

УДК 541.183:544.353.21

А. А.-А. Эннан<sup>1</sup>, Г. Н. Шихалеева<sup>1</sup>, Р. М. Длубовский<sup>1</sup>, Р. Е. Хома<sup>1,2</sup>,  
А. Н. Кирюшкина<sup>1</sup>, О. Д. Чурсина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина; e-mail: eskvar@ukr.net

<sup>2</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; email: rek@onu.edu.ua

## ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА (СЕВЕРО-ЗАПАДНОЕ ПРИЧЕРНОМОРЬЕ, УКРАИНА)

В работе представлены химический состав и физико-химические свойства донных отложений гипергалинного Куяльницкого лимана, результаты исследований их сорбционной способности в статических условиях по отношению к парам воды, метанола, аммиака и оксида серы (IV). В рамках теории полимолекулярной сорбции Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) проанализированы изотермы сорбции, определены величины емкости моно-слоя и значения теплот сорбции молекул воды и метанола в первом слое сорбируемых молекул. Используя два разных метода (БЭТ и Киселева), определены величины удельной поверхности образцов. Установлено, что в процессе адсорбции паров воды на стадии капиллярной конденсации происходит изменение геометрической структуры исследуемых образцов. Показано, что «сухие» образцы донных отложений лимана характеризуются избирательной хемосорбцией относительно паров аммиака. Обсуждена перспективность применения донных отложений лимана в медицине, косметологии.

**Ключевые слова:** донные отложения, химический состав, сорбция, пар воды, метанол, оксид серы (IV), аммиак, капиллярная конденсация.

### Введение

В настоящее время продолжается активное развитие технологий, позволяющих расширять сферы применения природных биологически активных высокодисперсных полифункциональных сорбентов для решения круга задач сорбционной терапии, косметологии, а также экологии [1-7]. В качестве энтеросорбентов широко применяют активные угли, полученные на основе природного и синтетического сырья, различные неорганические поглотители, полиальдегиды, синтетические ионообменные смолы, пористые сополимеры, материалы растительного происхождения. Перспективны композиционные энтеросорбенты, которые сочетают лечебные свойства углеродной и неорганической составляющих [2-5]. В качестве последней авторы [4, 5] предлагают композиты с использованием биокомплексов донных отложений Черного моря.

Весьма интересны с этой точки зрения сульфидные илы гипергалинного Куяльницкого лимана (Кл), которые представляют собой тонкоструктурированные образования, состоящие из грязевого раствора (жидкая часть), коллоидного комплекса (тонкодисперсный компонент) и минерального остова (скелет) [7, 8]. Тонкодисперсная коллоидная фракция сульфидных илов Кл (пелоидов) представлена соединениями кремния, алюминия, железа, кальция, магния и содержит

аморфный кремнезем, алюмосиликаты, кварц. Органическая часть является продуктом многолетней деструкции флоры и фауны лимана, основную часть которой составляют гуминовые вещества, липиды, органические кислоты, азотистые соединения, пигменты, ферменты, витамины [8–11]. Дисперсность, богатый минеральный состав, биологическая и бактерицидная активность пелоидов Кл, а также способность их к адсорбционным, ион-ионным и донорно-акцепторным взаимодействиям и определяют перспективность использования их в качестве сырья для различных отраслей народного хозяйства, прежде всего для бальнеологии, медицины, косметологии.

В данной работе с целью расширения возможностей прикладного использования донных отложений (ДО) Кл проведено изучение их сорбционных и структурных характеристик по отношению к ряду маркеров различной природы (паров воды, метанола, аммиака и оксида серы (IV)).

### **Материалы и методы исследования**

Для исследований в качестве адсорбента использовали образцы ДО, отобранные в северной части Кл в окрестности с. Ковалевка (координаты станции отбора проб: 46°42'43" СШ; 30° 37' 10" ВД) с глубины 0–18 см.

Определение содержания ионов основного солевого состава ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) в водном растворе пробы проводили стандартными аналитическими методами [12]. Содержание металлов (Cd, Cu, Mn, Pb, Cr, Zn, V, Fe) в минеральной части образцов после «мокрого озоления» в концентрированной азотной кислоте определяли при помощи атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической и пламенной атомизацией на приборе «Сатурн-1» с приставкой «Графит-2» [13]. Содержание кремния определяли фотометрическим методом, основанным на взаимодействии кремниевой кислоты и силикатов с молибдатом аммония, органического вещества – по потере массы при прокаливании [12,14]. Определение рН и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) проводили с помощью рН-метра рН-150 МИ, массовой доли влаги – гравиметрическим методом [15, 16].

Для сорбционных измерений использовали фракции ДО, просеянные через сито с размером ячеек 0,25 мм и размолотые в агатовой ступке до порошкообразного состояния.

Исследования сорбционных характеристик образцов проводили в статических условиях с помощью термостатированной при  $301 \pm 0,2$  К вакуумной адсорбционной установки с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра [17]. Вакуумирование осуществляли до постоянной массы с помощью форвакуумного насоса. Остаточное давление (0,013 Па) контролировали ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ–2М. Давление газа-сорбата регистрировали с помощью U-образного манометра по показаниям катетометра КМ–6. При исследовании в качестве сорбатов использовались: дважды бидистиллированная вода, абсолютный метанол, коммерческие аммиак и оксид серы (IV) из баллонов, очищенные и осушенные в соответствии с методиками [18].

### **Результаты эксперимента и их обсуждение**

Основные физико-химические свойства и химический состав усредненной (из 5-ти точечных) пробы ДО представлен в табл. 1.

Таблица 1

## Физико-химические свойства и химический состав

Показатели, ед. изм.	Содержание
pH	7,74
Eh, мВ	-96
Влажность, % масс.	38,87
Содержание сух. в-ва, %	61,13
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1, 12
Орг. в-во, %	12,24
Орг. углерод, %	0,29
<b>Содержание ионов в водной вытяжке, г/кг</b>	
Na <sup>+</sup>	57,7
K <sup>+</sup>	1,12
Ca <sup>2+</sup>	4,51
Mg <sup>2+</sup>	8,52
Cl <sup>-</sup>	105,11
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,45
<b>Содержание в кислотной вытяжке, мг/кг</b>	
Zn	28,56
Mn	7,38
Al	39,45
V	1,89
Pb	4,92
Cr	2,94
Cd	0, 27
Fe	2293
Si (в пересчете на SiO <sub>2</sub> , %)	46,8

В механическом составе поверхностного (0-18 см) слоя ДО в прибрежной части практически по всей акватории Кл фиксируются значительные включения песчаных фракций. В целом же, распределение донных осадков по площади дна выглядит следующим образом: от центральной оси лимана к его периферийным участкам наблюдается последовательная смена от более тонких осадков (илов) к осадкам алевритовой и песчаной размерности. Активная реакция среды водной вытяжки донных отложений Кл слабощелочная, окислительно-восстановительный потенциал имеет отрицательное значение, что свидетельствует о доминировании в донных отложениях восстановительных процессов [8]. Атомно-абсорбционный анализ образцов ДО свидетельствует о преобладании в составе минеральной части сорбента соединений кремния, железа, алюминия, магния и кальция.

Судя по результатам минералогических исследований [19] донные отложения Кл представляют собой органоминеральную систему, в составе терригенных минералов которой превалирует кварц (до 90% от общей массы терригенных минералов). В составе хомогенной (солевой) группы минералов присутствует кальцит (CaCO<sub>3</sub>), гипс (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), галлит (NaCl), биогенной группы – гидротроиллит (Fe<sub>x</sub>S·2H<sub>2</sub>O).

Дисперсность и органоминеральный состав, в основном, и определяют сорбционную активность донных отложений соленых водоемов [7-11, 19].

Изотермы сорбции позволяют оценить площадь поверхности сорбента по отношению к адсорбату, пористость адсорбента, характер взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом и определить его некоторые физико-химические свойства [20].

На рис. 1 и 2 приведены изотермы сорбции паров воды и метанола  $a=f(p/p_s)$  в интервале относительных давлений паров адсорбатов от 0 до 0,98, соответственно.

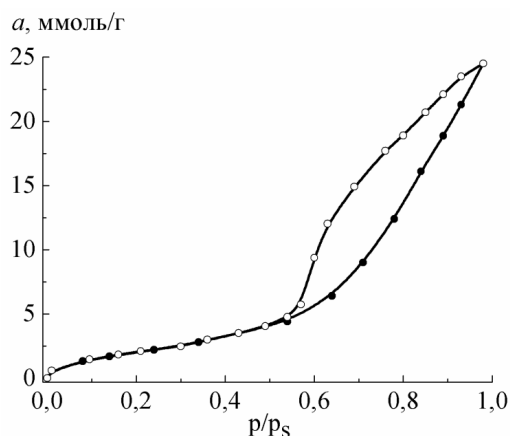


Рис. 1. Изотермы сорбции (●) и десорбции (○) паров воды образцами донных отложений Куяльницкого лимана

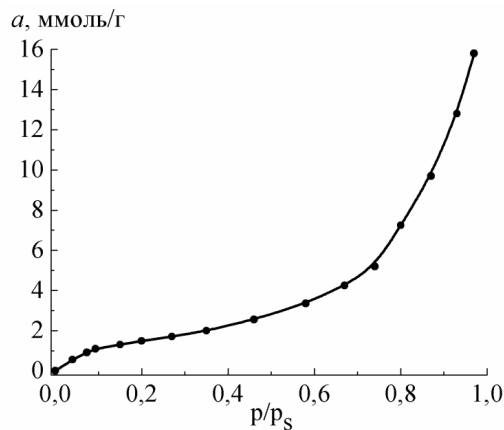


Рис. 2. Изотерма сорбции паров метанола образцами донных отложений Куяльницкого лимана

Изотермы сорбции паров воды и метанола, приведенные на рис. 1 и 2, относятся к II типу по классификации IUPAC и характерны для процесса полимолеку-

лярной сорбции адсорбентами с неоднородно пористой структурой [20]. Сорбция паров воды сопровождается капиллярной конденсацией, о чем свидетельствует характерная петля капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Полученные изотермы проанализированы с помощью известного уравнения полимолекулярной сорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [21]:

$$a = \frac{a_m C \cdot p/p_s}{(1 - p/p_s)[1 + (C - 1)p/p_s]}, \quad (1)$$

где  $a$  – величина сорбции (ммоль/г), соответствующая определенному значению  $p/p_s$ ;  $a_m$  – величина сорбции (ммоль/г) монослоя;  $C$  – константа, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом в первом слое адсорбированных молекул.

Используя линейную форму уравнения БЭТ (2), графическим методом определены величины параметров  $a_m$  и  $C$ :

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s}, \quad (2)$$

В табл. 2 представлены параметры уравнения БЭТ, а также рассчитанные, как рекомендовано [22], значения теплот сорбции молекул воды и метанола (Дж/моль) в первом слое:

$$Q_1 = R \cdot T \cdot \ln C + Q_L, \quad (3)$$

где  $Q_1$  – теплота сорбции в первом слое;  $Q_L$  – теплота конденсации адсорбатов (Дж/моль).

В табл. 2 также приведены величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), определенные двумя разными методами – БЭТ и Киселева [21, 23]. В методе БЭТ используется значение емкости монослоя  $a_m$  при известной площади  $\omega$ , занимаемой молекулой адсорбата в плотном монослое.

Таблица 2

**Параметры уравнения БЭТ**

Адсорбат	Параметр				$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	
	$a_m$ , ммоль/г	$C$	$Q_1$ , Дж/моль	$a_m^*$ , ммоль/г	Метод БЭТ	Метод Киселева
Пары воды	2,16	20,50	7693,12	24,5	140,4	182,5
Пары метанола	1,45	15,65	6917,10	15,8	148,4	-

$a_m^*$  – предельная величина адсорбции

Для воды величина посадочной площадки  $\omega$  принималась равной 10,8 нм<sup>2</sup>, для метанола – 17,0 нм<sup>2</sup> [24]. Расчет проводился по следующему уравнению [25]:

$$S_{уд} = a_m \cdot N \cdot \omega \text{ м}^2/\text{г}, \quad (4)$$

где  $N$  – число Авогадро.

Как видно из табл. 2, величины удельной поверхности  $S_{уд.}$  определенные с использованием данных по адсорбции паров воды и метанола методом БЭТ достаточно хорошо совпадают между собой, но существенно отличаются от величины  $S_{уд.}$  определенной по методу Киселева [17, 23].

Существенное отличие величин удельной поверхности адсорбента  $S_{уд.}$  определенных разными методами можно объяснить в рамках представлений об особенностях процесса гидратации и капиллярной конденсации на глинистых мелкодисперсных минералах [24], когда в сухом состоянии между отдельными частичками существуют контакты сцепления, которые соответствуют площадкам в несколько атомов. Зазоры между контактирующими частицами создают систему щелевидных пор. Удельная прочность таких контактов довольно высока и энергии, выделяющейся в результате адсорбции первых молекул воды, недостаточно для их разрушения. При дальнейшем повышении относительного давления паров адсорбата в местах контактов возникает капиллярно-конденсационная пленка воды, двумерное давление которой достаточно для преодоления сцепления по площадкам контактов. Это приводит к разрыхлению структуры адсорбента и появлению дополнительных сорбционно-активных центров. Таким образом, на разных участках изотермы адсорбции паров воды мы имеем дело с адсорбентом, имеющим различную пространственно-геометрическую структуру. Так как в методе БЭТ при определении величины емкости монослоя используется начальный участок изотермы ( $p/p_s = 0,01...0,4$ ), а в методе Киселева при вычислении дифференциальной работы адсорбции используется участок изотермы, соответствующий капиллярной конденсации ( $p/p_s = 0,55...0,98$ ), то величины площади удельной поверхности, определенные разными методами могут не совпадать.

Изотермы сорбции аммиака и оксида серы (IV) (рис. 3) “сухими” образцами ДО относятся к I типу по классификации IUPAC и характерны для процесса мономолекулярной сорбции адсорбентами с неоднородно-пористой структурой [21].

Как видно из данных рис. 3, “сухие” образцы донных отложений Кл характеризуются незначительной сорбционной емкостью по оксиду серы (IV), что хорошо согласуется с данными по сорбции  $SO_2$  волокнистыми сорбентами [26, 27]. Молекулы “прочной связанной” воды, входящие в слой монослоя ( $p/p_s < 0,3$ ), не принимают участия в связывании оксида серы (IV). Предельная емкость по  $SO_2$  (при  $P = 13,3$  кПа) составила всего лишь 2,6 мг/г, то есть хемосорбция без присутствия свободных молекул воды не протекает.

Совершенно иная картина наблюдается при сорбции  $NH_3$  “сухими” образцами ДО. Предельная емкость по  $NH_3$  (при  $P = 13,3$  кПа) составила 19,1 мг/г. Начальный участок изотермы сорбции значительно выгнут относительно оси давления газа, что свидетельствует о довольно прочном связывании аммиака с сорбентом, вероятнее всего, за счет наличия активных центров различной природы на поверхности ДО (например, карбоксильных (-COOR), карбонильных (-C=O), гидроксильных (-OH) групп гуминовых кислот [28]; силанольных (= SiOH) групп аморфного кремнезема [29]. Сорбция паров  $NH_3$  ДО может протекать также за счет наличия в их составе диспергированных в порах ДО кристаллов галита (NaCl), сильвина (KCl), бишофита ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), что согласуется с данными по сорбции аммиака композитами “соль в пористой матрице” на основе хлоридов щелочноземельных металлов [30, 31]. Однако эти вопросы требуют проведения дополнительных исследований.

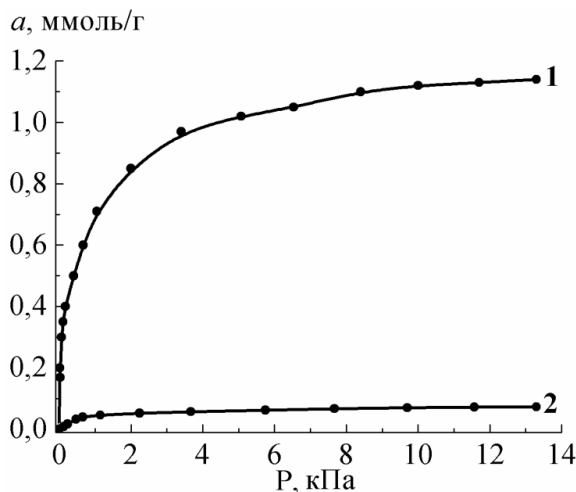


Рис. 3. Изотермы сорбции NH<sub>3</sub> (1) и SO<sub>2</sub> (2) образцами донных отложений Куяльницкого лимана

Проведенное обобщение и анализ литературных данных, а также результатов проведенных исследований позволил сделать вывод о том, что благодаря уникальному органо-минеральному составу донных отложений Куяльницкого лимана, их биологической, бактерицидной активности и сорбционным свойствам по отношению к ряду маркеров различной природы (парам воды, метанола, аммиака, оксида серы (IV)), они могут быть использованы в качестве природного сырья при разработке и расширении ассортимента сорбентов, аппликационных средств для целей сорбционной медицины, косметологии, экологии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активных углях. - Киев: Наукова думка, 1979. - 286 с.
2. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Никителова Е.М., Викарчук В.М., Цыба Н.Н., Петренко Т.П., Алексеевко Н.А. Синтез и исследование новых комбинированных материалов на основе модифицированного угля и природных оксидов // Укр. хим. журн. - 2009. - Т. 75, № 11. - С. 29-34.
3. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Вольнец В.П., Петренко Т.П., Трофименко С.И. Структурные и сорбционные свойства нового композита на основе биоконплексов природного происхождения и окисленного угля // Укр. хим. журн. - 2011. - Т. 77, № 10. - С.96-101.
4. Ставицкая С.С., Сыч Н.В., Викарчук В.М., Цыба Н.Н., Петренко Т.П. Исследование свойств новых композиционных материалов на основе донных отложений и углеродных сорбентов // Энерготехнологии и ресурсосбережения. - 2010. - № 6. - С. 57-62.
5. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н., Петренко Т.П., Картель Н.Т., Стрелко В.В., Король В.Н. Получение и свойства комбинированных сорбентов на основе модифицированного угля и глубоководных пеллоидных систем // Эфферентная терапия. - 2007. - Т. 13, № 4. - С. 13-35.
6. Ковзун І.Г., Панько А.В., Яцьків Є.В., Нікітелова О.М., Гриценко В.Ф., Авер'янов Є.В., Бурнаєва С.В., Семеняка В.І. Застосування нанорозмірних систем глинистих мінералів у комплексному лікуванні хворих на гемофілію «А» // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. - 2008. - Т. 6, № 2. - С. 613-623.
7. Шнюков Є.Ф., Ємельянов В.О., Митропольський Ю.М. Перспективи відкриття родовищ лікувальних грязей (пеллоїдів) в Українському секторі глибоководної області Чорного моря // Геол. журн. - 2012. - № 2. - С. 43-57.
8. Лечебные грязи (пеллоиды) Украины / Под ред. М.В. Лободы, К.Д. Бабова, Т.А. Золотаревой, Е. М. Никителовой. К.: КИМ, 2007. - Ч. 2. - 336 с.
9. Шихалеева Г.Н., Будняк А.К., Кириушкина А.Н. К вопросу о биологической активности донных отло

- жений Куяльницького лимана / В кн. Мат. Всеукр. наук.-практ. конф. "Природно-ресурсний потенціал Куяльницького та Хаджибейського лиманів, території міжліманія: сучасний стан, перспективи розвитку" (Одеса, 18-20 лист. 2015 р.). Одеса: ТЕС, 2015. – С. 133-136.
10. Олешко А.Я., Золотарева Т.А. Экспериментальное изучение антиоксидантного действия лечебной грязи Куяльницького лимана // Мед. реабилит., курортол., физиотер. – 2005. – № 2. – С. 45.
  11. Вериго А.А. Исследование одесских целебных лиманов и грязей. Одесса: Бальнеологическое общество, 1878. – 107 с.
  12. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М., 1970. – 487 с.
  13. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. – Новосибирск: Наука, 1986. – 543 с.
  14. МВВ 081/12-0015-01 Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених сполук кремнію у вигляді жовтої кремнемолібденової гетерополексидної. Київ: Держспоживстандарт України, 2002. – 5 с.
  15. ДСТУ ISO 10390:2007 Якість ґрунту. Визначення рН. Київ: Держспоживстандарт України, 2003. – 8 с.
  16. ДСТУ ISO 11465-2001 Якість ґрунту. Визначення сухої речовини та вологості за масою. Гравіметричний метод. Київ: Держспоживстандарт України, 2002. – 5 с.
  17. Киселев А.В. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: Изд-во МГУ, 1973. – 447 с.
  18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. – С. 43.
  19. Черкез Е.А., Кадурич В.Н., Светличный С.В. Минеральные парагенезисы рапы и донных отложений Куяльницького лимана и их генетическая систематика // Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 198-211. [https://doi.org/10.18524/2303-9914.2017.1\(30\).117095](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2017.1(30).117095)
  20. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. – 306 с.
  21. Брунауэр С., Коупленд Л., Кантро Д. Теории Ленгмюра и Брунауэра, Эмметта и Теллера. В кн.: Межфазная граница газ-твердое тело / Под ред. Э. Флада. М.: Мир, 1970. – С. 77-97.
  22. Джейкоб М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз. М.: Мир, 1984. – 269 с.
  23. Киселев А. В. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 86.
  24. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. – 350 с.
  25. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ, 1948. – С. 41.
  26. Эннан А.А., Длубовский Р.М., Абрамова Н.Н., Хома Р.М. Хемосорбция оксида серы (IV) волокнистыми материалами, импрегнированными полиэтиленполиамином. 2 Изучение влияния преадсорбции паров воды на хемосорбцию SO<sub>2</sub> волокнистыми материалами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 20-30. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356)
  27. Эннан А.А., Хома Р.М., Длубовский Р.М., Гридяев В.В., Михайлова Т.В. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) на основе комплексных соединений сульфата меди (II) с полиэтиленполиамином // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 2. – С. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053)
  28. Аввакумова Н.П. Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей. Самара. ГП: «Перспектива», СамГМУ, 2002. – 124 с.
  29. Горишнуова В.П., Хаустова М.М. Исследование сорбции аммиака силикагелями разной поверхности // Вестник ВГТУ. – 2010. – Т. 6, № 11. – С.19-21.
  30. Sharonov V. E., Veselovskaya J. V., Aristov Yu. I. Ammonia sorption on composites CaCl<sub>2</sub> in inorganic host matrix: isosteric chart and its performance // Int. J. Low Carbon Tech. – 2006. – Vol. 1, N 3. – P. 191-200. <https://doi.org/10.1093/ijlct/1.3.191>
  31. Veselovskaya J. V., Tokarev M. M., Aristov Yu. I. Novel ammonia sorbents "porous matrix modified by active salt" for adsorptive heat transformation: 1. Barium chloride in various matrices // Appl. Therm. Eng. – 2010. – Vol. 30, N 6-7. – P. 584-589. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.11.001>

Стаття надійшла до редакції 18.09.2018



А. А.-А. Еннан<sup>1</sup>, Г. М. Шихалеева<sup>1</sup>, Р. М. Длубовський<sup>1</sup>, Р. Є. Хома<sup>1,2</sup>,  
Г. М. Кірюшкіна<sup>1</sup>, О. Д. Чурсіна<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН і НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна; e-mail: eskvar@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; email: rek@onu.edu.ua

## ОЦІНКА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНА (ПІВНІЧНО-ЗАХІДНЕ ПРИЧОРНОМОР'Я, УКРАЇНА)

Робота присвячена дослідженню адсорбційних характеристик та основних фізико-хімічних властивостей та хімічного складу зразків донних відкладень (ДВ), відібраних з поверхневого шару (0-18 см) у північній частині акваторії гіпергалінного Куяльницького лиману. У статичних умовах досліджена їх сорбційна ємність по відношенню до пари води, метанолу, аміаку та оксиду сірки (IV). У рамках теорії полімолекулярної сорбції Брунауера-Еммета-Теллера проаналізовані ізотерми сорбції, розраховані величини питомої поверхні і значення теплот сорбції молекул води і метанолу в першому шарі. За результатами величин питомої поверхні, розрахованих різними методами, встановлена суттєва відмінність їх величин, що закономірно, так як для розрахунків використовуються дані величин сорбції парів води на різних ділянках ізотерм (за БЕТ – ділянка при  $p/p_s = 0,01 \dots 0,4$ ; за Кисельовим при  $p/p_s = 0,55 \dots 0,98$ ). У статичних умовах досліджена також хемосорбція парів аміаку і оксиду сірки (IV) зразками ДВ. Показано, що процес поглинання оксиду сірки (IV) «сухими» зразками перебігає фактично за рахунок витіснення преадсорбованої води та їх сорбційна ємність за оксидом сірки (IV) складає 2,6 мг/г. Гранична сорбційна ємність аміаку (19,1 мг/г при  $P = 13,3$  кПа), на відміну від оксиду сірки (IV), на наш погляд, визначається, головним чином, їх органічною складовою, а саме наявністю в ній гумінових кислот, що мають поліфункціональні групи, як фенольні, гідроксильні, карбоксильні групи, які здатні адсорбувати і селективно екстрагувати різні органічні та неорганічні речовини. Дисперсність, органомінеральний склад, біологічна, бактерицидна активність та сорбційні характеристики зразків донних відкладень (пелоїдів) Куяльницького лиману по відношенню до ряду маркерів різної природи (пари води, метанолу, аміаку, оксиду сірки (IV)) свідчать про перспективи для використання в якості дешевої природної сировини для розширення асортименту сорбентів екологічного призначення, ентеро- та вальнеросорбентів (аплікаційних сорбентів) для медицини, косметології.

**Ключові слова:** донні відкладення, хімічний склад, ізотерма, адсорбція, капілярна конденсація, хемосорбція, пари води, метанолу, аміаку, діоксид сірки (IV), перспективи використання.

А. А.-А. Ennan<sup>1</sup>, G. N. Shikhaleyeva<sup>1</sup>, R. M. Dlubovskiy<sup>1</sup>, R. E. Khoma<sup>1,2</sup>,  
A. N. Kirushkina<sup>1</sup>, O. D. Chursina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,  
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

## THE ESTIMATION OF SORPTION PROPERTIES OF THE GROUND SEDIMENTATIONS OF THE KUYALNIK ESTUARY (NORTH-WESTERN BLACK SEA REGION, UKRAINE)

Work is sanctified to research of adsorption descriptions and basic physical and chemical properties and chemical distribution of standards of the ground sedimentations (GS) selected from a superficial layer (0-18 cm) in north part of aquatorium of the Kuyalnik estuary. The sorption of water and methanol vapor, ammonia and sulfur dioxide was determined in the static conditions. Sorption isotherms have been analyzed according to Brunauer-Emmett-Teller theory of polymolecular sorption, the monolayer capacity and the heat of sorption of water molecules and methanol in the first layer have been determined. The essential difference between the values of the specific surface, calculated by different methods (Brunauer-Emmett-Teller theory, Kiselev). The differences in their values are is natural, as for the calculations data are used to measure the sorption of water vapor at different sites of isotherms (for BET - the area at  $p/p_s = 0,01 \pm 0,4$ ; Kiselev at  $p/p_s = 0,55 \pm 0,98$ ). Under static conditions the absorption of sulfur dioxide and the ammonia by bottom sediments samples was studied. It is shown the  $SO_2$  uptake process, flogging predominantly through the chemisorption mechanism, occurs only in the presence of «free» water formed after the formation of the monolayer. The maximum sorption capacity on dry samples is 2,6 mg/g. The limiting ammonia sorption capacity (19,1 mg/g at  $P = 13,3$  kPa), unlike sulfur dioxide, in our view, is mainly determined by their organic component, namely the presence in it of humic acids having polyfunctional groups, such as phenolic, hydroxyl groups, carboxylic acid groups that are capable of adsorbing, absorbing and selectively extracting various organic and inorganic substances. The dispersion, organomineral composition, biological, bactericidal activity and sorption characteristics of the samples of bottom sediments (peloids) Kuyalnik estuary in relation to a number of markers of different nature (water vapor, methanol, ammonia, sulfur dioxide) show prospects for use as a cheap natural raw material to expand the range of sorbents for environmental purposes, entero - and vulnerosorbition (application of sorbents) for medicine, cosmetology.

**Keywords:** the ground sedimentations, chemical composition, isotherm, adsorption, capillary condensation, chemisorption, water vapor, methanol, ammonia, sulfur dioxide, prospect of the use.

## REFERENCES

1. Nikolaev V.G., Strelko V.V. *Hemosorption on active carbons*. Kiev, Naukova Dumka, 1979, 286 p. (in Russian).
2. Stavitskaya S.S., Strelko V.V., Nikipelova E.M., Vikarchuk V.M., Tsyba N.N., Petrenko T.P., Alekseenko N.A. *Synthesis and research of the new combined materials on the basis of the modified coal and natural oxides*. Ukr. Chem., J. 2009, vol. 75, no 11, pp. 29-34. (in Russian).
3. Stavitskaya S.S., Vikarchuk V.M., Volynets V.P., Petrenko T.P., Trofimenko S.I. *Structural and sorption properties of the new composite based on biocomplexes of natural origin and oxidized coal*. Ukr. Chem. J., 2011, vol. 77, no 10, pp. 96-101. (in Russian).
4. Stavitskaya S.S., Sych N.V., Vikarchuk V.M., Tsyba N.N., Petrenko T.P. *Research of properties of new composition materials on the basis of the bottom sediments and carbon sorbents*. Energy technologies and resource saving, 2010, no 6, pp. 57-62. (in Russian).
5. Stavitskaya S.S., Vikarchuk V.M., Tsyba N.N., Petrenko, T.P., Cartel N.T., Strelko V.V., King V.N. *Receipt and properties of the combined sorbents on the basis of the modified coal and deep-water peloid systems*. Efferent therapy, 2007, vol. 13, no 4, pp. 13-35. (in Russian).
6. Kovzun I.G., Panko A.V., Yatskiv Ye.V., Nikipelova O.M., Gritsenko V.F., Averyanov E.V., Burnayeva S.V., Semenyaka V.I. *Application of the nanosized systems of clay minerals is in the complex treatment of patients with hemophilia «A»*. Nanosyst. Nanomater. Nanotechnol. 2008, vol. 6, no 2, pp. 613-623 (in Russian).
7. Shnyukov E.F., Yemelyanov V.O., Mitropolsky Yu.M. *Prospects of opening of deposits of curative mud (peloids) in the Ukrainian sector of the deep-water region of the Black Sea*. Geol. J., 2012, no 2, pp. 43-57. (in Ukrainian).
8. *Curative mud (peloids) of Ukraine*. Under the general ed. M.V. Loboda, K.D. Babova, T.A. Zolotareva,

- Nikipelova. Kiev, Naukova Dumka. 2006, 352 p. (in Ukrainian).
9. Shikhaleyeva G.N., Budnyak A.K., Kiryushkina A.N. *To the question of the biological activity of bottom sediments of the Kuyalnik estuary*. In the book. Materials of the All-Ukrainian scientific and practical conference "Natural-resource potential of the Kuyalnik and Hadzhibey estuaries, the Interconnection Area: current state, prospects for development". Mat. All-Ukr. science.-practical. conf. (Odesa, 18-20 November 2015 year). Odessa: TES, 2015, pp. 133-136 (in Russian).
  10. Oleshko A.Ya., Zolotareva T.A. *Eksperimental'noye izucheniye antioksidantnoy deystviya lechebnoy gryazi Kuyal'nitskogo limana*. Med. Reabilit. Kurortol. Fizioter., 2005, no 2, pp. 45 (in Russian).
  11. Verigo A.A. *Issledovaniye odesskikh tselebnykh Limanov i gryazey*. Odessa, Bal'neologicheskoye obshchestvo, 1878, 107 p. (in Russian).
  12. Arinushkina Ye.V. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu pochv*. Moscow, 1970, 487 p. (in Russian).
  13. Simonova V.I. *Atomno-absorbtsionnyye metody opredeleniya elementov v porodakh i mineralakh*. Novosibirsk, Nauka, 1986, 543 p. (in Russian).
  14. MVI 081/12-0015-01. *Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii rastvorenykh soedineniy kremniya v vide zheltoy kremnemolibdenovoi geteropolikisloty*. Kiyev, Gospotrestandart Ukrainy, 2002, 5 p. (in Ukrainian).
  15. DSTU ISO 10390: 2007. *Kachestvo pochvy. Opredeleniye pH*. Kiyev, Gospotrestandart Ukrainy, 2003, 8 p. (in Ukrainian).
  16. DSTU ISO 11465-2001. *Kachestvo pochvy. Opredeleniye sukhogo veshchestva i vlazhnosti po masse. Gravimetricheskij metod*. Kiyev, Gospotrestandart Ukrainy, 2002, 5 p. (in Ukrainian).
  17. Kiselev A.V. *Experimental methods are in adsorption and molecular chromatography*. Moscow, Publishing House of Moscow State University, 1973, 447 p. (in Russian).
  18. Gordon A., Ford R. *Companion of chemist*. Trans. from English Moscow, Mir, 1976, pp. 43. (in Russian).
  19. Cherkez EA, Kadurin VN, Svetlichny S.V. *Mineral paragenesis of the brine and bottom sediments of the Kuyalnik estuary and their genetic systematics*. Visn. Odes. nac. univ. Ser.: Geogr. geol. sci. 2017. vol. 22, no 1, pp. 198-211. (in Russian).
  20. Greg S., Singh K. *Adsorption, specific surface, porosity*. Moscow, Mir, 1984, 306 p. (in Russian).
  21. Brunauer S., Copeland L., Kanro D. *Theories of Langmuir and Brunauer; Emmett and Teller. In: Interfacial boundary of a gas-solid*. Ed. E. Flood. Moscow, Mir, 1970, pp. 77-97. (in Russian).
  22. Jaykok M., Parfit J. *Chemistry of interfaces*. Moscow, Mir, 1984, 279 p. (in Russian).
  23. Kiselev A.V. *Methods research of structure of highly dispersed and porous bodies*. Moscow, Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1953, pp. 86. (in Russian).
  24. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. *Adsorption on clay minerals*. Kiev, Naukova Dumka, 1975, 350 p. (in Russian).
  25. Brunauer S. *Adsorption of gases and vapors*. Moscow, IL, 1948, pp. 41 (in Russian).
  26. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E., *Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorption SO<sub>2</sub> Chemisorption by Fibrous Materials*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 3, pp. 20-30. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40356](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356) (in Russian)
  27. Ennan A.A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Gridyayev V.V., Mikhaylova T.V. *Fibrous Chemisorbent of Sulfur Dioxide Based on the Complex Compounds of Cooper (II) Sulphate and Polyethylenepolyamine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018. vol. 23, no 2, pp. 95-105. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132053](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132053) (in Russian).
  28. Avvakumova, N.P. *Biokhimicheskije aspekty terapevticheskoy effektivnosti gumusovykh kislot lechebnykh gryazey*. Samara. GP "Perspektiva", SamGMU, 2002, 124 p. (in Russian).
  29. Gorshunova V.P., Khaustova M.M. *Issledovaniye sorbtsii ammiaka silikagelyami raznoy poverkhnosti*. Bulletin of Voronezh State Technical University, 2010, vol. 6, no 11, pp. 19-21 (in Russian).
  30. Sharonov V.E., Veselovskaya J.V., Aristov Yu.I. *Ammonia sorption on composites CaCl<sub>2</sub> in inorganic host matrix': isosteric chart and its performance*. Int. J. Low Carbon Tech., 2006, vol. 1, no 3, pp. 191-200. <https://doi.org/10.1093/ijlct/1.3.191>
  31. Veselovskaya J.V., Tokarev M.M., Aristov Yu.I. *Novel ammonia sorbents "porous matrix modified by active salt" for adsorptive heat transformation: 1. Barium chloride in various matrices*. Appl. Therm. Eng., 2010, vol. 30, no 6-7, pp. 584-589. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.11.001>