

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE
VIDES ZINĀTNES NODAĻA

NAFTAS SORBENTI UZ KŪDRAS BĀZES

Bakalaura darbs

Autors: Dmitrijs Poršņovs
Stud. Apl. dp08093
Darba zinātniskais vadītājs:
Profesors, Dr. habil. ķīm., Māris Kļaviņš

Rīga, 2011

DARBA PUBLICĒŠANA

Dmitriy Porshnov, Maris Klavins (2010) Sorption of Hydrocarbons on Peat, and Possibilities for Using Peat-Based Oil Sorbent for Treatment of Polluted Areas. Linnaeus ECO-TECH'10 Kalmar, Sweden, November 22-24.

Dmitrijs Poršņovs, Māris Kļaviņš (2011) Kūdras termiskās apstrādes ietekme uz tās ķīmisko struktūru un naftas ogļūdeņražu sorbcijas īpašībām. Latvijas Universitātes Raksti, Zemes un Vides zinātnes. 762 sēj. 72-82 lpp.

Dmitrijs Poršņovs (2011). Preparāti uz kūdras bāzes naftas piesārņojuma lokalizācijai un likvidācijai. LU 69 zinātniskā konference.

Maris Klavins, Dmitry Porshnov (2011) Peat as sorbent for oil. WSEAS/NAUN International Conference, Corfu Island, Greece, July 14-17, 2011. (Pieņemts publicēšanai)

Dmitry Porshnov, Maris Klavins (2011) Oil sorption on the raised bog peat modified with humic acids. IHSS Nordic-Baltic Chapter. June 19-22, 2011 Oslo, Norway. (Pieņemts publicēšanai)

ANOTĀCIJA

Darbs ir veltīts naftas piesārņojuma likvidēšanas preparātu: sorbentu izstrādei uz kūdras bāzes. Kūdras modificēšana ir veikta ar ķīmiskajām un fizikālajām metodēm. Iegūto rezultātu raksturošanai un analīzei izmantota gravimetrija, Furje transformācijas infrasarkanā spektrometrija, diferenciāļtermiskā analīze, termogravimetrija un diferenciāļtermiskā gravimetrija. Darba rezultātā ir novērtētas 5 kūdras modificēšanas metodes, noteikts optimāls kūdras tips un botāniskais sastāvs naftas sorbentu ražošanai, noteikti optimāli apstākļi kūdras termiskajai hidrofobizācijai, kā arī raksturotas konkrētas strukturālas izmaiņas kūdras organiskajā vielā, kas noved pie tās īpašību uzlabošanās, termiskās apstrādes rezultātā.

Atslēgas vārdi: kūdra, naftas sorbenti, hidrofobizācijas, FTIR, DTA, DTG.

ANNOTATION

The aim of this thesis work is a preparation of sorbents for oil spills cleanup on a base of peat. Modification of peat has been carried out with chemical and physical methods. Gravimetry, Fourier transformation IR spectroscopy, differential thermal analysis, thermogravimetry and differential thermal gravimetry were used for analysis and characterization of obtained results. As a result of study 5 peat modification techniques were elaborated, determined the optimal peat type and botanical composition for production of oil sorbents, determined the optimal conditions for thermal hydrophobisation of peat, as well as investigated specific structural changes in peat which resulted in improvement of hydrocarbon sorption characteristics.

Keywords: peat, oil sorbent, hydrophobisation, FTIR, DTA, DTG.

SATURA RĀDĪTĀJS

DARBA PUBLICĒŠANA	2
SATURA RĀDĪTĀJS	5
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	9
1.1. Nafta un vides piesārņojums ar to	9
1.2. Naftas izlijumu lokalizēšana un likvidācija ūdens vidē	15
1.3. Sorbenti un to izmantošana naftas piesārņojuma likvidācijai	19
1.4. Kūdra, tās veidošanās, fizikālās un ķīmiskās īpašības	22
1.5. Naftas sorbenti uz kūdras bāzes	26
1.6. Biosorbenti un augsnes melioranti uz kūdras bāzes	30
2. MATERIĀLI UN METODES	34
2.1. Atšķirīgu kūdras slāņu sorbcijas kapacitātes novērtēšana	34
2.2. Eļļas sorbcijas kinētika uz ķīmiski nemodificētas kūdras	35
2.3. Optimālas temperatūras noteikšana kūdras termiskajai apstrādei	35
2.4. Kūdras hidrofobizēšana ar termiskās apstrādes palīdzību	35
2.5. Kūdras hidrofobizēšana ar trimetilhlorsilānu	36
2.6. Kūdras hidrofobizēšana ar dimetilsulfātu	36
2.7. Kūdras hidrofobizēšana ar polimetilhidroksisilānu	36
2.8. Kūdras apstrāde ar humīnskābēm	37
2.9. Naftas sorbcijas eksperiments	37
2.10. Eļļas sorbcijas eksperiments	37
2.11. Peldspējas novērtēšana	38
2.12. Ūdens sorbcijas eksperiments	38
2.13. Naftas sorbcijas kinētikas pētījumi	38
2.14. Infrasarkanā spektrometrija	38
2.15. Termogravimetrija	39
3 REZULTĀTI UN DISKUSIJA	40
3.1. Atšķirīgu kūdras slāņu sorbcijas īpašību izpēte	40
3.2. Temperatūras noteikšana kūdras termiskajai apstrādei	41
3.3. Kūdras modificēšana ar trimetilhlorsilānu	44
3.4. Kūdras modificēšana ar dimetilsulfātu	45
3.5. Kūdras modificēšana ar polimetilhidrosiloksānu	45
3.6. Kūdras modificēšana ar HV	47
3.7. Kūdras modificēšana ar termisko apstrādi	48
3.8. Naftas sorbcijas kinētika uz modificētas kūdras	50
3.9. Modificētu kūdras paraugu FTIR spektroskopiskā raksturošana	50
3.10. Termiskās analīzes rezultāti	56
3.11. Kopsavilkums	58
SECINĀJUMI	60
PATEICĪBAS	61
LITERATŪRA	62
ELEKTRONISKIE AVOTI	66

IEVADS

Mūsdienās par cilvēcei ārkārtīgi nozīmīgu resursu ir kļuvusi nafta. Tā tiek aktīvi izmantota transporta, enerģētikas, ķīmiskās ražošanas, kā arī citās tautsaimniecības nozarēs. Pieaugot naftas produktu patēriņam, arvien aktuālāks kļūst jautājums par to ietekmi uz vidi. Vides problēmas parādās jau naftas iegūšanas stadijā, turpinās transportēšanas, pārstrādes un izmantošanas procesos, un beidzas ar naftas produktu izmantoto atlikumu racionālu izmantošanu, deponēšanu, vai likvidēšanu (Kalniņa 2006). Nafta un tās pārstrādes produkti ir atzīstami par ļoti bīstamiem piesārņotājiem, kuru nonākšana vidē nenovēršami pasliktina vides kvalitāti un rada nopietnu ilgtermiņa ietekmi uz to. Vides piesārņojums ar naftu rodas tai nonākot vidē, parasti avāriju vai izlijumu rezultātā, kā arī difūzā piesārņojuma avotu ietekmē. Visbiežākie naftas piesārņojuma avoti Latvijā ir naftas un naftas produktu cauruļvadi, naftas produktu pārkraušanas vietas, dzelzceļu un lokomotīvu remonta staciju teritorijas, degvielas uzpildes stacijas, autobāzes, degvielas uzglabāšanas vietas, kā arī padomju armijas degradētās teritorijas (Kļaviņš 2009). Ļoti nozīmīga ir ātra un pareiza reaģēšana uz naftas izplūdumiem vidē, kas var būtiski samazināt izplūduma ietekmi uz vidi, kā arī citas negatīvās sekas. Šī iemesla dēļ, ļoti nozīmīgas ir ātras un efektīvas metodes naftas un naftas produktu savākšanai avāriju gadījumos. Viena no tādām metodēm ir sorbentu izmantošana.

Sorbenti ir materiāli, kas tiek izmantoti lai saistītu naftu un naftas produktus, balstoties uz adsorbcijas, absorbcijas, vai abu šo parādību kombinācijas principu. Patlaban par komerciāli veiksmīgākajiem sorbentiem ir uzskatāmi sintētiskie polimēru materiāli: polipropilēns un poliuretāns. Tomēr tiem piemīt būtiski trūkumi: tie nav biodegradējami, to iznīcināšana pēc izmantošanas ir dārga, bet deponēšana bīstama videi. Pēdējos gados ir veikti daudzi pētījumi, kas pierādījuši, ka lētu, efektīvu un biodegradācijai pakļautu sorbentu ražošana ir iespējama, par pamatu izmantojot dabīgus augu izcelsmes materiālus: koksnes apstrādes atkritumus, augu šķiedras, sēklas, mizas, kā arī kūdras un citus līdzīgus materiālus. Tas nozīmē, ka mūsdienās izstrādājot sorbentus ir nepieciešams ņemt vērā ne tikai gatavā produkta kvalitāti un raksturlielumus, bet arī izejvielu pieejamību un izmaksas (Новосёлова и Сироткина 2008).

Par vienu no interesantākajiem dabīgiem materiāliem, naftu sorbējošu produktu izgatavošanai ir uzskatāma kūdra, kas ir izmantojama gan patstāvīgi, gan arī kā kombinētu sorbentu un kompleksas darbības kompozītmateriālu sastāvdaļa (Новосёлова и Сироткина

2008). Pasaulē sorbenti uz kūdras bāzes tiek izstrādāti un ražoti jau vairāk kā 10 gadus. Tomēr neskatoties uz izejvielas pieejamību un nelielajām izmaksām, nav atrodami dati par Latvijā veiktiem pētījumiem, vai patentētiem tehniskajiem risinājumiem, šajā jomā. Ņemot vērā to, ka Latvijā pastāv ievērojami kūdras resursi, ir nepieciešams meklēt risinājumus un jaunas tehnoloģijas, lai tie varētu tikt izmantoti, radot produktus ar augstu pievienoto vērtību. Naftas sorbentu ražošana, par pamatu izmantojot kūdru, noteikti varētu būt viena no tām. Tas nozīmē, ka pētījumi šajā jomā ir nozīmīgi gan no vides aizsardzības, gan arī no ekonomikas viedokļa.

Šī darba **mērķis** ir iegūt informāciju par naftas un citu ogļūdeņražu sorbciju uz kūdras un iespējām izmantot kūdru, ar naftu piesārņotas vides attīrīšanai, kā arī meklēt un pamatot metodes kūdras modificēšanai, kas uzlabotu kūdras hidrofobās un oleofīlas īpašības. Darba praktiskā daļa ir veikta LU ĢZZF vides kvalitātes monitoringa laboratorijā. Darba ietvaros ir izmantotas sekojošas analītiskās metodes: gravimetrija, Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija (FTIR), diferenciāļtermiskā analīze (DTA), diferenciāļtermiskā gravimetrija (DTG), termogravimetrija (TG). Kūdras modifikācija ir veikta sekojošos veidos: metilēšana ar metilējošo aģentu, termiskā apstrāde, pārklāšana ar silānorganisko polimēru, apstrāde ar alkilhlorosilānu, modifikācija ar kalcija humātu.

Darba gaitā paredzēts veikt sekojošus **uzdevumus**:

1. Noteikt kūdras tipu un botānisko sastāvu, kas piešķir kūdrai vislabākās sākotnējās sorbcijas īpašības.
2. Noteikt optimālus apstākļus kūdras termiskajai hidrofobizācijai.
3. Veikt kūdras modifikāciju ar mērķi uzlabot tās hidrofobās un oleofīlās īpašības, kā arī sorbcijas kapacitāti attiecībā pret naftas produktiem un citiem organiskiem savienojumiem, izmantojot sekojošas metodes: termiskā apstrāde, apstrāde ar alkilhlorosilānu, pārklāšana ar silānorganisko polimēru, hidroksilgrupu metilēšana ar metilējošo aģentu.
4. Pētīt kūdras modifikācijas produktu hidrofobās (oleofīlās) īpašības un sorbcijas raksturlielumus, novērtēt un salīdzināt izmantoto metožu efektivitāti.
5. Noteikt un izskaidrot strukturālas izmaiņas, kas norisinās kūdras struktūrā termiskās apstrādes rezultātā un noved pie ogļūdeņražu

sorbcijas īpašību uzlabošanās, izmantojot šim mērķim FTIR, DTA un DTG.

6. Novērtēt kūdras humusvielu un citu kūdras komponentu lomu kūdras termiskās hidrofobizācijas procesā.

Darba kopējais apjoms ir 69 lapaspuses, tas sastāv no ievada, literatūras apskata ar 6 apakšnodaļām, materiālu un metožu sadaļas ar 15 apakšnodaļām, rezultātu un diskusijas sadaļas ar 11 apakšnodaļām, secinājumiem, pateicību sadaļas un avotu saraksta.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Nafta un vides piesārņojums ar to

Nafta ir šķidr, eļļains kaustobiolīts. Mūsdienās ir pieņemts uzskatīt, ka nafta ir radusies, sadaloties biomasai, kas izgulsnējās seklo jūru sedimentos, bet pēc tam pārklājās ar jaunāku nogulumu kārtu un metamorfisma procesos karstuma un spiediena ietekmē pārveidojusies naftā. Laika gaitā tā ir migrējusi augšup līdz brīdim, kad nonākusi Zemes virspusē, vai atdūrusies pret blīviem iežu slāņiem, kurus pieņemts saukt par ģeoloģiskajiem sprostiem - barjerām. Tieši ģeoloģiskajos sprostos ieslēgtā nafta arī veido mūsdienu naftas atradnes (Kingston 2002). Pēc ķīmiskā sastāva naftu var definēt kā sarežģītu, savstarpēji šķīstošu ogļūdeņražu un citu organisko savienojumu maisījumu: komplicētu, dispersu sistēmu, ko raksturo sarežģīta iekšējā organizācija, kura var mainīties ārējo faktoru ietekmē (Батыева и др. 1984). Naftas sastāvā ir iespējams izdalīt tādas sastāvdaļas kā ogļūdeņražus, sveķus un asfaltēnus, minerālās sastāvdaļas, porfirīnus, heterocikliskos savienojumus, fenolus, sēra savienojumus. Ogļūdeņraži, kas ietilpst naftas sastāvā, ir iedalāmi trīs grupās: metāna ogļūdeņraži, naftēnu ogļūdeņraži un aromātiskie ogļūdeņraži. Vislielākais toksiskums ir raksturīgs aromātiskajiem ogļūdeņražiem. Savukārt metāna (parafīnu) ogļūdeņražus raksturo vislielākā ķīmiskā noturība. Sveķi un asfaltēni ir pseidocietā naftas sastāvdaļa: asfaltēni ir šķīstoši metāna ogļūdeņražos, savukārt sveķi nav. Minerālā daļa ir pelni, kas paliek pēc naftas sadedzināšanas. Sērs naftā parasti atrodas sērorganisko savienojumu formā: sērūdeņraža veidā un merkaptānos, kā arī tiofēnā un tā atvasinājumos, vai arī ir atrodams naftas sastāvā brīvā veidā (Чурсин и др. 2004). Produktu, kas tiek iegūti naftas pārstrādes rezultātā (naftas produktu), klāsts ir visai plašs. Kā svarīgākos var minēt benzīnu, petroleju, reaktīvo dzinēju degvielu, dīzeļdegvielu, dažādu veidu smērvielas, mazutu, šķīdinātājus. Visu šo produktu ārkārtēji lielā sociāla un ekonomiskā nozīme padara naftu par ļoti vērtīgu resursu un izejvielu.

Lai gan nafta miljoniem gadu ir bijusi vides dabiskā sastāvdaļa (Kingston 2002), tomēr cilvēka darbība padara iespējamus notikumus, kuru rezultātā vidē nonāk tādi naftas un tās pārstrādes produktu daudzumi, kuru ietekme nav novēršama vides dabisko aizsargreakciju rezultātā. Tādos gadījumos ir iespējams runāt par vides piesārņojumu ar naftu un/vai naftas produktiem. Pasaulē katru gadu transportēšanas, pārstrādes un izmantošanas gaitā tiek izkliedēti un nonāk vidē aptuveni 2% no iegūtās naftas, kas

skaitliski sastāda aptuveni 50 milj. tonnu. Tajā skaitā 25 milj. tonnu nokļūst uz sauszemes, 8 milj. tonnu pasaules Okeānā, savukārt 17 milj. tonnu nonāk atmosfērā gāzveida fāzē (Дровников 2009). Salīdzinājumam ir vērts pieminēt, ka naftas piesārņojums, kas nonāk vidē dabisku procesu rezultātā (naftai sūcoties cauri zemes garozas lūzumiem okeāna gultnē), ir aptuveni 100 reizes mazāks: tā apjoms pēc Jernelova (Jernelov 2010) datiem sastāda ap 0,6 milj. tonnu gadā.

Naftas piesārņojuma ietekme uz vidi ir būtiski atkarīga no tā, vai piesārņojumam ir pakļauti virszemes, pazemes ūdeņi, vai augsne. Tāpat ietekmes pakāpe ir būtiski atkarīga no citiem faktoriem: temperatūras, gadalaika, viļņu enerģijas, augsnes cilmieža un tml. Par ļoti būtisku faktoru ir atzīstams vidē nonākušu naftas produktu tips (1.1. tabula). Tomēr neatkarīgi no visiem minētiem faktoriem, vides piesārņojuma ar naftas produktiem ietekme nenoliedzami ir negatīva. Lai šo ietekmi uz vidi samazinātu, ir nepieciešams novērst piesārņojuma veidošanos, bet, ja vide ir tikusi piesārņota, veikt vides attīrīšanas un atjaunošanas pasākumus. Par vides attīrīšanu, naftas piesārņojuma kontekstā, sauc tādu rīcību, kas noved pie naftas ogļūdeņražu satura samazināšanās vidē līdz tādām līmenim, kas vairs nerada konstatējamu ietekmi uz ekosistēmas funkcionēšanu un teritorijas vai objekta izmantošanas iespējām. Savukārt vides atjaunošana ir pasākumu kopums, kas noved pie teritorijas vai objekta sākotnējās vides kvalitātes atjaunošanās un normālas funkcionēšanas nodrošināšanas (Kingston 2002).

Sauszemes piesārņojums ar naftu ir uzskatāms par ļoti būtisku problēmu. Gadījumos, kad naftas produktu vai naftas izplūde notiek augsnē, ar šīm vielām norisinās dažādi pārvērtību procesi: ķīmiski procesi (oksidēšanās, reducēšanās, hidrolīze, fotolīze un citi), fizikāli procesi (iztvaikošana, sorbcija, šķīšana), bioloģiskie procesi (biodegradācija, biotransformācija, bioakumulācija) (Kalniņa 2006, Kingston 2002). Tāpat izlijumu gadījumā uz sauszemes sākas to migrācija dziļākajos grunts slāņos, kas notiek atmosfēras nokrišņu iedarbības un gravitācijas rezultātā. Naftas produktu migrāciju tieši ietekmē konkrētā produkta šķīdība ūdenī, tā fizikālās īpašības, kā arī grunts sastāvs un fizikālās īpašības. Piemēram, ja smilšainā gruntī nonāk benzīns, tad tas ir spējīgs infiltrēties vairāk kā 5 metru dziļumā dažu stundu vai diennakšu laikā. Tas nozīmē, ka ar naftu piesārņotā grunts ir nepārtraukts un ilgstošs drauds pazemes ūdeņiem. Izņēmums ir gruntis ar augstu

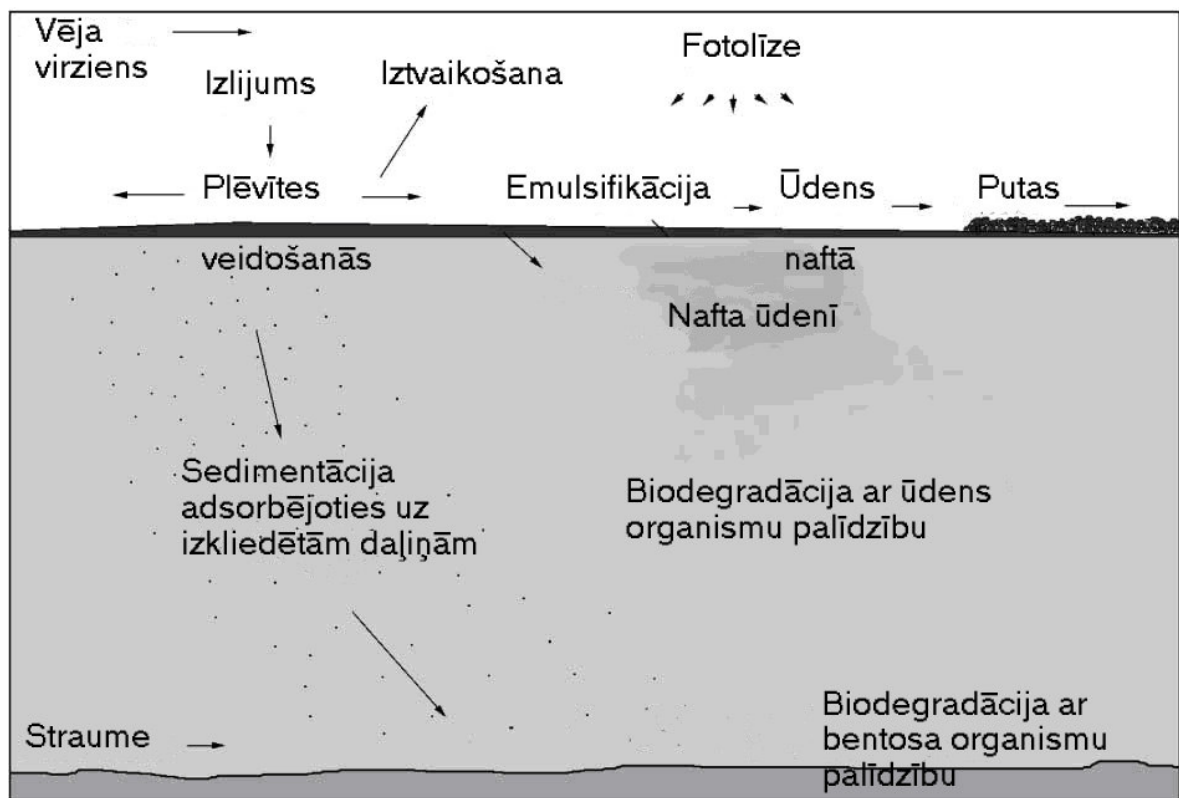
Naftas produktu iedalījums pēc to ietekmes uz ūdens vidi (pēc Ober 2010)

↑ Pieaug iztvaikošanas spēja, šķīdība un akūta toksiskā ietekme uz ūdens organismiem	<p>Ļoti vieglie naftas produkti: benzīns, aviācijas degviela un tml. viegli gaistoši produkti. Pēc savas akūtas iedarbības šie naftas produkti ir atzīstami par bīstamiem. Tomēr par nosacītu priekšrocību ir atzīstams tas, ka tie ātri iztvaiko, tāda veidā izdaloties no piesārņotās vides. Gadījumos, kad piesārņojumam ir pakļauta ūdens vide, visvairāk no piesārņojuma ar šādiem naftas produktiem cieš iemītnieki, kas dzīvo ūdens kolonnas augšējā daļā.</p> <p>Vieglie naftas produkti: Dīzeļdegviela, vieglās jēlnaftas un c. vidēji gaistoši naftas produkti. Šiem produktiem piemīt mazāks toksiskums nekā augstāk minētajiem, tomēr to spēja radīt ilgtermiņa piesārņojumu ir lielāka. Pie labvēlīgiem laika apstākļiem dažu dienu laikā iztvaiko tikai 2/3 no šādiem naftas produktiem, kas nonākuši vidē, atlikušais daudzums paliek ietekmētajā vidē. Ūdens vides piesārņojuma gadījumā šādi naftas produkti atstāj ietekmi uz visu ūdens kolonnu, tomēr zem plūdmaiņu zonas nonākušo ogļūdeņražu īpatsvars parasti nav sevišķi liels.</p> <p>Vidēji smagie naftas produkti: Lielākā daļa jēlnaftu. Šie produkti spēj radīt ļoti būtisku ilgtermiņa ietekmi zem plūdmaiņu zonas. Tāpat tie negatīvi ietekmē jūras zīdītājus un ūdensputņus. Tiešā toksiskā iedarbība ir būtiski mazāka, nekā augstāk minētajām grupām.</p> <p>Smagie naftas produkti: Smagās jēlnaftas, vieglie mazuti. Šādi naftas produkti nesajaucas ar ūdeni, līdz ar to tiem nepiemīt būtisks akūts toksiskums. Tāpat šādiem produktiem nepiemīt iztvaikošanas spēja. Līdz ar to šāda piesārņojuma raksturs ir izteikti ilgtermiņa. Šādi naftas produkti viegli nonāk zem plūdmaiņu zonas un ilgstoši paliek bentiskajos nogulumos. Negatīvi ietekmē jūras zīdītājus un ūdensputņus. Smago naftas produktu izlijumu gadījumos vides attīrīšanas un rekultivācijas pasākumi ir ļoti sarežģīti, dārgi un ilgstoši.</p> <p>Ļoti smagie naftas produkti: Pie šīs grupas parasti pieskaita tādus naftas produktus, kas pēc savas masas ir salīdzināmi, vai pat ir smagāki par ūdeni: smagie mazuti, asfalti, darvas. Šādi naftas produkti neuzturas uz ūdens virsmas, bet nogrimst, vai veido „naftas mākoņus” ūdens tilpumā. Rada būtisku, grūti novēršamu, ilgtermiņa ietekmi uz ūdens ekosistēmām.</p>	Pieaug grīnšanas spēja, ķīmiskā noturība un ilgtermiņa ietekmes potenciāls →
--	---	--

sorbcijas spēju: vislielākā sorbcijas spēja piemīt māliem un organiskajām vielām. Gruntis, kas satur daudz šādu daļiņu, labi sorbē naftas produktus, veidojot ģeokīmisko barjeru, kas ievērojami traucē, vai pat pilnībā aptur piesārņojuma kustību (Kļaviņš 2009, Kalniņa 2006). Vēl viena problēma, kas saistīta ar naftas izlijumiem uz sauszemes, ir plašu teritoriju degradācija, kas rodas to rezultātā. Ar naftu piesārņotu teritoriju rekultivācija ir dārgs un sarežģīts process, kas reizēm arī ir spējīgs nodarīt kaitējumu videi: piemēram, atsevišķas virsmas aktīvās vielas, kuras tiek izmantotas augsnes attīrīšanas pasākumos, ir toksiskas (Edwards et al. 2003).

Naftas produktiem nonākot gruntsūdenī, lielākoties tie uzkrājas gruntsūdens augšējās horizontos, tas ir saistīts ar šo produktu fizikālajām īpašībām. Bieži vien naftas produkti izveido brīvu, peldošu slāni (lēcu) uz ūdens nesošā slāņa virsmas (Kļaviņš 2009). Tomēr dažos gadījumos, ja naftas produktu blīvums ir lielāks par ūdens blīvumu, tie nogrimst un paliek uz mazāk caurlaidīga slāņa virsmas. Ņemot vērā to, ka gruntsūdens piedalās vispārējā ūdens apritē dabā, tā piesārņojums var radīt ļoti nopietnu kaitējumu videi, kura sekas turklāt ir ļoti grūti prognozējamas (Kalniņa 2006).

Iespējams, visnopietnākās sekas rada naftas piesārņojums ūdens vidē. Virszemes ūdeņos naftas produkti lielākoties nonāk dažādu avāriju rezultātā, kā arī ieskalojoties urbanizētu teritoriju vai rūpnīcu lietus notekūdeņiem. Jūras ūdeņi var tikt piesārņoti tankkuģu, kā arī citu kuģu avāriju rezultātā, ar tankkuģu tvertņu skalošanas ūdeņiem un no naftas ieguves platformām jūrā (Kļaviņš 2009). Procesi un pārmaiņas, kas notiek ar naftu un naftas produktiem, tiem nonākot ūdenī, attēloti 1.1. attēlā. Kad nafta un naftas produkti nonāk ūdenī, tie ātri izplatās pa ūdens virsmu, veidojot uz tās plānu plēvīti. Ar šo naftas īpašību ir saistīta ļoti nopietna problēma: plēvīte, kas noklāj ūdens virsmu, traucē mitruma, gāzes un temperatūras apmaiņu starp ūdenstilpes ūdeni un atmosfēru. Tas rada zivju slāpšanu, kā arī citas nopietnas problēmas. Putni, kas nosēžas uz tādas virsmas, aplīp ar naftu un bez cilvēku palīdzības gandrīz nenovēršami aiziet bojā. Vēl viena īpašība, kas piemīt naftas plēvītei, ir tāda, ka tā spēj koncentrēt sevī arī citas hidrofobas antropogēnas piesārņojošas vielas, tā, piemēram pesticīda dieldrīna koncentrācija šādā virsmas plēvītē var pārsniegt tā koncentrāciju ūdenī pat 10 000 reižu (Kalniņa 2006, Kļaviņš 2009)



1.1. attēls: Procesi, kas notiek ar naftas produktiem, tiem nonākot jūras vidē. (Kingston 2002).

Viļņu iedarbībā (pārsvarā jūrās un okeānos) kļūst iespējami naftas produktu emulsifikācijas procesi. Ja veidojas ūdens-naftas emulsija, tad naftā esošie polārie savienojumi (asfaltēni un sveķi) nodrošina emulsijas stabilitāti, turklāt tās stabilitāte var būt visai augsta (Kalniņa 2006). UV starojums sekmē dažu naftas komponentu oksidēšanos, šo procesu sauc par fotolīzi. Produkti, kas rodas šo naftas degradācijas reakciju rezultātā, mēdz būt pat toksiskāki par sākotnējiem ogļūdeņražiem (Kingston 2002).

Pēc izlijuma gaistošie naftas komponenti (tai skaitā būtisks daudzums toksisko vielu) samērā ātri iztvaiko no ūdens virsmas. Piemēram, ir aprēķināts, ka aptuveni 30 % no 35000 tonnu naftas, kas nonāca jūrā *Exxon Valdez* tankkuģa katastrofas rezultātā, ir iztvaikojuši (Kingston 2002). Daļa no ogļūdeņražiem izšķīst ūdenī, un pārsvarā tie ir komponenti ar nelielu masu, bet samērā lielu toksiskumu. Sāļajā ūdenī ogļūdeņraži šķīst slikti, tāpēc pēc izlijumiem atklātā okeānā izšķīdušo komponentu daudzums nav sevišķi liels un tiek uzskatīts, ka tas sastāda mazāk par 1% no kopējā daudzuma (Kingston 2002). Tomēr saldūdenī ogļūdeņražu šķīdība ir lielāka, tāpēc iekšzemes ūdenstilpēs šķīstošo ogļūdeņražu tiešā toksiskā iedarbība uz visiem barības ķēžu posmiem naftas piesārņojuma gadījumā ir uzskatāma par nopietnu problēmu.

Ūdenī suspendētās daļiņas nodrošina naftas produktu transportu. Naftas produktu mijiedarbība ar suspendētajām daļiņām mēdz būt divējāda: ogļūdeņražu adsorbcija uz suspendētajām daļiņām, kā arī izkļiedēto naftas pilienu asociācija ar tām. Suspendētās daļiņas var veidot minerālas vielas, tāpat naftas mijiedarbība ir iespējama ar organiskajām daļiņām. Izkļiedēto naftas pilienu mijiedarbība ar fitoplanktonu var radīt agregātus, bet zooplanktona uzturēšanās ar naftu piesārņotajā apgabalā var izraisīt naftas grimšanu detrīta daļiņu veidā (Lee 2002).

Dabas ūdeņiem, tāpat kā citām vidēm, piemīt zināmas pašattīrīšanas spējas. Liela nozīme pašattīrīšanas norisēs ir oksidēšanās un biodegradācijas procesiem. Daudzos pētījumos ir pierādīts, ka dažādu taksonomisko grupu baktērijas ir spējīgas degradēt atsevišķas naftas komponentes. Tomēr pilnīgai naftas piesārņojuma destrukcijai ir nepieciešama dažādu mikroorganismu kompleksa klātbūtne. Pateicoties tā darbībai, nafta un tās produkti transformējas par vienkāršākiem savienojumiem, notiek jaunas biomasas uzkrāšanas, kā arī tās iesaistīšanās dabiskajā organisko vielu apritē (Хуснетдинова и Морозов 2005). Šo procesu veiksmīgai norisei ir nepieciešama skābekļa, kā arī biogēno elementu (N, P, K) savienojumu klātbūtne. Biodegradācijai ir ļoti liela nozīme moderno vides attīrīšanas tehnoloģiju kontekstā, tā var tikt veiksmīgi izmantota naftas piesārņojuma likvidēšanai gan sauszemes, gan ūdens vidēs.

Naftas izlijumu gadījumos visai labi ir piemērojams vecs bioķīmisks un ķīmisks q-10 nosacījums: procesu ātrums dubultojas, temperatūrai pieaugot par 10 grādiem. Tas nozīmē, ka siltajos ūdeņos naftas tiešā toksiskā iedarbība uz dzīvīem organismiem ir krietni izteiktāka nekā aukstajos. Tomēr līdz ar to arī vides pašattīrīšanās (oksidēšanas un biodegradācijas) procesi daudz ātrāki būs siltajos ūdeņos (Jernelov 2010). Piemēram: 25 C° temperatūrā pilnīga naftas produktu mineralizācija (ja visi pārējie apstākļi ir labvēlīgi) norisinās 2 nedēļu laikā, pie 15 C° 6 nedēļu laikā, savukārt 5 C° temperatūrā pilnīga mineralizācija nenotiek pat gada laikā (Дровников 2009).

Naftas piesārņojuma negatīvā ietekme uz dzīvīem organismiem var būt saistīta kā ar naftas produktu ķīmiskajām, tā arī ar fizikālajām īpašībām, parasti tā iestājas fiziskā kontakta, norīšanas, ieelpošanas, vai adsorbcijas rezultātā. Naftas piesārņojuma toksiskie

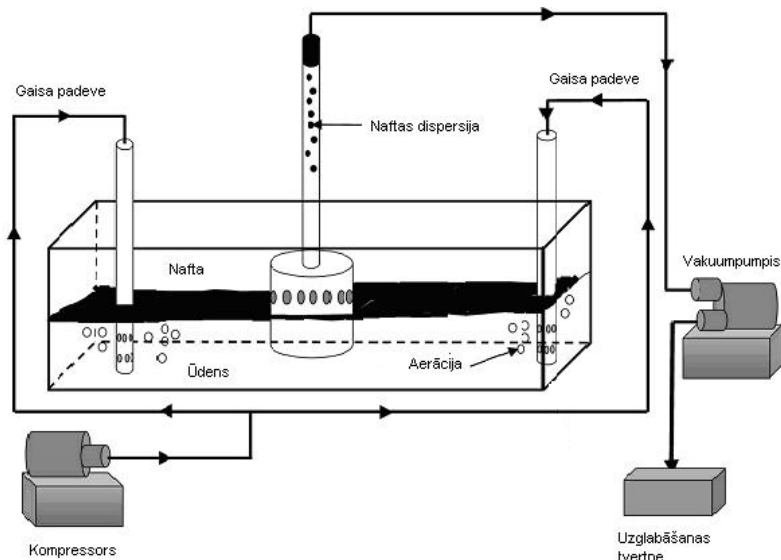
efekti uz dzīvām būtnēm var būt abējādi: gan akūti (letāli), gan hroniski (subletāli). Kā naftas piesārņojuma fizikālas ietekmes piemēru var minēt putnu un jūras zīdītājdzīvnieku hipotermiju naftas piesārņojuma rezultātā. Lielākoties šī parādība ir saistīta ar to, ka fiziskais kontakts ar naftas ogleņdeņražiem būtiski samazina spalvu un vilnas siltumizolācijas spējas. Tā, piemēram, lai aukstajā laikā nogalinātu vidēja izmēra putnu, pietiek ar naftas pilienu, kura diametrs ir 1 colla (2,54 cm). Ļoti būtiskas var būt arī naftas piesārņojuma subletālās ietekmes uz dzīvnieku organismiem: ir pierādīts, ka tās var ietvert imūnsistēmas, iekšējo orgānu, ādas, reproduktīvo orgānu bojājumus (Jernelov 2010).

1.2. Naftas izlijumu lokalizēšana un likvidācija ūdens vidē

Naftas izplūdumi ūdeņos izraisa ne tikai nopietnu kaitējumu videi, bet arī būtiskus ekonomiskos zaudējumus, tiešā veidā ietekmējot tādas tautsaimniecības nozares kā zivsaimniecību, tūrismu, lauksaimniecību. Naftas izplūdumu negatīvas sekas ir iespējams samazināt, ātri un efektīvi veicot avārijas likvidācijas pasākumus (Kalniņa 2006).

Visi darbi, kas veicami, notiekot naftas produktu izlijumam ūdens vidē, ir iedalāmi trīs etapos: izlijuma konstatēšana, izlijuma lokalizēšana un izlijuma likvidācija. Galvenais darbu uzdevums, likvidējot naftas izlijumu uz ūdens, ir nekādā gadījumā nepieļaut naftas piesārņojuma nonākšanu piekrastē, jo tādā gadījumā piesārņojuma likvidācijas izmaksas daudzkārtīgi palielinās. Šī uzdevuma efektīvai izpildei ļoti svarīgs priekšnoteikums ir: izlijumam ir jābūt konstatētam ļoti ātri, labākajā gadījumā uzreiz pēc noplūdes fakta, tāpat maksimāli ātri ir nepieciešams uzsākt izlijuma lokalizāciju un likvidāciju.

Naftas plankuma lokalizācijai uz ūdens virsmas tradicionāli tiek izmantotas divas metodes: mehāniskā un fizikāli - ķīmiskā. Mehāniskā metode paredz bonu norobežojumu izmantošanu. Bonu nožogojums tiek uzstādīts no kuģiem, vai nostiprinātas pie krasta un piekrastes būvēm. Bonu izmantošana dažkārt var būt ļoti efektīva: ideālos apstākļos, izlijuma lokalizācijas efektivitāte, izmantojot bonas, var sasniegt 90 %, tomēr pie sliktākiem apstākļiem šis rādītājs var būt daudz mazāks (Wong and Barin 2003). Fizikāli



1.2. attēls: Vakuumskimmera darbības principa shematiskais attēlojums. Avots: Ghanam and Chaalal (2003)

ķīmiskā izlijuma lokalizācijas metode paredz speciālu virsmas inaktīvo vielu izmantošanu. Šādi reaģenti spēj palielināt starpfāžu virsmas spraigumu starp ūdens un naftas fāzēm, līdz ar to, palielinot naftas plēvītes biezumu vismaz līdz 3 mm, kas ir pietiekams daudzu skimmeru izmantošanai. Pasaulē okeāna apstākļos lielu izlijumu gadījumos, kad ≤ 1 mm bieza naftas plēvīte pārklāj desmitiem un simtiem kvadrātkilometru plašas teritorijas, bonu nožogojumu sistēmu pielietošana nav nedz ekonomiski, nedz inženiertehniski pamatota. Savukārt ķīmisku naftas izlijumu lokalizēšanas līdzekļu pielietošana ir tehniski pamatota visos gadījumos (Гидроаудит г.н), tomēr ir jāņem vērā, ka minētās vielas ir atzīstamas par toksiskām atsevišķiem ūdens iemītniekiem (Wu 1981).

Naftas plankuma likvidēšanai paredzēto metožu klāsts ir krietni plašāks, tomēr tikai atsevišķas no tām ir atzīstamas par nosacīti videi nekaitīgām. Mūsdienās, atkarībā no apstākļiem, vairāk, vai mazāk efektīvi tiek pielietotas vairākas naftas savākšanas, vai izkliedēšanas metodes.

Mehāniskā naftas emulsijas savākšana ar skimmeri, ar vēlāku emulsijas sadalīšanu. Šī metode ir ļoti labs risinājums, lai aizvāktu izlijušo naftu no ūdens vides. Tāpat kā lielākā daļa naftas piesārņojuma likvidēšanas metožu, arī šī balstās uz naftas fizikālajām īpašībām: šajā gadījumā tā ir peldspēja. Galvenais ierobežojums, kas ietekmē dotās metodes

izmantošanu, ir naftas plēvītes biezums: skimmeru izmantošana ir iespējama tikai gadījumā, ja plēvītes biezums pārsniedz 3-5 mm. Pretējā gadījumā nav iespējams panākt pietiekamu metodes efektivitāti: savāktais ūdens-naftas maisījums satur pārāk maz naftas (tikai 1-10 %), lai būtu iespējams to efektīvi apstrādāt un attīrīt. Atkarībā no izlijušo naftas produktu daudzuma, tipa un laika apstākļiem tiek izmantoti dažādi skimmeru tipi. Pēc pārvietošanās un stiprināšanas veida skimmeri ir iedalāmi pašgājēju, stacionārajos, tauvā velkamajos un pārvietojamajos (uzstādāmi uz jebkura piemērota kuģošanas līdzekļa). Pēc darbības principa: sliekšņa, oleofīlajos, vakuuma un hidrodinamiskajos. Sliekšņa skimmeru darbība balstās uz ūdens tecēšanu pāri sliekšnim, tilpnē ar zemāku ūdens līmeni. Zemāks ūdens līmenis tilpnē parasti tiek panākts ar atsūkņēšanu. Jāpiebilst, ka sliekšņa princips tiek izmantots lielākajā daļā skimmeru, arī gadījumos, kad tiek izmantots kāds no zemāk minētajiem (izņemot adsorbcijas). Oleofīlo skimmeru darbība balstās uz dažu vielu spēju saistīt naftas produktus (adsorbcijas principu). Šīs iekārtas ir piemērotas darbam seklūdens zonā un citās vietās, kur citu iekārtu izmantošana ir apgrūtināta. Cita šo iekārtu pozitīvā īpašība ir salīdzinoši neliels ūdens piejaukums savācamajā naftā. Vakuuma skimmera darbības shēma ir parādīta 1.2. attēlā, to galvenā priekšrocība ir nelieli gabarīti, līdz ar ko tie ir viegli nogādājami pat attālā izlijuma vietā, tomēr šo iekārtu konfigurācijā parasti neietilpst vakuumsūkņi, tāpēc ir nepieciešama ārējā vakumējošā iekārta (Ghanam and Chaalal 2003, Гидроаудит г.н, Воробьев и др 2005,). Naftas-ūdens maisījuma apstrāde ar speciāliem reaģentiem (dispersantiem), kas samazina starpfāžu virsmas spraigumu un sekmē hidrofobu vielu dispersiju ūdens vidē. Disperģēti ogļūdeņraži daudz vieglāk pakļaujas ķīmiskās un bioloģiskās oksidēšanas procesiem, tomēr arī to toksiskā iedarbība daudz stiprāk izpaužas izkliedētā veidā (Chapman et al. 2007). Turklāt arī pašiem dispersantiem piemīt visai būtisks toksiskums (Jernelov 2010, Wu 1981). Jāņem vērā, ka dispersantus ir nepieciešams ievadīt diezgan ievērojamos daudzumos: ar vienu tilpuma vienību dispersanta ir iespējams izkliedēt ap 30 tilpuma vienību naftas produktu, tomēr šis rādītājs ir būtiski atkarīgs no izlijušo naftas produktu veida un fizikāliem apstākļiem izlijuma vietā (Воробьев и др. 2005). Atsevišķos gadījumos dispersantu lietošana ir pamatota kopējā nodarītā kaitējuma samazināšanas nolūkos. Lai pieņemtu lēmumu par dispersantu lietošanu, ir nepieciešams pārliecināties par to, ka izkliedētā nafta ar pievienotiem reaģentiem nodarīs videi mazāku ļaunumu nekā neizkliedētā nafta (Воробьев и др 2005). Baltijas jūrā dispersantu lietošana ir būtiski ierobežota Baltijas jūras reģiona starpvalstu vienošanās rezultātā un ir visai nevēlama lēnas ūdensapmaiņas, trauslas ekosistēmas, kā arī citu īpatnību dēļ. Turklāt, trūkst zinātnisko datu par dispersantu

efektivitāti iesāļajos ūdeņos (Chapman et al. 2007). Iekšzemes ūdeņos dispersantu lietošana nav ieteicama.

Naftas *in situ* sadedzināšana, kas paredz izlijušās naftas aizdedzināšanu izlijuma vietā. Oglūdeņražu sadedzināšana ir iespējama tikai tikmēr, kamēr naftas plēvītes biezums pārsniedz kritisko lielumu (tas atkarīgs no naftas produktu tipa). Naftas produktu aizdedzināšana parasti tiek veikta no helikoptera vai lidmašīnas, uznesot uz plankuma viegli uzliesmojošu, želejveidīgu vielu (piemēram napalmu). Tāpat kā mehāniskās savākšanas gadījumā, kontrolēta izlijuma dedzināšana ir veicama gan izmantojot izlijuma lokalizācijai bonas, gan arī gadījumā, kad izlijums ir lokalizēts ar dabiskiem norobežojumiem (klintis, ledus un tml.). Naftas plankuma uzliesmošanai labvēlīgi apstākļi ir: bieza naftas kārtā, minimāls vēja ātrums un viļņošanās, minimāls ūdens piejaukums naftas sastāvā. Gadījumā, ja visi šie priekšnosacījumi pastāv, ir iespējama gandrīz pilnīga piesārņojuma sadegšana. Pretējā gadījumā sadegšana ir nepilnīga, un uz ūdens virsas paliek nesadedzūšās naftas, sodrēju un degšanas produktu maisījums, kas pēc savas ietekmes uz vidi varētu būt pat kaitīgāks par izlijušiem naftas produktiem (Всемирный фонд дикой природы 2007, Jernelov 2010).

Likvidācija, izmantojot lāzeru ar viļņa garumu 10,6 μm. Metodes tehniskā būtība ir sekojoša: lāzera stars ar šādu viļņa garumu pilnībā iziet cauri naftas slānim, bet tiek adsorbēts plāna ūdens slānī, kas atrodas zem naftas plēvītes. Ūdens slānis aptuveni 10 μm biezumā strauji iztvaiko. Tā rezultātā naftas kārtiņa zaudē kontaktu ar ūdens virsmu, kas traucē ogļūdeņražu uzliesmošanu. Nafta tiek sadalīta sīkos pilienos un uzsviesta līdz 30-40 cm augstumam, veidojot viegli uzliesmojošu maisījumu ar gaisu, kas eksplodē un ātri sadeg (Воробьев и др 2005). Metode ir atzīstama par inovatīvu, efektīvu un ekoloģisku, tās izmantošanas rezultātā ir iespējams panākt gandrīz 100 % naftas piesārņojuma likvidāciju. Tomēr, lai to pielietotu, naftas izlijuma vietā ir jāatrodas visai specifiskām iekārtām, kas ne vienmēr ir iespējams.

Naftas plankuma apstrāde ar smagajiem sorbentiem un/vai solidifikatoriem ar sekojošu piesārņojuma un reaģenta izgulsnēšanu ūdenstilpes dibenā. Nav atzīstama par ekoloģisku metodi, jo neatrisina problēmu, bet tikai to pārvieto telpā un laikā.

Naftas plankuma apstrāde ar vieglajiem sorbentiem, ar sekojošu piesātinātā sorbenta savākšanu un utilizēšanu. Šī metode ir uzskatāma par efektīvu un ekoloģisku, tomēr tā ir atzīstama par vienu no dārgākajām, kas skaidrojams ar sorbenta izkļiedēšanas, savākšanas, kā arī iznīcināšanas vai apglabāšanas izmaksām (Чурсин и др. 2004). Dažādi sorbentu veidi, kā arī ar sorbentu pielietošanu saistītie jautājumi ir aplūkoti nākamajā nodaļā.

Bioremediācija ir ar naftas produktiem piesārņotas vides attīrīšanas tehnoloģija, kas balstās un ogļūdeņražus degradējošu mikroorganismu izmantošanu. Šādu organismu sugu skaits nav liels, kā nozīmīgākos no tiem ir vērts minēt *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Arthrobacter*, *Rhodococcus* ģinšu baktērijas, mikroskopiskās sēnītes: *Fusarium*, *Mucor*, *Trichoderma*, *Rhizopus*, *Penicillium*, kā arī *Candida* raugi. Visi minētie organismi pieder pie obligāti aerobajiem. Eksistē divas galvenās pieejas, veicot piesārņotās vides rekultivācijas: pirmais ir lokālas biocenozes stimulācija ar biogēnu piedevām, savukārt otrais: speciāli izolētu un pavairotu mikroorganismu ievadīšana vidē. Īpaši efektīvi bioremediācijas pasākumi ir 15-25 C° temperatūrā pie pietiekama nodrošinājuma ar skābekli un biogēniem elementiem. Vislielāko efektivitāti bioloģiskās attīrīšanas metodes uzrāda gadījumos, kad lielākā daļa piesārņojuma jau ir likvidēta, izmantojot mehāniskās metodes, un piesārņotāja koncentrācijas nav augstas (Войно 2006).

1.3. Sorbenti un to izmantošana naftas piesārņojuma likvidācijai

Sorbenti ir materiāli, kas spēj selektīvi saistīt vielas no apkārtējās vides. Naftas piesārņojuma kontekstā par sorbentiem sauc cietas vielas, kas tiek izmantotas, lai saistītu naftu, balstoties uz adsorbcijas un/vai absorbcijas procesu. Balstoties uz dominējošo sorbcijas mehānismu, sorbenti ir iedalāmi adsorbentos un absorbentos (Kalniņa 2006), lai arī naftas piesārņojuma likvidācijas preparātu kontekstā šāds iedalījums tiek izmantots reti. Adsorbenti ir materiāli, kuri saista naftas produktus uz savas virsmas adsorbcijas rezultātā. Adsorbcija ir vielas koncentrācijas pieaugums starpfāžu virsmas tuvumā, kuras cēlonis ir nepiesātināto starpmolekulāro saišu klātbūtne: respektīvi adsorbcijas lauka eksistence pie starpfāžu virsmas. Ķermeni, kas rada šādu lauku, sauc par sorbentu, bet vielu, kuras molekulas ir spējīgas adsorbēties, sauc par sorbātu (Прохоров 1983). Naftas daudzums, ko saista šāds materiāls, ir atkarīgs no izmantotā adsorbenta virsmas īpašībām un laukuma.

Visbiežāk virsmas īpašības uzlabo, palielinot adsorbenta virsmas laukumu: materiālu sasmalcinot, palielinot porainību un granulējot. Adsorbentus praktiski izmanto plānu, plēvveidīgo naftas kārtiņu savākšanai, vai piesārņojuma atlieku likvidēšanai pēc tam, kad tā lielākā daļa ir likvidēta, izmantojot kādu citu tehnisko paņēmieni. Gadījumos, kad jāattīra ūdens virsma no naftas izplūduma, adsorbenti veic naftas iebiezināšanu un izveido hidrofobu daļiņu suspensiju attīrāmajā ūdenī (Kalniņa 2006). Adsorbenti ir materiāli, kas saista izplūdušo naftu visā materiāla tilpumā. Adsorbentu efektivitāte ir atkarīga no ķīmiskās radniecības starp sorbentu un sorbējamo šķidrumu, kā arī no sorbenta struktūras. Izplūdušī nafta adsorbentu lietošanas gadījumā sorbējas divās fāzēs: pirmā fāze ir slapināšanas fāze, otra ir kapilāro spēku iedarbībā noritošie procesi, kad notiek sorbenta poru aizpildīšanās (Kalniņa 2006).

Dažas īpašības, kas raksturo labu naftas sorbentu, ir sekojošas: hidrofobas un oleofīlas īpašības, augsta sorbcijas kapacitāte, liels sorbcijas ātrums, noturība laika gaitā, naftas atdalīšanas iespējamība, atkārtotas izmantošanas iespējas un biodegradējamība (Adebajo et al. 2003). Ir izstrādāti samērā daudz materiāli, kuriem piemīt daļa no minētajām īpašībām, piemēram: modificētie organofīlie māli, aleirīti, silīcija atvasinājumi, putu grafīti, ogļūdeņražu un plastiskie polimēri, elastomēri, celulozes atvasinājumi. Šie produkti ir pietiekami poraini un uzrāda spēju sorbēt naftu un naftas produktus ūdens klātbūtnē. Pēc materiāla izcelsmes tie ir iedalāmi 3 lielajās kategorijās: minerālie produkti, sintētiskie organiskie materiāli un dabīgie organiskie materiāli (Adebajo et al. 2003).

Minerālo produktu kategorijā ir iekļaujami ceolīti, silīcija aerogēli, perlīts, putu grafīts, kā arī daži citi materiāli (Adebajo et al. 2003). Silīcija aerogēli ir nanoporaini materiāli: cietas vielas ar atvērtām putveida struktūrām, kas padara iespējamu sorbāta iespiešanos produkta iekšienē. Metodes, kas tiek izmantotas šo materiālu sintēzē (sola-gēla procesa apvienojums ar žāvēšanu superkritiskajos apstākļos), piešķir tiem unikālas īpašības: ļoti lielu īpatnējo virsmu ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$ un lielāku), lielu porainību, mazu blīvumu, nelielu siltumvadāmību. Tomēr šiem produktiem piemīt ļoti nopietni trūkumi: kontakts ar ūdeni izraisa to struktūras sabrukumu, un pastāv problēmas ar šo produktu hidrofobajām īpašībām. Tomēr, neskatoties uz trūkumiem, šie materiāli ir visnotaļ perspektīvi. Notiek darbs pie to īpašību uzlabošanas (Adebajo et al. 2003). Hidrofobie ceolīti ir alumosilikāti ar nelielu alumīnija atomu saturu kristāliskajā struktūrā. Šīs īpašības dēļ polārās molekulas

(piemēram, ūdens) sorbējas uz ceolīta sliktāk nekā nepolārās molekulas (piemēram, naftas ogļūdeņraži). Kā citas šo produktu pozitīvas īpašības ir minams tas, ka tie ir termiski un hidrotermiski stabili, to īpatnējā virsma ir liela, tie nav uzliesmojoši un ir reģenerējami. Savukārt galvenais trūkums, kas piemīt šiem produktiem, ir to nelielā sorbcijas kapacitāte. Hidrofobie ceolīti galvenokārt tiek ražoti, dealuminizējot hidrofīlus ceolītus (Adebajo et al. 2003). Citi minerāli produkti: perlīts, putu grafīts, aktivētā ogle arī tiek pielietoti naftas piesārņojuma lokalizēšanai un likvidācijai. To vislielākās priekšrocības ir nelielas izmaksas, kā arī tas, ka tie parasti ir ražojami no materiāla, kas pieejams uz vietas. Tomēr arī katram no tiem ir savi trūkumi (Adebajo et al. 2003).

Pie sintētisko organisko materiālu grupas ir pieskaitāmi poliuretāns un polipropilēns: visbiežāk naftas piesārņojuma likvidācijā izmantojami komerciālie sorbenti. To popularitāte ir saistīta ar izcilām hidrofobām un oleofīlām īpašībām, kuras tie uzrāda. Piemēram, vieglās poliuretāna putas ar modificētu matricu un sakārtotu putu struktūru spēj absorbēt naftas masu, kas ir 100 reizes lielāka par paša sorbenta masu. Citiem šīs grupas materiāliem sorbcijas kapacitātes rādītāji ir mazāki, tomēr arī tie ir labi. Šīs grupas sorbentu lielākais trūkums ir tas, ka tie nav reciklējami un nav arī biodegradējami. Pēc lietošanas to uzglabāšana ir bīstama videi, bet sadedzināšana ļoti dārga (Adebajo et al. 2003). Tas ir skaidrojams ar faktu, ka šo materiālu kušanas temperatūra ir zemāka par uzliesmošanas temperatūru, kas padara par neiespējamu to sadedzināšanu bez speciālu, dārgu iekārtu izmantošanas (Kondo 1975). Šīs grupas sorbentu samērā augstas cenas arī ir minamas kā viens no to trūkumiem. Turklāt, sakarā ar iespējamo negatīvo ietekmi uz cilvēku veselību, šos materiālus nav iespējams izgatavot pulvera veidā, kas ir vispiemērotākā preparāta forma plānas naftas plēves likvidēšanai (Мисников и Тимофеев 2007).

Pēdējos gados ir veikti daudzi pētījumi, kas paver iespējas izmantot organiskos, augu valsts izcelsmes materiālus kā sorbentus naftas piesārņojuma likvidācijā. Kā piemēri šādiem materiāliem ir minami: palmu eļļas ražošanas atkritumi, rīsu salmi, zāģskaidas, spilvju un citu augu šķiedras, valriekstu čaulas, saulespuķu sēklas, kūdra (Hussein et al. 2008, Abdullah et al. 2010, Suny et al. 2004, Srinivasan and Viraraghavan 2008, Srinivasan and Viraraghavan 2010, Annunciado et al. 2005). Šo materiālu nenoliedzamās priekšrocības ir to zemā cena un biodegradējamība. Savukārt kā trūkumi ir minami: nelielā peldspēja, relatīvi zema sorbcijas kapacitāte un sliktas hidrofobas īpašības. Tomēr pētījumi

ir pierādījuši, ka daži modificētie dabīgie materiāli spēj uzrādīt labu sorbcijas kapacitāti, kas dažkārt ir pat lielāka, kā polipropilēnam, kas ir pieejams tirgū un tiek veiksmīgi izmantots (Adebajo et al. 2003).

1.4. Kūdra, tās veidošanās, fizikālās un ķīmiskās īpašības

Kūdra ir organogēni nogulumu, kas satur ne vairāk par 50% minerālvielu (no sausās vielas svara) un ir radušies paaugstinātā mitruma un skābekļa nepietiekamības apstākļos, sadaloties atmirušajai purva veģetācijai (Тюремнов 1976). Atbilstoši mūsdienu priekšstatiem, kūdra ir visjaunākais sauszemes ģenēzes fosilais kurināmais, kas uzsāk ogļu ģenētisko rindu (Hayмова 1987). Kūdras sausā viela lielākoties sastāv no nepilnīgi sadalījušos augu atliekām, augu audu sadalīšanas produktiem, šūnu struktūru zaudējušas, tumšas amorfas vielas: humusa, kā arī minerālvielām. Dabiski mitra kūdra sastāv no sausnas un ūdens, mitruma daudzums tajā svārstās no 85-95% un ir atkarīgs no kūdras tipa un sadalīšanās pakāpes (Тюремнов 1976). No fizikāli – ķīmiskā viedokļa kūdra ir definējama kā daudzkomponentu polidispersa, puskoloidāla, lielmolekulāra sistēma, kas sastāv no celulozes rakstura augu atliekām un to sadalīšanās produktiem, kas dabiskā veidā atrodas līdzsvara stāvoklī ar lielmolekulāru un mazmolekulāru vielu ūdens šķīdumu (Лиштван 1989). Kūdras organiskās vielas empīriskā formula var variēt no $C_{1200}H_{813}O_{389}N_2S$ slikti sadalītai sūnu kūdrai, līdz $C_{293}H_{489}O_{20}N_{15}S$ labi humificēta materiāla gadījumā (Morita 1980).

Kūdras mehāniskais sastāvs var būt ļoti daudzveidīgs: tās daļiņu izmēri svārstās no mikrometru daļām līdz pat dažiem centimetriem, vai pat metriem (koku atlieku gadījumā). Šo sastāvdaļu savstarpējās mijiedarbības rezultātā veidojas kūdras porainā struktūra. Atsevišķiem kūdras veidiem porainība var sastādīt līdz pat 95 %, tāpat kūdru kā materiālu raksturo samērā liels īpatnējā virsmas laukuma rādītājs, kas parasti pārsniedz 200 m²/g (Encyclopedia of Surface and Colloid Science 2004). Kūdras porainā struktūra, līdzīgi kā pati kūdra, ir būtiski heterogēna: porām ir ļoti atšķirīgs izmērs. Parasti ir pieņemts atsevišķi aplūkot kūdras makrostruktūru, ko veido kūdras agregātu savstarpējās mijiedarbības, kā arī mikrostruktūru, kas raksturo agregātu iekšējās telpas sakārtojumu. Dabīgā stāvoklī visas kūdras poras aizpilda ūdens, kas saistīts ar kūdras organisko vielu ar ūdeņraža saitēm. Kūdras hidrofīlās īpašības ir skaidrojamas ar ūdeņraža saiti veidojošo OH un COOH funkcionālo grupu klātbūtni tā komponentu struktūrā (Лиштван 1989). Viss ūdens, ko

satur kūdra, ir iedalāms četrās kategorijās: brīvs, ķīmiski saistītais, osmotiskais un mehāniski saistītais. Visu veidu ūdens kopējās masas attiecību pret kūdras kopējo masu sauc par kūdras relatīvo mitrumu (Тюремнов 1976).

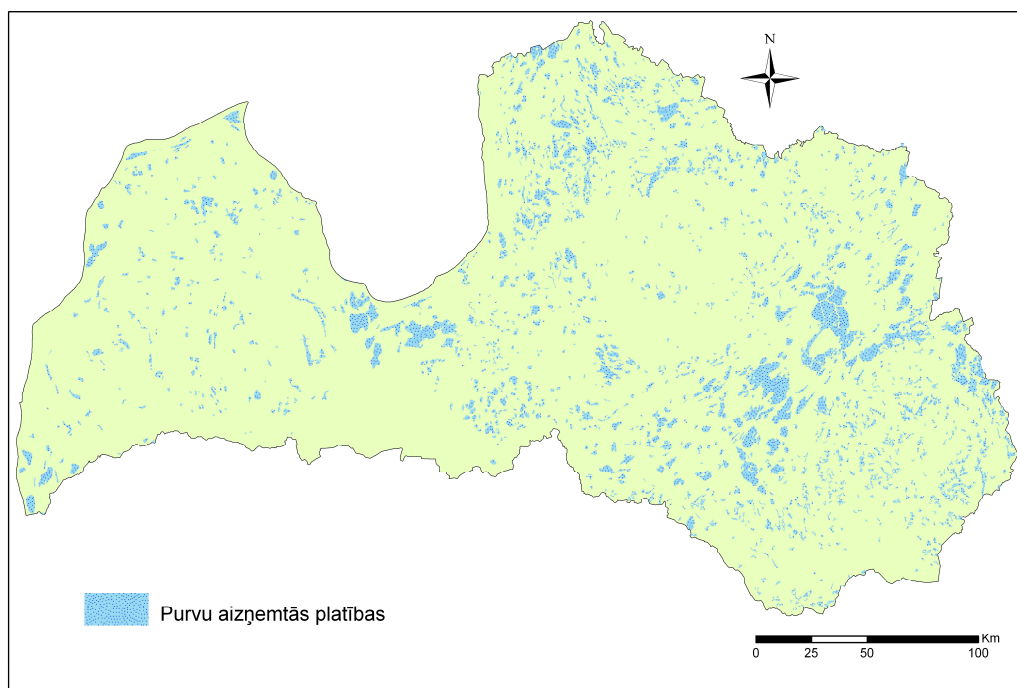
Pēc kūdras atūdeņošanas, sildot 105 C° temperatūrā, tiek iegūts sausais atlikums: sausā kūdra. Tā sastāv no organiskās un minerālās daļas. Kūdras sadedzinot, tās minerālā daļa veido pelnus. Kūdras pelni sastāv no Si, Ca, Fe, Al, P, K, Na, Mn, Mg, S, ka arī citu elementu oksīdiem. Pelnu sastāvdaļu saturs mainās plašās robežās un lielākoties ir atkarīgs no kūdras veidošanās minerālā režīma. Kūdras organisko vielu veido C, H, N, S un O. Kūdras elementārais sastāvs atspoguļo organiskās vielas izmaiņu raksturu kūdras veidošanās procesā, kuru pavada CO₂, H₂O un CH₄ izdalīšanās. Palielinoties sadalīšanas pakāpei, palielinās C, H, S un N īpatsvars, savukārt samazinās O īpatsvars. Slikti sadalītās kūdras ķīmiskais sastāvs ir tuvs koksnes sastāvam, savukārt labi sadalītai kūdrai tas ir līdzīgs brūnogļu sastāvam. Tomēr kūdras elementārais sastāvs nepilnīgi atspoguļo tās ķīmisko dabu. Kūdras ar identisku elementāro sastāvu var atšķirties pēc organisko vielu grupu satura, tādēļ kūdras ķīmisko īpašību novērtēšana tiek veikta, balstoties uz grupu sastāva analīzi. Kūdras organiskā daļa ir nosacīti sadalāma četrās grupās:

- Vienas, kas ekstrahējamas ar organiskiem šķīdinātājiem (bitumi);
- Ūdenī šķīstošās vielas, kā arī vielas, kas izšķīst ūdenī pēc hidrolīzes minerālo skābju klātbūtnē (ūdenī šķīstošās un viegli hidrolizējamās vielas, celuloze);
- Humusvielas, kas ir ekstrahējamas ar sārma šķīdumu (humīnskābes un fulvoskābes);
- Nehidrolizējamās vielas.

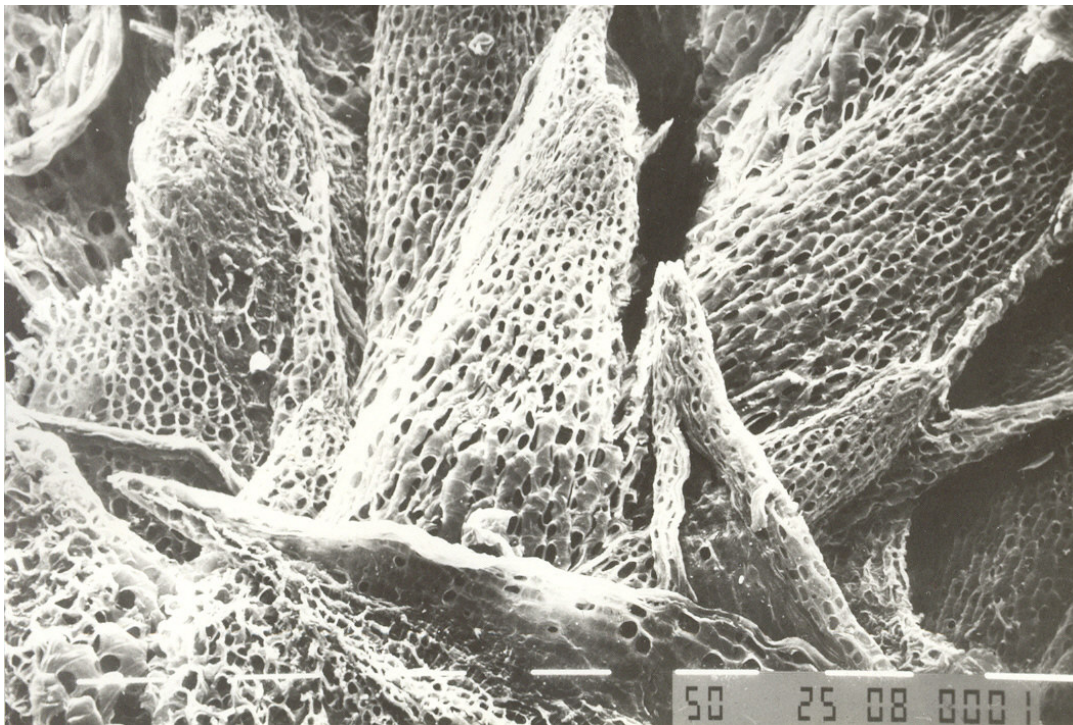
Šo grupu kvantitatīvās attiecības mainās atkarībā no kūdras botāniskā sastāva, sadalīšanās pakāpes, barojošo ūdeņu minerālā sastāva, kā arī vielu migrācijas apstākļiem (Тюремнов 1976).

Izšķir trīs galvenos kūdras tipus: zemo zāļu, augsto sūnu un pārejas tipa kūdras. Kūdras iedalīšana tipos balstās uz kūdras rašanās apstākļiem. Zāļu kūdra veidojas zemā purva apstākļos. Zemais purvs barojas ar minerālvielām bagātajiem gruntsūdeņiem, kā arī ar virszemes noteces ūdeņiem, kas tāpat ir bagāti ar minerālvielām. Šādi apstākļi ir piemēroti dažādiem lakstaugiem, piemēram, grīšļiem, niedrēm, kosām, kā arī zaļajām sūnām (hipniem). Ar minerālvielām bagātie ūdeņi nosaka to, ka zemajās kūdrās ir visaugstākais minerālvielu saturs. Zemā purva kūdras slāņiem arvien vairāk uzkrājoties un

pieņemoties biežumā, purva virsā, īpaši tā centrālajā daļā, ar minerālvielām bagāto apkārtnes ūdeņu pieplūdums pakāpeniski samazinās, līdz apstājas pavisam. Līdz ar šādu ūdens režīma maiņu, izmainās un pārveidojas arī purva veģetācija: grīšļi un citi lakstaugi sāk iznīkt. Bet to vietā rodas veģetācija, kurai nepieciešams mazāks minerālvielu daudzums: spilvas, sfagni un citi augi ar līdzīgām prasībām. Līdz ar to uz zāļu purva nogulumiem sāk attīstīties pārejas purvs. Tālākajā purva attīstībā svarīga loma ir baltajām sūnām- sfagni, kas savas īpatnējās uzbūves dēļ spēj aizturēt nokrišņu ūdens daudzumu, kas 25-35 kārtīgi pārsniedz to masu. Sfagnu daudzumam strauji pieaugot, pakāpeniski iznīkst purvā augošie koki. Tajā brīdī ir iespējams runāt par augstā purva rašanos. Sūnu purvā galvenā kūdras masa veidojas no sfagnu sūnu, spilvju, šeihceriju un purva priežu atliekām. Noskaidrots, ka katru gadu šie augi dod masas pieaugumu, kas sasniedz aptuveni 2 tonnas uz hektāru, ap 70% no kura ir sfagnu sūnu ieguldījums (Brakšs 1961).



1.4. attēls. Purvu aizņemtās platības Latvijā (Autora attēls, dati no ĢIS Latvija datubāzes)



1.5 attēls. Slikti sadalījušās sfagnu kūdras struktūra 100 kārtīgajā palielinājumā: skanējošā elektronmikroskopa attēls (Avots: Šīre 2010)

Ļoti svarīgs kūdras raksturojošais parametrs ir kūdras botāniskais sastāvs. Botānisko sastāvu nosaka ar mikroskopiskās analīzes palīdzību, un izsaka procentos pēc kūdrā atrodamo augu atlieku daudzuma. Visai svarīgs rādītājs ir arī kūdras sadalīšanās pakāpe, to raksturo kūdrā esošās amorfās vielas masas attiecība pret kopējo kūdras masu. Pēc sadalīšanās pakāpes izšķir kūdras ar zemu (līdz 20%), vidēju (20-35%) un augstu (virs 35%) sadalīšanās pakāpi. Visaugstākā sadalīšanas pakāpe parasti ir novērojama zāļu kūdrām, savukārt viszemākā sfagnu kūdrām (Brakšs 1961).

Latvijā intensīva purvu veidošanās ir norisinājusies pēdējos 8000 gados. Purvu kopplatība sasniedz $\approx 10\%$ no valsts teritorijas (1.4. attēls). Kopējie detāli izpētītie un novērtētie kūdras krājumi valstī sasniedz 860 miljonus tonnu. Neskatoties uz to, ka liela daļa Latvijas kūdras resursu nav rūpnieciski izmantojama, jo to atrašanās vietas aizņem vērtīgas mežaudzes, lauksaimniecības zemes un aizsargājamās teritorijas, izmantojamo kūdras resursu daudzums ir samērā liels (700-750 milj. t.). Tas nozīmē, ka, ja tiks sasniegts optimistiskais kūdras ieguves apjoms (1,5 milj. t. gadā), tad kūdras resursu pietiks vairāk nekā 460 gadiem (Resursu patēriņa novērtējums 2004, Šīre 2010).

No naftas sorbentu ražošanas viedokļa vislielāko interesi izraisa augstā tipa sfagnu kūdra ar nelielu sadalīšanās pakāpi. Pateicoties tā galvenajai sastāvdaļai: sfagnu sūnu atliekām, šim materiālam piemīt ļoti attīstīta, kompleksa poru struktūra (1.5. attēls). Šī īpašība ir skaidrojama ar sfagnu sūnu uzbūves īpatnību: tukšo ūdens nesošo šūnu klātbūtni lapās. Šī īpatnība ir sfagnu sūnu pielāgojums ūdens trūkumam augsnē, minētās šūnas kalpo atmosfēras ūdens uztveršanai un uzkrāšanai (Савич-Любицкая и Смирнова 1968).

1.5. Naftas sorbenti uz kūdras bāzes

Kā viena no visinteresantākajām organiskajām izejvielām lētu, pieejamu un efektīvu sorbentu ražošanai ir minama kūdra. Pateicoties kūdras ķīmiskā sastāva un struktūras īpatnībām, adsorbenti uz tās bāzes ir izmantojami plaša vides problēmu spektra risināšanā: ūdens attīrīšanai no naftas produktiem, naftas un naftas produktu izlijumu likvidācijai ūdens vidē un uz sauszemes, kā arī ar naftas produktiem piesārņotu augšņu rekultivācijai un citu vides problēmu risināšanai (Новосёлова и Сироткина 2008). Kūdras piemērotību vides rekultivācijas un attīrīšanas preparātu izveidei nosaka tās veidu un īpašību daudzveidība. Piemēram, kūdras heteropolārās īpašības dod iespēju ražot uz tās bāzes gan hidrofila rakstura jonu apmaiņas sorbentus, gan arī hidrofobus ogļūdeņražu sorbentus.

Naftas sorbentu uz kūdras bāzes īpašības ir atkarīgas no sekojošiem kūdras raksturlielumiem: kūdras tipa, sadalīšanās pakāpes, minerālvielu satura, daļiņu izmēra, peldspējas, mitruma, kā arī citiem raksturlielumiem (Новосёлова и Сироткина 2008). Būtiska ietekme uz kūdras sorbcijas īpašībām ir minerālvielu saturam un sadalīšanās pakāpei, kas ir savstarpēji saistīti lielumi. Kūdrai ar nelielu sadalīšanās pakāpi struktūra ir mazāk izjaukta, kā rezultātā tās porainība un īpatnējā virsma ir lielāka nekā kūdrām ar augstāku sadalīšanās pakāpi. Tādēļ kūdrām ar mazāku sadalīšanās pakāpi un pelnainību ir labākas naftas produktu sorbcijas īpašības (Новосёлова и Сироткина 2008). Tāpat būtiska ietekme uz sorbcijas kapacitāti un ātrumu ir kūdras daļiņu izmēram. Sasmalcinot un frakcionējot kūdru, bet pēc tam dažādas frakcijas sajaucot optimālajās proporcijās, ir iespējams uzlabot sorbenta īpašības. Pētījumos ir noskaidrots, ka vislabāko sorbcijas kapacitāti (pret petroleju un dīzeļdegvielu) uzrāda kūdra ar daļiņu izmēru 0,5-2 mm (Новосёлова и Сироткина 2008).

Ļoti svarīgs sorbentu raksturlielums ir peldspēja, kas ir izsakāma kā nenogrimušā sorbenta masas attiecība pret kopējo sorbenta masu (%). Ar peldspēju cieši saistīts lielums ir sorbenta hidrofobums: materiāla tieksme atgrūst ūdeni (Новосёлова и Сироткина 2008). Kūdras hidrofobuma pakāpes palielināšanai - hidrofobizēšanai ir iespējams pielietot gan fizikālās, gan ķīmiskās metodes. Tā kā kūdras sastāvā ietilpst gan hidrofilas (ūdenī šķīstošas un viegli hidrolizējamas), gan hidrofobas (bitumi, vaski) komponentes, kūdras hidrofobizēšanu ir iespējams veikt, izmantojot hidrofobās sastāvdaļas, ko tā satur, un kuras izdalās termiskās apstrādes rezultātā. Ķīmiskās kūdras hidrofobizēšanas metodes paredz organiskās, vai neorganiskās izcelsmes hidrofobizējošo aģentu (piemēram: taukskābju nātrija sāļu, silīcijorganisko savienojumu, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} sāļu šķīdumu ar karboksimetilcelulozes piedevām, kā arī citu vielu) pielietošanu (Новосёлова и Сироткина 2008). Kūdras mitrums arī atstāj iespaidu uz tās sorbcijas īpašībām. Pētījumi ir pierādījuši, ka mitruma samazināšana noved pie kūdras sorbcijas kapacitātes palielināšanās. Vislabāko sorbcijas kapacitāti uzrāda kūdras ar mitrumu 5-10 %. Mitruma saturu kūdrā ir iespējams samazināt ar termiskās žāvēšanas palīdzību (Новосёлова и Сироткина 2008).

Ņemot vērā visu augstāk minēto, ir iespējams izdarīt secinājumu: materiāli, kuriem par pamatu ir izmantota vāji sadalījusies kūdra ar nelielu pelnainību, kas samalta līdz 0,5-2 mm daļiņu izmēram, kā arī izžāvēta līdz 5-10% mitrumam, uzrāda vislabākos sorbcijas raksturlielumus attiecībā pret naftu un naftas produktiem (Новосёлова и Сироткина 2008).



1.6. attēls: **Kūdras ieguves atkritumi: spilvju šķiedra.** Avots: Мисников и Тимофеев (2007)



1.7. attēls: **Granulēts kūdras sorbents** Avots: Мисников и Тимофеев (2007)

Kā parāda Suni un citu autoru pētījums (Suni et al. 2004), ļoti labas ogļūdeņražu sorbcijas īpašības uzrāda arī kūdras ieguves atkritumi: spilvju šķiedras (6. attēls). Pētījumā šis materiāls uzrādīja lielāku ogļūdeņražu sorbcijas spēju nekā sintētisks produkts (7 kg/kg). Tāpat spilvju šķiedras uzrādīja ļoti labas hidrofobas īpašības, kas bija salīdzināmas ar sintētisko produktu. Tāpat šis pētījums parādīja, ka spilvju šķiedru karsēšana uzlabo sorbenta īpašības, savukārt šķiedru sasmalcināšana būtiski tās pasliktina. Izmantojot poliesteru kā saistvielu, pētījuma autoriem izdevās radīt uz spilvju šķiedru bāzes neaustu auduma veida ogļūdeņražus sorbējošo materiālu. Cita metode, kas ir piemērota ogļūdeņražus sorbējošo izstrādājumu veidošanai uz kūdras bāzes, ir granulēšana (7. attēls). Ir eksperimentāli pierādīts, ka vispiemērotākā granulēšanas metode sorbentu granulu veidošanai ir savelšana uz rotējošā granulatora, kas ļauj iegūt izstrādājumus ar nelielu blīvumu un vēl vairāk palielināt kūdras porainību. Galvenā saistošā komponente kūdras sastāvā ir humusvielas, tomēr slikti sadalītā kūdrā to daudzums nav pietiekams kvalitatīvu granulu veidošanai, šīs problēmas risināšanai ir iespējama dažādu plastificējošo piedevu (piemēram, mālu un/vai bitumu) izmantošana (Мисников и Тимофеев 2007).

Tālāk tiks apskatītas dažas patentētas tehniskās metodes kūdras sorbentu iegūšanai:

Patents RU 2214859 (Гридин и др. 2003) apraksta hidrofoba sorbenta iegūšanas tehnoloģiju. Tehnoloģija ietver kūdras žāvēšanu, kūdras brikešu izgatavošanu, to termisko apstrādi bez gaisa klātbūtnes, izdalījušos gāzu atmosfērā, ka arī to atdzesēšanu. Kūdras briketes kārtām saliek uz paliktņiem ar tukšumiem, kas novietoti hermētiskajā kamerā. Termiskā apstrāde tiek veikta pie 270-300 C°, 3-3,5 stundas, nodrošinot izdalījušos gāzu piespiedu cirkulāciju horizontālajā plāknē ar ātrumu 3-5 m/s. Brikešu atdzesēšana tiek veikta līdz 90-100 C°, ar inertās gāzes, vai ūdens tvaiku ievadīšanu, lai kompensētu spiediena mazināšanos kamerā. Pēc tam tiek veikta brikešu samalšana līdz 3 mm frakcijai.

Patents RU 2209113 (Кнатко и Кнатко 2003) apraksta sorbenta piesārņotas vides attīrīšanai iegūšanas tehnoloģiju. Dabiski mitru kūdru samaisa ar dispersu hidrolizētu alumosilikātu ūdens suspensijas veidā, līdz alumosilikāts ir vienmērīgi sadalījies kūdras tilpumā. Pēc tam maisījumā ievada bituma šķīdumu organiskā šķīdinātājā, vai bituma-ūdens emulsiju, un masu atkārtoti samaisa. Pēc tam maisījums tiek izžāvēts 90-130 C° temperatūrā līdz šķīdinātāja un ūdens iztvaikošanai. Komponentu masu attiecības ir sekojošas: kūdra (pārrēķinā uz sausās vielas masu) – 92-98%, līdz $2 \leq \text{pH} \leq 5$ hidrolizēts alumosilikāts - 1-3%, bitums – 0,5-5%.

Patents RU 2116128 (Острецов 1998) apraksta ūdens un cietu virsmu attīrīšanai no naftas produktiem paredzētā sorbenta iegūšanas tehnoloģiju. Kā sorbenta bāze šajā tehnoloģijā kalpo augstā tipa kūdra ar nelielu sadalīšanās pakāpi, kas ir izžāvēta līdz 23-25% mitrumam un sapresēta briketēs 14-15 MPa spiedienā. Kā hidrofobi aģenti šajā gadījumā kalpo kūdras hidrofobās komponentes, kas kopā ar ūdeni izdalās no kūdras termiskās apstrādes rezultātā. Termiskā apstrāde notiek 250-270 C° temperatūrā bez gaisa klātbūtnes, līdz mitrumam 2,5-10%. Pēc izmantošanas līdz 60 % naftas no sorbenta ir atgūstami ar izspiešanas palīdzību, bet atlikusī sorbenta un sorbāta masa ir izmantojama kā kurināmais ar augstu degšanas siltumu.

Patents RU 2270718 (Испирян 2004) apraksta sorbenta, kas paredzēts rūpniecisko notekūdeņu attīrīšanai no vieglajiem naftas produktiem, iegūšanas tehnoloģiju. Kā sorbenta izejviela tiek izmantota slikti sadalījusies sūnu kūdra. Tā tiek sasmalcināta un granulēta līdz 2-3 mm diametra granulu iegūšanai, bet pēc tam žāvēta gaisā līdz 14-16 % mitrumam. Granulas tiek termiski apstrādātas 165-175 C° temperatūrā bez gaisa piekļuves, 40-60 minūtes. Rezultātā tiek iegūts lēts, efektīvs sorbents, kas ir pielietojams kā filtrējošs pildījums rūpniecisko notekūdeņu attīrīšanas iekārtām.

Patents RU 2191066 (Хохлов 2001) apraksta sorbenta, kas paredzēts cietu virsmu attīrīšanai no naftas un naftas produktiem, iegūšanas tehnoloģiju. Kā sorbenta bāze kalpo, zemā tipa kūdra ar sadalīšanās pakāpi 25% un augstā tipa kūdra ar sadalīšanās pakāpi 15% maisījums, 0,5:1 attiecībā, vai arī zemā tipa kūdras ar sadalīšanās pakāpi 25%, pārejas tipa kūdras ar sadalīšanās pakāpi 20% un augstā tipa kūdras ar sadalīšanās pakāpi 15% maisījums, 0,5:0,5:1 attiecībā. Maisījums tiek žāvēts līdz 40% mitrumam 800-1200 C° temperatūrā. Pēc tam 16,5 MPa spiedienā presēts briketēs līdz mitrumam 10-20%. Produkts ir izmantojams gan gatavo brikešu veidā, gan samaļot briketes pulverī.

Patents RU 2185236 (Дружинин и Зорькин 2001) apraksta hidrofoba sorbenta iegūšanas tehnoloģiju. Kā sorbenta bāze tiek izmantota augstā tipa kūdra ar nelielu sadalīšanās pakāpi. Metode ietver kūdras žāvēšanu un termisko apstrādi bez gaisa klātbūtnes. Vēlams veikt arī kūdras presēšanu, to trīskārtīgi sablīvējot. Termiskā apstrāde notiek vismaz divās stadijās hermētiskajā kamerā: 1. stadija notek 120-150 C° temperatūrā, otrā stadija 250-300 C° temperatūrā. Papildus var veikt trešo stadiju 340-350 C° temperatūrā. Izdalījusies gāzes fāze tiek savākta un atdzesēta, kondensāts tiek atdalīts no nekondensētās fāzes. Katra karsēšanas fāze tiek veikta, līdz ir novērojama kondensācijas

ātruma krišanās. Trešā un/vai otrā termiskās apstrādes fāze tiek veikta reducējošā atmosfērā, kura tiek panākta, ievadot tilpnē nekondensētās, termiskās apstrādes gaitā izdalītās gāzes, kuru temperatūra ir augstāka par 600 C°.

Patents RU2126714 (Гаврин и др. 1999) apraksta tehnoloģiju sorbenta, kas paredzēts ūdeņu attīrīšanai no naftas un naftas produktiem, iegūšanai. Sorbents sastāv no modificēta kūdras maisījuma (90-95%), ceolīta (4-8%), anjonu un nejonogēnu VAV maisījuma (0,5-1,5%) un putu grafiņa (0,1-1,5%). Šajā tehnoloģijā tiek izmantots gatavs, no kūdras izgatavots sorbents, kā arī no ceolīta iegūtais gatavais sorbents. Samaisot tos kopā, tiek pagatavots kūdras-ceolīta kompozītmateriāls. Kūdras un ceolīta kompozītmateriāls tiek modificēts ar anjonu un nejonogēnu VAV maisījumu. Šāda modifikācija pastiprina kūdras-ceolīta kompozītmateriāla sorbcijas spēju, radot uz tā virsmas organiskos savienojumus, kuriem piemīt spēja iedarboties selektīvi uz naftas un naftas produktu organisko vielu. Tādā veidā papildus kūdras-ceolīta kompozītmateriālam piemītošajam, fizikālās sorbcijas spējām pievienojas hemosorbcija, kas ievērojami (2-3 reizes) palielina sorbenta sorbcijas kapacitāti. VAV maisījumam tiek pievienots arī putu grafiņš. Putu grafiņa pievienošana ir pamatojama ar tā spēju savākt plānu plēvīti no ūdens virsmas, kā arī ar to, ka tā ievērojami palielina kūdras-ceolīta kompozītmateriāla peldspēju.

1.6. Biosorbenti un augsnes melioranti uz kūdras bāzes

Viens no lielākajiem sorbentu izmantošanas trūkumiem naftas piesārņojuma gadījumā ir izlietotā sorbenta savākšanas un utilizēšanas nepieciešamība. Šis process ir visai darbietilpīgs, tam ir nepieciešami specifiski līdzekļi, bet dažos gadījumos, piemēram, pie ievērojamas viļņošanās, tas vispār praktiski nav paveicams. Naftas izlijumu likvidatoru praktiskā pieredze liecina, ka lielākajā daļā gadījumu nav iespējams savākt vairāk par 25 % izmantotā sorbenta (Соловьев и др. 2001). Tāpēc ļoti aktuāla ir tādu preparātu radīšana, kas spēj ne tikai sorbēt naftas piesārņojumu, bet arī sekmēt tā bioloģisko noārdīšanos.

Nafta un naftas produkti pie zināmiem apstākļiem spēj kļūt par papildus enerģijas un oglekļa avotu ekosistēmās. Biodestrukcijas process balstās uz dažu mikroorganismu spēju asimilēt oglekli, ko satur naftas ogļūdeņraži, to bioķīmiskās transformācijas ceļā. Šī procesa rezultātā, no toksiskiem ogļūdeņražiem veidojas ekoloģiski nekaitīgas vielas, kas neapdraud cilvēku veselību un biocenozu funkcionēšanu, kā arī biomasu (Лейкин и др

2008). Tāpēc par ļoti perspektīvu metodi ar naftu piesārņotu objektu attīrīšanai, ir uzskatāma mikroorganismu – biodestruktoru izmantošana. Mikroorganismi – naftas destruktori ir neatņemama vides sastāvdaļa. Tomēr, parasti avāriju gadījumos, naftas koncentrācijas kļūst pārmērīgas normālai mikrobiocenožu funkcionēšanai. Tāpēc daudz uzmanības tiek pievērsts tam, lai palielinātu bioattīrīšanās aktivitāti piesārņotajās vidēs. Par veiksmīgu risinājumu šajā jomā ir uzskatāma imobilizētu mikroorganismu - biodestruktoru ievadīšana vidē. Ir pierādīts, ka šūnu imobilizācija uz cietās fāzes nesējiem palielina biokatalīzes, biosintēzes un biodegradācijas efektivitāti, salīdzinājumā ar vienkāršo šūnu suspensiju. Vēl viena šīs metodes priekšrocība ir tāda, ka fiksētu mikroorganismu izmantošana palielina biodegradācijas noturību, dažādos vides apstākļos (Sakhno et al. 2000).

Imobilizējot mikroorganismus uz sorbējošā materiāla tiek iegūti produkti, kuriem vienlaicīgi piemīt gan spēja sorbēt naftas produktus, gan arī spēja biodegradēt tos. Šos produktus sauc par biosorbentiem. Biosorbenti ir izmantojami naftas piesārņojuma likvidācijai uz sauszemes, kā arī ūdens vidē. Šeit gan jāpiebilst, ka tāpat kā vienkāršu sorbentu gadījumā, ūdens vidē ļoti liela nozīme ir sorbenta peldspējai. Tas saistīts ar to, ka biosorbentam ar naftas produktiem nogrimstot, biodegradācija tiek apgrūtināta skābekļa trūkuma dēļ. Tāpēc parasti ir pieņemts izdalīt divas biopreparātu grupas: biosorbenti: preparāti kuriem piemīt hidrofobas īpašības un kas ir izmantojami ūdens vidē un augšņu melioranti, kas paredzēti augšņu bioloģiskās attīrīšanas stimulēšanai. Kūdra un kūdras saturoši produkti ir universāla bāze biosorbentiem un piesārņoto augšņu meliorantiem (Новосёлова и Сироткина 2008).

Kūdras biopreparātus ir iespējams iegūt, izmantojot divas metodes. Pirmā metode paredz izmantot mikroorganismus – naftas biodestruktorus, kas dabiski atrodas kūdras sastāvā. Tādā gadījumā kūdras ir nepieciešams aktivēt, pievienojot N un P saturošas minerālās piedevas, kā arī inkubēt mezofilajā režīmā 3-7 diennaktis. Tādā veidā aktivētā kūdra nodrošina naftas produktu sorbciju, kā arī kalpo par nesēju mikroorganismiem – naftas destruktoriem, kuru aktivitāte, nonākot piesārņotajā vidē, strauji pieaug. Šīs metodes izmantošanas priekšrocība ir tāda, ka atkrīt nepieciešamība izdalīt un audzēt mikroorganismu kultūras, kā arī imobilizēt tās uz kūdras. Tomēr, pašsaprotami, ka šī metode nav savienojama ar agresīvu kūdras hidrofozbizāciju, kuras rezultātā

mikroorganismi aiziet bojā, tāpēc vairāk tā ir piemērota augšnes attīrīšanas preparātu ražošanai. Preparāti, kas radīti, izmantojot šo metodi, uzrāda augstu efektivitāti piesārņotu augšņu attīrīšanā (Бурмистрова и др. 2003, Бурмистрова и др. 2009, Алексеева и др. 2010)

Otrā metode paredz mikroorganismu kultūras, vai kultūru grupas izdalīšanu no piesārņotas vides un to imobilizāciju uz kūdras sorbenta. Šī metode ir efektīva un droša, piemērota biosorbentu radīšanai, tomēr aktīvās kultūras selekcija ir samērā darbietilpīga un dārgs process (Новосёлова и Сироткина 2008). Hidrofobi preparāti, kas radīti pēc šādas tehnoloģijas, spēj ļoti ātri bloķēt piesārņojuma izplatīšanos, likvidēt piesārņojumu ar minimālo kaitējumu videi, ka arī nodrošināt ilgstošo pozitīvo ietekmi uz piesārņotiem apgabaliem, stimulējot vietējās biocenozes un vides pašattīrīšanās procesus. Šādiem sorbentiem piemīt arī plašs utilizācijas iespēju klāsts: tie var patstāvīgi noārdīties bez izņemšanas no vides (mazāk vēlams risinājums), kā arī var tikt izņemti no vides un utilizēti sadedzināšanas, vai *ex-situ* kompostēšanas ceļā.

Tālāk tiks apskatīti daži patentēti risinājumi biopreparātu ražošanai uz kūdras bāzes:

Patents RU 2299181 (Хабибулина и др. 2007) apraksta biosorbenta, kas paredzēts ūdens virsmas attīrīšanai no naftas produktiem, iegūšanas tehnoloģiju. Kā biosorbenta bāze šajā gadījumā kalpo kūdras sorbents „Сорбонафт”, kas iegūts pēc patentā RU 2214859 aprakstītās tehnoloģijas, kas apskatīta iepriekšējā nodaļā. Kā mikroorganismi – biodestruktori kalpo mikroskopisko sēnīšu celms *Fusarium lateritium* KN-204, vai *Gliocladium deliquescens* KN-205, vai *Gliocladium deliquescens* KN-206, vai arī šo celmu konsorcijs. Celmi ir iegūti selekcijas ceļā no naftas un ar naftu piesārņotajiem substrātiem. Tie ir atrodami Komi zinātniskā centra bioloģijas institūta mikroorganismu kolekcijā ar augstāk minētajiem kārtas numuriem. Biosorbenta iegūšanas tehnoloģija ietver sēnīšu micēlija imobilizāciju uz hidrofoba naftas sorbenta, sorbenta apaugšanas ceļā. Lai biosorbents būtu efektīvs, ir nepieciešams, lai micēlija masa sasniedz 20-50 % no biosorbenta masas (pārrēķinot uz sauso vielu).

Patents RU 2116145 (Саксон и др. 1996) apraksta biopreparāta, kas paredzēts vides objektu attīrīšanai no naftas un naftas produktiem, iegūšanas tehnoloģiju. Tehnoloģija

paredz naftu oksidējošo baktēriju konsorcijs (*Pseudomonas putida* + *Pseudomonas fluorescens*) kultivāciju barotnē, hermētiskajās tilpnēs. Pēc tam sterilajos polietilēna maisos tiek iepildīta sterila kūdra. Izaudzētais baktēriju konsorcijs kopā ar minerālo piedevu ((NH₄)₂HPO₄) tiek pievienots kūdrai. Polietilēna maiši tiek hermētiski aiztaisīti un tiek veikta papildus baktēriju kultivācija uz kūdras 30 C° temperatūrā 7 diennaktis.

Patents US 20070202588 (Khabibullina et al. 2007) apraksta uz baktēriju un rauga celmiem bāzēta biosorbenta iegūšanas tehnoloģiju. Kā pamatne biosorbentam kalpo kūdras sorbents „Сорбонафт”, ka iegūts pēc patentā RU 2214859 aprakstītās tehnoloģijas, kas apskatīta iepriekšējā nodaļā. Kā naftas destruktori tiek izmantotas baktērijas: *Rhodococcus erythropolis*, *Arthrobacter* sp., vai sēnītes: *Candida lipolytica*, *Candida guilliermondii*, *Pichia guilliermondii*, vai arī šo baktēriju un sēnīšu konsorcijs. Mikroorganismi tiek imobilizēti uz kūdras sorbenta ar aprēķinu, lai mikroorganismu masa sastāda 20-30% no biosorbenta masas.

2. MATERIĀLI UN METODES

2.1. Atšķirīgu kūdras slāņu sorbcijas kapacitātes novērtēšana

Pētījuma pirmā eksperimenta mērķis bija noteikt vietējās, nemodificētas kūdras aptuveno eļļas sorbcijas spēju, kā arī hipotētisko kūdras sorbcijas spējas atkarību no kūdras vecuma, kā arī izvēlēties tālākajam pētījumam paraugus, ar labākajiem sākotnējiem sorbcijas raksturlielumiem. Ņemot vērā literatūras apskatā izklāstītos argumentus un pētījumu rezultātus, eksperimentiem ir nolemts izmantot tikai sūnu purva kūdru. Izmantotā kūdra ir iegūta Kaigu purvā, tās galvenie raksturlielumi un elementārais sastāvs ir redzami 1. tabulā, bet informācija par botānisko sastāvu atrodama 2. tabulā. Visi kūdras paraugi pirms eksperimenta tika izkarsēti slēgtā metāla cilindrā, Gallenkamp Plus II Oven laboratorijas krāsnī, 200°C temperatūrā, 2 stundas. Kā sorbāts pirmajā eksperimentā izmantota nerafinēta rapšu eļļa ar blīvumu 0,90978 g/ml.

Ekspieriments: 50 ml destilēta ūdens, 100 ml laboratorijas pudelītēs pievienots atbilstošs daudzums eļļas (2,4,6 vai 10 ml). Paraugiem pievienots pa 1 ($\pm 0,001$) g. kūdras. Tad paraugi novietoti uz 24 stundām uz Biosan paraugu kratītāja. Pēc tam filtrēti caur filtrpapīru. Masa no filtra pārnesta tīrās 100 ml pudelītēs un aplieta ar 20 ml analītiski tīra acetona, 24 stundas atstāta uz kratītāja, ar ātrumu 120 apgriezieni minūtē. Tad filtrēta caur filtrpapīru. Filtrāts ievietots nosvērtajos traukos. Masa atkārtoti aplieta ar 20 ml acetona un filtrēta caur filtrpapīru, filtrāts pievienots filtrātam no pirmās ekstrakcijas. Masa uz filtra mazgāta ar vēl 20 ml. acetona. Pēc tam viss iegūtais filtrāts sildīts krāsnī, 40°C temperatūrā, līdz pilnīgai šķīdinātāja iztvaikošanai. Uz analītiskiem svāriem noteikta sorbētās eļļas masa. Izrēķināts sorbētās eļļas tilpums (ml), un sorbcijas efektivitāte (%).

Tabula 3.1.

Izmantotās kūdras raksturlielumi un elementārais sastāvs (avots: Šīre et al. 2008)

Paraugš	Dziļums, cm	Vecums, g	Sad. pak. %	C,%	H,%	N,%	S,%	O, %
Kaigu 0-25	15	810	33	48.26	5.75	1.15	0.69	41.56
Kaigu 25-45	35	1200	10	49.31	5.75	0.84	1.01	43.39
Kaigu 70-95	85	1790	33	48.53	5.82	0.86	0.81	43.97
Kaigu 95-125	110	1970	7	48.53	5.58	0.77	0.72	44.44
Kaigu 125-145	135	2260	9	41.75	4.96	0.69	0.67	51.73

Tabula 3.2.

Paraugu botāniskais sastāvs (Šīre et al. 2008)

Paraugs	Dziļums (cm)	Kūdras tips un botāniskais sastāvs
Kaigu 0-25	0-25	Augstā tipa spilvju-sfagnu kūdra
Kaigu 25-45	26-45	Augstā tipa <i>Sphagnum fuscum</i> kūdra
Kaigu 70-95	71-95	Augstā tipa šaurlapu sfagnu kūdra
Kaigu 95-125	96-125	Augstā tipa šaurlapu sfagnu kūdra
Kaigu 125-145	126-145	Augstā tipa <i>Sphagnum fuscum</i> kūdra

2.2. Eļļas sorbcijas kinētika uz ķīmiski nemodificētas kūdras

Šī eksperimenta mērķis bija pētīt eļļas sorbcijas kinētiku uz ķīmiski nemodificētās kūdras. Kā sorbents šajā eksperimentā tika izmantota 200°C temperatūrā 2 stundas karsēta kūdra „Kaigu 25-45”, kas uzrādījusi vislabāko sorbcijas kapacitāti pirmajā eksperimentā. Kā sorbējamais materiāls, arī otrajā eksperimentā izmantota nerafinēta rapšu eļļa ar blīvumu 0,90978 g/ml.

Eksperiments: Tāpat kā aprakstīts pirmajā mēģinājumā, pievienojot 6 ml eļļas, sagatavoti 12 paraugi un novietoti uz kratītāja. Pirmie 3 paraugi, noņemti ik pēc 5 minūtēm, nākošie 3 ik pēc 15 minūtēm, nākošie 2 ik pēc 30 minūtēm, nākošie 3 ik pēc 1 h. Pēdējais paraugs noņemts pēc 24 h. Visi paraugi ekstrahēti ar acetonu, tāpat kā 1. mēģinājumā. Pēc tam noteikta sorbētās eļļas masa katrā paraugā.

2.3. Optimālas temperatūras noteikšana kūdras termiskajai apstrādei

Lai noteiktu optimālu temperatūru kūdras sastāvā ietilpstošo hidrofobo komponentu kondensācijai uz materiāla virsmas, tika izmantota izejas kūdras termogravimetriskā analīze. Tā veikta ar SII EXSTAR 6300 TG/DTG derivatogrāfu, temperatūru intervālā 25-550 C°, ar karsēšanas ātrumu 10 C°/min. Ierakstītas TG un DTG līknes. No iegūtam termogramām nolasīts temperatūru apgabals, pēc kura pārsniegšanas sākas straujš materiāla masas zudums (kondensēto ogļūdeņražu un kūdras struktūru veidojošo vielu termiskā noārdīšanās).

2.4. Kūdras hidrofobizēšana ar termiskās apstrādes palīdzību

Kūdras termiskā apstrāde ir veikta laboratorijas krāsnī. Karsēšana ar neierobežotu gaisa piekļuvi veikta tīģeļos, savukārt karsēšana ar ierobežotu gaisa piekļuvi veikta 40 cm garajā noslēdzamajā tērauda cilindrā, ar diametru 5 cm. Pirms apstrādes karsējamie paraugi

samitrināti ar ūdeni tilpuma attiecībā 1:1, tas darīts tādēļ, lai novērstu kūdras uzliesmošanu un pārogļošanu, ka arī lai kūdras poru struktūras piepildās ar ūdeni un pēc karsēšanas saglabājas atvērtā stāvoklī. Karsēšana notikusi 240-250 C° temperatūrā. Salīdzināšanai tika sagatavots viens izžāvētas kūdras paraugs (izkarsēts 120 C°, 5 h). Karsēšanas laiki un iegūto paraugu sorbcijas raksturlielumi redzami >>. tabulā. Šāda karsēšanas laika izvēle ir pamatojama ar to, ka karsējot paraugus ar neierobežotu gaisa klātbūtni ilgāk par 6 h ir novērojama paraugu pilnīga pārpelnošanās, savukārt karsēšana ilgāk par 10 stundām rūpnieciskajos mērogos, pēc mūsu domām nav lietderīga, pārmērīga enerģijas patēriņa dēļ.

2.5. Kūdras hidrofobizēšana ar trimetilhlorsilānu

Šī eksperimenta mērķis bija veikt kūdras hidrofobizāciju, izmantojot silīcijorganisko hidrofobizatoru: trimetilhlorsilānu.

Eksperiments: 10 g kūdras ievieto 0,5 l Erlenmeijera kolbā, aplej ar 100 ml dihlorometāna, pievieno 0.01 mol (1.085 g) trimetilhlorsilānu (ražotājs Fluka) un maisa uz magnētiskā maisītāja, zem atces dzesinātāja 5 stundas, istabas temperatūrā. Izlej ūdenī, filtrē, skalo ar ūdeni. Žāvē 105 C° temperatūrā.

2.6. Kūdras hidrofobizēšana ar dimetilsulfātu

Šī eksperimenta mērķis ir veikt kūdras hidrofobizāciju, izmantojot metilēšanas reakciju ar dimetilsulfātu (ražotājs Fluka).

Eksperiments: 10 g kūdras ievieto Erlenmeijera kolbā, aplej ar 350 ml acetona, pievieno 0.1 mol (12.61 g) dimetilsulfātu un 10 stundas maisa karsējot uz magnētiskā maisītāja, zem atces dzesinātāja 50 C°. Nelielās porcijās pievieno ekvimolāru (0.1 mol) daudzumu K₂CO₃ (Ražotājs Enola). Izlej ūdenī, filtrē, skalo ar ūdeni, nelielu daudzumu acetona. Žāvē istabas temperatūrā. Aprakstīto parauga apstrādi atkārto 3 reizes, pēc tam žāvē iegūto materiālu 105 C° temperatūrā.

2.7. Kūdras hidrofobizēšana ar polimetilhidroksisilānu

Šī eksperimenta mērķis ir veikt kūdras hidrofobizāciju, izmantojot sililorganisko polimēra: polidimetilhidroksisilānu (Ražotājs Alfa Aesar).

Eksperiments: Tika sagatavoti polidimetilhidroksisilāna šķīdumi acetonā, ar koncentrācijām, kas redzamas tabulā >>>. Kūdras paraugi apstrādāti ar iegūtiem

šķīdumiem, tilpuma attiecībās 1:1. Pēc tam kūdra žāvēta laboratorijas krāsnī 60 C° temperatūrā, 2 stundas.

2.8. Kūdras apstrāde ar humīnskābēm

Eksperiments: Tika sagatavoti rūpnieciski ražota nātrija humāta (ražotājs: Techum) šķīdumi 0,1 molārajā NaOH, ar koncentrācijām no 1 līdz 100 g/l. Iegūtie šķīdumi, tilpuma attiecībā 1:1 sajaukti ar kūdru. Pēc tam iegūtā masa apstrādāta ar 1M CaCl₂ šķīdumu, tilpuma attiecībā 1:1, un atstāta uz 5 h. Tad masa mazgāta ar lielu ūdens daudzumu un nofiltrēta. Pēc tam iegūtie kūdras paraugi karsēti laboratorijas krāsnī 240-250 C° temperatūrā, bezskābekļa apstākļos ar ūdens tvaika klātbūtni, 6 stundas.

2.9. Naftas sorbcijas eksperiments

Izmantota jēlnafta ar blīvumu 0.81 g/ml, un gaistošo ogļūdeņražu īpatsvaru 42%. Laboratorijas pudelītēs ar tilpumu 100 ml ielieti 50 ml destilēta ūdens un pievienoti 4 ml (3,23 g) naftas, kā arī 0,25 g smagi pētāmo materiālu paraugi. Paraugi novietoti uz kratītāja un kratīti, ar ātrumu 120 apgriezieni minūtē, 5 stundas. Pēc tam paraugi nofiltrēti caur filtrpapīru. Iegūtā masa (sorbents ar sorbātu) ievietota 100 ml laboratorijas pudelītēs, aplieta ar 20 ml heksāna un ekstrahēta uz kratītāja 30 minūtes, ar ātrumu 120 apgriezieni minūtē. Pēc tam iegūtais šķīdums nofiltrēts caur filtrpapīru. Masa uz filtra atkārtoti aplieta ar 20 ml heksāna un nofiltrēta. Viss filtrāts ievietots traukos ar zināmu masu un iztvaicēts istabas temperatūrā līdz nemainīgai masai. Paralēli, identiskajos apstākļos, iztvaicēti ar heksānu atšķaidīti tīras naftas paraugi ar zināmu masu, pēc masas atšķirības izrēķināts negaistošu ogļūdeņražu īpatsvars dotās naftas sastāva. Šādi iegūts koeficients izmantots sorbētās naftas masas aprēķinam, par pamatu ņemot iegūto negaistošo ogļūdeņražu masu.

2.10. Eļļas sorbcijas eksperiments

Šajā eksperimentā kā naftas produktu modeļviela izmantota nerafinēta rapšu eļļa ar blīvumu 0,90978 g/ml. Ar šī eksperimenta palīdzību ir novērtēta sorbcijas kapacitāte kūdrām, kas apstrādātas ar polidimetilhidroksisilānu un humusvielām.

Eksperiments: 100 ml laboratorijas pudelītēs sagatavoti ūdens eļļas maisījumi: (50 ml ūdens un 5 ml eļļas). Tur pat ievietoti 0,5 g smagi pētāmo kūdru paraugi. Pēc tam paraugi novietoti uz kratītāja un kratīti 5 h, ar ātrumu 120 apgriezieni minūtē. Pēc tam paraugi nofiltrēti, un uz analītiskiem svāriem noteikta kūdras un eļļas maisījuma masa.

2.11. Peldspējas novērtēšana

Laboratorijas pudelītēs ar tilpumu 100 ml ielieti 50 ml destilēta ūdens, pēc tam tur ievietoti 0,5 g smagi pētāmo materiālu paraugi, pudelītes ar paraugiem atstātas miera stāvoklī uz 72 stundām. Peldspējas vizuāla novērtēšana ballēs, pēc zemāk aprakstītajiem kritērijiem, veikta pēc 24, 48 un 72 stundām.

Materiāla peldspējas novērtējuma kritēriji:

5 balles: Materiāls saglabā peldspēju, daļa atrodas virs ūdens sausā veidā.

4 balles: Nogrimusi neliela materiāla daļa, pārējais materiāls saglabā peldspēju sajaucies ar ūdeni.

3 balles: Nogrimusi būtiska daļa materiāla.

2 balles: Nogrimusi lielākā daļa materiāla.

1 balle: Materiāls nogrimis pilnībā.

2.12. Ūdens sorbcijas eksperiments

Laboratorijas pudelītēs ar tilpumu 100 ml ielieti 50 ml destilēta ūdens, pēc tam tur ievietoti 0,5 g smagi pētāmo materiālu paraugi, pudelītes ar paraugiem novietotas uz kratītāja un kratītas ar ātrumu 120 apgriezieni minūtē 5 stundas. Pēc tam paraugi tika nofiltrēti un svērti uz analītiskiem svāriem, pēc masas atšķirības no sākotnējā iesvara izteikts sorbētā ūdens daudzums.

2.13. Naftas sorbcijas kinētikas pētījumi

Laboratorijas pudelītēs ar tilpumu 100 ml ielieti 50 ml destilēta ūdens un pievienoti 4 ml (3,23 g) naftas, kā arī 0,25 g smagi pētāmo materiālu paraugi. Paraugi novietoti uz kratītāja un kratīti, ar ātrumu 120 apgriezieni minūtē. Pēc tam paraugi pakāpeniski ņemti nost no kratītāja: pēc 2,5, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 minūtēm, un nofiltrēti caur filtrpapīru, no iegūtās pseidocietās substances, tāpat kā aprakstīts naftas sorbcijas eksperimenta aprakstā, ekstrahēta sorbētā nafta un noteikta tās masa. Veidojot sorbcijas kinētikas līknes ir pieņemts, ka mērījuma kļūda sastāda 5% no rādītāja vērtības.

2.14. Infrasarkanā spektrometrija

FTIR veikta ar Perkin Elmer Spectrum BX iekārtu, uzņemti infrasarkanās transmisijas spektri. Spektu uzņemšana notika sekojoši: kūdras paraugi izberzti caur 0,25 mm sietu, uz analītiskiem svāriem nosvērti 250 mg kālija bromīda (VWR International Ltd,

England, KBr for infrared spectroscopy) un 25 mg pētāma parauga. Paraugs un kālija bromīds rūpīgi samaisīti, 30 mg iegūtā maisījuma ar speciālu presi saspīesti ap 1 mm biežā tabletē, tablete ievietota parauga turētājā un uzņemts IR spektrs.

2.15. Termogravimetrija

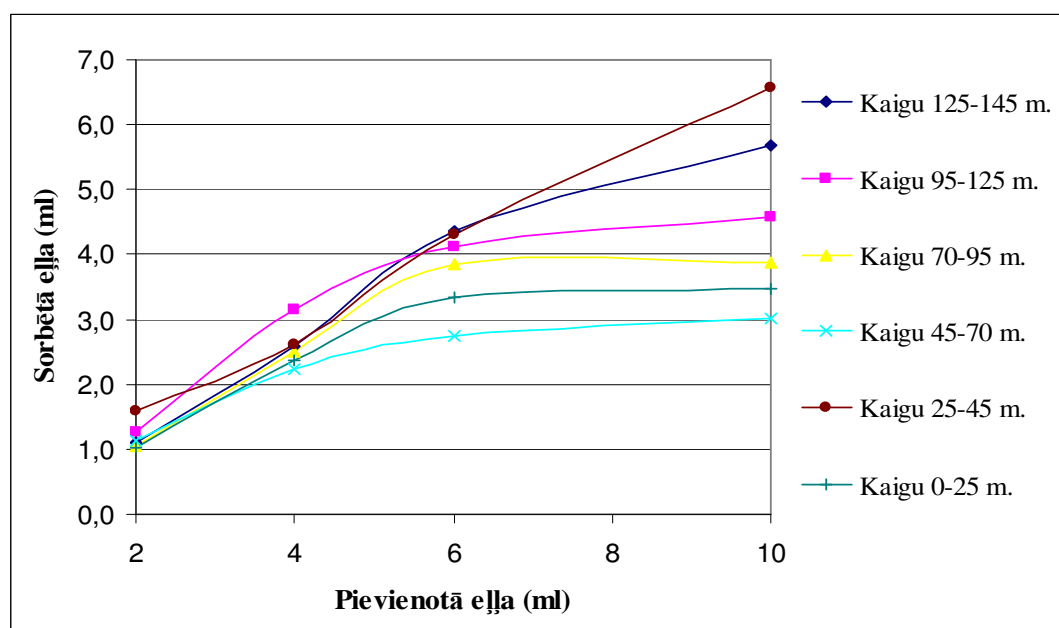
Termogravimetriskā analīze veikta ar SII EXSTAR 6300 TG/DTG derivatogrāfu, temperatūru intervālā 25-550 C^o, ar karsēšanas ātrumu 10 C^o/min. Ierakstītas TG, DTA un DTG līknes.

3 REZULTĀTI UN DISKUSIJA

3.1. Atšķirīgu kūdras slāņu sorbcijas īpašību izpēte

Šīs pētījuma daļas mērķis bija izvēlēties materiālu tālākajam pētījumam. Tāpat šī eksperimenta rezultātā tika novērtēta hipotētiskā sorbcijas spējas atkarība no kūdras vecuma.

Eksperimenta rezultātā novērtēta dažādu kūdras aptuvenā sorbcijas kapacitāte (g/g), izveidotas sorbcijas izoterms, kas redzamas 3.1 attēlā. Tāpat šī eksperimenta rezultātā noteikta vidējā sorbcijas efektivitāte (%) katram kūdras paraugam, rezultāti ir redzami 3.2 attēlā. Kūdras paraugu vidējā sorbcijas efektivitāte, vecums, sadalīšanās pakāpe un botāniskais sastāvs, kā arī citi eksperimenta rezultātā iegūtie dati ir redzami 3.1 tabulā. Ka redzam, sakarība starp kūdras vecumu un sorbcijas īpašībām nav novērojama. Ir novērojama sakarība starp kūdras sadalīšanās pakāpi un sorbcijas raksturlielumiem: kūdrām ar zemu sadalīšanās pakāpi raksturlielumi ir labāki, savukārt labi sadalītam kūdrām tie ir ievērojami zemāki. Šis rezultāts pilnībā sakrīt ar citu autoru aprakstītiem (Новоселова и Сироткина 2008, Ивасишин 2009). No šī eksperimenta rezultātiem izriet, ka vislabākie sākotnējie sorbcijas raksturlielumi piemīt paraugam Kaigu 25-40 (*Sphagnum fuscum* kūdra ar sadalīšanās pakāpi 9%). Tāpēc tālākajiem eksperimentiem ir izmantots šis paraugs.

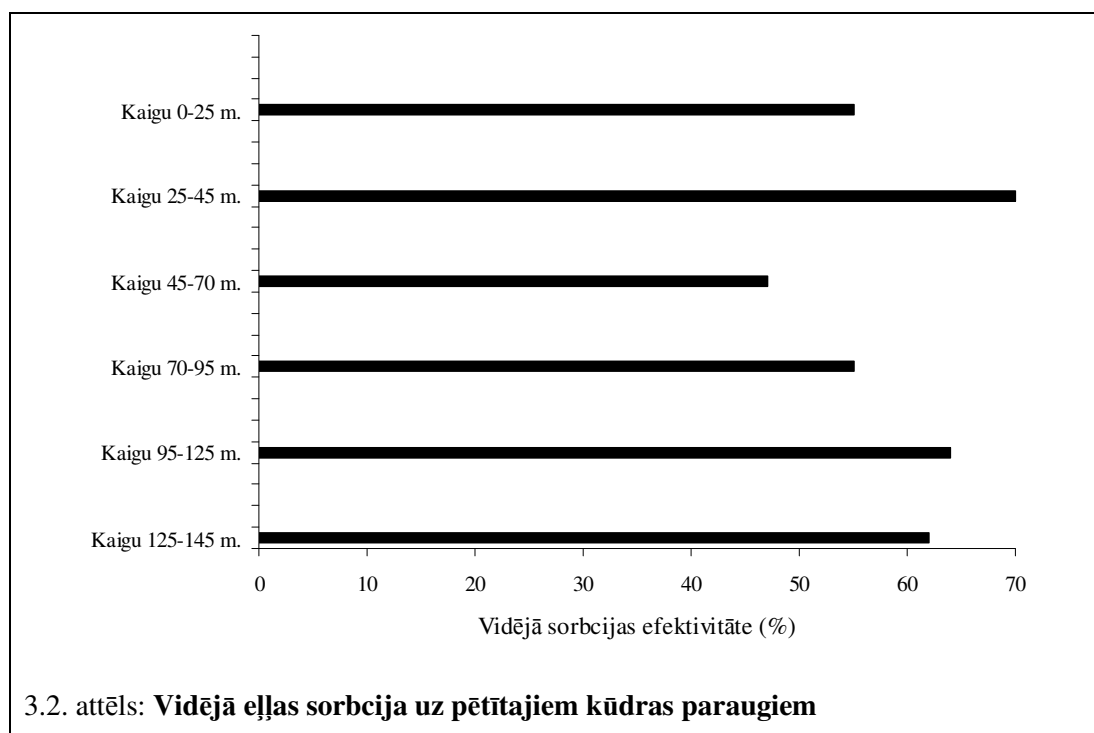


3.1. attēls: Eļļas sorbcijas izoterms uz pētītiem kūdras paraugiem (autora attēls)

Arī otro labāko rezultātu uzrāda *Sphagnum fuscum* kūdra ar nelielu sadalīšanās pakāpi (9%). Tas viss ļauj apgalvot, ka no izmantotajām kūdrām, vispiemērotākās sorbentu ražošanai ir sfagnum fuscum kūdras, ar nelielu sadalīšanās pakāpi, arī šis rezultāts saskan ar Novosjolovas un Sirotkinas (Новосёлова и Сироткина 2008) rīcībā esošiem datiem.

3.2. Temperatūras noteikšana kūdras termiskajai apstrādei

Optimālas kūdras karsēšanas temperatūras noteikšanai tika nolemts izmantot termogravimetrisko analīzi. Šī metode dod visai pilnīgu informāciju par vielas noārdīšanos temperatūras ietekmē, turklāt ir visai vienkārši pielietojama. Attēlā 3.3 ir redzami izejas kūdras termogravimetriskās analīzes rezultāti. Kā redzam, pēc ūdens iztvaikošanas temperatūru intervālā ap 100 C° TG līkne iztaisnojas, savukārt DTG līkne uzrāda ievērojamu masas zuduma ātruma samazināšanos, tas norāda uz to, ka temperatūru intervālā starp 100 un 200 C° nenotiek būtiskas izmaiņas materiāla struktūrā un sastāvā. Atkārtota masas zuduma paātrināšanās ir novērojama temperatūru intervālā starp 200 un 250 C°, tomēr masas zudums šajā intervālā nav tik straujš, lai liecinātu par hidrofobu kūdras komponentu un kūdras struktūru veidojošo vielu noārdīšanos. Pēc mūsu domām šī paātrināšanās liecina par ogļūdeņražu kondensēšanās procesu un citu strukturālo izmaiņu sākumu kūdras organiskajā vielā. Savukārt pie temperatūras virs 275 C° sākas ļoti straujš

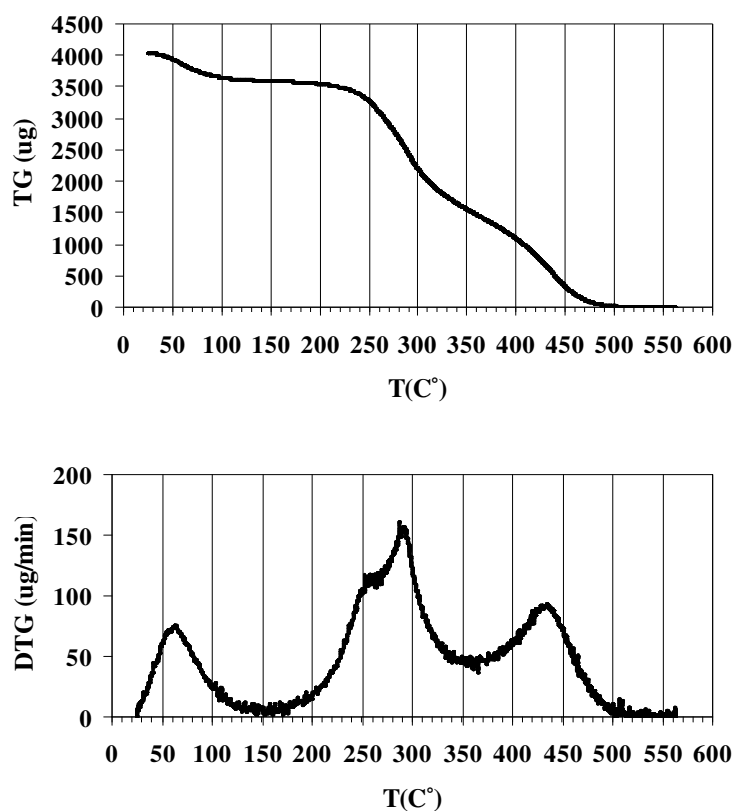


3.1. tabula:

Sorbcijas eksperimenta rezultātā iegūtie dati un paraugu īpašības

Nr	Paraugs	Pievienotā eļļa (ml)	Sorbcētas eļļas daudzums			Kūdras tips un botāniskais sastāvs	Vecums (g)	Sad. Pak. (%)	Vidējā sorbcējas efektivitāte (%)	Maksimālā sorbcējas kapacitāte (g/g)
			g	ml	%					
1	Kaigu 125-145	2	1,00	1,10	55	Augstā tipa sfagnu (<i>Sphagnum fuscum</i>)	2260	9	62	5,16
2		4	2,34	2,58	64					
3		6	3,96	4,36	73					
4		10	5,16	5,67	57					
5	Kaigu 95-125	2	1,15	1,27	64	Augstā tipa šaurlapu sfagnu	1970	7	64	4,18
6		4	2,85	3,14	78					
7		6	3,74	4,11	69					
8		10	4,18	4,59	46					
9	Kaigu 70-95	2	0,96	1,06	53	Augstā tipa šaurlapu sfagnu	1790	33	55	3,52
10		4	2,26	2,49	62					
11		6	3,50	3,85	64					
12		10	3,52	3,86	39					
17	Kaigu 25-45	2	1,43	1,58	79	Augstā tipa sfagnu (<i>Sphagnum fuscum</i>)	1200	10	70	5,98
18		4	2,37	2,61	65					
19		6	3,90	4,30	72					
20		10	5,98	6,58	66					
21	Kaigu 0-25	2	1,01	1,12	56	Augstā tipa sfagnu-spilvju	810	33	55	3,48
22		4	2,35	2,59	65					
23		6	3,34	3,68	61					
24		10	3,48	3,83	38					

materiāla masas zudums, kas liecina par sliktāk gaistošu kūdras komponentu iztvaikošanu un sadegšanu, kā arī kūdras struktūru veidojošo vielu termisko noārdīšanos. Ņemot vērā šos rezultātus ir iespējams izdarīt secinājumu, ka termiski apstrādājot kūdru, ar mērķi uzlabot tās hidroforbās un sorbcijas īpašības, tajā pat laikā saglabājot tās struktūru, karsēšanas temperatūrai noteikti vajadzētu pārsniegt 200 C°, bet nevajadzētu pārsniegt 275 C°. Ņemot vērā šos rezultātus, kā arī mūsu rīcībā esošās aparatūras tehniskās iespējas, kūdras termiskajai apstrādei ir izvēlēts temperatūru intervāls 240-250 C°. Mūsu rezultāti ir līdzīgi citu autoru iegūtajiem: Гридин и др. (2003) piedāvātā metode paredz kūdras karsēšanu bez gaisa piekļuves 270-300 C° 3,5-5 stundas. Острцов (1997) aprakstītā metode paredz kūdras termisko apstrādi 250-280 C°, bez gaisa piekļuves līdz materiāla mitrums sasniedz 2,5-10%. Savukārt Алексеева и др. (2002). aprakstītā tehnoloģija paredz tikai kūdras termisko žāvēšanu 120 C° temperatūrā, pēc autores domām, ar to pietiek lai zināmā mērā uzlabot kūdras hidroforbumu un tālāka temperatūras celšana, lai arī turpina uzlabot iegūtā sorbenta īpašības, tomēr nav ekonomiski pamatota. Tomēr, šī darba ietvaros nav izdevies iegūt datus, kas liecinātu par būtisku kūdras īpašību uzlabošanu.



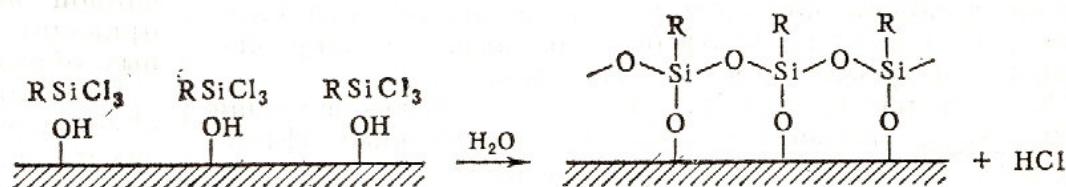
Attēls 3.3.: Izejas kūdras termiskās noārdīšanās TG un DTG liknes

šādas apstrādes rezultāta (sk. tabulu 3.1, paraugs izkarsētā kūdra). Pēc mūsu domām, 120 C° temperatūra nav pietiekama kūdras apstrādei, jo nenodrošina strukturālas pārmaiņas kūdras organiskajā vielā, bet gan tikai saistītā ūdens iztvaikošanu.

3.3. Kūdras modificēšana ar trimetilhlorsilānu

Ir veikta kūdras modifikācija, kā hidrofofizējošo aģentu izmantojot trimetilhlorsilānu (TMHS), kas pieder pie alkilhlorsilānu grupas. Alkilhlorsilāni nav toksiski (Panov and Terziev 2009), lai arī tīrā veidā TMHS ir visai ķīmiski agresīva viela. TMHS ir atzīstams par tautsaimniecība visai plaši izmantojamo hidrofofizējošo aģentu. Šāda hidrofofizācijas metode, atsevišķos gadījumos tiek izmantota koksnes hidrofofizācijai un ir aizgūta no pētījumiem, kuros ir pētītas koksnes hidrofofizācijas iespējas (Семенов 2009, Panov and Terziev 2009). Apstrādes mērķis dotajā gadījumā ir ogļhidrātu OH grupu silanizēšana, kas noved pie materiāla hidrofilu īpašību samazināšanās. Ņemot vērā, ka arī kūdras sastāvā ir novērojams visai liels polisaharīdu īpatsvars, iespējams ka šo metodi būs iespējams izmantot kūdras apstrādei.

Apstrādes rezultātā ir iegūts viens silanizētas kūdras paraugs. Novērtējot ar aci redzams, ka apstrādes rezultātā ir mainījusies materiāla struktūra: materiāls ir kļuvis dispersāks. Kā redzam tabulā 3.3, dotā metode samazina ūdens sorbciju, un nedaudz palielina naftas sorbciju, tomēr šīs izmaiņas nav lielas. Savukārt attēlā 3.9 redzam, ka šāda modificēšana būtiski samazina naftas sorbcijas ātrumu uz materiāla, kas nav atzīstams par pozitīvu pārmaiņu. Ir vērts pieminēt, ka speciālisti neiesaka izmantot trimetilhlorsilānu papīra un kartona hidrofofizēšanai, tas ir saistīts ar to, ka reakcijas blakusprodukts: sālsskābe, agresīvi iedarbojas uz minētiem materiāliem, kas negatīvi ietekme to kvalitāti (Жданов 1972). Pastāv iespēja ka šāda ietekme pastāv arī šinī



Attēls 3.4: Virsmas hidrofofizēšanas reakcijas ar alkilhlorsilānu (piemēram trimetilhlorsilānu) shematiskais attēlojums (avots Жданов 1972).

gadījumā un ne pietiekami labas iegūtā produkta īpašības ir izskaidrojamas ar sālsskābes negatīvo ietekmi uz sorbenta struktūru.

3.4. Kūdras modificēšana ar dimetilsulfātu

Ir veikta kūdras modifikācija, izmantojot kā hidrofobizatoru metilejošo aģentu: dimetilsulfātu. Šajā gadījumā modifikācijas mērķis bija kūdras polisaharīdu un humusvielu hidroksilgrupu metilēšana, kurai vajadzētu novest pie materiāla hidrofilo īpašību samazināšanās. Šī modifikācijas metode tiek izmantota zinātnē, organiskas vielas sastāva un struktūras analīzei. Metodes avots ir darba zinātniskā vadītāja publikācija Latvijas Ķīmijas žurnālā (Kļaviņš et al. 2007).

Modifikācijas rezultātā ir iegūts viens metilētas kūdras paraugs. Novērtējot paraugu vizuāli, nav saskatāmas nekādas atšķirības, salīdzinot ar neapstrādāto materiālu. Kā redzam tabulā 3.3, šai metodei piemīt ļoti izteikta hidrofobizējošā ietekme uz kūdru, ūdens sorbcijas spēja metilētam paraugam ir viszemākā, kas iegūta šī pētījuma gaitā. Tomēr, metilētam paraugam nav novērojama sorbcijas kapacitātes pieaugums. Attēlā 3.9 redzam, ka metilēts paraugs uzrāda sorbcijas ātruma, kā arī sorbcijas kapacitātes uzlabošanos eksperimenta sākumā, kurai seko būtiska sorbēto naftas produktu desorbcija. Diemžēl šī darba ietvaros nav izdevies izskaidrot aplūkojamo parādību. Tomēr rezultāti parāda, ka metilēšana ir efektīva kūdras hidrofobizēšanas metode, lai arī tai piemīt zināmi trūkumi: iegūtais sorbents uzrāda ievērojamu sorbāta desorbciju un reaģents, kas nepieciešams modifikācijai ir toksisks, kancerogēns, veselībai kaitīgs, kā arī videi bīstams (Du Pont Dimethylsulphate bez dat.)

3.5. Kūdras modificēšana ar polimetilhidrosiloksānu

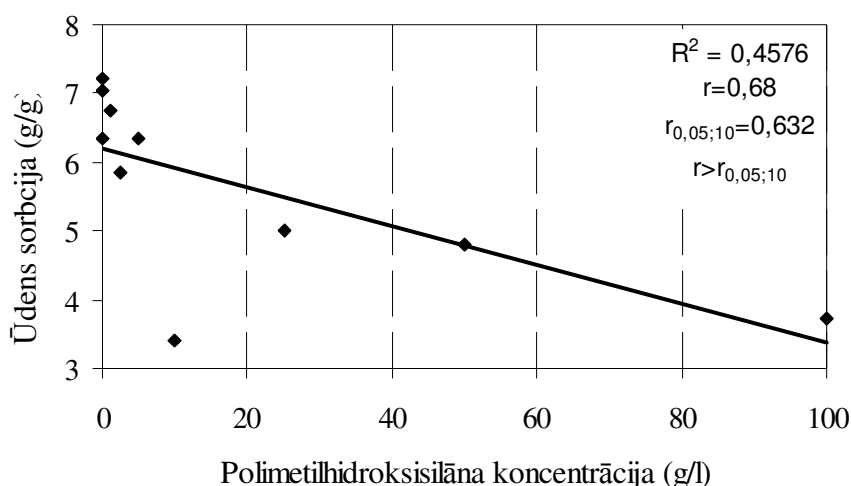
Šī eksperimenta ietvaros kūdra tika modificēta ar silīcijorganisko polimēru: polimetilhidrosiloksānu (PMHS), acetona šķīduma veidā. PMHS ir eļļains šķīdums, kurš atbilstoši informācijai uz iepakojuma, nepieder nevienai bīstamības klasei, respektīvi nav kaitīgs. Šķīdinātājs (acetons) šim eksperimentam tika piemeklēts eksperimentāli, vizuāli novērtējot PMHS šķīdību etanolā, acetonā un heksānā. Apstrāde ir veikta ar šķīdumiem, koncentrācijās no 0,01 līdz 100 g/l. Pēc tam eksperimentāli ir noteikta iegūto paraugu eļļas sorbcijas spēja un ūdens sorbcijas spēja, kā arī novērtēta to peldspēja, rezultāti ir redzami attēlos 3.5, 3.6 un tabulā 3.2. Kā redzam, šāda apstrāde spēj būtiski pazemināt kūdras ūdens sorbcijas spēju, savukārt būtiska ietekme uz kūdras

eļļas sorbcijas spēju šādas apstrādes rezultātā nav novērojama. Balstoties uz šiem rezultātiem ir iespējams secināt, ka apstrāde ar PMHS šķīdumu acetonā ir visai laba hidrofofizācijas metode, tomēr kā redzams tabulā 3.2. tās ietekme uz materiāla peldspēju nav pietiekama. Tāpat mūsu rezultāti liecina, ka gadījumā, ja kūdras hidrofofizēšanai tiek izmantots PMHS, tad optimāla šīs vielas forma kūdras hidrofofizācijai ir: šķīdums acetonā, ar koncentrāciju 10-25 g/l.

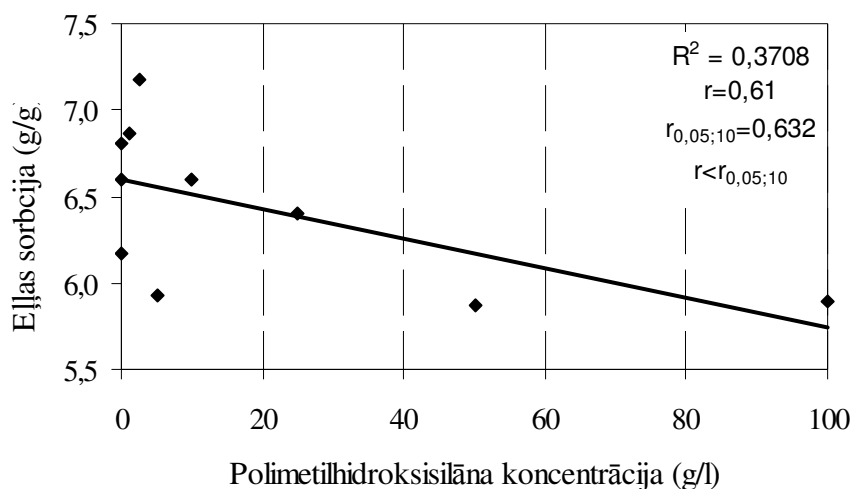
Tabula 3.2.

Ar PMHS apstrādāto kūdras paraugu īpašības

№	Šķīduma koncentrācija (g/l)	Eļļas sorbcija (g/g)	Ūdens sorbcija (g/g)	Peldspēja		
				24 h	48 h	62 h
1	100	5,89	3,73	4	4	3
2	50	5,86	4,80	4	4	3
3	25	6,41	5,00	4	4	4
4	10	6,60	3,42	4	4	4
5	5	5,93	6,33	4	4	3
6	2,5	7,18	5,85	4	4	3
7	1	6,86	6,74	4	4	3
8	0,1	6,81	6,33	4	4	4
9	0,01	6,17	7,05	4	4	3
10	0	6,60	7,22	4	3	2



Attēls 3.5. Ūdens sorbcija uz kūdras paraugiem, kas modificēti ar dažādu koncentrāciju PMDS šķīdumiem.

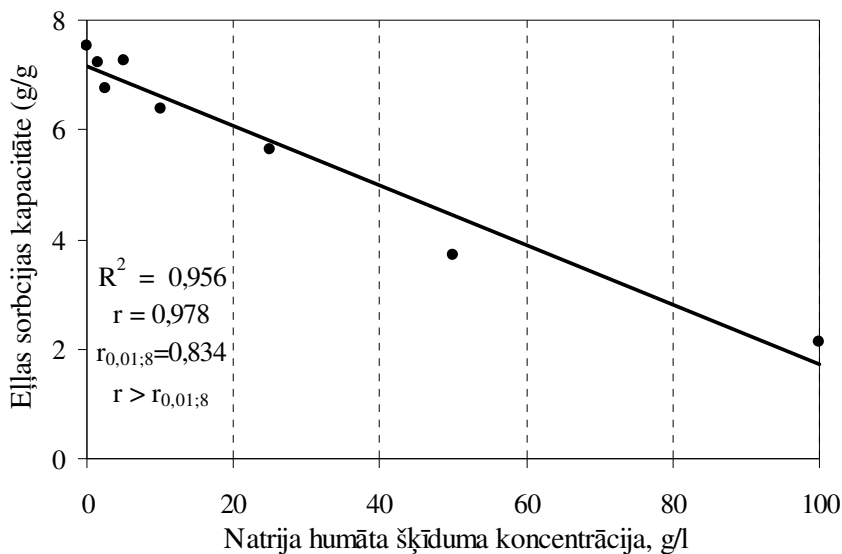


Attēls 3.6. Eļļas sorbcija uz kūdras paraugiem, kas modificēti ar dažādu koncentrāciju PMDS šķīdumiem

3.6. Kūdras modificēšana ar HV

Ņemot vērā, ka kūdras hidrofobās īpašības pamatā ir saistītas ar tās policikliskajām makromolekulu kodolu sastāvdaļām (nehidrolizējamo atlikumu) (Лиштван 1989), ir iespējams izteikt pieņēmumu, ka kūdras bagātināšana ar aromātiskām sastāvdaļām varētu veicināt minētās īpašības. Turklāt, ir svarīgi izprast kūdras humusvielu lomu, tās hidrofobo īpašību kontekstā. Tāpēc ir veikts eksperiments, kura gaitā kūdra ir bagātināta ar humusvielām nātrija humāta formā, kas pēc tam imobilizētas, jonu apmaiņas ceļā, pārvēršot tās kalcija humāta formā. Pēc tam bagātinātā kūdra ir izkarsēta tādos pašos apstākļos, kādi tika atzīti par optimāliem nebagātinātas kūdras termiskai hidrofobizācijai (bezskābekļa vide ar ūdens tvaikiem, 250 C°, 6h). Modificēšanas metode izstrādāta balstoties uz ķīniešu zinātnieku publikāciju (Chen et al 2009), kā arī darba zinātniskā vadītāja ieteikumiem.

Kā redzam attēlā 3.7, pretēji gaidītajam, kūdras apstrāde ar humātiem, noveda pie eļļas sorbcijas kapacitātes samazināšanās, kas turklāt ir būtiski atkarīga no humāta koncentrācijas šķīdumā, ar kuru materiāls ir apstrādāts. Tas liecina, ka bagātināšana ar humusvielām nav atzīstama par veiksmīgu kūdras modifikācijas metodi, tās ogļūdeņražu sorbcijas spēju uzlabošanai.



Attēls 3.7. Eļļas sorbcija uz paraugiem, kas modificēti ar imobilizētām humīnskābēm

3.7. Kūdras modificēšana ar termisko apstrādi

Kā redzam tabulā 3.3, kūdras spējas sorbēt naftu un eļās ir iespējams ievērojami paaugstināt gan karsējot to ar neierobežotu, gan ar ierobežotu gaisa piekļuvi. Abos gadījumos pietiekama sorbcijas spēju uzlabošanās ir novērojama pēc 4 stundu ilgas karsēšanas. Tomēr gaisa klātbūtnē izkarsētiem paraugiem ir novērojama lielāka ūdens sorbcijas spēja. Šādas īpašību izmaiņas norāda uz to, ka skābekļa klātbūtnē notiek kūdras struktūras oksidēšana un tā kļūst hidrofilāka. Tāpat ir redzams, ka karsējot materiālu ilgāk par 4 stundām gaisa klātbūtnē, kūdras peldspēja sāk atkārtoti pasliktināties. Karsējot kūdru ar bezskābekļa vidē visai labi rezultāti (pietiekama peldspēja, ūdens sorbcijas spējas samazināšanās un naftas sorbcijas spējas palielināšanās) ir panākami jau pēc 4 stundu ilgas karsēšanas, taču karsējot ilgāk, turpina pieaugt ogļūdeņražu sorbcijas spēja, bet pakāpeniski palielinās arī ūdens sorbcija (iespējams notiek kūdras oksidēšanās). Vēl viens fakts, par ko liecina šie rezultāti ir tāds, ka būtiska materiāla sorbcijas īpašību uzlabošanās, neizbēgami ir saistīta ar masas zudumu, un līdz ar to, ar gāzes izdalīšanos. Lai nodrošinātu ilgtspējīgu sorbenta ražošanas tehnoloģisko procesu, ļoti nozīmīgi ir izpētīt šo gāzu ķīmisko sastāvu un meklēt risinājumus to izmantošanai šī procesa ietvaros, vai ārpus tā. Pēc Aho et al (1989) datiem, šo gāzu sastāvs varētu būt sekojošs: CO₂, CO, NO, NO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆.

Tabula 3.3

Izejas kūdras un karsēto kūdru eksperimentāli noteiktie naftas un ūdens sorbcijas, ka arī peldspējas raksturlielumi un apstrādes procesa gaitā radies masas zudums

Paraugs	Masas zudums (%)	Sorbētā ūdens masa (g/g)	Peldspējas novērtējums ballēs			Sorbēta nafta (g/g)
			24 h	48 h	72 h	
Izejas kūdra	-	10,5	3	2	2	5,8
Izžāvēta kūdra	n.d	8.5	3	2	2	6.2
Gaisā karsēti paraugi						
0,5 h	n.d	8,9	3	2	2	6,9
1h	n.d	9,6	4	4	3	5,8
2 h	n.d	7,8	4	4	3	5,7
4 h	48	7,9	5	5	5	8,5
6 h	72	7,6	4	4	4	7,3
Ar ierobežotu gaisa piekļuvi karsēti paraugi						
2 h	n.d	6,0	4	3	2	5,9
4 h	23	6,2	5	5	5	7,4
6 h	29	6,2	5	5	5	8,2
8 h	40	6,5	5	5	5	8,6
10 h	52	6,7	5	5	5	8,6
Metilēts paraugs						
PeatMe	-	4.3	5	5	4	5.7
Silanizēts paraugs						
PeatTmSil	-	7.0	4	3	3	6.6

3.8. Naftas sorbcijas kinētika uz modificētas kūdras

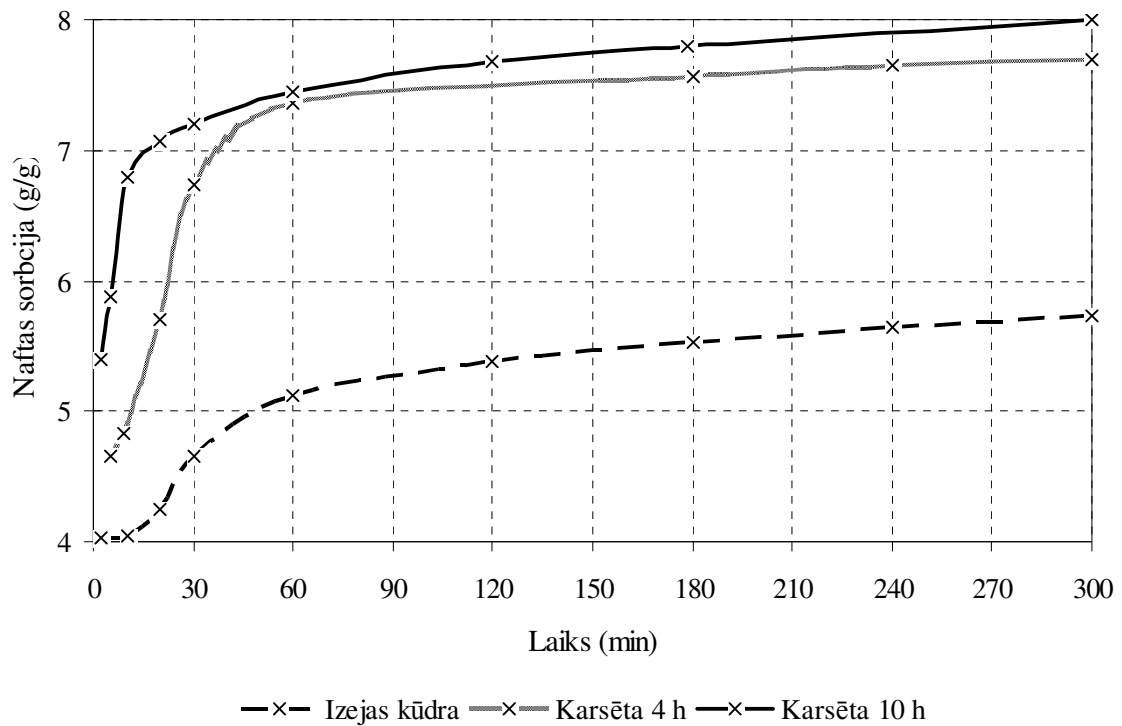
Naftas sorbcijas kinētikas pētījumi tika veikti izejas kūdras paraugam, kā arī paraugiem, kas karsēti ar ierobežotu gaisa klātbūtni 4 un 10 stundas. Iegūtās kinētikas līknes ir redzamas attēlos 3.8 un 3.9. Kā redzam, karsēšana ne tikai būtiski uzlabo kūdras naftas sorbcijas spēju, bet arī palielina naftas sorbcijas ātrumu, kas liecina par materiāla oleofilo īpašību uzlabošanos. Tāda paša ietekme piemīt arī metilēšanai, tomēr šajā gadījumā eksperimenta beigās ir novērojama desorbcija.

3.9. Modificētu kūdras paraugu FTIR spektroskopiskā raksturošana

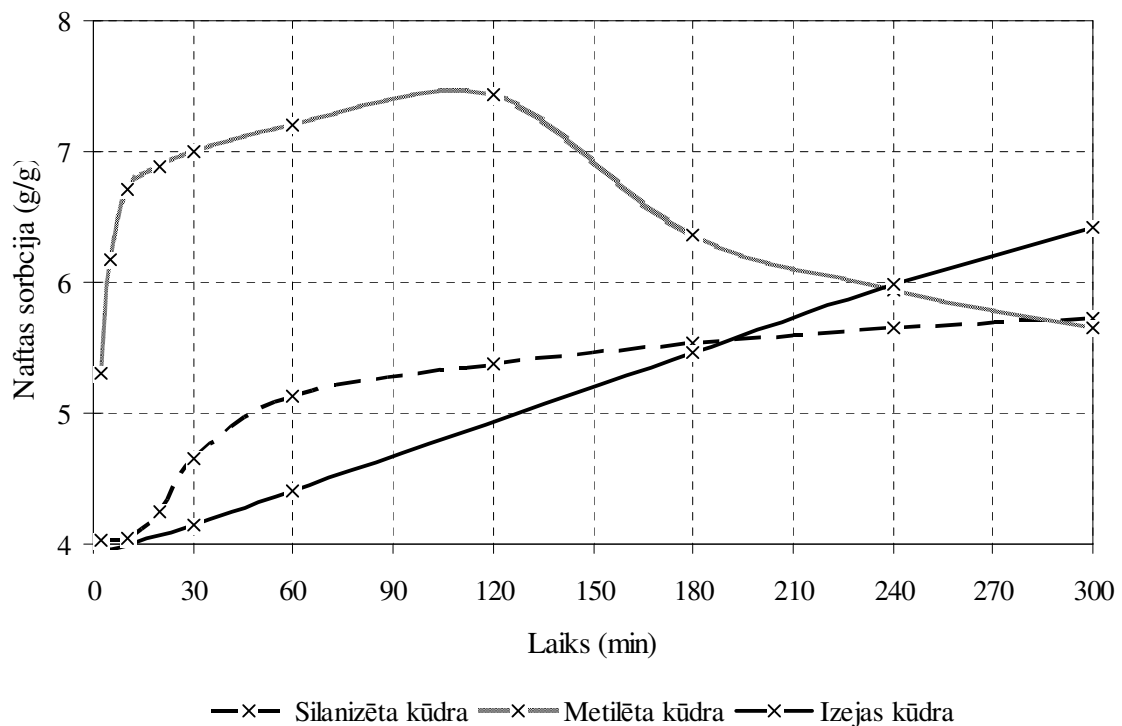
FTIR spektroskopijas metode ir izmantota, lai raksturotu izmaiņas, kas karsēšanas rezultātā norisinās kūdras makromolekulārajā ķīmiskajā struktūrā (3.12. attēls). FTIR spektru interpretācija tika veikta balstoties uz Kļaviņa (1997), Piccolo et al. (2006), Shirshova et al. (2006), Toras (2010), kā arī Ларина и др. (2009) darbos atrodamajiem datiem.

Izejas kūdras un karsēto paraugu IR spektri redzami attēlos 3.10-3.11. Kā redzam, izejas kūdras spektrs satur kūdrām raksturīgos absorbcijas maksimumus:

- maksimums pie viļņu garuma $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ (centrēts ap 3360 cm^{-1}), kas raksturo $-OH$ saites stiepes svārstības un norāda uz fenolu, spirtu un ogļhidrātu hidroksilgrupām, kas raksturo kūdras hidrofilās īpašības;
- maksimums pie viļņu garuma $2490-2900\text{ cm}^{-1}$ (centrēts ap 2890 cm^{-1}), kas raksturo $C-H$ saites stiepes svārstības un norāda uz alifātisko $C-H$ saišu klātbūtni kūdras makromolekulārajā struktūrā, šis sorbcijas maksimums galvenokārt raksturo ogļūdeņražu struktūru kūdrā un tās bitumu frakciju (Chapman et al. 2001);
- maksimums pie viļņa garuma $1720-1725\text{ cm}^{-1}$ (centrēts pie 1721 cm^{-1}), kas raksturo $C=O$ saišu stiepes svārstības un norāda uz karbonilgrupu klātbūtni,
- maksimums pie viļņa garuma $1600-1620\text{ cm}^{-1}$ (centrēts pie 1602 cm^{-1}), kas raksturo cikliskas $C=C$ saites stiepes svārstības un norāda uz aromātisko savienojumu klātbūtni;
- maksimums pie viļņu garuma $1170-950\text{ cm}^{-1}$ (centrēts pie 1025 cm^{-1}), kas raksturo ogļhidrātu $C-O$ saites vērpes svārstības un norāda uz polisaharīdu klātbūtni.



Attēls: 3.8: Naftas sorbcijas kinētikas līknes uz izejas kūdras un ierobežotā gaisa klātbūtnē karsētas kūdras.



Attēls 3.9. Naftas sorbcijas kinētikas līknes uz izejas kūdras un ķīmiski modificētām kūdrām.

Līdzīgus sorbcijas maksimumus satur arī termiski apstrādāto kūdru spektri, tomēr ir redzams, ka karsēšanas rezultātā pīķu intensitāte mainās, bet karsējot kūdru ar neierobežotu gaisa klātbūtni daži pīķi pat pilnībā izzūd, tas norāda uz būtiskām izmaiņām, kas karsēšanas rezultātā norisinās kūdras ķīmiskajā struktūrā. Lai raksturotu šīs izmaiņas kvantitatīvi ir nepieciešams novērtēt un salīdzināt spektrālos koeficientus (attiecības starp atsevišķu maksimumu vērtībām). Šim mērķim esam izvēlējušies sekojošus koeficientus:

- attiecība starp transmisijas vērtībām pie viļņu garumiem 3360 un 2890 cm^{-1} , kas raksturo attiecību starp hidroksilgrupu un alifātisko ogļūdeņražu saturu;
- attiecība starp transmisijas vērtībām pie viļņu garumiem 3360 un 1602 cm^{-1} , kas raksturo attiecības starp hidroksilgrupu saturu un aromātisko skeletu veidojošo C=C saišu saturu;
- attiecība starp transmisijas vērtībām pie viļņu garumiem 2890 un 1602 cm^{-1} , kas raksturo attiecību starp alifātisko ogļūdeņražu saturu un aromātisko skeletu veidojošo C=C saišu saturu;
- attiecība starp transmisijas vērtībām pie viļņu garumiem 1721 un 1602 cm^{-1} , kas raksturo attiecību starp karbonilgrupu saturu un aromātisko skeletu veidojošo C=C saišu saturu;
- attiecība starp transmisijas vērtībām pie viļņu garumiem 1602 un 1025 cm^{-1} , kas raksturo attiecības starp nehidrolizējamu kūdras aromātisko skeletu un hidrolizējamiem polisaharīdiem kūdras sastāvā.

Minēto koeficientu vērtības, ar ierobežotu gaisa klātbūtni karsētām kūdrām, ir apkopotas 3.4. tabulā.

3.4. tabula

Spektrālās transmisijas koeficientu vērtības izejas kūdrai un ar ierobežotu gaisa klātbūtni karsētai kūdrai

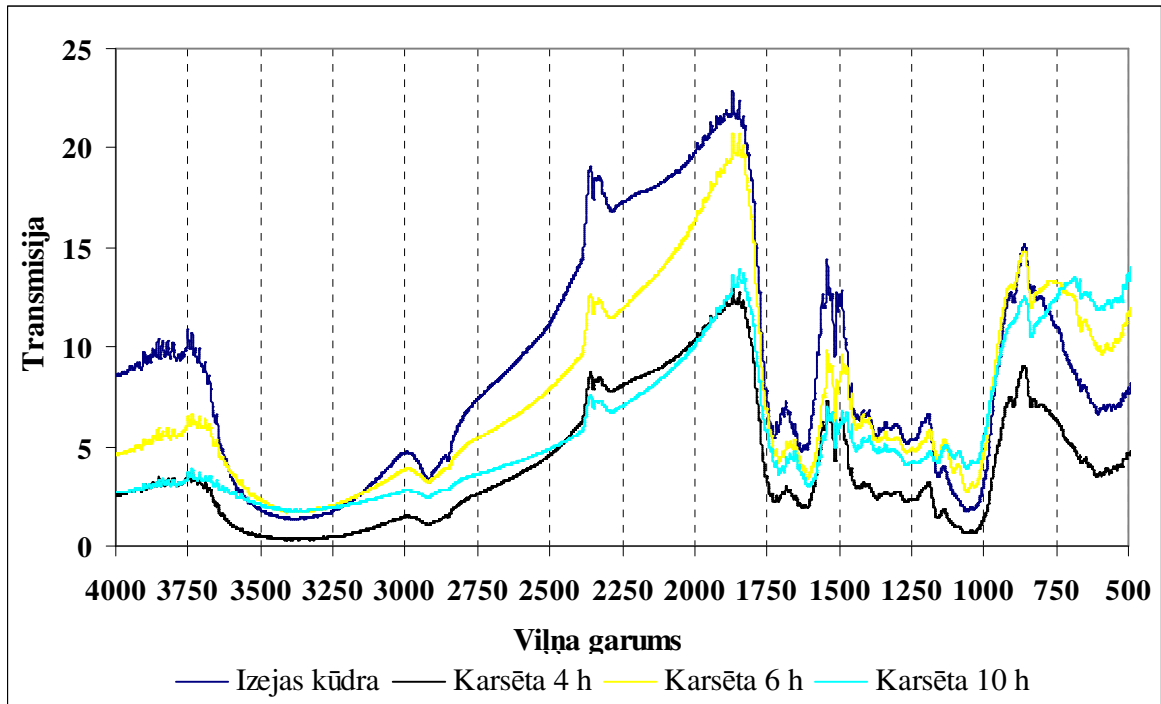
Paraugs	Attiecība→	OH ₃₃₆₀ /	OH ₃₃₆₀ /	C-H ₂₈₉₀ /	C=O ₁₇₂₁ /	C-O ₁₀₂₅ /
		C-H ₂₈₉₀	C=C ₁₆₀₂	C=C ₁₆₀₂	C=C ₁₆₀₂	C=C ₁₆₀₂
Izejas kūdra		0,36	0,25	0,69	0,98	0,35
Karsēta 4 h		0,30	0,16	0,55	1,00	0,35
Karsēta 6 h		0,49	0,47	0,97	1,25	0,84
Karsēta 10 h		0,67	0,58	0,87	1,25	1,35

Ar neierobežotu gaisa piekļuvi karsētām kūdrām FTIR spektri uzrāda OH_{3360} , C-H_{2890} , C-O_{1025} pīķu pilnīgu izzušanu, kā arī citu pīķu būtisku samazināšanos. Šie rezultāti visticamāk ir interpretējami kā paraugu sastāva būtiska transformācija, kas ir vērtējams kā visai likumsakarīgs iznākums šādos apstākļos.

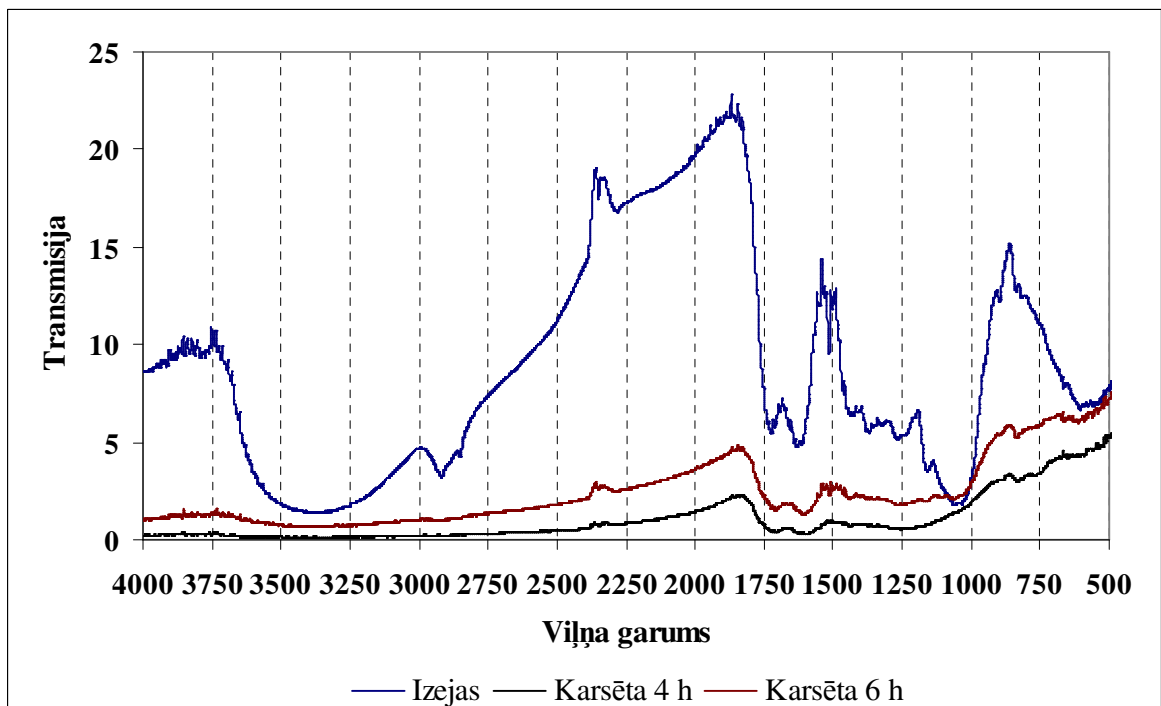
Savukārt bezgaisa apstākļos karsētiem paraugiem FTIR rezultāti parāda, ka termiskās apstrādes gaitā kūdras struktūrā norisinās polisaharīdu, kā arī citu skābekli saturošu savienojumu noārdīšanās, tomēr $\text{C-O}_{1025}/\text{C=C}_{1602}$ koeficients uzrāda, ka hidrofilu polisaharīdu noārdīšanās, ar gaisa skābekļa ierobežotu piekļuvi sākas tikai pēc laika, kas pārsniedz 4 stundas, savukārt veicot termisko apstrādi ar netraucētu gaisa skābekļa piekļuvi, pilnīga polisaharīdu noārdīšanās ir novērojama jau pēc 4 stundu ilgas karsēšanas. Pēc Rogovinas un citu (Роговина и др. 2010) datiem, ap $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā norisinās celulozes pirolīze, sākotnēji veidojoties levoglikozānam, kas turpmāko reakciju gaitā sabrūk veidojot mazmolekulārus gaistošus savienojumus, kā arī aromatizācijas un polimerizācijas produktus. Ņemot vērā, ka aromātiskie savienojumi ir ievērojami hidrofobāki par polisaharīdiem, šis process varētu būt viens no iemesliem tam, ka palielinās materiāla tieksme pēc naftas produktiem un hidrofobums. Tomēr, ņemot vērā, ka polisaharīdi ir vielas, kas veido kūdras struktūru, kura kā jau minēts augstāk ir būtiska sorbenta izveidei, ir vēlama nepilnīga, daļēja šī procesa norise. Kā rāda mūsu rezultāti, to ir iespējams panākt 6-8 stundu ilga karsēšanas procesa rezultātā

$\text{OH}_{3360}/\text{C-H}_{2890}$ koeficienta vērtības samazināšanās uzrāda nelielu $-\text{OH}$ grupas satura palielināšanos, pēc 4 stundu ilgas karsēšanas. Šī parādība visticamāk ir izskaidrojama ar ūdens tvaiku ietekmi karsēšanas gaitā. Vēlāk $-\text{OH}$ grupas īpatsvars būtiski samazinās un tas kopā ar $\text{C-O}_{1025}/\text{C=C}_{1602}$ koeficienta vērtības pieaugumu norāda uz ogļhidrātu noārdīšanos. Savukārt $\text{OH}_{3360}/\text{C=C}_{1602}$ vērtības palielināšanās kopā ar $\text{C=O}_{1721}/\text{C=C}_{1602}$ vērtības palielināšanos norāda uz COOH grupu noārdīšanos (dekarboksilāciju). Tāpat šī koeficienta samazināšanās var norādīt uz fenolu dehidratācijas reakcijām, kas ir atzīstamas par neizbēgamām tādos apstākļos (Sutcu 2007), un kas tāpat nenoliedzami samazina materiāla hidrofīlas īpašības.

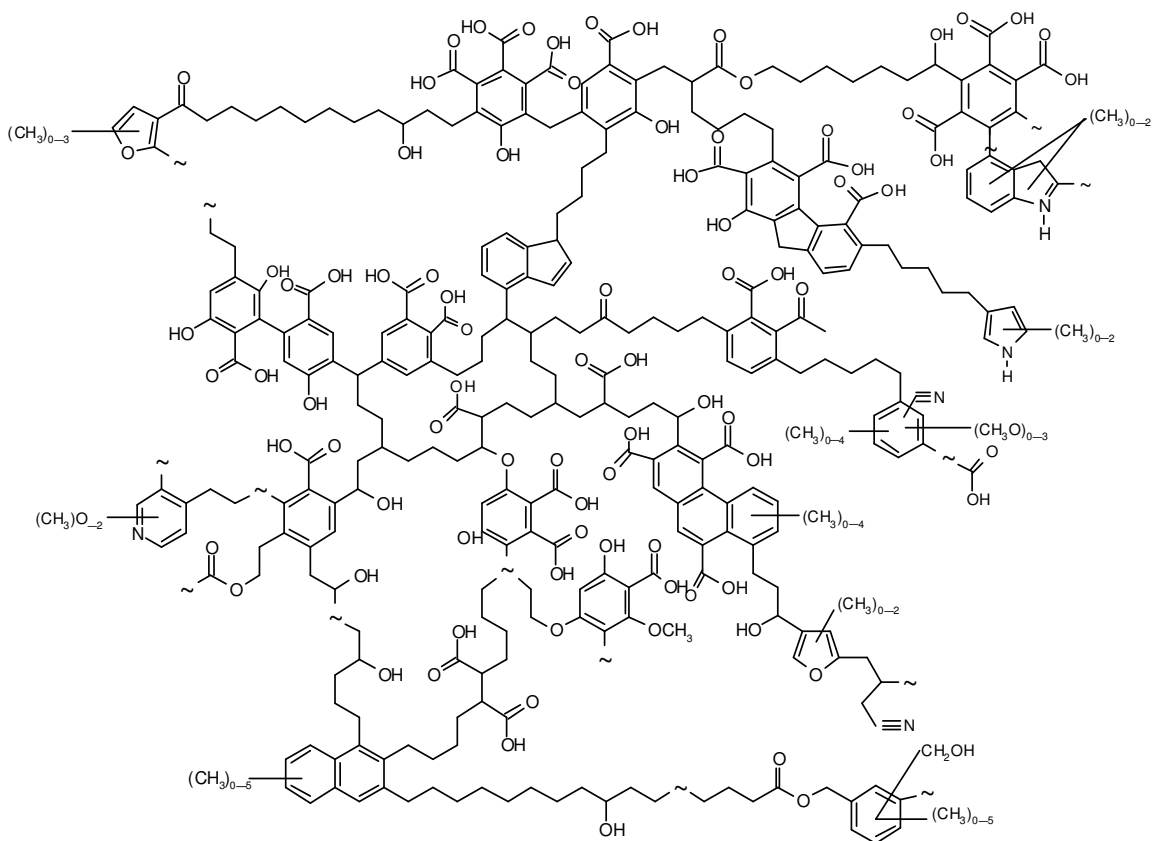
Karsējot kūdru ar ierobežotu gaisa piekļuvi $\text{C-H}_{2890}/\text{C-C}_{2602}$ koeficients uzrāda alifātisko virkņu relatīvā daudzuma palielināšanos, kas varētu norādīt uz hidrofobu kūdras komponentu (vasku) kondensēšanos (Chapman et al. 2001), tikai pēc 4 h ilgas



Attēls 3.10 : Izejas kūdras un ar ierobežotu gaisa klātbūtni karsēto kūdras IR spektri



Attēls 3.11: Izejas kūdras un ar neierobežotu gaisa klātbūtni karsēto kūdras IR spektri



Attēls 3.12: **Biomakromolekulas (humīnskābes) teorētiskā ķīmiskā struktūra (pēc Schulten and Schnitzer 1993)**

karsēšanas. Vēlāk notiek šī rādītāja samazināšanās. Tomēr šis process nav secīgs, tas varētu nozīmēt, ka alifātiskās virknes gan rodas kūdras termiskās apstrādes gaitā, gan oksidējas atmosfēras skābekļa ietekmē. Skābekļa klātbūtnes ietekmi uz CH virkņu noārdīšanos apstiprina arī gaisa klātbūtnē karsēto kūdras spektri, kur C-H₂₈₉₀ maksimums nav novērojams. Kā redzam 3.3 tabulā, tieši paraugs ar vislielāko C-H alifātisko saišu īpatsvaru uzrāda vismazāko ūdens sorbcijas spēju. Tas liecina par to, ka C-H saišu noārdīšanās, materiāla hidrofobu īpašību kontekstā, noteikti nav atzīstama par vēlamu procesu. Tomēr ir visai ticams, ka gaisa skābekļa piekļuves pilnīga novēršana, kas nebija tehniski iespējama šī pētījuma gaitā, varētu samazināt alifātisko virkņu noārdīšanos un līdz ar to, uzlabot gatavā sorbenta īpašības.

3.10. Termiskās analīzes rezultāti

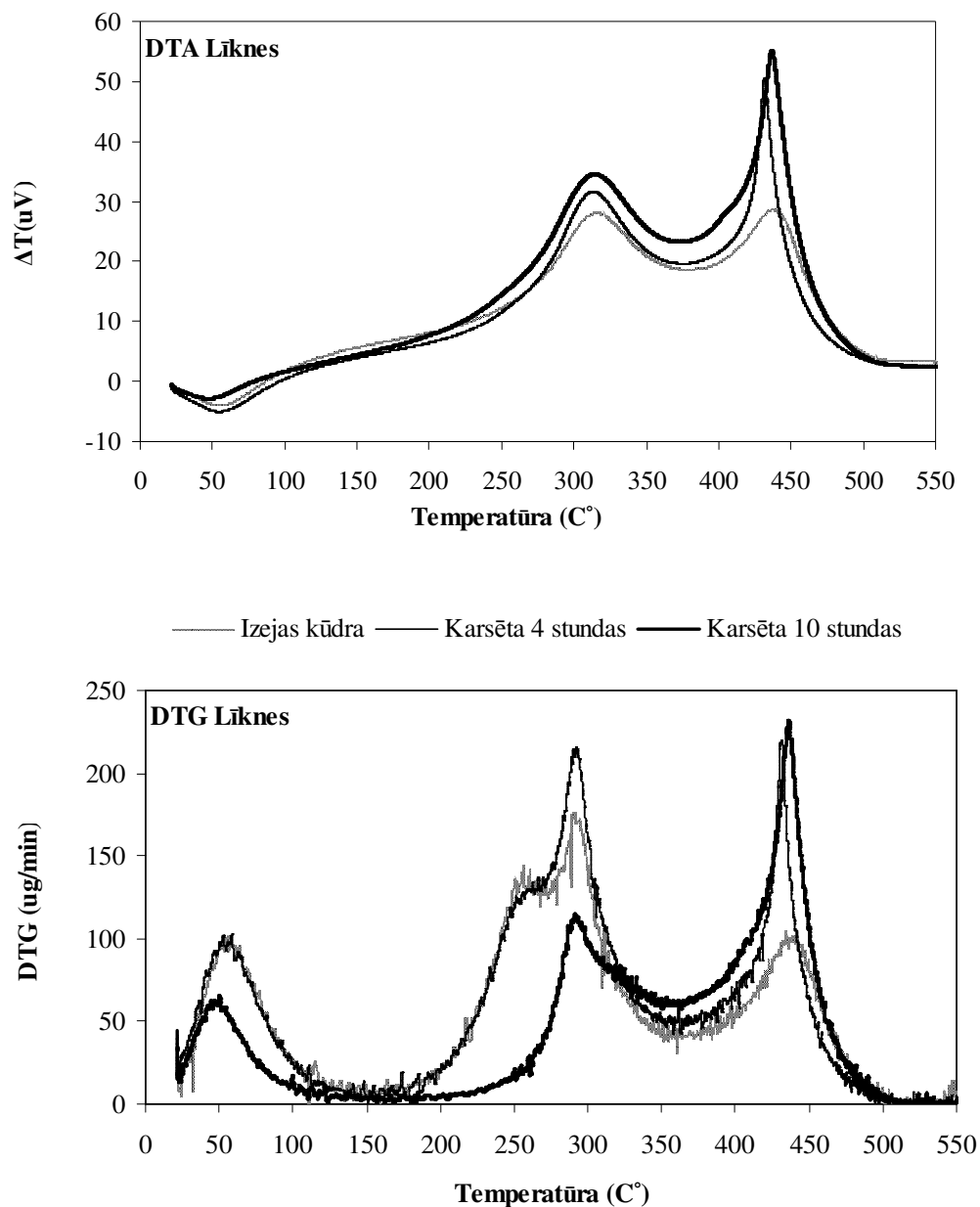
Diferenciāļtermiskā analīze (DTA) un diferenciāļtermiskā gravimetrija (DTG) ir metodes, kas dod priekšstatu par organiskās vielas noārdīšanos temperatūras iespaidā. DTA parāda šī procesa termodinamiku, savukārt DTG procesa kinētiku.

Kā redzam attēlā 3.13, DTA līknes visiem paraugiem ir raksturojamas kā divu pīķu sistēmas, ar izteiktiem eksotermiskiem efektiem pie temperatūras vērtībām 300-350 °C un 425-475 °C. Šādas pīķu sistēmas ir raksturīgas lielai daļai augu izcelsmes materiālu, tās nav atkarīgas no parauga atšķaidījuma, un attiecīgi uzrāda nevis nepilnīgu, traucētu oksidēšanos, bet gan atsevišķu ķīmisko reakciju secīgu norisi (Mitchell and Night 1963).

Pēc Almendros at al. (1982) datiem, kūdras termiskās sadalīšanās process notiek sekojoši: Pie temperatūras ap 100 °C norisinās higroskopiskā mitruma iztvaikošana, 1 attēlā redzam ka šis process uz DTG līknes izpaužas kā masas zuduma ātruma pīķis, savukārt uz DTA līknes kā neliels endotermisks efekts. Temperatūras intervālā ap 300 °C norisinās mazāk kondensētu kūdras komponentu (celulozes un citu polisaharīdu, kā arī humusvielu ārējo funkcionālo grupu un alifātisko ķēžu) noārdīšanās. DTA un DTG līknēs redzam ka šie procesi ir izteikti kā pirmais eksotermiskais pīķis un kā otrais masas zuduma ātruma pīķis, attiecīgi. Ir noskaidrots, ka pirmā pīķa laukums un intensitāte ir apgriezti proporcionāli kūdras sadalīšanās pakāpei un attiecīgi, tieši proporcionāli vāji sadalījušās augu biomasas saturam (Almendros et al. 1982, Bergner and Albano 1993). Otrais eksotermiskais efekts DTA līknēs uzrāda kondensēto, termiski stabilo savienojumu, piemēram lignīna aromātiskā skeleta un humusvielu kodolu noārdīšanos (Bergner and Albano 1993). No Rustscev and Atanasov (1983) rezultātiem izriet, ka visai būtiski otrā pīķa intensitāti palielina arī kūdras bitumu klātbūtne pētāmajā materiālā.

Kā redzam, 4 stundas ilgas karsēšanas ietekme uz DTA līknēm izpaužas kā abu eksotermisko pīķu palielināšanās. Tas liecina par to, ka karsēšanas rezultātā palielinās materiālu veidojošās vielas termodinamiskais noturīgums. Pirmā pīķa izmaiņas liecina par termiskās apstrādes ietekmi uz makromolekulu perifērisko daļu, lielā mērā šī pīķa intensitātes palielināšanos var izskaidrot ar to, ka termiskās apstrādes rezultātā materiālā

ir notikušas dehidratācijas reakcijas ko pēc Чухарева и Шишмина (2005) datiem nosaka piroģenētiskā ūdens veidošanās no divām karboksilgrupām pie benzola gredzena, kas savstarpēji novietotas orto stāvoklī. Otrā DTA rīķa palielināšanās liecina par izmaiņām makromolekulu kodolu struktūrās, to palielināšanos, kā arī par bitumu kondensācijas reakciju norisi un organiskās vielas pieaugošo aromatizāciju termiskās apstrādes gaitā.



Attēls 3.13: DTA un DTG līknes izejas kūdrai un kūdrām, kas karsētas ar ierobežotu gaisa klātbūtni.

Kā redzam, DTG līkne uzrāda būtisku otrā pīķa palielināšanos pēc 4 stundu ilgas karsēšanas, savukārt pēc 10 stundu ilgas karsēšanas šis pīķis samazinās krietni zem sākotnējās vērtības. Savukārt trešais pīķis uzrāda secīgu palielināšanos karsēšanas gaitā. Šis efekts norāda uz termiski nestabilo produktu daudzuma īslaicīgu pieaugumu. Līdzīgi kā FTIR rezultāti tas varētu norādīt uz polisaharīdu sadalīšanos, kuras rezultātā sākumā rodas mazmolekulāri ogļhidrāti, kas vēlāk sadalās, izdalot gāzveida vielas, kā arī cietus aromatizācijas un polimerizācijas produktus.

3.11. Kopsavilkums

Šī darba gaitā veiktie pētījumi liecina, ka augstā purva sfagnu kūdra (īpaši *Sphagnum fuscum* kūdra) ir daudzsološs materiāls naftas sorbentu ražošanai, kuru raksturo tādas vērtīgas īpašības kā liels īpatnējās virsmas laukums un būtiska porainība. Par kūdras nepilnībām šinī kontekstā ir atzīstamas tās nepietiekami hidrofobas īpašības, kā arī visai zems ogļūdeņražu sorbcijas ātrums un relatīvi zema sorbcijas kapacitāte. Vislabākie sākotnējie sorbcijas raksturlielumi piemīt augstā tipa *Sphagnum fuscum* kūdrai, ar sadalīšanās pakāpi $\leq 10\%$. Kūdras hidrofobizācijas eksperimenti liecina ka kūdras hidrofobas īpašības ir būtiski uzlabojamas ar ķīmiskās modifikācijas palīdzību: noņemot materiāla hidroksilgrupas, kā arī fiziski pārklājot materiālu ar silānorganisko polimēru. Savukārt apstrāde ar alkilhlorosilānu nav efektīva metode kūdras hidrofobizēšanai, iespējams ka tas ir saistīts ar reakcijas gaitā radušās sāļsskābes ietekmi uz kūdras struktūru. Nav izdevies gūt pārliecinošus pierādījumus, ka kāda no izmantotām ķīmiskās modifikācijas metodēm uzlabotu kūdras ogļūdeņražu sorbcijas kapacitāti. Ir izdevies gūt apstiprinājumu faktam, ka termiskās apstrādes ceļā ir iespējams gan uzlabot kūdras hidrofobas īpašības, gan arī palielināt ogļūdeņražu sorbcijas kapacitāti un ātrumu uz tās. Izmantojot FTIR, DTA un DTG ir noskaidrots, ka šo īpašību uzlabošanās pamatā ir sekojoši procesi kūdras makromolekulārajā struktūrā: dehidratācija un dekarboksilācija ar gāzveida produktu veidošanos, polisaharīdu pirolītiskā destrukcija ar gāzveida produktu, kā arī cietu aromatizācijas un polimerizācijas produktu veidošanos, kā arī bitumu un vasku kondensēšanās. Nav izdevies gūt pierādījumus hipotēzei: ka galvenais kūdras hidrofobuma uzlabošanās iemesls, ir izmaiņas kūdras humusvielu molekulu perifēriskajā daļā un humusvielu īpatsvara pieaugums kūdras masā. Spriežot pēc rezultātiem, ticamāka šķiet versija, ka galvenais hidrofobu īpašību uzlabošanās cēlonis ir bitumu un aromātisko savienojumu daudzuma palielināšanās kūdras sastāvā, savukārt galvenais oleofīlo īpašību uzlabošanās cēlonis ir polisaharīdu, kā arī citu polāru savienojumu un makromolekulu

fragmentu (hidroksil- un karbonilgrupu) atšķelšana, veidojot gāzveida savienojumus un veidojot mazāk polārus cietus savienojumus.

SECINĀJUMI

1. Kūdru ir iespējams izmantot kā ogļūdeņražu sorbentu un tā ir perspektīvs materiāls vides attīrīšanas un rekultivācijas preparātu ražošanai.
2. Vislabākie sākotnējie sorbcijas raksturlielumi piemīt augstā tipa kūdrai, kuras lielāko daļu veido vāji sadalījušās *Sphagnum fuscum* sūnu atliekas. Tas nozīmē, ka vispiemērotākā sorbentu ražošanai ir augstā tipa *Sphagnum fuscum* kūdra ar sadalīšanās pakāpi $\leq 10\%$.
3. Kūdras hidrofobās un oleofīlās īpašības ir iespējams būtiski uzlabot, kūdras izkarsējot. Optimāli apstākļi kūdras termiskai hidrofobizācijai ir karsēšana bezskābekļa atmosfērā, 240-275 C° temperatūrā, 6-8 stundas.
4. Kūdras modificēšana ar polimetilhidrosiloksānu (PMHS) uzlabo kūdras hidrofobās īpašības, bet optimāla PMHS forma kūdras modificēšanai ir šķīdums acetona, ar koncentrāciju 10-25 g/l.
5. Kūdras hidroksilgrupu metilēšana ar dimetilsulfātu noved pie būtiskas tās hidrofobo īpašību uzlabošanās. Tomēr iegūtais produkts uzrāda neizskaidrojamu ogļūdeņražu desorbciju sorbcijas kinētikas eksperimenta gaitā. Turklāt nepieciešamā reaģenta (dimetilsulfāta) toksiskums un citas kaitīgas īpašības liek apšaubīt šīs metodes piemērotību masveida ražošanai.
6. Kūdras apstrāde ar alkilhlorosilānu nav atzīstama par efektīvu metodi tās hidrofobizēšanai, iespējams ka tas ir saistīts ar reakcijas blakusprodukta: sālsskābes negatīvo ietekmi uz kūdras struktūru.
7. Kūdras termiskās hidrofobizācijas pamatā ir sekojoši procesi, kas norisinās tās makromolekulārajā struktūrā: dehidratācija un dekarboksilācija ar gāzveida vielu veidošanos, polisaharīdu pirolītiskā destrukcija ar gāzveida vielu, kā arī cietu aromatizācijas un polimerizācijas produktu veidošanos, kā arī bitumu un vasku kondensēšanās.

PATEICĪBAS

Izsaku sirsnīgu pateicību darba zinātniskajam vadītājam, profesoram Mārim Kļaviņam par vispusīgu atbalstu un palīdzību darba tapšanas gaitā. Tāpat izsaku pateicību visiem saviem kolēģiem LU ĢZZF vides kvalitātes monitoringa laboratorijā, sevišķi Mārai Dzenei, par pacietību un apmācību.

LITERATŪRA

1. Abdullah M.A., Rahmah A.U., Man Z. (2010) Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. *Journal of Hazardous Materials* 177, 683–691
2. Adebajo M. O., Frost R. L., Kloprogge J.T., Carmody O. (2003) Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. *Journal of Porous Materials* 10, 159–170.
3. Aho M., Kortelainen P., Rantanen J. Linna V. (1989) Pyrolysis of peat studied by thermogravimetry and Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 15, 297–306.
4. Almendros G., Polo A., Vizcayno C. (1982) Application of thermal analysis to the study of several Spanish peats. *Journal of Thermal Analysis*, 24, 125–182
5. Annunciado T.R., Sydenstricker T.H.D., Amico S.C. (2005) Experimental investigation of various vegetable fibres as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin* 50, 1340–1346.
6. Baltrenas P., Vaishis V. (2004) Oil product uptake by biosorbents. *Chemical and Petroleum Engineering*, 40 (1–2), 54–58.
7. Bergner K., Albano C. (1993) Thermal analysis of peat. *Analytical Chemistry* 65, 204–208.
8. Brakšs N. (1961). *Purvi un kūdra*. Rīga: Latvijas PSR Zinātņu akadēmijas ķīmijas institūts. 92 lpp.
9. Chapman S.J., Campbell C.D., Fraser A.R., Puri G. (2001) FTIR spectroscopy of peat in and bordering Scots pine woodland: relationship with chemical and biological properties. *Soil Biology and Biochemistry* 33(9), 1193–1200
10. Chapman H., Purnell K., Law R. J., Kirby M. F. (2007) The use of chemical dispersants to combat oil spills at sea: A review of practice and research needs in Europe. *Marine Pollution Bulletin* 54, 827–838.
11. Chen H., Berndtsson R., Ma M., Zhu K. (2009). Characterization of insolubilized humic acid and its sorption behaviors. *Environmental Geology* 57(8), 1847–1853.
12. Edwards K.R., Lepo J.E. Lewis M.A. (2003) Toxicity comparison of biosurfactants and synthetic surfactants used in oil spill remediation to two estuarine species. *Marine Pollution Bulletin* 10, 1309–1316
13. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, (2004), ed. by Somasundaran P. New York: Taylor & Francis, 8034..
14. Ghanam M.T., Chaalal O. (2003) Oil spill cleanup using vacuum technique. *Fuel* 82, 789–797.
15. Hussein M., Amer A.A., Sawsan I.I. (2008) Oil spill sorption using carbonized pith bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82, 205–211.
16. Jernelov A. (2010) The threats from oil spills: now, then, and in the future. *Ambio* 39, 353–366.
17. Kalniņa. D. (2006) *Nafta un vides problēmas*. Rīga: RTU, 157 lpp.
18. Khabibullina F. M., Archegova I. B., Shubakov A. A., Sharapova I. E., Romanov G. G. Chernov I. Y., Taskaev A. I., Tuliarkin G. M., Zhuchikhin Y. S., Kozminikh A. N. 30.08.2007 Petroleum biosorbent based on strains of bacteria and yeast. US patent № 20070202588.
19. Kingston P.F. (2002) Long-term environmental impact of oil spills. *Spill Science and Technology Bulletin*, 7(1-2), 53–61.
20. Kļaviņš M. (1997) *Aquatic humic substances: characterisation, structure and genesis*. Rīga, LU, 234 p.

21. Klavins, M., Bumane I., Kreismanis, J., Zicmanis, A. (2007). Alkyl derivatives of humic substances for characterization of their structure. *Latvian Journal of Chemistry* 3, 267-273
22. Kļaviņš M. (2009) *Vides piesārņojums un tā iedarbība*. Rīga: LU, 198 lpp.
23. Kondo G. (1975) Use of sorbents for oil spills. *Marine Pollution Bulletin* 6(5), 73-76.
24. Lee K. (2002). Oil-particle interactions in aquatic environments: influence on the transport, fate, effect and remediation of oil spills. *Spill Science and Technology Bulletin* 1(8), 3-8.
25. Mitchell B., Knight A. (1963) The Application of Differential Thermal Analysis to Plant Materials. *Journal of Experimental Botany*, 16 (46), 1-15.
26. Morita H. (1980). Peat and its organic chemistry. *Journal of Chemical Education* 57(9), 695-696.
27. Ober K.H. (2010) Effects of oil spills on wildlife: damage and restoration. *Congressional Digest* 89 (6).
28. Panov D., Terziev N. (2009) Study on some alkoxysilanes used for hydrophobation and protection of wood against decay. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63(4), 456-461.
29. Piccolo A., Conte P., Patti A., 2006, O-alkylation of a lignite humic acid by phase-transfer catalysis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, 994-1001
30. Sakhno T.V., Philinova N.I., Kurashov V.M. (2000) Using immobilized microorganisms to intensify the removal of hydrocarbon contaminants from water and soil. In: *Bioremediation of contaminated soils*. Edited by Wise D.L et al., New York, Basel: Marcel Dekker Inc. 373-383.
31. Resursu patēriņa novērtējums (2004). Rīga: Latvijas Vides Aģentūra.
32. Rustschev D., Atanasov O. (1983) Thermal and group analysis of peat. *Journal of Thermal Analysis* 27, 439-442.
33. Schulten, H.R., Schnitzer, M. (1993) A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, 80, 29-30
34. Shirshova L., Ghabbour E., Davies G. 2006 Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. *Geoderma* 133(3-4), 204-216
35. Suni S. Kosunen A.-L., Hautala M., Pasila A., Romantschuk M. (2004) Use of a by-product of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil-spills. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 916-921
36. Sutcu H. (2007) Pyrolysis by thermogravimetric analysis of blends of peat with coals of different characteristics and biomass. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 38 (3-4), 245-249.
37. Šīre J., Kļaviņš M., Purmalis O., Melecis V. (2008) Experimental study of peat humification indicators. *Proceedings of the Latvian Academy of Sciences* 1/2, Section B, 18-26.
38. Srinivasan A., Viraraghavan T. (2008). Removal of oil by walnut shell media. *Bioresource Technology* 99, 8217-8220.
39. Srinivasan A., Viraraghavan T. (2010) Oil removal from water using biomaterials. *Bioresource Technology* 101, 6594-6600
40. Tora A. (2010) *Furje transformācijas infrasarkanās spektrometrijas izmantošanas iespējas kūdras raksturošanai*. Maģistra darbs. Rīga, Latvijas Universitāte.
41. Wong K. V., Barin E. (2003). Oil spill containment by a flexible boom system. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8(5-6), 509-520.
42. Wu R. S. S. (1981) Differences in the toxicities of an oil dispersant and a surface active agent to some marine animals, and their implications in the choice of

- species in toxicity testing. *Marine Environmental Research* 5(2), 157-163.
43. Алексеева Т., Бурмистрова Т., Стахина Л., Терещенко Н. (2010). Мелиоранты на основе торфа для очистки почвы от нефтяных загрязнений: *Вестник Томского Государственного Университета. Биология.* 1 (9)
 44. Батуева И.Ю., Гаиле А.А. Поконова Ю.В. и др. (1984) *Химия нефти*. Ленинград: Издательство Химия, 360 стр.
 45. Бурмистрова Т., Алексеева Т., Стахина Л., Середина В. (2009) Исследование свойств торфа для решения экологических проблем. *Химия Растительного Сырья* 3, 157-160.
 46. Бурмистрова Т., Алексеева Т., Стахина Л., Перфилова В., Терещенко Н. (2003). Биодegradация нефти и нефтепродуктов почве с использованием мелиорантов на основе активированного торфа. *Химия Растительного Сырья* 3, 69-72.
 47. Войно Л.И. (2006) Биодegradация нефтезагрязнений почв и акваторий. *Фундаментальные Исследования* 5, 68-70.
 48. Воробьев Ю., Акимов В., Соколов Ю. (2005). *Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов*. Москва, МЧС России, 376 с.
 49. Всемирный фонд дикой природы (2007). *Разливы нефти, Проблемы, связанные с ликвидацией последствий разливов нефти в арктических морях*. Всемирный фонд дикой природы, Москва, 35 стр.
 50. Гаврин А.И., Нестеров Ю.В., Филимонов О.И., Карасева В.Н. 27.02.1999 Сорбент для отчистки вод от нефти и нефтепродуктов. Патент РФ № 2126714
 51. Гридин О.М., Гридин А.О., Муратов В.Ю. Муратов Е.В. 27.10.2003. Способ получения гидрофобного сорбента. Патент РФ № 2214859
 52. Дровников П.Г. (2009) Охрана окружающей среды при использовании углеводородных эмульсий. *Территория Нефтегаз* 10.
 53. Дружинин В.Л., Зорькин А.М. 20.07.2001 Способ получения гидрофобного сорбента. Патент РФ № 2185236
 54. Дунин-Барковский Р.Л., Добрижа Е.В. 10.06.1998 Способ получения сорбента для отчистки воды от нефтепродуктов. Патент РФ № 2112594
 55. Жданов А.А. (1972) Гидрофобизаторы кремнийорганические. *Энциклопедия Полимеров*, Том 1, 625-632. Издательство Советская Энциклопедия, Москва 1972.
 56. Жемчужников Ю.А. (1948) *Общая геология ископаемых углей*. Москва, Углетехиздат, 491 с.
 57. Ивасишин П.Л. (2009) Ликвидация последствий нефтеразливов посредством биоразлагающих сорбентов. *Территория Нефтегаз* № 6, 70-71
 58. Испирян С.Р. 27.02.2004 Способ получения сорбента для отчистки воды от легких нефтепродуктов. Патент РФ № 2270718
 59. Кнатко В.М., Кнатко М.В. 27.07.2003. Сорбент для отчистки загрязненных сред. Патент РФ № 2209113
 60. Ларина Г., Казанцева Н., Иванов А. (2009) Групповой состав органического вещества торфов горного Алтая и некоторые структурные характеристики гуминовых кислот. *Вестник Томского Государственного Педагогического Университета*. № 3. С. 110-115.

61. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Смагина Н.А. (2008). Саморегенирирующиеся сорбенты для отчистки воды от нефтяных углеводородов. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 4 (8),. 585-599
62. Лиштван И.И. (1989) *Физика и Химия Торфа*. Издательство Недра, Москва, 304 с.
63. Лиштван И. (1996) Физико-химические свойства торфа. Химическая и термическая его переработка. *Химия Твердого Топлива*, 3, 3–23.
64. Мисников О.С., Тимофеев А.Е. (2007) Анализ разнообразных подходов к получению и применению сорбентов на основе торфа. *Торф и Бизнес* 3(9), 22-27.
65. Наумова Г.В. (1987) *Торф в Биотехнологии*. Издательство Наука и Техника, Минск, 151 с.
66. Новосёлова Л.Ю., Сироткина Е.Е. (2008) Сорбенты на основе торфа, для отчистки загрязненных сред (обзор). *Химия Твердого Топлива* № 4, 64-77
67. Прохоров А.М. (1983) *Физический энциклопедический словарь*. Издательство Советская Энциклопедия, Москва, 944 с.
68. Роговина С.З., Грачев А.В., Алексанян К.В., Прут Э.В. (2010) Исследование термостабильности смесей на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов. *Химия Растительного Сырья*. 2010. №4. С. 45–50
69. Савич-Любичкая, Л. И., Смирнова З.Н. (1968). *Определитель сфагновых мхов СССР*. Издательство Наука, Ленинград, 109 с.
70. Саксон В.М., Кузнецов С.А., Кретов. А.В., Хромых Д.П., Бойкова И.В. 07.06. 1996 Способ получения биопрепарата для отчистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов. Патент РФ № 2116145
71. Семенов В.В. (2009) Гидрофобизация древесно-стружечных и древесноволокнистых плит кремнийорганическими мономерами и жидкостями. *Химия растительного сырья*. 2009. №4. С. 177–181.
72. Соловьев В.И., Кожанова Г.А., Гудзенко Т.В., Губанов В.В. (2001) Сорбенты и биопрепараты для ликвидации нефтяного загрязнения моря. *Екологічні проблеми Чорного моря*, Одеса, ОЦНТЕІ 2001, С 287-293.
73. Хабибулина Ф.М., Арчегова И.Б., Ибатулина И.З., Таскаев А.И., Тулянкин Г.М., Жучихин Ю.С., Козьминых А.Н. 10.02.2007 Биосорбент для отчистки водной поверхности от нефтепродуктов. Патент РФ № 2299181
74. Хохлов А.Л. 20.04.2001 Сорбент для отчистки от нефти и нефтепродуктов твердых поверхностей. Патент РФ № 2191066
75. Хуснетдинова Л.З., Морозов Н.В. (2005) Биodeградация углеводородов нефти природных и сточных вод аборигенными микроорганизмами. *Современные наукоемкие технологии* 11, 4
76. Острцов В.И. 27.07.1998 Способ получения сорбента для отчистки от нефти твердых и водных поверхностей. Патент РФ № 2116128
77. Тюремнов С.Н. 1976. *Торфяные месторождения*. Издание третье переработанное и дополненное. Москва: Недра, 488 с.
78. Чурсин Ф. В., Горбунов С. В., Федотова Т. В. (2004) Аварийные разливы нефти: средства локализации и методы ликвидации. *Каталог "Пожарная безопасность* 254-258.
79. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В. (2005) Исследование кинетики термически активированных изменений состава и свойств торфяных гуминовых кислот. *Известия Томского Политехнического Университета..* 308(4)

ELEKTRONISKIE AVOTI

1. **GIS Latvija 9.2** datu bāze, sastādītājs SIA Envirotech.
2. **Du Pont: Dimethylsulphate safety and emergency information**
http://www2.dupont.com/Dimethyl_Sulfate/en_US/safety/health_hazards.html
(sk. 17.05.2011)
3. **Группа компаний "Гидроаудит" (г.п.)** Ликвидация нефтяных разливов.
<http://www.hydroaudit.ru/?q=spillage> (skatīts 19.04.2011)

Bakalaura darbs „Naftas sorbenti uz kūdras bāzes” izstrādāts LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Dmitrijs Poršņovs

paraksts

datums

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Zinātniskais vadītājs: Profesors, dr.hab.chem Māris Kļaviņš

paraksts

datums

Recenzents: asistents, dr.geogr. Jānis Šīre

Darbs iesniegts vides zinātnes nodaļas lietvedībā: _____
datums

Nodaļas lietvede

paraksts

datums

Noslēguma darba aizstāvēšanas rezultāti:

Bakalaura darbs aizstāvēts bakalaura akadēmisko studiju gala pārbaudījumu komisijas sēdē

..... protokola nr. vērtējums

gads, datums, mēnesis

Sekretārs _____

Vārds, uzvārds

paraksts

datums