



УДК 541.13:544.72

Сорбция катионов кальция и магния глауконитом из проточных хлоридных растворов

Вигдорович В.И.¹, Есина М.Н.², Шель Н.В.³,
Цыганкова Л.Е.², Попова А.Н.²

¹Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов

²Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов

³Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Поступила в редакцию 12.01.2016 г.

Изучена сорбция 95%-м концентратом глауконита катионов Mg^{2+} с исходной концентрацией (ИК) 3 и 120 мг/дм³ и Ca^{2+} (ИК-100 мг/дм³) из проточных хлоридных растворов с линейной скоростью потока 0.3-0.5 м/ч и высотой слоя сорбента 0.5-2.0 см. Показано, что сорбент эффективен при умягчении питьевой воды с исходной повышенной жесткостью (10 ммоль-экв/дм³) с целью доведения ее до нормативных требований (7 ммоль-экв/дм³). Концентрат глауконита позволяет в целях финишного умягчения питательной воды котлов высокого давления снизить ее жесткость по Mg^{2+} до 0.015 ммоль-экв/дм³. Получены значения допустимых времен ($\tau_{\text{допуст}}$) проведения сорбции до замены сорбента при изученных условиях ведения процесса и его величины эффективной динамической емкости при сорбции до $\tau_{\text{допуст}}$.

Ключевые слова: катионы, магний, кальций, глауконит, проточный раствор, жесткость, питьевая вода, питательная вода, кинетика сорбции.

Sorption of calcium and magnesium cations on glauconite from running chloride solutions

Vigdorovich V.I.¹, Esina M.N.², Shel N.V.³, Tsygankova L.E.², Popova A.N.²

¹All-Russian Scientific Institute of Machinery and Oil-products Application in Agriculture, Tambov

²Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

Tambov State Technical University, Tambov

Sorption of Mg^{2+} cations with an initial concentration (IC) of 3 and 120 mg /L Ca^{2+} (IC-100 mg /l) on 95% glauconite concentrate has been studied from running chloride solutions at a linear flow rate of 0.3-0.5 m /h and the sorbent bed height of 0.5-2.0 cm. It is shown that the sorbent is effective for softening drinking water with increased hardness (10 mmol-eq/l) to adjust it to the regulatory requirements (7 mmol-eq/l). Glauconite concentrate allows to finish softening of feed water for high-pressure boilers to reduce its hardness relative to Mg^{2+} down to 0.015 mmol-equiv/l. The values of the permissible times of sorption (τ_{per}) to sorbent replacement at studied conditions of the process have been obtained. The value of dynamic sorption has been estimated to the moment of τ_{per} achievement.

Keywords: cations, magnesium, calcium, glauconite, running solution, decrease, drinking water, feed water, sorption kinetics.

Введение

В настоящее время широко исследуется сорбционная способность природных сорбентов. Краткий обзор отечественных и зарубежных работ приведен в [1]. В рамках этого направления нами ранее в ряде работ изучена сорбция катионов $Mg(II)$ и $Ca(II)$ 95%-м концентратом глауконита из перемешиваемых хлоридных растворов при раздельном и совместном присутствии ионов кальция и магния [2, 3]. Изучение проводилось в связи с остро стоящей проблемой умягчения больших объемов питьевой воды до нормативных показателей. В [4] показана целесообразность использования глауконита и для умягчения питательной воды котлов высокого давления. Настоящая работа продолжает эти исследования применительно к проточным растворам.

Экологические и технологические проблемы снижения общей жесткости воды можно рассматривать, по крайней мере, с двух позиций. С точки зрения нормативных требований к питьевой воде и таковых к питательной воде котлов высокого давления. В первом случае предельно-допустимая концентрация солей жесткости (обозначим ее через ПДК_ж) составляет 7 ммоль-экв/дм³ [5]. Однако, в определенных случаях Главный государственный санитарный врач РФ своим постановлением может разрешить в порядке исключения повышение общей жесткости питьевой воды до 10 ммоль-экв/дм³ [6]. Естественно, это не устраняет возможности появления мочекаменной болезни, неблагоприятного изменения соотношения $C_{Ca}:C_P$ (C_i – концентрации кальция и фосфора), нарушений пуринового и кальциевого обмена. Так, общая жесткость питьевой воды, получаемой из ряда артезианских скважин г. Тамбова, колебалась в 2014 году в пределах 8.2-9.7 ммоль-экв/дм³, а в одной из них составила вообще порядка 11 ммоль-экв/дм³.

Что касается второй из указанных проблем, то для котлов с естественной циркуляцией и рабочим давлением (p) $1.3 \cdot 10^4 < p < 3.9 \cdot 10^4$ кПа общая жесткость питательной воды не должна превышать, как установили авторы [7], 0.015 ммоль-экв/дм³. Более подробно с соответствующими требованиями можно ознакомиться в [7].

Целью настоящей работы явилось изучение сорбционной способности концентрата глауконита по отношению к ионам Mg^{2+} и Ca^{2+} из проточных растворов в широком интервале концентраций катионов и выяснение условий доведения их содержания до нормативных требований, предъявляемых к питьевой и питательной воде котлов высокого давления.

Эксперимент

В качестве сорбента использован 95%-й концентрат глауконита Бондарского месторождения, соответствующий ТУ-2164-002-03039858-08. Сорбент предварительно в течение 20 минут обрабатывали 0.1 М раствором NaOH (соотношение (по массе) глауконит/раствор составляло 1:20), затем отмывали от щелочи дистиллированной водой и далее проводили ту же процедуру в 0.1 М HCl с последующей отмывкой от кислоты. Затем, в течение одного часа сорбент переводили в Na-форму в 3М растворе NaCl и вновь отмывали от ионов хлора. Использована вода с отрицательной реакцией на катионы $Ca(II)$ и $Mg(II)$, анионы хлора и SO_4^{2-} .

Исследования проведены в специальном адсорбере, схема которого приведена в [8]. Высота слоя сорбента составляла 0.5; 1.0; 1.5 и в ряде случаев 2.0 см. Линейная скорость потока раствора через адсорбер поддерживалась постоянной и равной: 0.3; 0.4 и 0.5 м/ч. Стандартные растворы, содержащие Mg^{2+} , готовили растворением ме-

таллического магния с содержанием основного металла – 99.94 мас.% в соляной кислоте с последующим выпариванием избытка HCl и воды и количественным переносом MgCl₂ в заданный объем дистиллированной воды. Соответствующие среды с Ca²⁺ получены растворением безводной соли CaCl₂.

В ряде случаев в исходный объем раствора вводили фиксированное количество сульфата натрия с целью оценки влияния концентрации ионов SO₄²⁻ на эффективность сорбента. Все используемые реактивы были квалификации не ниже «ч.д.а». Исходную и текущую равновесную концентрацию Ca²⁺ и Mg²⁺ оценивали методом комплексонометрии [9 - 11]. Погрешность определения концентрации ионов металла составляла до 0,1 %. Малые концентрации катионов фиксировали посредством рентгенофлуоресцентного анализа [10] с использованием спектрометра «Спектроскан МАКС-GV» с точностью по определяемым продуктам не ниже 0.01% их абсолютного количества в растворе. Глубину сорбции катионов оценивали посредством коэффициента ρ, представляющего собой отношение разности масс катионов в исходном растворе и в среде в текущий момент времени или по завершению эксперимента, к ее исходной величине.

Исходя из ранее изложенного, снижение завышенной общей жесткости питьевой воды на 30% (с 10 до 7 ммоль-экв/дм³) позволяет достичь нормативных показателей. Учитывая, что катионы Mg²⁺ сорбируются глауконитом менее эффективно, чем Ca²⁺ [3], исследования проводили преимущественно с исходным содержанием катионов Mg²⁺, составляющем 5 ммоль /дм³, Ca²⁺ – 2.5 ммоль/дм³.

Обсуждение результатов

Данные, характеризующие сорбцию катионов Mg²⁺ из 5 М растворов MgCl₂, приведены на рис. 1. На нем выше горизонтальной линии БВ находится область растворов, выходящих из адсорбера, в которых концентрация Mg²⁺ не превышает нормативных требований. Точке Е на кривых рис. 1 соответствует времени τ_Е, по достижению которого содержание Mg²⁺ в растворе на выходе из адсорбера начинает превышать допустимую ПДК_ж. Зная τ_Е, можно оценить удельную динамическую емкость сорбента как функцию линейной скорости потока и высоты его слоя, после достижения которой (Q_Э) проскок катионов Mg²⁺ начинает превышать допустимую величину (7 ммоль-экв/дм³).

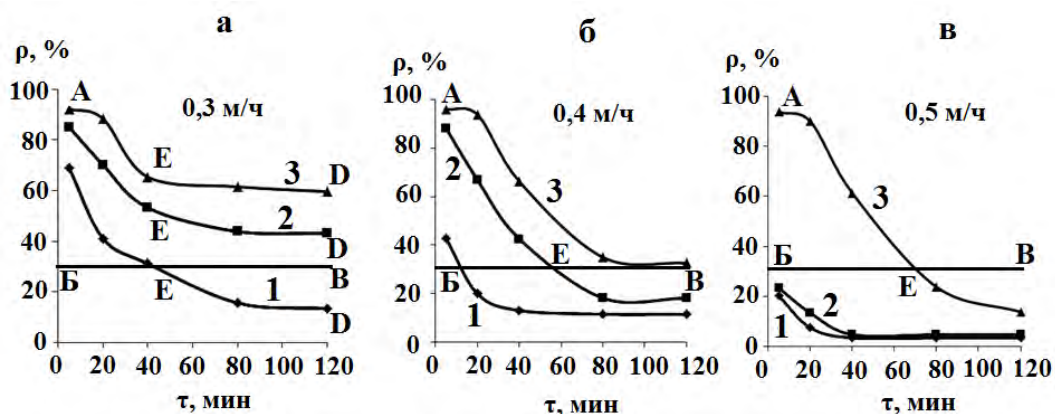


Рис. 1. Связь коэффициента сорбции Mg²⁺ с высотой слоя сорбента (h), линейной скоростью потока (v) и продолжительностью процесса. h, см: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5. v, м/ч: 0.3 (а), 0.4 (б), 0.5 (в)

Так, при линейной скорости потока v и высоте слоя сорбента h , равных соответственно 0.3 м/ч и 0.5 см, превышающий нормативы проскок начинается через 44 минуты от начала процесса, а его эффективная удельная емкость Q_{Σ} составляет 1.31 мг/г при $\tau_{44}=\tau_{\text{допуст}}$ (цифра в нижнем индексе – время до проскока, превышающего допустимую концентрацию катионов). Причем на кинетических кривых, соответствующих всем линейным скоростям потока (рис. 1а), во времени наблюдается два участка – АЕ, на котором происходит снижение ρ со значительной скоростью, и ED, когда значение $d\rho/dt$ существенно понижено. С увеличением значения h в два раза при той же величине v на выходе из адсорбера концентрация Mg^{2+} в течение двух часов ниже допустимой величины ПДК_ж (рис. 1а, кривая 2). Значение Q_{Σ} через 44 минуты равно 1.21 мг/г, а через 2 часа превышает 1.31 мг/г. Величина ρ при этом составляет 0.43 при допустимой (до проскока) $\rho \geq 0.3$.

Отметим, что функциональные зависимости, описывающие кинетические кривые сорбции (рис. 1 и далее) имеют сложный вид. Поэтому величину Q_{Σ} не удастся рассчитать с использованием единого уравнения, учитывающего характер всех участков кинетических кривых. Ее оценивали как отношение массы сорбата, поглощенного концентратом глауконита, к времени τ_i , полученному из экспериментальных данных, к массе сорбента в адсорбере.

Последующий рост h в полтора раза, как и следовало ожидать, оказывает еще более благоприятное действие: существенно возрастает удельная эффективная емкость Q_{Σ} , соответствующая 2-м часам сорбции, а ρ составляет к этому периоду величину 0.63.

Повышение линейной скорости потока до 0.4 м/ч оказывает негативное влияние (рис. 1а и 1б). В этом случае при $h=0.5$ см предельно-допустимая величина ρ на выходе из адсорбера достигается через 14 минут, а с ростом h вдвое – через 56 минут. Соответственно, Q_{Σ} к этим временам снижается соответственно до 0.56 и 0.11 мг/г (рис. 1б, кривые 1 и 2). При h , равном 1.5 см, достигается необходимая степень снижения содержания Mg^{2+} в растворе на выходе из адсорбера, соответствующая нормативным требованиям (рис. 1б, кривая 3) в течение всего эксперимента (120 минут).

При повышении v до 0.5 м/ч лишь при максимальной используемой высоте слоя сорбента удастся достичь нормативной чистоты выходящего из адсорбера модельного раствора (рис. 1в, кривая 3). Причем подобная ситуация имеет место в течение первых 70 минут сорбции (τ_E), а соответственно величина Q_{Σ} при τ_{70} составляет 1.16 мг/г.

Наличие двух выраженных участков на кинетических кривых, существенно различающихся по величинам $d\rho/dt$ (АЕ и ED), можно интерпретировать следующим образом. В работе [12], касающейся природных сорбентов (экспериментальная проверка проведена на цеолите), показано, что помимо микропористой структуры кристаллов (первичная пористость), обуславливающей в большинстве случаев адсорбционные свойства сорбентов, в их гранулах имеется также система транспортных пор, образованных зазорами между кристаллами (вторичная пористость). Коэффициенты диффузии в микропорах кристалликов D_a и в транспортных порах гранул сорбента (D_i) могут существенно различаться, следовательно, адсорбционный процесс следует рассматривать с бидисперсным распределением пор.

Согласно [12], усредненное уравнение баланса массы адсорбата имеет вид

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \tau} = \nabla(D\nabla C_i), \quad (1)$$

D_i - коэффициент внутренней диффузии, c и a – собственно локальные концентрации и активность адсорбата в подвижной и неподвижной фазах, связанные с уравнением изотермы адсорбции

$$a=f(c)$$

В микропорах не имеет смысла дифференциация частиц адсорбата на находящиеся в свободном и адсорбированном состоянии. Тогда уравнение внутренней диффузии (1), по данным [12], принимает вид (2):

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \frac{\partial c_2}{\partial \tau}; \quad \frac{\partial c}{\partial \tau} = 4 \cdot \pi \cdot r_0^2 \cdot N \cdot D_a \left(\frac{\partial a^*}{\partial r^*} \right), \quad r^*=r_0, \quad (2)$$

где c_1 – усредненная концентрация вещества на стенках вторичных пор; c_2 – то же в кристалликах сорбента; N – среднее число кристалликов в единице объема гранулы, а сами кристаллики – сфера радиуса r_0 .

Отмечается [12], что кинетика сорбции может контролироваться диффузией во вторичной пористой структуре ($\tau_i \gg \tau_a$), либо внутренней диффузией в микропористых образованиях (кристалликах, $\tau_a \gg \tau_i$, $D_i \rightarrow \infty$). Возможен и промежуточный случай, когда скорости этих процессов соизмеримы.

Явление малодоступности микропор носит кинетический характер, связанный с величиной $E_{a,вх}$ (энергия активации) процесса вхождения частиц адсорбата в микропоры. Иначе говоря, степень заполнения предельного адсорбционного объема АП определяется $E_{a,вх}$ и характеризует в числе прочих параметров отношение критических размеров частиц адсорбата и эффективного диаметра входа в микропоры. Согласно уравнению С. Аррениуса имеем:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2},$$

где k - константа скорости химического процесса. Этот подход применительно к процессам диффузии можно выразить зависимостью

$$D = \rho_k \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right],$$

где D и ρ_k – соответственно, коэффициент диффузии и предэкспоненциальный множитель. В условиях активированного характера процесса, согласно представлению К.М. Николаева и Н.С. Полякова [13], можно записать

$$\frac{d \ln \beta_\alpha}{dT} = \frac{E_a}{RT^2},$$

β_α – кинетический коэффициент проникновения частиц в микропоры. Интегрирование последнего уравнения дает:

$$\ln \beta_\alpha = H - E_a / RT.$$

При малых E_a адсорбция для 1,3,5-триэтилбензола (ТЭБ) на цеолите NaX наблюдается уже при 0°C, но при больших она начинается при существенно более высоких температурах (225°C ТЭБ на цеолите CaX), т.е. E_a характеризует отношение критических размеров частиц и входа в микропоры [13].

Перейдем к рассмотрению кинетики сорбции концентратом глауконита катионов Mg^{2+} из разбавленных растворов. Подобная ситуация может иметь место при финишном умягчении питательной воды котлов высокого давления до 0.015 ммоль-экв/дм³ [6]. Соответствующие экспериментальные результаты, полученные при исходной концентрации Mg^{2+} , равной 0.25 ммоль-экв/дм³, превышающей допустимую почти в 17 раз, представлены на рис. 2.

На нем горизонтальная линия БВ характеризует величину ρ , минимально допустимую, исходя из нормативных требований.

При величинах v и h , равных 0.3 м/ч и 0.5 см, не удается достичь необходимого уровня сорбции катионов Mg^{2+} (рис. 2а, кривая 1). С увеличением h вдвое концентрация Mg^{2+} в растворе на выходе из адсорбера в течение 53 минут отвечает соотношению $\rho \geq \rho_{\text{допуст}}$ (рис. 2а, кривая 2). Затем начинается нежелательный проскок катионов и на выходе их содержание превышает ПДК_ж. В точке $\tau_{E,2}$ (в нижнем индексе 2 – номер кривой, E – точка на ней) величина Q_{Σ} составляет 0.064 мг/г (рис. 2, кривая 2). Она существенно ниже, чем при тех же условиях сорбции из 5 М раствора Mg^{2+} , так как резко снижается поток диффузии катионов в поры сорбента. Отношение $Q_{\Sigma,10}/Q_{\Sigma,0,25}$, где число в нижнем индексе характеризует исходную концентрацию Mg^{2+} , составляет 20.5 раза, что близко к соотношению исходных концентраций (~17 раз).

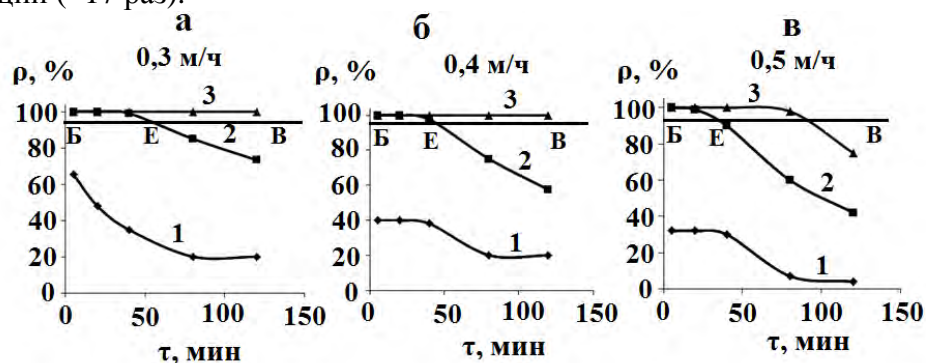


Рис. 2. Зависимость коэффициента сорбции катионов Mg^{2+} от высоты слоя сорбента (h), линейной скорости потока (v) и продолжительности процесса. h , см: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5. v , м/ч: 0.3 (а), 0.4 (б), 0.5 (в)

Последующий рост h в полтора раза при неизменной величине v позволяет достичь необходимого значения ρ в течение всего эксперимента (120 мин, рис. 2а, кривая 3) с величиной Q_{Σ} , большей 0.095 мг/г.

С повышением линейной скорости потока раствора через адсорбер до 0.4 м/ч и h , равным 1 см, раствор с допустимой концентрацией катионов на выходе можно получать в течение 48 минут, Q_{Σ} к моменту τ_E составляет 0.077 мг/г (рис. 2б, кривая 2). Увеличение h в полтора раза ($v = \text{const}$) вновь позволяет достичь необходимого соотношения $\rho > \rho_{\text{допуст}}$ в течение 120 минут (рис. 2б, кривая 3), с $Q_{\Sigma} > 0,124$ мг/г.

С ростом v до 0.5 м/ч при h , равном 1.0 и 1.5 см на выходе имеем допустимую концентрацию по Mg^{2+} в течение соответственно 30 и 85 минут сорбции. Q_{Σ} в этом случае составляет соответственно 0.059 и 0.112 мг/г (рис. 2в, кривые 2 и 3).

Для уточнения величин Q_{Σ} при h равном 1,5 см продолжительность эксперимента увеличили, чтобы достичь точек E, соответствующих значениям $\tau_{E,0,3}$, $\tau_{E,0,4}$ и $\tau_{E,0,5}$ (цифры в нижнем индексе характеризуют линейную скорость потока). Соответствующие данные при исходной концентрации Mg^{2+} , равной 3 мг/дм³, приведены на рис. 3. Величины $\tau_{E,0,3}$, $\tau_{E,0,4}$ и $\tau_{E,0,5}$ равны соответственно 85, 168, 207 минут, а $Q_{\Sigma,0,3}$, $Q_{\Sigma,0,4}$ и $Q_{\Sigma,0,5}$ составляют для них 0.170; 0.163; 0.112 мг/г.

С целью снижения слеживаемости сорбента и за счет этого повышения эффективной емкости, а также увеличения допустимой линейной скорости потока через адсорбер, проведены эксперименты со смесью концентрата глауконита и кварца в соотношении (по массе) 8:2 ($C_{Mg} = 3$ мг/дм³). При этом в опытах было показано, что вкладом продукта SiO_2 в суммарную емкость композиционного сорбента можно пренебречь. Второй компонент сорбента предварительной химической или термической обработке не подвергали. Его лишь промывали дистиллированной водой с по-

следующей проверкой на отсутствие катионов жесткости. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 4. Качественно вид кинетических кривых сорбции Mg^{2+} на индивидуальных и комплексных сорбентах практически одинаков (рис. 2 и рис. 4).

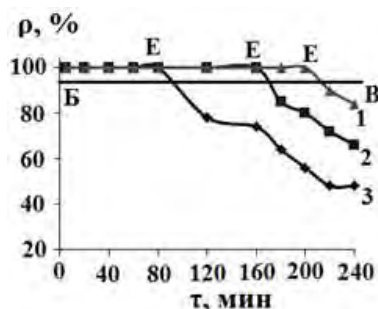


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции катионов Mg^{2+} концентратом глауконита при $h=1.5$ см и линейных скоростях потока через адсорбер, м/ч: 1 – 0.3; 2 – 0.4; 3 – 0.5.

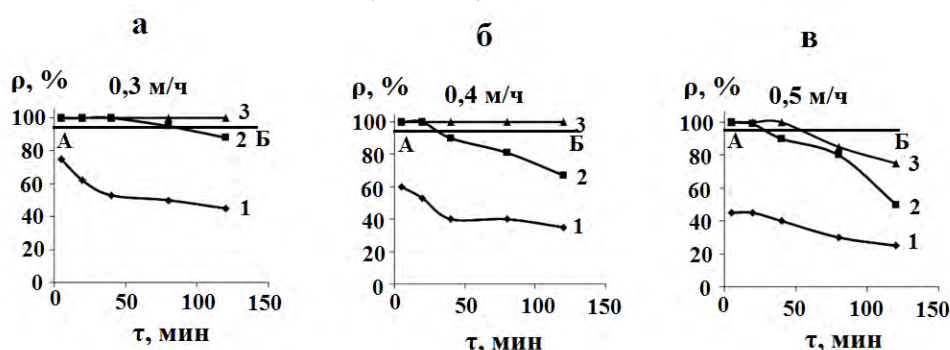


Рис. 4. Зависимость коэффициента сорбции Mg^{2+} от высоты слоя сорбента (h), линейной скорости потока (v) и продолжительности процесса. h , см: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5. v , м/ч: 0.3 (а), 0.4 (б), 0.5 (в).

При v , равной 0.3 м/ч, используя этот сорбент, с высотой слоя 0.5 см не удается достичь на выходе из адсорбера концентрации Mg^{2+} в растворе, соответствующей нормативным требованиям (рис. 4а, кривая 1). С ростом h вдвое ($v=const$) в течение 80 минут на выходе модельная среда отвечает ПДК_ж ($\rho \geq 0.95$). Затем наблюдается проскок Mg^{2+} , количественно не отвечающий нормативным требованиям (рис. 4а, кривая 2). Величина $Q_{Э}$ до $\rho=0.95$ составляет 0.093 мг/г, что в почти 1.5 раза больше, чем на индивидуальном сорбенте с той же величиной h (рис. 2а и 4а, кривые 2).

С возрастанием h до 1.5 см в течение всего эксперимента (120 минут) величина ρ в пределах чувствительности анализа была равна 1, т.е. проскок Mg^{2+} вообще отсутствовал (рис. 4а, кривая 3), а $Q_{Э} > 0.14$ мг/г. Рост линейной скорости потока до 0,4 м/ч снижает эффективность сорбции (рис. 4а и 4б).

Еще более негативный эффект наблюдается с повышением v до 0.5 м/ч (рис. 4в). Соответствующие данные для $\tau_{допуст}$ и $Q_{Э}$ обобщены в таблице. В последнем случае они меньше подобных величин, наблюдаемых с использованием индивидуального сорбента.

Учитывая, что присутствие сульфат-ионов понижает эффективность сорбента, проведены исследования с использованием той же композиции, но из растворов, содержащих $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Na_2SO_4 и 3 мг/дм³ Mg^{2+} (рис. 5).

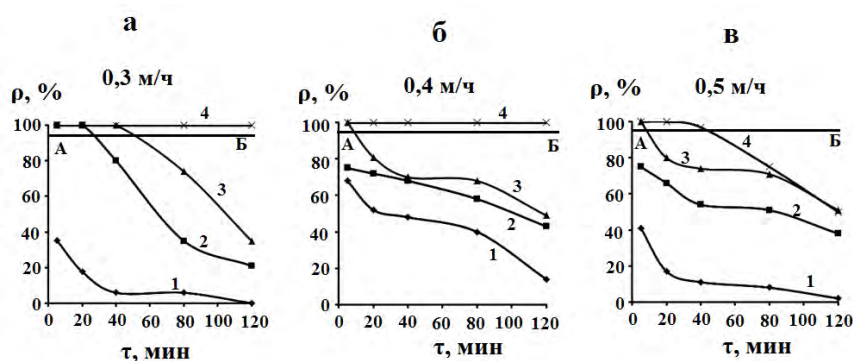


Рис. 5. Зависимость коэффициента сорбции Mg^{2+} от высоты слоя сорбента (h), линейной скорости потока (v) и продолжительности процесса, в присутствии сульфат-ионов. h , см: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5. v , м/ч: 0.3 (а), 0.4 (б), 0.5 (в).

Отметим, что в присутствии SiO_2 удается повысить высоту слоя сорбента до 2.0 см без резкого увеличения его гидравлического сопротивления. Сорбционная способность композита в присутствии сульфат-ионов существенно снижается даже при наименьших величинах v и h , равных 1.5 и 2.0 см, а необходимая глубина очистки раствора достигается соответственно лишь за первые 24 и 44 минуты ($\rho \geq 0.95$, рис. 5а, кривые 3 и 4).

С ростом v до 0.4 и 0.5 м/ч очень короткое время удается получить на выходе раствор с нормативным содержанием Mg^{2+} (рис. 5б и 5в, кривые 3 и 4). Величины $\tau_{\text{допуст}}$ и Q_{Σ} приведены в таблице.

При увеличении концентрации сульфата натрия в 4 раза только при v и h , равных соответственно 0.3 м/ч и 2.0 см, в течение 22 минут на выходе из адсорбера раствор отвечает нормативным требованиям [6], а Q_{Σ} составляет 0.013 мг/дм³.

Катионы Ca^{2+} сорбировали из хлоридного раствора, содержащего 100 мг/дм³ кальция при скоростях потока 0.3 и 0.5 м/ч (рис. 6). На кинетических кривых во времени, как и при сорбции Mg^{2+} , наблюдается 2 участка. На участке АЕ величина dp/dt сравнительно велика, на ED - она существенно снижена.

Наблюдаемая картина качественно не зависит от величины h и линейной скорости потока. При значении v , равном 0.3 м/ч (рис. 6а), и всех изученных значениях h , удается на выходе из адсорбера получить раствор, концентрация Ca^{2+} в котором соответствует $\rho \geq 0.3$ (рис. 6а).

Указанное значение ρ , как и ранее, принято в качестве опорного, учитывая, что в исходном растворе может содержаться также 60 мг/дм³ Mg^{2+} и тогда общая суммарная жесткость составит 10 ммоль-экв/дм³. Согласно рис. 6а, при высоте слоя концентрата глауконита 0.5; 1.0 и 1.5 см $\tau_{\text{допуст}}$ равна соответственно 30, 55 и 77 минут, а величины Q_{Σ} к этому моменту составляют 0.45; 0.41; 0.38 мг/г.

Рост линейной скорости потока до 0.5 м/ч снижает эффективность сорбции (рис. 6б). При h , равной 0.5 м, в этом случае не удастся достичь нормативной концентрации Ca^{2+} (рис. 6б, кривая 1). При h 1.0 и 1.5 см $\tau_{\text{допуст}}$ составляет соответственно 31 и 57 минут, т. е. при соотношении $v_{0.5}/v_{0.3}$, равном 1.67, отношение $\tau_{0.5}/\tau_{0.3}$ близко по величине – 1.84, хотя и несколько превышает первую. Значение Q_{Σ} при $\tau_{\text{допуст}}$ и скорости потока 0.5 м/ч составляют 0.386 и 0.473 мг/г соответственно для h равных 1.0 и 1.5 см.

Таблица. Продолжительность истечения модельного хлоридного раствора с исходной концентрацией Mg^{2+} 3 и 120 мг/дм³ из адсорбера, в течение которой концентрация катионов соответствует нормативным требованиям ($\tau_{допуст}$), и связь величин $Q_{Э}$ к моменту $\tau_{допуст}$ с высотой слоя сорбента, его природой и скоростью потока в отсутствие (числитель) и в присутствии $1.5 \cdot 10^{-4}$ М сульфата натрия (знаменатель)

$C_{исх} (Mg^{2+}), мг/дм^3$	h, см	v, м/ч	$\tau_{допуст}, мин$	$Q_{Э}, мг/г$
120	0.5	0.3	44	1.310/-
		0.4	14	0.560/-
		0.5	0	0.000/-
	1.0	0.3	>120	>1.210/-
		0.4	56	1.110/-
		0.5	0	0.000/-
	1.5	0.3	>120	>1.210/-
		0.4	>120	>1.210/-
		0.5	70	1.160/-
3	0.5	0.3	0	0.000/-
		0.4	0	0.000/-
		0.5	0	0.000/-
	1.0	0.3	53	0.064/-
		0.4	49	0.008/-
		0.5	30	0.006/-
	1.5	0.3	207	0.153/-
		0.4	168	0.175/-
		0.5	85	0.112/-
3*	0.5	0.3	0/0	0.000/0.000
		0.4	0/0	0.000/0.000
		0.5	0/0	0.000/0.000
	1.0	0.3	79/35	0.093/0.004
		0.4	29/0	0.045/0.000
		0.5	22/0	0.041/0.000
	1.5	0.3	>120/43	>0.140/0.007
		0.4	>120/21	>1.187/0.003
		0.5	58/0	0.076/0.002
	2.0	0.3	- />120	- />0.071
		0.4	- />120	- />0.093
		0.5	- /44	- /0.043

*в качестве сорбента использован композит состава «концентрат глауконита/кварц» в массовом соотношении 8:2.

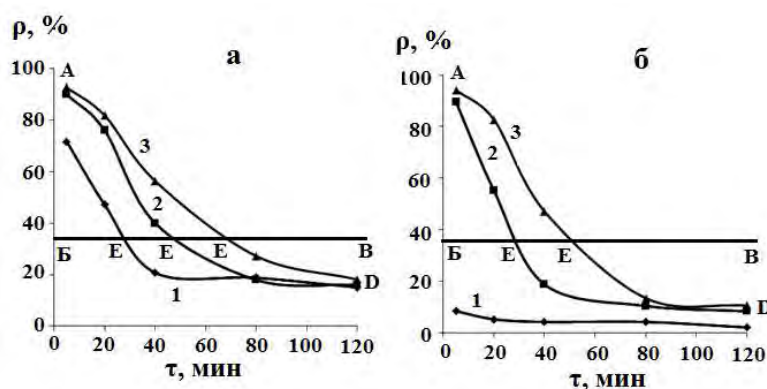


Рис. 6. Зависимость коэффициента сорбции катионов Ca^{2+} концентратом глауконита от продолжительности процесса и высоты слоя сорбента h при линейной скорости потока через адсорбер 0.3(а) и 0.5 (б) м/ч. Величина h, см: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5.

Заключение

Посредством концентрата глауконита возможно умягчение проточной питьевой воды с доведением ее жесткости до нормативных показателей. При высоте слоя сорбента 1.5 см и линейной скорости потока до 0.4 м/ч динамическая емкость глауконита превышает 1.2 мг/г. Подобный показатель сорбции, характерный для природных сорбентов.

При изученных параметрах процесса концентрат глауконита перспективен и как сорбент для финишного умягчения питательной воды котлов высокого давления.

Величина его динамической емкости в изученных процессах возрастает при использовании композитного сорбента, содержащего 20 масс. % SiO₂, но существенно снижается в присутствии 1.5·10⁻⁴ моль/дм³ сульфат-ионов.

Исследование проведено в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ №2014/285 (проект № 1501) на оборудовании ЦКП «Нанохимия и экология» в Тамбовском государственном университете им. Г.Р. Державина.

Список литературы

1. Беленова С.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. 2015. Т. 20. № 2. С. 388-396.
2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Морщинина И.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 2. С. 286-295.
3. Вигдорович В.И. и др. // *Химическая промышленность сегодня*. 2015. № 3. С. 25-33.
4. Вигдорович В.И. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. № 1. С. 77-85.
5. Вишняков Я.Д. и др. Нормирование и снижение загрязнений окружающей среды. М. Издательский центр «Академия». 2015. 368 с.
6. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Утверждено Главным санитарным врачом РФ 27.04.2003.
7. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Н. В. Адсорбционные процессы (теория, практика, экологические аспекты). Тамбов. Изд-во Р.В. Першина. 2014. 150 с.
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. № 2. С. 256-263.
9. Цитович И.К. Курс аналитической химии. СПб. Лань. 2009. 496 с.
10. Кипер Р.А. Физические свойства веществ. Справочник по химии. Изд-во ХТУ. 2013. 1016 с.
11. Отто М. Современные методы аналитической химии / под ред. А.В. Гармаша. М. Техносфера. 2008. 544 с.
12. Волощук А.М., Дубинин М.М., Золотарев П.П. // *Адсорбция и пористость: труды 4-й Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции*. М. Наука. 1976. С. 285-290.
13. Николаев К.М., Поляков Н.С. // *Адсорбция и пористость: труды 4-й Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции*. М. Наука. 1976. С. 236-240.

References

1. Belenova S.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tehnicheckie nauki*, 2015, Vol. 20, No 2, pp. 388-396.
2. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Morshchinina I.V., *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 2, pp. 286-295.

3. Vigdorovich V.I. et al., *Himicheskaya promyshlennost segodnya*, 2015, No 3, pp. 25-33.
4. Vigdorovich V.I. et al. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 1, pp. 77-85.
5. Vishnyakov Ya.D. et al., Normirovanie i snizhenie zagryazneniy okruzhayushey sredy, M., Izdatelskiy tsentr «Akademiya», 2015, 368 p.
6. Gigienicheskie normativy GN «Predelnodopustimye kontsentratsii (PDK) vrednykh veshchestv v vozduhe rabochey zony». Utverzhdeno Glavnym sanitarnym vrachom RF 27.04.2003.
7. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Adsorbtsionnye protsessy (teoriya, praktika, ekologicheskie aspekty), Tambov, Izd-vo R.V. Pershina, 2014, 150 p.
8. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Akulov A.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011, Vol. 11, No 2, pp. 256-263.
9. Tsytovich I.K., Kurs analiticheskoy himii, Spb., Lan', 2009, 496 p.
10. Kiper R.A., Fizicheskie svoistva veshchestv. Spravochnik po himii, Izd-vo HTU, 2013, 1016 p.
11. Otto M., Sovremennyye metody analiticheskoy himii, pod red. A.V. Garmasha, M., Tehnosfera, 2008, 544 p.
12. Voloschuk A.M., Dubinin M.M., Zolotarev P.P., Adsorbtsiya i poristist': trudy 4 Vsesoyuznoy konferentsii po teoreticheskim voprosam adsorbtsii, M., Nauka, 1976, pp. 285-290.
13. Nikolaev K.M., Polyakov N.S., Adsorbtsiya i poristist': trudy 4 Vsesoyuznoy konferentsii po teoreticheskim voprosam adsorbtsii, M., Nauka, 1976, pp. 236-240.

Вигдорович Владимир Ильич – проф., академик РАЕН, заслуженный деятель науки и техники РФ, главный научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов

Есина Марина Николаевна - старший преподаватель кафедры химии и экологической безопасности, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов

Шель Наталья Владимировна - проф. кафедры «Химия и химические технологии», Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Цыганкова Людмила Евгеньевна - профессор, академик РАЕН, профессор кафедры химии и экологической безопасности, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов

Попова Анастасия Николаевна - магистрант кафедры химии и экологической безопасности, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов

Vigdorovich Vladimir I. - Professor, Main Scientific Worker, Honored Worker of Science and Technics of Russian Federation, All-Russian scientific research institute of use equipment and oil products in agriculture, Tambov, e-mail: vits21@mail.ru

Esina Marina N. - Senior Lecturer of Chemistry Department, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

Shel Natalya V. - Professor of «Chemistry and Chemical Technologies» Department, Tambov State Technical University, Tambov

Tsygankova Liudmila E. - Professor of Chemistry Department. Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

Popova Anastasiya N. - student. Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov