



УДК 541.13:628.386

## Глубокое сорбционное умягчение питательной воды котлов с естественной циркуляцией

Вигдорович В.И.<sup>1</sup>, Цыганкова Л.Е.<sup>2</sup>, Шель Н.В.<sup>3</sup>, Морщинина И.В.<sup>3</sup>,  
Есина М.Н.<sup>2</sup>, Урядников А.А.<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 26.10.2014 г.

Изучена возможность глубокого сорбционного умягчения воды, питающей котлы с естественной циркуляцией, посредством применения 95%-го концентрата глауконита. С использованием указанного сорбента, подвергнутого предшествующей солевой обработке раствором хлорида натрия. Предлагается проведение умягчения воды в две последовательные стадии, что позволяет достичь в присутствии  $10^{-3}$  моль/л  $\text{NaHCO}_3$  глубины очистки 0,006 ммоль-экв/л. Причем катионы  $\text{Ca(II)}$  из раствора извлекаются до глубины менее 0,0025 ммоль-экв/л.

**Ключевые слова:** сорбция, глауконит, концентрат, кальций, магний, норматив, жесткость, котельная вода, умягчение, стадии, время, равновесие.

## Deep sorption demineralization of water for boilers with natural circulation

Vigdorovich V.I.<sup>1</sup>, Tsygankova L.E.<sup>2</sup>, Shel' N.V.<sup>3</sup>, Morschina I.V.<sup>3</sup>,  
Esina M.N.<sup>2</sup>, Uryadnikov A.A.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

<sup>3</sup>Tambov State Technical University, Address: 392000, Tambov

Subject of scientific research is nature adsorbent glauconite. The aim of the present work is a study of deep sorption demineralization of water for boilers with natural circulation by glauconite. The nature 95% concentrate of the sorbent was preliminary was transformed into Na-form. Standard media were prepared by a dissolution of fixed quantity of metal magnesium in HCl solution and anhydrous  $\text{CaCl}_2$ . Then the solutions were mixed in the necessary ratio. The concentrations of the components were determined by the complexometric titration at all the stages of sorption. Application of the indicated sorbent permits an achievement of total hardness of water no more than normative value of 0,015 mmol-equiv/L at the separate and joint sorption of  $\text{Ca(II)}$  and  $\text{Mg(II)}$  cations from the chloride solution with the initial concentration exceeding the normative permissible one by 25 times. In the presence of  $10^{-3}$  mol/L  $\text{NaHCO}_3$ , the purification depth of 0,006 mmol-equiv/L is achieved and  $\text{Ca(II)}$  cations are extracted from the solution up to depth, that is less than 0,0025 mmol-equiv/L. When the  $\text{NaHCO}_3$  concentration increases by an order of value, the total hardness remains near 0,005 mmol-equiv/L and it is conditioned by  $\text{Ca(II)}$  cations with 40%, the rest is determined by  $\text{Mg(II)}$  ions. The method is suitable for preparation of nutrient water for heat engineering installations.

**Keywords:** sorption, glauconite, concentrate, calcium, magnesium, normative, hardness, boiler water, demineralization, step, time, equilibrium

## Введение

Снижение постоянной жесткости воды является важной технической и экологической задачей. Особые требования на этот счет предъявляются к питательной воде котлов. Так, для подобных устройств с естественной циркуляцией питательная вода, согласно [1], должна удовлетворять следующим нормам. Общая жесткость (не более):

для газотрубных и жаротрубных котлов, работающих на твердом топливе – 0.5 ммоль-экв/л

для газотрубных и жаротрубных котлов, работающих на газообразном или жидком топливе, - 0.03 ммоль-экв/л,

для водотрубных котлов с рабочим давлением до 13 кгс/см<sup>2</sup> – 0.02 ммоль-экв/л,

для водотрубных котлов с рабочим давлением  $13 < p \leq 39$  кгс/см<sup>2</sup> – 0.015 ммоль-экв/л.

Требования к настоящему времени не ужесточились.

Накипь представляет собой средние и основные соли Ca(II) и Mg(II) – CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> [2], [Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O [3], [Mg<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](OH)·9H<sub>2</sub>O [3] и очень плотные пленки CaSO<sub>4</sub> [2]. Существуют достаточно эффективные методы подобной очистки воды от катионов жесткости [4–6]. В частности, предложен метод [4], использующий предварительное подщелачивание с осуществлением процесса в несколько стадий: подщелачивание (CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или NaOH) до pH 8.5–10.5, отделение осадка и обработка гидроксидами многовалентных металлов и, наконец, регенерация гидроксидов. Иной способ [5] включает электрохимическую обработку воды, осветление при pH 11.0–11.5, фильтрацию и электродиализ с последующим вторичным осветлением. Этим путем удастся достичь суммарной минимальной концентрации катионов жесткости 0.05 ммоль-экв/л. Глубокой деминерализации воды можно достичь посредством двухстадийного осмоса, с последующим отводом пермеата на декарбонизацию и окончательной деминерализацией в фильтрах смешанного действия [6].

Представляет интерес оценить возможность применения для подготовки котельной воды природных сорбентов, в частности, глауконита, образующего мощные месторождения и незаслуженно недостаточно изученного и используемого. Серьезный интерес к природным сорбентам проявляют и зарубежные исследователи [7–9]. В настоящей работе изучена возможность глубокого сорбционного умягчения воды, в том числе и содержащей значительные концентрации гидрокарбоната натрия, на глауконите Бондарского месторождения Тамбовской области [10].

Глауконит - природный, широко распространенный минерал – водный алюмосиликат кремнезема, железа и оксида калия с условной химической формулой (K, H<sub>2</sub>O)(Fe<sup>3+</sup>, Al, Fe<sup>2+</sup>, Mg)<sub>2</sub>[Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. Его химический состав меняется в широких пределах, масс. %: K<sub>2</sub>O – 4.4...9.4; Na<sub>2</sub>O – 0...3.5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5.5...22.6; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6.1...27.9; FeO – 0.8...8.6; MgO – 2.4...4.5; SiO<sub>2</sub> – 47.6...52.9; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0...3; H<sub>2</sub>O – 4.9...13.5 [11, 12]. Физико-химические параметры глауконита Бондарского месторождения (рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, термогравитометрия) изучены в [13], минеральный состав представлен следующими фракциями (масс. %):

- гравийная (10±1мм), состоящая из обломков кварцевого песчаника с редкими зернами глауконита (до 5.8%), кварцита (до 0.28% кварца), фосфорита (до 0.07%), единичными зернами гидроксида железа и обломков силикатных структур;

- песчаная ( $1.0 \pm 0.05$  мм), представленная зернами глауконита (до 38.5%), кварца (30...52%), полевых шпатов (до 2%), обломков песчаника;

- алевритовая ( $0.05 \pm 0.01$  мм), содержащая зерна глауконита (до 21.5%), полевых шпатов (до 0.8%), чешуек слюды (до 0.6%), ильменита (до 0.33%).

Выход тяжелой фракции - до 0.9%, легкой – 99.1...99.9%. По данным рентгенофазового анализа [12], содержание глауконита в глинистой фракции находится в пределах от 40.0 до 61.0%, в среднем – 47.0%. Детальный состав глауконита Бондарского месторождения по оксидам химических элементов, являющегося экологически чистым продуктом, используемым для скармливания скоту в качестве биодобавки, представлен в [13].

## Эксперимент

Стандартные среды с катионами  $Mg^{2+}$  готовили растворением металлического магния марки МГ-1 в растворе соляной кислоты с последующим выпариванием избытка  $HCl$  и  $H_2O$  и количественным переносом продукта из фарфорового тигля в заданный объем дистиллированной воды с отрицательной реакцией на  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Хлоридные среды, содержащие катион  $Ca(II)$ , получены введением в фиксированный объем дистиллированной воды заданной массы безводного  $CaCl_2$  (квалификация ч.д.а.). Затем растворы  $MgCl_2$  и  $CaCl_2$  смешивали в заданном объемном соотношении для получения среды с рабочими концентрациями сорбируемых катионов. Сорбцию проводили при комнатной температуре 95%-ным концентратом глауконита ГБМТО (ТУ 2164-002-03039858-08) из  $0.1 \text{ дм}^3$  модельного раствора с фиксированной массой сорбента (1 г), перемешиваемого магнитной мешалкой. Суммарное содержание катионов кальция и магния в исходной среде и по завершении эксперимента фиксировали комплексометрическим титрованием раствором Трилона Б в присутствии эриохрома черного Т, применяемого в качестве индикатора в виде порошка в смеси с  $NaCl$  (х.ч.) с их соотношением 1:100. Использована методика титрования в соответствии с [14].

После определения суммарной концентрации  $Mg(II)$  и  $Ca(II)$  (в ммоль-экв/ $\text{дм}^3$ ) оксалатом аммония осаждали  $Ca(II)$ , согласно [15], и оценивали оставшуюся массу катионов магния (II) прямым титрованием, а кальция (II) – из разности. Использование методики аналитического разделения катионов  $Mg(II)$  и  $Ca(II)$ , предложенной в [16], в основе которой лежит осаждение ионов  $Mg^{2+}$  щелочью за счет достижения рН гидратообразования ( $Mg(OH)_2$ ), приводит к тем же результатам. В качестве постороннего электролита использовали  $NaHCO_3$  квалификации «ч.д.а.».

Проводить сорбцию на исходном концентрате глауконита без предварительной подготовки невозможно, так как из него рабочим раствором экстрагируется большое количество катионов  $Mg^{2+}$  или  $Ca^{2+}$ . В [17] рекомендуется перевод глинистых минералов в натриевую форму многократной обработкой раствором  $NaCl$ . Авторы указывают, что такая форма сорбента наиболее хорошо диспергируется при перемешивании, а катионы  $Na^+$  наиболее легко заменяются ионами иной природы. Нами с целью отмывки сорбента от подвижных катионов щелочноземельных металлов предварительно в работе была апробирована его обработка дистиллированной водой, 0.1 М  $HCl$ , 1 М, 3 М и 5 М растворами  $NaCl$ . В результате этих экспериментов избран следующий способ подготовки сорбента. Исходный 95%-ный концентрат глауконита в течение часа обрабатывали 3 М раствором  $NaCl$  при перемешивании магнитной мешалкой и сушили при 80-90 °С.

Такой сорбент характеризуется отрицательной реакцией системы на Mg(II) и Ca(II) при суспендировании его в дистиллированной воде и показывает стабильные результаты.

Глубину извлечения катионов оценивали при комнатной температуре посредством коэффициента извлечения  $\rho$ , представляющего собой отношение разности масс катионов в исходном растворе и в среде по завершении эксперимента к их начальной величине. Для повышения глубины извлечения катионов использовали стадийную сорбционную очистку рабочих растворов. С этой целью после первой стадии сорбции раствор направляли на вторую, проводимую со свежей порцией сорбента с той же удельной массой (на единицу объема раствора).

## Обсуждение результатов

### Раздельная сорбция катионов Ca(II) и Mg(II).

С использованием одной стадии сорбции даже из модельных растворов, не содержащих гидрокарбоната натрия, не удастся довести глубину извлечения катионов Ca(II) до требуемой величины, составляющей  $0.015 \text{ ммоль-экв/дм}^3$  (рис.1). Над квадратами на гистограмах на всех рисунках приведена цифра, характеризующая оставшуюся концентрацию катионов жесткости в растворе после завершения сорбции ( $\text{ммоль-экв/дм}^3$ ).

Время достижения сорбционного равновесия, соответствующее максимальной глубине сорбционного извлечения катионов Ca(II), Mg(II), отдельно или совместно присутствующих в растворах, во всех экспериментах не превышало 40 минут. Поэтому на рис. 1 и далее приведены данные, получаемые в процессе 20-ти и 40-минутной сорбции. В результате одной 20-ти минутной стадии удается достичь остаточной концентрации катионов Ca(II) порядка  $0.028 \text{ ммоль-экв/дм}^3$ , т.е. снизить  $C_{\text{Ca(II)}}$  лишь в 8.9 раза, тогда как максимальное требуемое понижение составляет 16,7 раза. Введение  $84 \text{ мг/дм}^3$  ( $10^{-3} \text{ М}$ ) и  $840 \text{ мг/дм}^3$  ( $10^{-2} \text{ М}$ )  $\text{NaHCO}_3$  еще в большей мере усугубляет ситуацию, которая ухудшается с ростом содержания гидрокарбонат иона (рис. 1). В независимых экспериментах было показано, что присутствие в растворе катионов  $\text{Na}^+$  практически не сказывается на результатах сорбции.

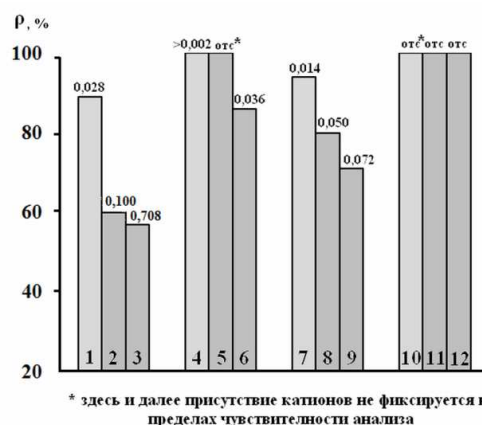


Рис. 1. Влияние концентрации гидрокарбоната натрия ( $C_{\text{соли}}$ ), продолжительности ( $\tau_c$ ) и числа стадий сорбции на глубину извлечения ( $\rho$ ) катионов Ca(II) из  $0.25 \text{ М}$  раствора  $\text{CaCl}_2$ .  $C_{\text{соли}}$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : 1, 4, 7 и 10 – отсутствует; 2, 5, 8 и 11–84; 3, 6, 9 и 12–840;  $\tau_c$ , мин.: 1...6–20; 7...12–40. Число последовательных стадий сорбции 1..3 и 7...9–1; 4...6 и 10...12–2.

С использованием второй 20-ти минутной последовательной стадии удается снизить содержание Ca(II) в растворах, содержащих  $84 \text{ мг/дм}^3 \text{ NaHCO}_3$ , до величины, меньшей  $0.002 \text{ ммоль-экв/дм}^3$  (предел чувствительности анализа). Однако рост содержания гидрокарбоната натрия на порядок вновь не позволяет достичь нужного результата.

Увеличение продолжительности первой стадии сорбции вдвое также не решает поставленную задачу, а так как при этом достигается сорбционное равновесие, то дальнейшее увеличение ее продолжительности не целесообразно. Использование 2-х стадийной очистки с продолжительностью по 40- минут каждой стадии позволяет достичь нужной глубины умягчения воды по Ca(II) независимо от содержания гидрокарбоната натрия (рис. 1).

Катионы Mg сорбируются концентратом глауконита менее эффективно (рис. 2). В процессе первой стадии даже в отсутствие  $\text{NaHCO}_3$  удается снизить содержание катионов Mg(II) только в 4.5 раза, что совершенно недостаточно (рис.2, фрагмент гистограммы (ФГ) 1). В присутствии гидрокарбоната натрия и с ростом его концентрации картина еще более ухудшается (рис. 2, (ФГ 2 и 3)). Не удовлетворяет требованиям и использование 20-ти минутной двухстадийной сорбционной очистки и для питательной воды котлов работающих на газообразном и жидком топливе (допустимая общая жесткость не выше  $0,03 \text{ ммоль-экв/л}$ ). Лишь удвоенная по продолжительности 40-минутная (равновесная) сорбция позволяет довести концентрацию катионов Mg(II) до нормативно допустимой (рис. 2, ФГ 10). В остальных изученных случаях этого достичь не удастся (рис. 2, ФГ 7-9 и 11-12).

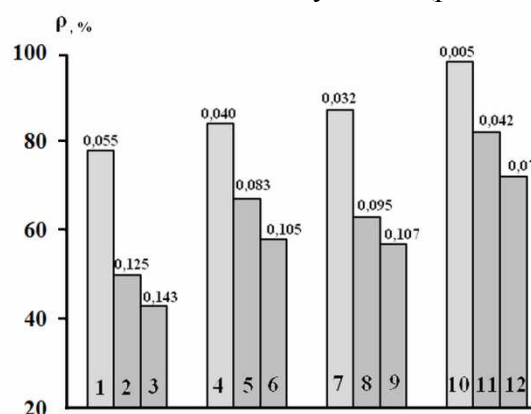


Рис. 2. Влияние концентрации гидрокарбоната натрия ( $C_{\text{соли}}$ ), продолжительности ( $\tau_c$ ) и числа стадий сорбции на глубину извлечения ( $\rho$ ) катионов Mg(II) из  $0.25 \text{ M}$  раствора  $\text{MgCl}_2$ .  $C_{\text{соли}}$ ,  $\text{мг/дм}^3$ : 1, 4, 7 и 10 – отсутствует; 2, 5, 8 и 11-84; 3, 6, 9 и 12 – 840;  $\tau_c$ , мин.: 1...6-20; 7...12-40. Число последовательных стадий сорбции 1...3 и 7...9-1; 4...6 и 10...12-2

#### Совместная сорбция катионов Ca(II) и Mg(II).

Для оценки совместной сорбции катионов Ca(II) и Mg(II) в отсутствие постороннего электролита использован модельный раствор, приготовленный на дистиллированной воде (модель высокоминерализованной воды), содержащей  $0.125 \text{ ммоль-экв/дм}^3 \text{ CaCl}_2$  и  $0.125 \text{ ммоль-экв/л MgCl}_2$ . В первых 20-ти и 40-минутной стадиях  $\rho_i$  катионов не превышает 71% (рис. 3). Причем указанная величина достигается лишь в последнем случае для Ca(II) (рис. 3, ФГ 7).

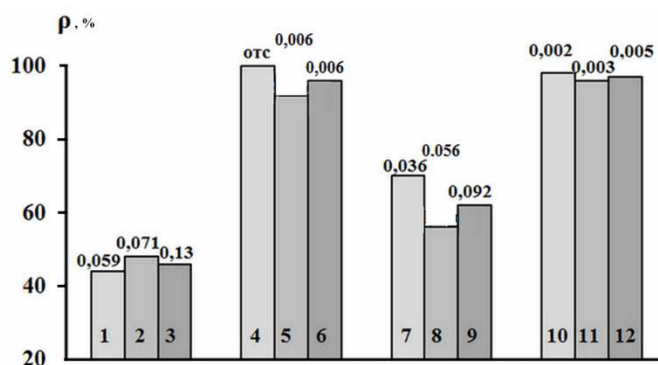


Рис. 3. Глубина извлечения катионов жесткости из хлоридных растворов с  $0,125 \text{ ммоль-экв/дм}^3 \text{ Ca(II)}$  и  $0,125 \text{ ммоль-экв/дм}^3 \text{ Mg(II)}$ . Продолжительность сорбции, мин: 1...6-20; 7...12-40. Стадии сорбции: 1...3 и 7...9 – первая; 4...6 и 10...12 – первая и вторая. Сорбированные катионы: 1, 4, 7 и 10 - Ca(II); 2, 5, 8 и 11 - Mg(II); 3, 6, 9 и 12 - Ca(II) + Mg(II). Удельная масса сорбента -  $1 \text{ г/}0,1 \text{ дм}^3$

Далее создавали более жесткие условия сорбции, увеличив вдвое исходную концентрацию катионов Ca(II) и вводя гидрокарбонат натрия, что обусловлено обычно большим содержанием в воде анионов  $\text{HCO}_3^-$ . Присутствие гидрокарбонат-ионов заметно снижает эффективность сорбции Ca(II) и Mg(II) в первых стадиях (рис. 3 и 4, ФГ 1-3 и 7-9), но позволяет достичь необходимой максимально допустимой жесткости воды в последующем процессе (рис. 4, ФГ 4-6 и 10-12). Таким образом, в этом случае можно ограничиться двумя последовательными 20-ти минутными стадиями.

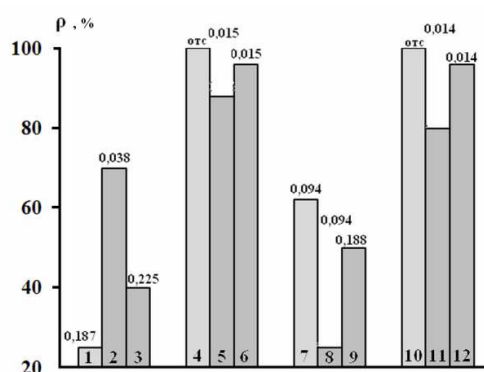


Рис. 4. Влияние продолжительности ( $\tau_c$ ) и числа стадий на глубину сорбции катионов  $\text{Ca}^{2+}$  (1, 4, 7 и 10),  $\text{Mg}^{2+}$  (2, 5, 8 и 11) и  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  совместно (3, 6, 9 и 12) концентратом глауконита из раствора, содержащего  $0,25 \text{ М CaCl}_2 + 0,125 \text{ М MgCl}_2 + 10^{-3} \text{ М NaHCO}_3$ . Масса сорбента –  $1 \text{ г/}0,1 \text{ дм}^3$  раствора

Увеличение концентрации гидрокарбоната натрия в 10 раз практически не позволяет получить нужную глубину извлечения катионов жесткости при использовании двух последовательных 20-ти минутных стадий сорбции, но посредством двух последовательных равновесных 40-минутных стадий удается достичь необходимого уровня жесткости (рис. 5, ФГ 10-12).

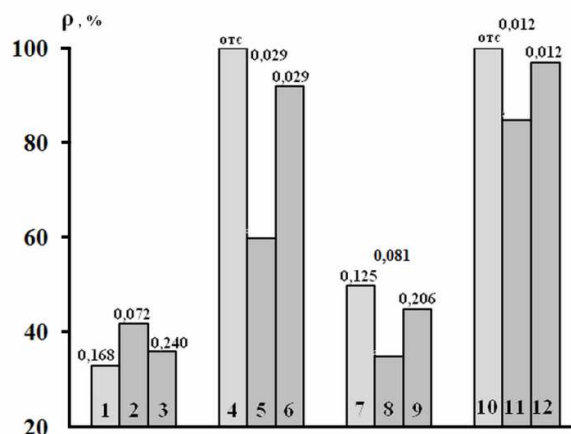


Рис. 5. Влияние продолжительности ( $\tau_c$ ) и числа стадий на глубину сорбции катионов  $\text{Ca}^{2+}$  (1, 4, 7 и 10),  $\text{Mg}^{2+}$  (2, 5, 8 и 11) и  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  совместно (3, 6, 9 и 12) концентратом глауконита из раствора, содержащего  $0.25 \text{ M CaCl}_2 + 0.125 \text{ M MgCl}_2 + 10^{-2} \text{ M NaHCO}_3$ . Масса сорбента –  $1 \text{ г}/0.1 \text{ дм}^3$  раствора

## Заключение

Посредством сорбционного умягчения воды с использованием концентрата глауконита удается понизить ее общую жесткость за счет извлечения катионов  $\text{Ca(II)}$  и  $\text{Mg(II)}$  в 25 и более раз, доведя ее до нормативно-допустимой ( $0.015 \text{ ммоль-экв/дм}^3$ ) применительно к требованиям эксплуатации котлов высокого давления с естественной циркуляцией. Использование концентрата глауконита для умягчения питательной воды котлов с естественной циркуляцией эффективно и при содержании в ней гидрокарбонат ионов до  $840 \text{ мг/дм}^3$  ( $10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ ).

Сорбционное умягчение питательной воды целесообразно проводить в две последовательные стадии с использованием в качестве сорбента природного глауконита, переведенного в Na-форму посредством предшествующей солевой обработкой раствором хлорида натрия.

*Исследование проведено в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ №2014/285 (проект №1501) на оборудовании ЦКП «Нанохимия и экология» Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина.*

## Список литературы

1. Сборник правил и руководящих материалов по котлонадзору. (Требования к питательной воде). М.: Недра. 1977. 480 с.
2. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия. 1967. Т. 2. 408 с.
3. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Производство растворимости. Новосибирск. Наука. 1983. 229 с.
4. Магунов И.Р., Магунов Р.Л. Патент РФ 2001114498. Способ очистки и умягчения воды. Оpubл. 05.2000.
5. Тризин Ю.Т., Цыганков В.И. Патент РФ 94025655. Способ очистки воды. Оpubл. 06.1996.
6. Янковский Н.А., Степанов В.А. Патент РФ 2281257. Способ получения глубоко деминерализованной воды. Оpubл. 08.2006.
7. Eqrani D.E., Baker A.R., Andrews J.E. Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: I. Reactive and removal kinetics // Colloid interface sci. 2005. V. 291. pp. 313-325.

8. Srivasava P, Singh B., Andrews J.E. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite // *Colloid interface sci.* 2005. V. 291. pp. 588-592.
9. Zhao J., Zhu Y., Wu J. et al. Chitosan-coated mesoporous microspheres of calcium silicate hydrate: Environmentally friendly synthesis and application as a highly efficient adsorbent for heavy metal ions // *Colloid interface sci.* 2014. V. 418, pp. 208-215.
10. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В. и др. Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2010. Т. 10. № 6. С. 930-937.
11. Николаев И.В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава // *Проблемы общей и региональной экологии.* Новосибирск. 1971. С. 32-336.
12. Дриц В.А. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных силикатов. М.: Химия. 1993. 200 с.
13. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Морщинина И.В. и др. Рентгеновское, ИК-спектроскопическое и термogrавиметрическое исследование глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки.* 2013. Т. 18. № 1. С. 388-392.
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.
15. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия. 1966. 1112 с.
16. ГОСТ Р 52407-2005. Национальный стандарт Российской Федерации. Вода питьевая. Методы определения жесткости.
17. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев. Наукова думка. 1975. 352 с.
18. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Морщинина И.В. Закономерности сорбции катионов Ca(II) и Mg(II) концентратом глауконита ГБМТО // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14. № 2. С. 286-295.
19. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир. 1993. 256 с.
20. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия. 1985. 176 с.

## References

1. Sbornik pravil i rukovodyashchikh materialov po kotlonadzoru. (Trebovaniya k pitatel'noi vode)[Collection of rules and leading materials about boiler inspectorate](Demands to nutrient water)] М.: Nedra, 1977, 480 p.
2. Nekrasov B.V. Osnovy obshchei khimii [Fundamentals of total chemistry], М.: Khimiya, 1967, V. 2, 408 p.
3. Kumok V.N., Kuleshova O.M., Karabin L.A. Proizvedenie rastvorimosti [Product of solubility], Novosibirsk. Nauka. 1983. 229 p.
4. Magunov I.R., Magunov R.L. Patent RF 2001114498. Sposob ochistki i umyagcheniya vody [Method of water purification and demineralization] Opubl. 05.2000.
5. Trizin Yu.T., Tsygankov V.I. Patent RF 94025655. Sposob ochistki vody [Method of water purification], Opubl. 06. 1996.
6. Yankovskii N.A., Stepanov V.A. Patent RF 2281257. Sposob polucheniya gluboko demineralizovannoi vody [Method of water deep demineralization], Opubl. 08.2006.
7. Erigani D.E., Baker A.R., Andrews J.E. Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: I. Reactive and removal kinetics, *J. Colloid interface Sci.*, 2005, V. 291, pp. 319-325.
8. Srivasava P, Singh B., Angove M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite, *J. Colloid interface Sci.*, 2005, V. 290, pp. 28-38.
9. Zhao J., Zhu Y.J., Wu J. et al. Chitosan-coated mesoporous microspheres of calcium silicate hydrate: Environmentally friendly synthesis and application as a highly efficient adsorbent for heavy metal ions, *J. Colloid interface Sci.*, 2014, V. 418, pp. 208-215.
10. Vигдорович В.И., Тсыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акulov A.I. Izvlechenie ionov medi (II) i fenola v protochnom rastvore glaukonitom Bondarskogo raiona Tambovskoi oblasti [Extraction of copper ions (II) and phenol from running solution by glauconite of Bondar deposit in Tambov region], *Sorbtsionnye i*



khromatograficheskie protsessy, 2010, V. 10, No 6, pp. 930-937.

11. Nikolaev I.V. Mineraly gruppy glaukonita i evolyutsiya ikh khimicheskogo sostava [Minerals of glauconite group and evolution of their chemical composition], Problemy obshchei i regional'noi ekologii, Novosibirsk, 1971, pp. 320-336.

12. Drits V.A. Problemy opredeleniya real'noi struktury glaukonitov i rodstvennykh tonkodispersnykh silikatov [Problems of real structure identification of glauconite and allied fine-dispersed silicates], M.: Khimiya, 1993, 200 p.

13. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Morshchinina I.V. et al. Rentgenovskoe, IR-spektroskopicheskoe i termogravi-metricheskoe issledovanie glaukonita Bondarskogo mestorozhdeniya Tambovskoi oblasti [X-ray, IR-spectroscopic and thermogravimetric investigation of glauconite of Tambov region deposit], Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskie nauki, 2013, V. 18, No 1, pp. 388-392.

14. Shvartsenbakh G., Flashka G. Kompleksonometricheskoe titrovaniye [Complexometric titration], M.: Khimiya, 1970, 360 p.

**Вигдорovich Владимир Ильич** – главный научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов, Тамбов

**Цыганкова Людмила Евгеньевна** – профессор, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов

**Шель Наталья Владимировна** – профессор, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

**Морщинина Ирина Валерьевна** – аспирант 3-го года обучения, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

**Есина Марина Николаевна** – старший преподаватель, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов

**Урядников Александр Алексеевич** – старший преподаватель, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов

15. Gillebrand V.F., Lendel' G.E., Brait G.A. et al. Prakticheskoe rukovodstvo po neorganicheskomu analizu [Applied direction for inorganic analysis], M.: Khimiya, 1966, 1112 p.

16. GOST R 52407-2005. Natsional'nyi standart Rossiiskoi Federatsii. Voda pit'evaya. Metody opredeleniya zhestkosti [National standard of Russian Federation. Drinking water. Methods of hardness testing]

17. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh [Adsorption on clay minerals], Kiev, Naukova dumka, 1975, 352 p.

18. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Morshchinina I.V. Zakonomernosti sorbtsii kationov Ca(II) i Mg(II) kontsentratom glaukonita GBMTO [Regularities of Ca(II) and Mg(II) adsorption by glauconite GBMTO concentrate], Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2014, V. 14, No 2, pp. 286-295.

19. Emsli Dzh. Elementy (Elements), M.: Mir, 1993, 256 p.

20. Rabinovich V.A. Termodinamicheskaya aktivnost' ionov v rastvorakh elektrolitov [Thermodynamic activity of ions in electrolyte solutions], L.: Khimiya, 1985, 176 p.

**Vigdorovich Vladimir I.** – senior scientific, All-Russian Scientific Institute of Equipment and Oil-products Application, Tambov, E-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru)

**Tsygankova Lyudmila E.** – professor, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Internatsyonalnaya St,

**Shel Natalia V.** – professor, Tambov State Technical University, Tambov

**Morschinina Irina V.** – post-graduate student, Tambov State Technical University, Tambov

**Esina Marina N.** – senior Lecturer, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

**Uryadnikov Alexander A.** – senior Lecturer, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov