



УДК 541.13

## Закономерности сорбции катионов Са(II) и Mg(II) концентратом глауконита ГБМО

Вигдорович В.И.<sup>1</sup>, Цыганкова Л.Е.<sup>2</sup>, Морщинина И.В.<sup>3</sup><sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов, Тамбов<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов<sup>3</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Поступила в редакцию 25.11.2013 г.

### Аннотация

Изучена адсорбция катионов кальция и магния (хлоридные растворы) на 95 %-ном концентрате глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области. Оценена глубина их извлечения как функция продолжительности сорбции, массы сорбента и исходной концентрации катионов при постоянстве объема стандартного раствора. Получены изотермы адсорбции, величины констант адсорбционного равновесия и скорости процесса.

**Ключевые слова:** глауконит, концентрат, кальций, магний, катионы, глубина извлечения, константа, адсорбция, кинетика, равновесие

Sorption of calcium and magnesium cations (chloride solutions) by 95 % concentrate of Bondar deposit Tambov region glauconite has been studied. Depth of their extraction has been estimated as a function of sorption duration, sorbent mass and initial concentration of cations at constant volume of standart solution. Adsorption isotherm, adsorption equilibrium constant value and process rate have been obtained.

**Keywords:** glauconite, concentrate, calcium, magnesium, cations, depth of extraction, constant, adsorption, kinetics, equilibrium

### Введение

Сорбционная способность природных глинистых минералов многие годы систематически изучается исследователями в силу их относительно низкой стоимости, экологической чистоты и широкого распространения [1–3]. Наиболее подробно исследованы физико-химические характеристики минералов типа монтмориллонитов, вермутита, палыгорскита [1, 2]. На рис. 1 приведены характерные изотермы адсорбции на подобных сорбентах ряда катионов существенно различающейся природы. Недостатком таких минералов, согласно [2], является низкая сорбционная емкость ионных загрязнителей, не превышающая, например, по катионам магния, 0,4 ммоль/г. В частности, для глауконита, по данным [2], она колеблется в пределах 0,07–0,20 ммоль/г [2], но существенно зависит от природы катиона (рис. 1 [1]).

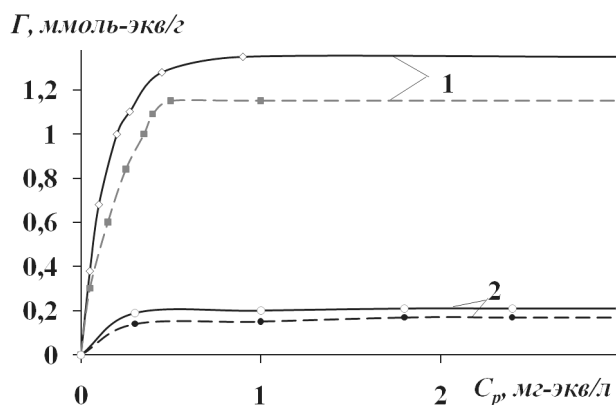


Рис. 1. Изотермы адсорбции катионов  $\text{Ca}^{2+}$  (темные точки, штриховая линия) и адсорбции додециламмонийхлорида (светлые точки, сплошная линия) на пыжевском монтмориллоните (1) и черкасском палыгорските (2) [2]

Вместе с тем, для глауконита характерна высокая полифункциональность. Он эффективно сорбирует фенол [4–8, 11, 12], анилин [4], свинец [9, 13], железо [10, 15].

Систематическое исследование сорбционной способности глауконитов Челябинской области предпринято в [16]. Недавно опубликована работа посвященная исследованию сорбции ионов никеля (II) на сорбентах - продуктах переработки ископаемых углей, в частности на AD – 05-2 [17]. В кислой среде сорбция указанного продукта мала и не превышает 0,5 мг/г. Модифицирование продукта диметилглиоксимом повышает его удельную сорбционную способность в нейтральной среде до  $\approx 2,0$  мг/г, которая далее возрастает до  $\approx 3,0$  мг/г при защелачивании растворов аммиаком до  $\text{pH} \geq 10$ .

Целью настоящей работы явилось изучение сорбционной способности 95 %-ного концентрата глауконита по отношению к ионам кальция и магния. При проведении исследований учитывалось, что гидрослюды сами могут содержать ионы  $\text{Mg}^{2+}$  в межслойном пространстве. Кроме того, их наличие не исключено в них в виде примесей [1].

Источником катионной емкости подобных природных сорбентов являются гидроксильные группы, расположенные на боковых гранях и ребрах кристаллитов, связанные с атомами кремния [1].

## Эксперимент

Стандартные растворы с катионами  $\text{Mg}^{2+}$  готовили растворением металлического магния марки МГ-1 в растворе соляной кислоты с последующим выпариванием избытка  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и количественным переносом из фарфорового тигля в заданный объем дистиллированной воды с отрицательной реакцией на  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Стандартные хлоридные растворы, содержащие катион  $\text{Ca}$  (II), получены введением в фиксированный объем дистиллированной воды заданной массы безводного  $\text{CaCl}_2$  (квалификация «ч.д.а.»). Сорбция катионов проводилась при комнатной температуре 95 %-ным концентратом глауконита ГБМТО (ТУ 2164-002-03029858-08) из 100 мл стандартного раствора, перемешиваемого магнитной мешалкой, в который вводилась фиксированная масса сорбента (1, 2, 3 или 5 г). Содержание катионов кальция и магния в исходной среде и по завершению эксперимента фиксировали комплексометрическим титрованием раствором Трилона Б в присутствии эриохрома черного Т, используемого в качестве индикатора в виде

порошка в смеси с NaCl (х.ч.) с их соотношением 1:100. Использована методика титрования в соответствии с [18]. Исходная концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в рабочем стандартном растворе – 100 мг/л,  $\text{Mg}^{2+}$  – 120 мг/л.

Использовать исходный концентрат глауконита без предварительной подготовки не представляется возможным, так как из него рабочим раствором экстрагируется большое количество катионов  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Ca}^{2+}$ . В [1] рекомендуется перевод глинистых минералов в натриевую форму многократной обработкой раствором NaCl. Авторы указывают, что Na-форма наиболее хорошо диспергируется при перемешивании, а катионы  $\text{Na}^+$  легко заменяются ионами иных форм.

С целью отмывки сорбента от подвижных катионов щелочно-земельных металлов предварительно в работе была апробирована его обработка дистиллированной водой, 0,1 М HCl, 1 М, 3 М, 5 М растворами NaCl. В результате этих экспериментов избран следующий метод предварительной обработки сорбента. Исходный 95 %-ный концентрат глауконита в течение часа обрабатывали 3 М раствором NaCl при перемешивании магнитной мешалкой до отрицательной реакции на  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  и сушили. Такой сорбент показывал наиболее стабильные результаты.

Глубину извлечения катионов оценивали посредством коэффициента  $\rho$ , представляющего собой отношение разности масс катионов в исходном растворе и в среде по завершению эксперимента к их начальной величине.

## Теоретическая часть

### Некоторые теоретические закономерности, связанные с протеканием процессов в растворах

Катионы магния (II). Перед рассмотрением и анализом экспериментальных данных отметим, что в исследуемой среде возможны гидратообразование с выделением плохо растворимого гидроксида  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и гидролиз катионов  $\text{Mg}^{2+}$ . Оба эффекта способны оказывать заметное влияние на результаты сорбции. В литературе имеются указания на величины pH гидратообразования (далее  $\text{pH}_{\text{гидр}}$ ) в такой системе. В частности, в 1 М растворах  $\text{Mg}^{2+}$  начальная величина водородного показателя среды при начале гидратообразования  $\text{pH}_{\text{гидр}}$  указывается равной 9,4 [19], в случае 0,01 М растворов – 10,4 [19], а при полном осаждении, за который автор [3] принимает концентрацию  $10^{-5}$  М,  $\text{pH}_{\text{гидр}}$  составляет 12,4. При этом не указывается, с учетом какой величины произведения растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  проводился расчет. Между тем, в литературе нет единства мнений относительно значения  $\text{Pr}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ . В [19] приводятся две величины:  $\text{Pr}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-10}$  для свежееосажденного продукта и  $1,8 \cdot 10^{-11}$  – для состаренного вещества. Согласно [20, 21],  $\text{Pr}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$  равно  $5 \cdot 10^{-12}$ . Учитывая, что в процессе сорбционной очистки представляет интерес и создает наибольшие трудности свежееобразованный  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , в данной работе использовали величину  $6 \cdot 10^{-10}$ . Расчет  $\text{pH}_{\text{гидр}}$  как функции концентрации катионов  $\text{Mg}^{2+}$  проводили с использованием зависимости:

$$\text{pH}_{\text{гидр}} = -\lg \left[ K_w \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{C_{\text{Mg}^{2+}}}} \right], \quad (1)$$

где  $K_w$  – ионное произведение воды, принятое равным  $10^{-14}$ , а  $C_{\text{Mg}^{2+}}$  – молярная концентрация катионов. Результаты расчетов представлены на рис. 2.

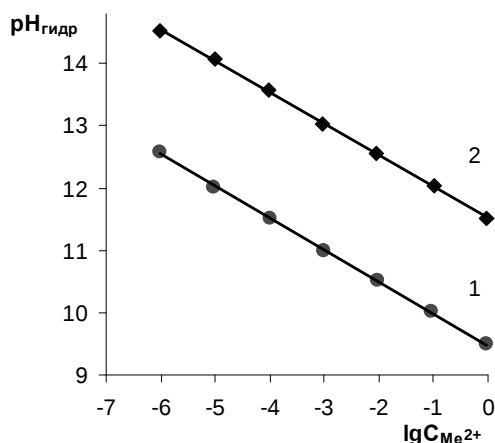
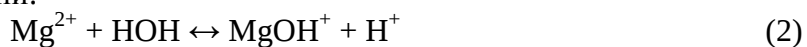


Рис. 2. Влияние концентрации катионов  $Mg^{2+}$  (1) и  $Ca^{2+}$  (2) на pH гидратообразования  $Me(OH)_2$

Как и следует из выражения (1) и согласно данным рис. 2, величина  $dpH_{гидр}/dlg C_{Mg^{2+}} = -0,5$ .

Таким образом, с ростом концентрации катионов магния на порядок величина  $pH_{гидр}$  уменьшается на половину единицы водородного показателя среды. Следовательно, по мере извлечения ионов магния значение pH гидратообразования сдвигается в сторону больших значений  $pH_{гидр}$ , т.е. образование  $Mg(OH)_2$  затрудняется.

Гидролиз катионов магния в присутствии негидролизующихся анионов протекает по первой ступени:



и, согласно (2), приводит к подкислению растворов. Расчет pH растворов, обусловленных уравнением (2), проводили с использованием зависимости:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg C_{Mg^{2+}} + \frac{1}{2} \lg K_B^{\text{II}} \quad (3)$$

где  $K_B^{\text{II}}$  - константа основности гидроксида магния (по 2-й ступени гидролиза). Согласно [22], эта величина равна  $2,5 \cdot 10^{-3}$ . В [19–21] величина  $K_B^{\text{II}}$  вообще не приводится. Поэтому в расчетах и использовано ее указанное выше значение. Результаты расчетов по (3) приведены на рис. 3.

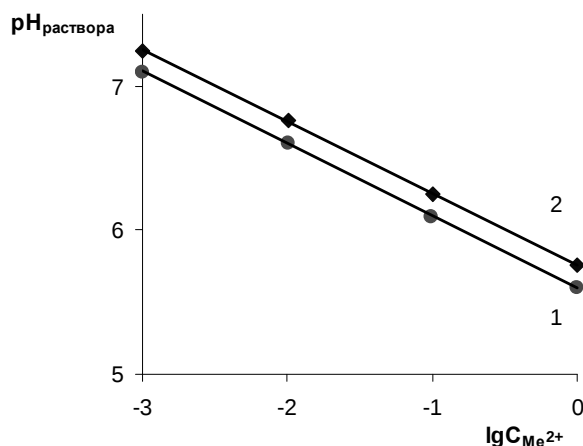


Рис. 3. Связь pH рабочих растворов с концентрацией катионов  $Mg^{2+}$  (1) и  $Ca^{2+}$  (2) в присутствии негидролизующихся анионов

Легко видеть, что с ростом концентрации катионов магния рН растворов сдвигается в кислую область также с величиной  $dpH_{гидр}/dlg C_{Mg^{2+}} = -0,5$  (уравнение 3, данные рис. 3), что затрудняет гидратообразование за счет возрастания разности  $\Delta pH = pH_{гидр} - pH$  и увеличивает интервал рН растворов, подлежащих сорбционной очистке от  $Mg^{2+}$ .

Представляло интерес связать изменение величины рН раствора, обусловленной протеканием гидролиза по уравнению (2), с глубиной извлечения катионов  $\rho$ . Пусть  $pH_1$  – водородный показатель среды с исходной концентрацией катионов металла  $C_{1,Me}$ . Величина  $pH_2$  – тоже для среды с концентрацией катионов после их частичного извлечения  $C_{2,Me}$ . С учетом уравнения (3) и последующих несложных преобразований можно записать:

$$\begin{aligned} pH_2 - pH_1 &= \frac{1}{2}(\lg C_{1,Me} - \lg C_{2,Me}) \\ \Delta pH &= \left(\lg \frac{C_{1,Me}}{C_{2,Me}}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

В свою очередь, для величины  $\rho$  запишем:

$$\rho = \left(\frac{C_{1,Me} - C_{2,Me}}{C_{1,Me}}\right)$$

Тогда имеем

$$\rho = 1 - \frac{C_{2,Me}}{C_{1,Me}}$$

и

$$\frac{C_{2,Me}}{C_{1,Me}} = 1 - \rho \quad (5)$$

сочетание уравнений (4) и (5) дает:

$$\Delta pH = -\lg\left(\frac{1}{1-\rho}\right)^{-1/2}$$

и окончательно получаем:

$$\Delta pH = -\lg(1 - \rho)^{1/2} \quad (6)$$

Связь  $\Delta pH$  с  $\rho$  приведена в таблице 1. Легко видеть (уравнение 6), что она не зависит от величины константы диссоциации гидроксида металла.

Таблица 1. Зависимость  $\Delta pH$  от величины  $\rho$

| $\rho$ | $\Delta pH$ |
|--------|-------------|
| 0.2    | 0.048       |
| 0.4    | 0.111       |
| 0.6    | 0.200       |
| 0.8    | 0.349       |
| 0.9    | 0.500       |

Катионы Ca (II). Соответствующие расчеты для катионов  $Ca^{2+}$  проведены с учетом следующих констант. Величина произведения растворимости  $Ca(OH)_2$  принята равной  $5,5 \cdot 10^{-6}$  [22], значение константы диссоциации гидроксида по второй ступени –  $4,3 \cdot 10^{-2}$  [22]. Соответствующие зависимости рН гидратообразования и величины водородного показателя растворов с концентрацией  $Ca^{2+}$  и

негидролизующимся анионом приведены на рис. 2 и 3. Образование осадка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  возможно в интервале  $\text{pH} \approx 11,4 - 14,4$  (интервал концентраций катиона соответственно  $1,0 - 10^{-6}$  моль/л, рис. 2), а изменение водородного показателя растворов в результате гидролиза катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  различается при  $C_{\text{Me}^{2+}} = \text{const}$  всего на 0,07 единицы  $\text{pH}$ .

## Эксперимент

Перейдем к рассмотрению экспериментальных данных по сорбционному извлечению катионов используемым сорбентом. При извлечении магния основная адсорбируемая доля катионов извлекается из растворов с исходной концентрацией  $\text{Mg}^{2+}$ , равной 120 мг/л, в течение первых 5 мин (рис. 4). Максимальная величина  $\rho$  достигается за 40 мин или даже менее. Но последующие 20–40 мин от начала эксперимента возрастание  $\rho$  невелико, а по абсолютной величине существенно зависит от вводимой массы  $m_r$  сорбента (рис. 4). Создается впечатление, что предельная сорбционная емкость концентрата глауконита невелика, в силу чего наблюдается сильный рост  $\rho$  с повышением  $m_r$ . Например, введение 1 г сорбента позволяет достичь лишь  $\rho$ , равного  $\approx 21$  %. С ростом  $m_r$  в 5 раз при  $\tau = \text{const}$  величина  $\rho$  повышается до  $\approx 67$  % (рис. 4). Однако зависимость  $\rho = f(m_r)$  не носит линейного характера.

Снижение исходной концентрации катионов магния в четыре раза позволило заметно увеличить глубину их извлечения при  $m_r = \text{const}$  и  $\tau = \text{const}$  (рис. 5).

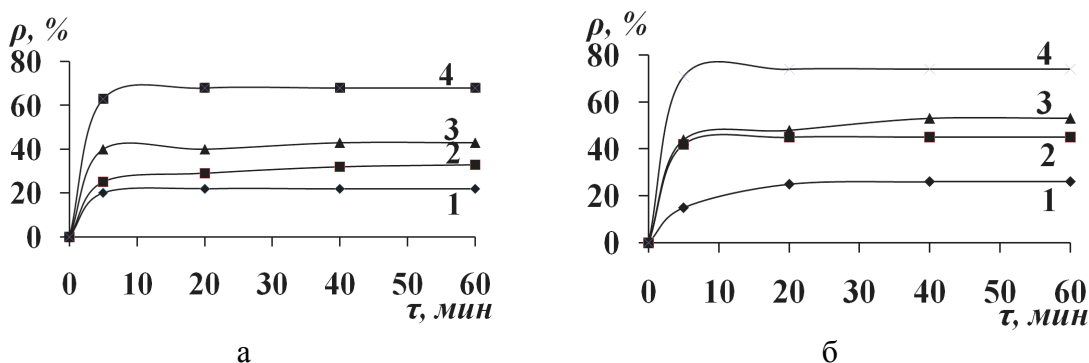


Рис. 4. Зависимость коэффициента извлечения катионов магния (а) и кальция (б) от массы сорбента и продолжительности сорбции.

Исходная концентрация катионов магния – 60 мг/л, кальция – 50 мг/л.  
Объем рабочего раствора 0,1 л, масса сорбента, г: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5.

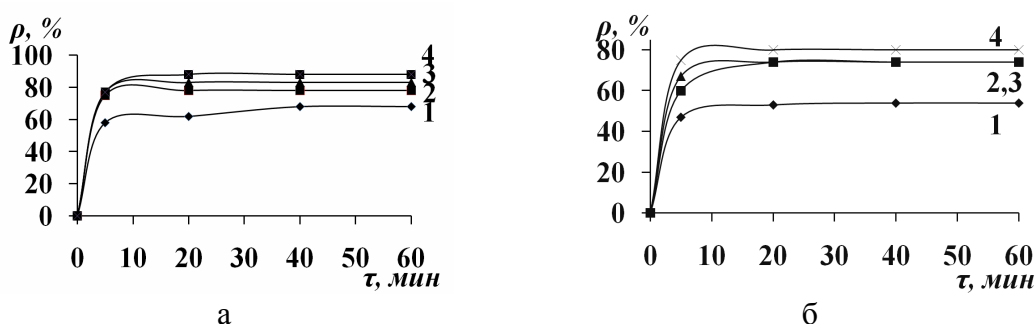


Рис. 5. Зависимость коэффициента извлечения катионов магния (а) и кальция (б) от массы сорбента и продолжительности сорбции.

Исходная концентрация катионов магния – 30 мг/л, кальция – 25 мг/л.  
Объем рабочего раствора 0,1 л, масса сорбента, г: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5.

Изотермы адсорбции изучаемых катионов приведены на рис. 6.

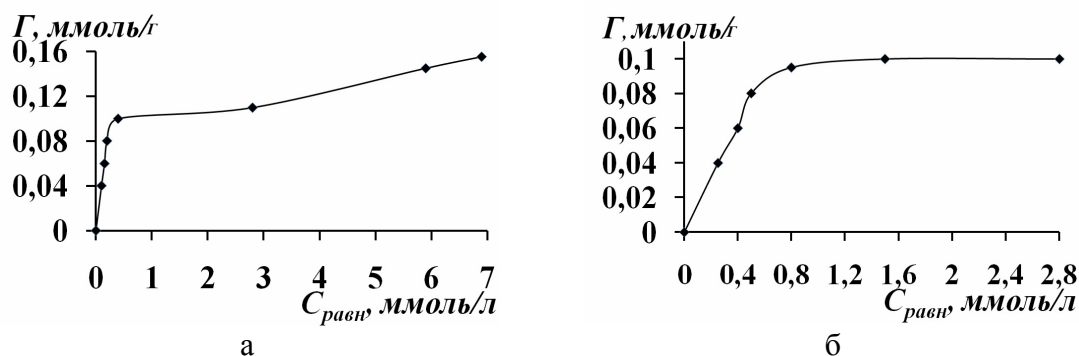


Рис. 6. Изотермы адсорбции катионов магния (а) и кальция (б) на глауконите

Они практически не отличаются от подобных изотерм, наблюдаемых на Са-форме черкасского монтмориллонита (рис. 7).

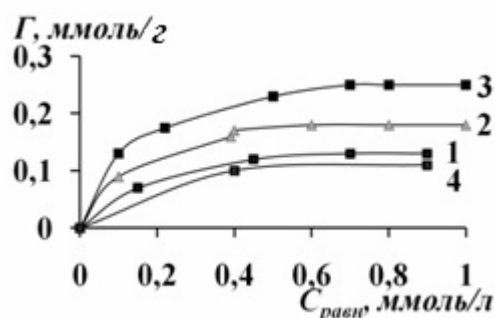


Рис. 7. Изотермы адсорбции поливинилового спирта с различной молярной массой (М) на Са-форме черкасского монтмориллонита.

Масса сорбента – 1 %. М, г/моль: 1 – 17000; 2 – 40000; 3 – 63000; 4 – 81000 [2].

Можно предположить, что на различных глинистых минералах для адсорбатов весьма различной природы изотермы адсорбции имеют близкий вид. Для этого достаточно сопоставить кривые рис. 6а и 6б с подобными зависимостями рис. 7 (соответственно кривые 1 и 4).

Сорбционная емкость концентрата глауконита по отношению к катионам магния и кальция невелика. Это доказывается следующим. При наличии 1 г сорбента равновесная величина  $\rho_{\text{равн}}$  составляет 20 %. Повышение его массы вдвое позволяет повысить  $\rho_{\text{равн}}$  до 44 %. Последующее возрастание массы концентрата глауконита еще в 1,5 раза приводит к увеличению  $\rho_{\text{равн}}$  лишь до 52 %, с введением 5 г сорбента эта величина достигает 74 % (рис. 4б, кривая 5). Таким образом, отношение масс  $m_5/m_1$ , где индекс в знаменателе характеризует используемую массу сорбента в граммах, существенно больше отношения  $\rho_{\text{равн},5}/\rho_{\text{равн},1}$ , равного 2,8 (цифра в нижнем индексе у  $\rho_i$  имеет тот же смысл). Наблюдаемую картину можно объяснить слипанием частиц концентрата при используемом способе перемешивания, что приводит к снижению их эффективной удельной площади поверхности  $S_{\text{уд}}$ . Рост массы концентрата глауконита в перемешиваемом растворе способствует увеличению числа частиц сорбента в единице объема рабочего раствора и числа их соударений, что, в целом, обуславливает инициирование их слипания и снижение  $S_{\text{уд}}$ . Подобная интерпретация удовлетворительно объясняет данные рис. 4 и 5. Подобная же картина наблюдается и при последующем снижении концентрации ионов Са. Однако, эти данные в статье не приводятся, так как не несут дополнительной информации.

Можно было предположить, что адсорбция сорбируемых катионов удовлетворительно описывается изотермой Ленгмюра:

$$\Gamma = \frac{K_2 K_1 C}{1 + K_1 C}, \quad (7)$$

где  $\Gamma$  – удельная адсорбция,  $C$  – равновесная концентрация катионов независимо от их природы,  $K_1$  и  $K_2$  – соответственно константы адсорбционного равновесия и предельная удельная адсорбция,  $\Gamma_\infty$ .

Для нахождения величин  $K_1$  и  $K_2$  трансформируем уравнение (7), приводя его к известным Ленгмюровским координатам, позволяющим линеаризовать функциональную зависимость  $\Gamma$  от  $C$  и графическим методом оценить значения  $K_1$ . После несложных преобразований запишем:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K_1 K_2} + \frac{C}{K_2} \quad (8)$$

Полученные по экспериментальным данным графические зависимости в соответствии с уравнением (8), приведены на рис. 8

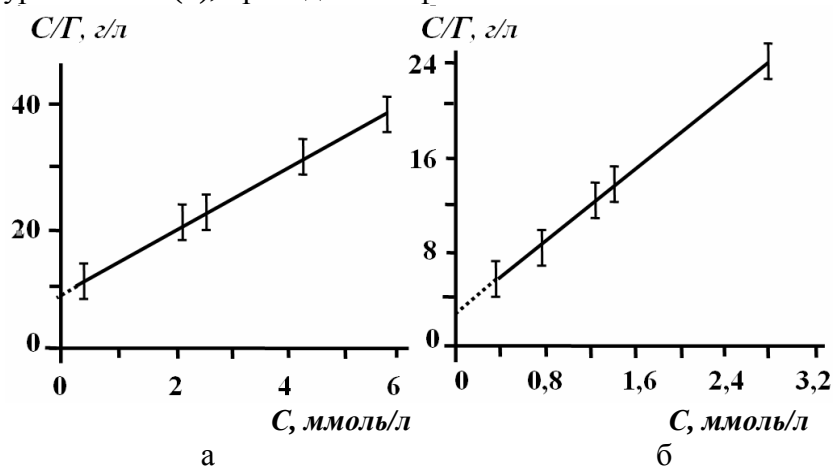


Рис. 8. Линеаризация уравнения Ленгмюра по данным, характеризующим сорбцию катионов Mg (а) и Ca (б) на концентрате глауконита

Константу скорости адсорбции  $K_c$  катионов оценивали с использованием уравнения [23]:

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = K_c (\Gamma_\infty - \Gamma_\tau),$$

где  $\Gamma_\tau$  – удельная адсорбция во времени  $\tau$ ,  $\Gamma_\infty$  – ее предельная величина. Производную  $\frac{d\Gamma}{d\tau}$  находили графическим дифференцированием. Соответствующие величины приведены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические параметры сорбции катионов магния и кальция 95 %-ным концентратом глауконита

| Природа катиона  | $K_1$ , л/моль | $K_2$ , мг/г | $\Delta G$ , кДж/моль | $K_c$ , мин <sup>-1</sup> |
|------------------|----------------|--------------|-----------------------|---------------------------|
| Mg <sup>2+</sup> | 1770           | 2.1          | -18.2                 | 0.058                     |
| Ca <sup>2+</sup> | 3120           | 4.8          | -19.5                 | 0.165                     |

## Заключение

Сорбция катионов магния и кальция на 95 %-ном концентрате глауконита при комнатной температуре протекает с достаточно высокой скоростью, в силу чего адсорбционное равновесие достигается за 5 – 20 минут, но их удельная предельная адсорбция мала и составляет соответственно 2,1 и 4,8 мг/г.

Следует полагать, что  $G_{\infty}$  может быть повышена при перемешивании раствора наложением ультразвукового поля, что будет препятствовать коагуляции частиц адсорбата и повышению его удельной поверхности.

Концентраты глауконита могут быть использованы для снижения концентрации катионов кальция в жесткой воде на 60 – 80 %, что обычно достаточно для достижения питьевой водой предельно-допустимой концентрации по солям жесткости. Но применять его для умягчения котельной воды нельзя. В этом случае сорбционная очистка воды может быть только первой стадией ее умягчения. Далее следует применять более радикальные методы, например, указанные в [3].

*Исследование проведено в рамках выполнения госзадания  
Министерства образования и науки РФ № 2014/285 (проект № 1501)*

## Список литературы

1. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев. Наукова думка. 1975. 352 с.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев. Наукова думка. 1981. 208 с.
3. Тарасевич Ю.И. Использование природных дисперсных минералов в процессах предмембранной очистки воды // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 7. С. 640-648.
4. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В. и др. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С. 121–126.
5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 4. С. 500-505.
6. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В. и др. Извлечение ионов меди и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 6. С. 930-937.
7. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Влияние pH на извлечение фенола в проточном растворе глауконитом ГБРТО и его фракциями // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 256–263.
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Сорбция фенола глауконитом ГБРТО из его разбавленных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 5. С. 673-673.
9. Вигдорович В.И., Богданова Е.Л., Цыганкова Л.Е. и др. Влияние pH на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов железа (II), меди (II) и свинца (II) из разбавленных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 6. С. 913–921.

10. Вигдорович В.И., Богданова Е.Л., Цыганкова Л.Е. Влияние кислотности среды на сорбцию глауконитом ГБРТЖ железа (II) из проточных хлоридных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 2. С. 274-282.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Изотерма сорбции фенола концентратом глауконита и его фракциями // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 4. С. 614-618.
12. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Регенерация глауконита, сорбирующего фенол из модельных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 3. С. 465-470.
13. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В. и др. Сорбционная очистка растворов от катионов Рb (II) концентратом глауконита ГБМТО // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 3. С. 393-400.
14. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В. и др. Сорбционная очистка проточных растворов от меди (II) концентратом глауконита ГБМТО. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 4. С. 442 - 448.
15. Патент РФ № 2483027 СО2F1/28 Опубликовано в б. изобр. 27.05.2013. Способ очистки промышленных и питьевых вод на глауконите от катионов железа (II).
16. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения: автореферат дисс. ... канд. хим. наук. Челябинск. 2004. 140 с.
17. Дударева Г.Н., Петухова Г.А., Нгуен А.Т.Н. и др. Исследование сорбции ионов никеля (II) на углеродных сорбентах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 389-396.
18. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.
19. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1974. 454 с.
20. Краткий справочник химика / Под ред. Б.В. Некрасова М.: Химия. 1974. 500 с.
21. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского М.: ГНТИ химич. Литературы. М.: Л.: Химия. 1964. Т. 3. 1003 с.
22. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1977. 376 с.
23. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1964. 574 с.

---

**Вигдорович Владимир Ильич** - д.х.н., профессор Тамбовского государственного технического университета, главный научный сотрудник ГНУ ВНИИТиН, Тамбов

**Цыганкова Людмила Евгеньевна** - д.х.н., профессор кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

**Моршинина Ирина Валерьевна** – аспирант Тамбовского государственного технического университета, Тамбов

**Vigdorovich Vladimir I.** - Doctor of Chemistry, professor of "Chemistry of nanomaterials" Department chief research worker of RSRIU Iond oil products of agricultural academy, Tambov State Technical University, Tambov

**Tsygankova Lyudmila E.** - Doctor of Chemistry, professor of Analytical and inorganic chemistry department, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, e-mail: [vits@mail.ru](mailto:vits@mail.ru)

**Morshinina Irina V.** - Postgraduate student, Analytical and inorganic chemistry department, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov