



УДК 541.13:544.72

## Сорбция катионов кальция и магния глауконитом из проточных хлоридных растворов

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

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов

<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов

<sup>3</sup>Тамбовский 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/дм<sup>3</sup> и  $Ca^{2+}$  (ИК-100 мг/дм<sup>3</sup>) 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/дм<sup>3</sup>) с целью доведения ее до нормативных требований (7 ммоль-экв/дм<sup>3</sup>). Концентрат глауконита позволяет в целях финишного умягчения питательной воды котлов высокого давления снизить ее жесткость по  $Mg^{2+}$  до 0.015 ммоль-экв/дм<sup>3</sup>. 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.<sup>1</sup>, Esina M.N.<sup>2</sup>, Shel N.V.<sup>3</sup>, Tsygankova L.E.<sup>2</sup>, Popova A.N.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Tambov 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 ( $\tau_{\text{per}}$ ) to sorbent replacement at studied conditions of the process have been obtained. The value of dynamic sorption has been estimated to the moment of  $\tau_{\text{per}}$  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<sub>ж</sub>) составляет 7 ммоль-экв/дм<sup>3</sup> [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/дм<sup>3</sup> [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/дм<sup>3</sup>, а в одной из них составила вообще порядка 11 ммоль-экв/дм<sup>3</sup>.

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/дм<sup>3</sup>. 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 MgCl<sub>2</sub> в заданный объем дистиллированной воды. Соответствующие среды с Ca<sup>2+</sup> получены растворением безводной соли CaCl<sub>2</sub>.

В ряде случаев в исходный объем раствора вводили фиксированное количество сульфата натрия с целью оценки влияния концентрации ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> на эффективность сорбента. Все используемые реактивы были квалификации не ниже «ч.д.а». Исходную и текущую равновесную концентрацию Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> 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/дм<sup>3</sup>) позволяет достичь нормативных показателей. Учитывая, что катионы Mg<sup>2+</sup> сорбируются глауконитом менее эффективно, чем Ca<sup>2+</sup> [3], исследования проводили преимущественно с исходным содержанием катионов Mg<sup>2+</sup>, составляющем 5 ммоль /дм<sup>3</sup>, Ca<sup>2+</sup> – 2.5 ммоль/дм<sup>3</sup>.

### Обсуждение результатов

Данные, характеризующие сорбцию катионов Mg<sup>2+</sup> из 5 М растворов MgCl<sub>2</sub>, приведены на рис. 1. На нем выше горизонтальной линии БВ находится область растворов, выходящих из адсорбера, в которых концентрация Mg<sup>2+</sup> не превышает нормативных требований. Точке Е на кривых рис. 1 соответствует времени τ<sub>Е</sub>, по достижению которого содержание Mg<sup>2+</sup> в растворе на выходе из адсорбера начинает превышать допустимую ПДК<sub>ж</sub>. Зная τ<sub>Е</sub>, можно оценить удельную динамическую емкость сорбента как функцию линейной скорости потока и высоты его слоя, после достижения которой (Q<sub>Э</sub>) проскок катионов Mg<sup>2+</sup> начинает превышать допустимую величину (7 ммоль-экв/дм<sup>3</sup>).

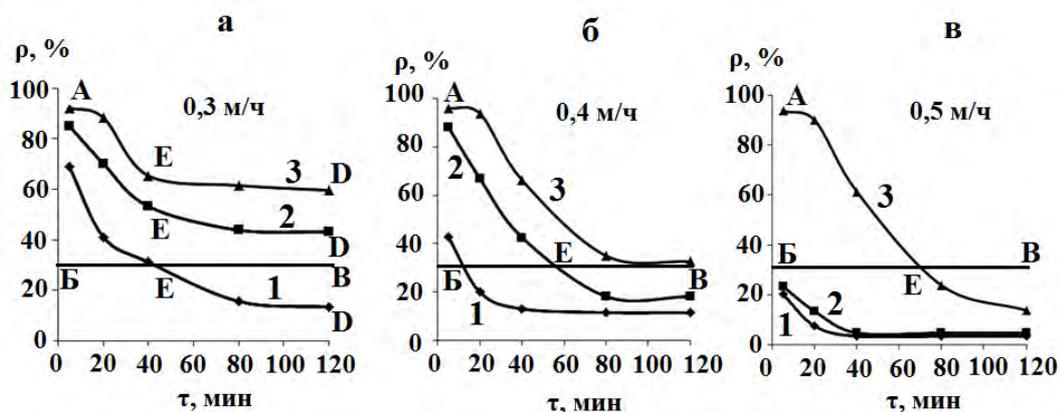


Рис. 1. Связь коэффициента сорбции Mg<sup>2+</sup> с высотой слоя сорбента (h), линейной скоростью потока (v) и продолжительностью процесса. h, см: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5. v, м/ч: 0.3 (а), 0.4 (б), 0.5 (в)

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  $Q_{\Sigma}$  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  $\rho$  со значительной скоростью, и ЕD, 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<sub>ж</sub> (рис. 1а, кривая 2). Значение  $Q_{\Sigma}$  через 44 минуты равно 1.21 мг/г, а через 2 часа превышает 1.31 мг/г. Величина  $\rho$  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  $Q_{\Sigma}$  не удастся рассчитать с использованием единого уравнения, учитывающего характер всех участков кинетических кривых. Ее оценивали как отношение массы сорбата, поглощенного концентратом глауконита, к времени  $\tau_i$ , 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  $Q_{\Sigma}$ , соответствующая 2-м часам сорбции, а  $\rho$  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  $\rho$  на выходе из адсорбера достигается через 14 минут, а с ростом  $h$  вдвое – через 56 минут. Соответственно,  $Q_{\Sigma}$  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 ( $\tau_E$ ), а соответственно величина  $Q_{\Sigma}$  при  $\tau_{70}$  составляет 1.16 мг/г.

Наличие двух выраженных участков на кинетических кривых, существенно различающихся по величинам  $d\rho/dt$  (АЕ и ЕD), 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  $\rho_k$  – соответственно, коэффициент диффузии и предэкспоненциальный множитель. В условиях активированного характера процесса, согласно представлению К.М. Николаева и Н.С. Полякова [13], можно записать

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

$\beta_\alpha$  – 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/дм<sup>3</sup> [6]. Соответствующие экспериментальные результаты, полученные при исходной концентрации  $Mg^{2+}$ , равной 0.25 ммоль-экв/дм<sup>3</sup>, превышающей допустимую почти в 17 раз, представлены на рис. 2.

На нем горизонтальная линия БВ характеризует величину  $\rho$ , 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<sub>ж</sub>. В точке  $\tau_{E,2}$  (в нижнем индексе 2 – номер кривой, E – точка на ней) величина  $Q_{\Sigma}$  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).

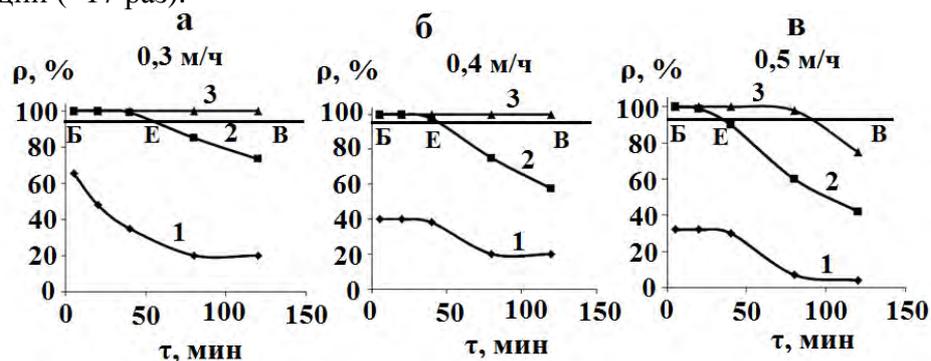


Рис. 2. Зависимость коэффициента сорбции катионов  $Mg^{2+}$  от высоты слоя сорбента ( $h$ ), линейной скорости потока ( $v$ ) и продолжительности процесса.  $h$ , см: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5.  $v$ , м/ч: 0.3 (а), 0.4 (б), 0.5 (в)

Последующий рост  $h$  в полтора раза при неизменной величине  $v$  позволяет достичь необходимого значения  $\rho$  в течение всего эксперимента (120 мин, рис. 2а, кривая 3) с величиной  $Q_{\Sigma}$ , 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,  $Q_{\Sigma}$  к моменту  $\tau_E$  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.  $Q_{\Sigma}$  в этом случае составляет соответственно 0.059 и 0.112 мг/г (рис. 2в, кривые 2 и 3).

Для уточнения величин  $Q_{\Sigma}$  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/дм<sup>3</sup>, 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/дм<sup>3</sup>). 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).

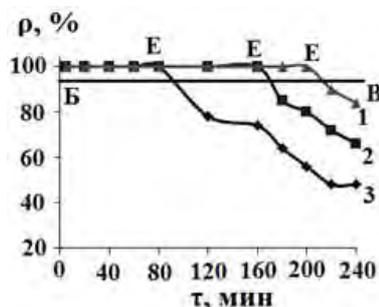


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции катионов  $Mg^{2+}$  концентратом глауконита при  $h=1.5$  см и линейных скоростях потока через адсорбер, м/ч: 1 – 0.3; 2 – 0.4; 3 – 0.5.

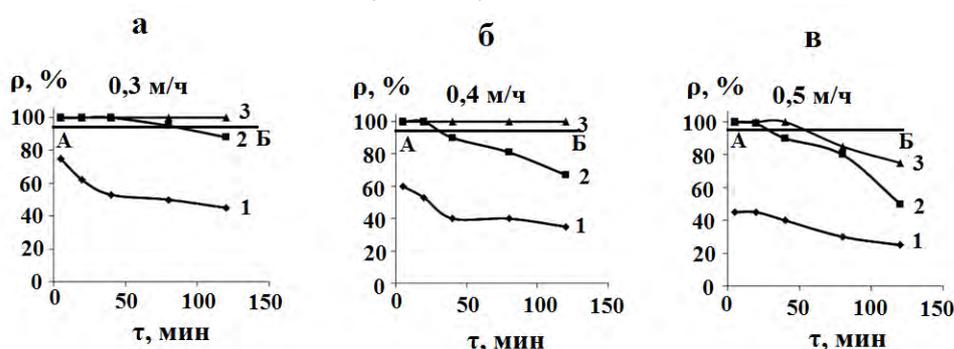


Рис. 4. Зависимость коэффициента сорбции  $Mg^{2+}$  от высоты слоя сорбента ( $h$ ), линейной скорости потока ( $v$ ) и продолжительности процесса.  $h$ , см: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5.  $v$ , м/ч: 0.3 (а), 0.4 (б), 0.5 (в).

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<sub>ж</sub> ( $\rho \geq 0.95$ ). Затем наблюдается проскок  $Mg^{2+}$ , количественно не отвечающий нормативным требованиям (рис. 4а, кривая 2). Величина  $Q_{\Sigma}$  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  $\rho$  в пределах чувствительности анализа была равна 1, т.е. проскок  $Mg^{2+}$  вообще отсутствовал (рис. 4а, кривая 3), а  $Q_{\Sigma} > 0.14$  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  $Q_{\Sigma}$  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/дм<sup>3</sup>  $Na_2SO_4$  и 3 мг/дм<sup>3</sup>  $Mg^{2+}$  (рис. 5).

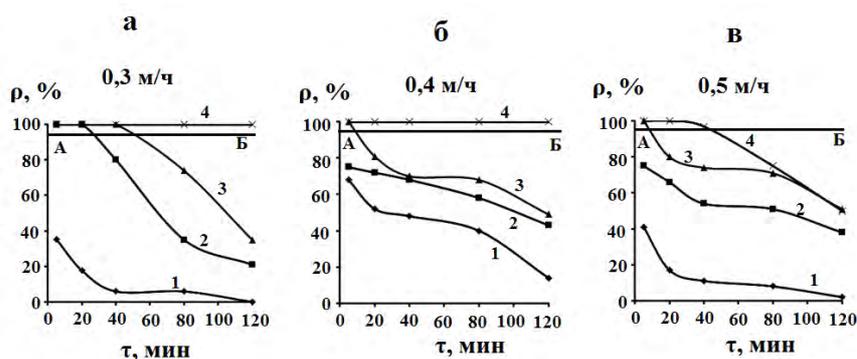


Рис. 5. Зависимость коэффициента сорбции  $Mg^{2+}$  от высоты слоя сорбента ( $h$ ), линейной скорости потока ( $v$ ) и продолжительности процесса, в присутствии сульфат-ионов.  $h$ , см: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5.  $v$ , м/ч: 0.3 (а), 0.4 (б), 0.5 (в).

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  $Q_{\Sigma}$  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  $Q_{\Sigma}$  составляет 0.013 мг/дм<sup>3</sup>.

Катионы  $Ca^{2+}$  сорбировали из хлоридного раствора, содержащего 100 мг/дм<sup>3</sup> 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  $\rho$ , как и ранее, принято в качестве опорного, учитывая, что в исходном растворе может содержаться также 60 мг/дм<sup>3</sup>  $Mg^{2+}$  и тогда общая суммарная жесткость составит 10 ммоль-экв/дм<sup>3</sup>. 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  $Q_{\Sigma}$  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  $Q_{\Sigma}$  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/дм<sup>3</sup> 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.

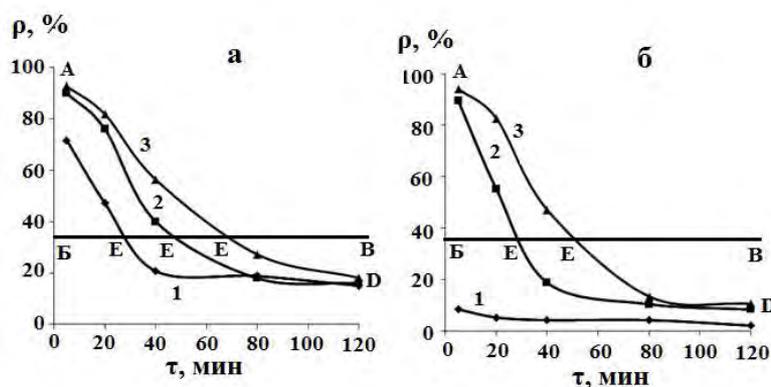


Рис. 6. Зависимость коэффициента сорбции катионов  $Ca^{2+}$  концентратом глауконита от продолжительности процесса и высоты слоя сорбента h при линейной скорости потока через адсорбер 0.3(а) и 0.5 (б) м/ч. Величина h, см: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5.

## 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. %  $\text{SiO}_2$ , но существенно снижается в присутствии  $1.5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> 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., *Sorbtсионные и хроматографические процессы*, 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](mailto: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