекулярной связью. Сорбционная способность неорганических соединений из сточных вод является селективным свойством пористой керамики, полученной из глины. Глины, содержащие большое количество глинистой фракции с размером зерен менее 0,005мм, являются более пригодным сырьем для производства пористых гранул для очистки сточных вод.