



УДК 541.13

Эффективность и селективность сорбции катионов Mg(II) и Ca(II) концентратом глауконита из хлоридных растворов и сред, содержащих посторонние электролиты

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

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

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

³Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Поступила в редакцию 19.05.2014 г.

Аннотация

При комнатной температуре изучена селективность сорбции катионов Mg(II) и Ca(II) из хлоридных растворов при их исходной общей концентрации 1,75 - 10,00 ммоль-экв/л 95%-ным концентратом глауконита Бондарского месторождения. Рассмотрено влияние постороннего электролита (NaNO₃ или Na₂SO₄). Оценены величины эффективной предельной удельной адсорбции по катионам Mg(II) и Ca(II) как функции их концентрации, а также природы и содержания посторонних солей. Изучена глубина извлечения катионов Mg(II) из растворов его малых концентраций (0,125 - 0,250 ммоль-экв/л) в условиях двухстадийной сорбции с целью доведения конечного содержания магния до величины, не превышающей 0,01 ммоль-экв/л, что соответствует требованиям, предъявляемых к качеству воды, потребляемой котлами высокого давления.

Ключевые слова: концентрат, глауконит, сорбция, катионы – магний, кальций, селективность, концентрация, посторонний электролит, удельная сорбция.

Sorption selection of Mg(II) and Ca(II) cations with 95% glauconite concentrate of Bondar deposit has been studied from chloride solutions at their initial integral concentration of 1.75 – 10.00 mmol-equiv/l. Influence of the process duration and indifferent electrolytes presence (NaNO₃ or Na₂SO₄) is considered. The values of effective maximum specific adsorption of Mg(II) and Ca(II) cations has been studied from the solutions with its small concentrations (0.15-0.250) mmol-equiv/l in conditions of two steps sorption. It was realized the aim to reach the end concentration in the solution not larger than 0.01 mol-equiv/l that corresponds to demands to water quality for boiler of high pressure.

Keywords: concentrate, glauconite, sorption, cations, magnesium, calcium, selection, concentration, indifferent electrolyte, specific sorption

Введение

Важность снижения концентрации катионов Mg(II) и Ca(II) в воде различного назначения обусловлена следующими факторами:

- необходимостью доведения ее суммарной постоянной жесткости до предельно-допустимой, равной 7 ммоль-экв/л [1, 2];

- необходимостью умягчения воды в технических целях с учетом оптимального количества ммоль-экв жесткости на единицу объема. С учетом классификации воды, в основу которой положено количество ммоль-эквивалентов жесткости (ЭЖ) в единице объема (экв), обычно принимаемого за 1л, имеем [3]:

ЭЖ < 4 – мягкая; 4 ≤ ЭЖ ≤ 8 – среднежесткая; 8 ≤ ЭЖ ≤ 12 – жесткая; ЭЖ > 12 – очень жесткая.

- жесткими требованиями, предъявляемыми к воде, используемой в котлах высокого давления, жесткость которой должна составлять не более 0,01 ммоль-экв/л [4]. Это связано с предотвращением образования накипи, представляющей собой соединения магния и кальция, формирующиеся на теплопроводящих поверхностях в виде образований $MgCO_3$ и $CaCO_3 \cdot 3H_2O$ и очень плотных барьерных пленок $CaSO_4$ [3]. В их состав могут входить и основные карбонаты: $[Mg_4(CO_3)_3](OH)_2 \cdot 9H_2O$ и $[Mg_5(CO_3)_4](OH)_2 \cdot 4H_2O$ [6].

Рассматривая некоторые физико-химические характеристики отдельных соединений, отметим, что $MgCO_3$, малорастворим в воде и образует кристаллогидраты $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ и $MgCO_3 \cdot 5H_2O$. Величина $P_p(MgCO_3)$, согласно [6], равна $4 \cdot 10^{-9}$. В насыщенном растворе карбоната магния концентрация катионов Mg^{2+} составляет $1,1 \cdot 10^{-4}$ ммоль/л, что следует из соотношения

$$[Mg^{2+}] = (P_p)^{1/2} \quad (1)$$

При этом необходимо иметь в виду следующее. С учетом равновесной концентрации CO_2 в воздухе максимальное содержание диоксида углерода в воде составляет $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л [7]. Взаимодействие



протекает далеко не полностью, что доказывается следующими соображениями. Кажущаяся и истинная константы электрохимической диссоциации угольной кислоты по I-й ступени в воде равны соответственно $4,45 \cdot 10^{-7}$ и $1,32 \cdot 10^{-4}$ [8], что обусловлено присутствием в растворе помимо H_2CO_3 гидрата $CO_2 \cdot H_2O$ (далее просто CO_2). Тогда выражения для констант диссоциации по I-й ступени можно записать следующим образом

$$K_{кажущ}^I = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [CO_2]}, \quad K_{ист}^I = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

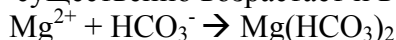
После несложных преобразований легко получить соотношение

$$\frac{K_{ист}^I}{K_{кажущ}^I} = 1 + \frac{[CO_2]}{[H_2CO_3]}$$

Откуда, с учетом ранее приведенных значений $K_{ист}^I$ и $K_{кажущ}^I$, имеем:

$$[CO_2]/[H_2CO_3] = 295,6$$

Константа электролитической диссоциации H_2CO_3 по II-й ступени равна $4,69 \cdot 10^{-11}$ [8]. Отсюда равновесная концентрация молекулярной формы угольной кислоты при $25^\circ C$, с учетом содержания CO_2 в атмосфере составляет порядка $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а $[CO_3^{2-}]$, вообще исчезающе мала. Тогда, учитывая зависимость (1), равновесная концентрация Mg^{2+} существенно возрастает и в результате реакции



образуется кислая соль, постепенно переходящая в плохо растворимый продукт по реакции (2):



являющийся компонентом накипи. Те же процессы протекают и с катионами Ca^{2+} , так как $P_p(CaCO_3) = 4 \cdot 10^{-9}$ [9], откуда растворимость $CaCO_3$ меньше, чем $MgCO_3$, всего в 3 раза. Учитывая малые значения произведений растворимости гидроксидов

$Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$, равные по различным оценкам для первого $6 \cdot 10^{-10}$ (свежеосажденный)[9], $1,8 \cdot 10^{-11}$ (состаренный) [9] или $5 \cdot 10^{-12}$ [8.10] (расхождение, видимо, обусловлено различной продолжительностью старения) и для второго – $5,5 \cdot 10^{-6}$ [9], можно было бы ожидать их появление в качестве компонентов накипи. Однако, скорее всего эти гидроксиды в состав накипи не входят, так как рН гидратообразования $Mg(OH)_2$ при $C_{Mg(II)}$, равной 10^{-3} моль/л, близок к 9,85 даже при его произведении растворимости, равном $5 \cdot 10^{-12}$, и со снижением концентрации $Mg(II)$ сдвигается в сторону больших значений рН. Величина рН образования $Ca(OH)_2$ лежит в еще более далекой щелочной области.

Вместе с тем, при эксплуатации котлов высокого давления и в условиях ряда других технологических процессов удаление из воды катионов $Mg(II)$ и $Ca(II)$ должно быть весьма глубоким.

Целью настоящей работы явилось изучение селективности сорбции глауконита катионов $Mg(II)$ и $Ca(II)$ при их совместном присутствии, и оценка возможной степени извлечения Mg из растворов при малых исходных концентрациях катиона с использованием стадийного протекания процесса.

Эксперимент

Методические аспекты работы подробно изложены в [11]. В связи с этим лишь добавим, что изменение общего числа моль-эквивалентов катионов $Mg(II)$ и $Ca(II)$ в результате их сорбционного извлечения из жидкой фазы при совместном присутствии не позволяет оценить селективность процесса по этим элементам. Для подобной оценки необходимо дополнительные экспериментальные данные. С этой целью, после достижения сорбционного равновесия по катионам $Ca(II)$ и $Mg(II)$, оксалатом аммония, согласно [12], осаждали ионы $Ca(II)$ и после фильтрации определяли оставшееся количество ммоль-экв $Mg(II)$ прямым комплексометрическим титрованием с Трилоном Б (индикатор эриохром черный Т). Содержание катионов $Ca(II)$ оценивали из разности количества ($Mg(II) + Ca(II)$) и данных для $Mg(II)$. Исходная величина рН рабочих растворов в экспериментах составляла 5,8-5,9.

Обсуждение результатов

При сорбции из раствора, содержащего по 5,0 ммоль-экв/л катионов $Mg(II)$ и $Ca(II)$ (при удельной массе адсорбента 3г/0,1л) их коэффициенты извлечения в первые 5 минут близки между собой и составляют 27-29 % и далее во времени возрастают незначительно (рис.1а). Высокая скорость извлечения катионов указывает что диффузия, по-видимому, не лимитирует скорости процесса.

Это позволяет надеяться на возможность использования высоких линейных скоростей процесса при сорбции в потоке раствора и применения адсорберов сравнительно небольших размеров. При исходном соотношении количества ммоль-эквивалентов $Mg(II)$ и $Ca(II)$, равном 1:1, их отношение $\Gamma_{Mg(II)}:\Gamma_{Ca(II)}$ близко к 1:1,1. Следовательно, катионы $Ca(II)$ извлекаются сорбентом в большей мере. Малую величину $r_{равн,i}$ можно объяснить сравнительно небольшой сорбционной емкостью концентрата глауконита, эффективная величина предельной удельной адсорбции $\Gamma_{\infty,i}$ которого по каждому катиону близка к 0,047 ммоль-экв/г, а $\Gamma_{\infty,\Sigma}$ составляет 0,094 ммоль-экв/г.

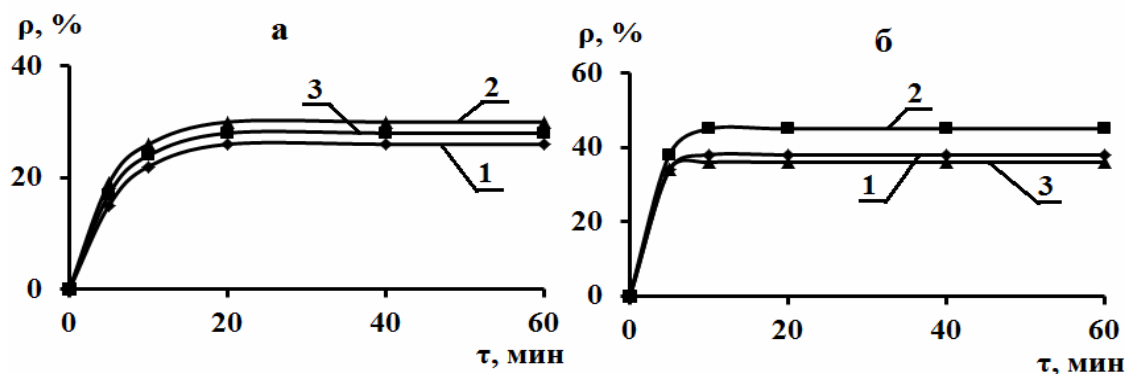


Рис. 1. Зависимость степени извлечения катионов Mg(II) и Ca(II) (совместное присутствие в растворе) с исходной их концентрацией 5 ммоль-экв/л от массы сорбента (m_r) и продолжительности сорбции. Величина m_r равна: а - 3 г/0,1л, б – 6г /0,1л. Сорбция: 1 – Mg(II), 2 – Ca(II), 3 – суммарная величина

С наличием малых величин $\Gamma_{\infty,i}$ коррелирует и возрастание $\rho_{\text{равн}, i}$ при увеличении вдвое массы сорбента в суспензии при неизменном ее объеме (рис 1б). Одновременно, в большей мере дифференцируются и величины $\rho_{\text{равн},i}$ для Mg(II) и Ca(II) и их сумма. Эти значения составляют соответственно 36%, 45% и 38%. Различие между суммарной $\rho_{\text{равн}, \text{Mg(II)}}$ и $\rho_{\text{равн}, \text{Ca(II)}}$ и соответствующей величиной $\rho_{\text{равн}, \Sigma}$ объясняется значительными различиями в величинах масс моль-эквивалентов катионов, отношение которых равно 0,6. При удвоении m_r катионы Ca(II) вновь сорбируются более эффективно. При том же исходном соотношении в растворе ммоль-эквивалентов катионов Mg(II) и Ca(II), равном 1:1 в условиях сорбционного равновесия отношение концентраций $\text{Mg(II)}_{\text{сорб}}:\text{Ca(II)}_{\text{сорб}}$ изменяется до 1:1,36. Как и ранее (рис 1а), равновесия достигается за время, меньшее 20 минут (рис 1б).

С ростом удельной массы сорбента в суспензии вдвое снижается эффективная величина предельной удельной адсорбции, составляющая в этом случае для Mg (II), Ca (II) и их суммы соответственно 0,028; 0,037 и 0,065 ммоль-экв/г. Следует полагать, что с ростом удельной массы сорбента в суспензии снижается удельная сорбционная поверхность $S_{\text{уд}}$ за счет слипания частиц.

Представляло несомненный интерес выяснение влияния соотношения концентраций катионов на их относительную сорбционную способность. С этой целью использовали среды, содержащие 5 ммоль-экв/л Mg(II) и 2,5 ммоль-экв/л Ca(II), а также модельные растворы с обратным соотношением количеств катионов. В том и в другом случаях кинетические кривые сорбции имеют прежний вид, равновесие достигается за время $\tau_p \leq 20$ минут. При снижении исходной концентрации катионов Ca(II) вдвое и удельной массе глауконита, равной 3г/0,1л, степень извлечения Ca(II) и $\rho_{\text{равн}, i, \Sigma}$ возрастает, а Mg(II) остается практически на прежнем уровне (рис. 1а и 2а). При соотношении концентрации катионов Mg(II) и Ca(II) в исходном растворе (ммоль-эквиваленты), равном 2,0:1,0 их адсорбционное равновесие достигается при $\text{Mg(II)}_{\text{сорб}}:\text{Ca(II)}_{\text{сорб}}$, близком к 1,4:1,0. Следовательно вновь Ca(II) сорбируется более эффективно. Величины $\Gamma_{\infty,i}$ в этом случае составляют 0,047 (Mg), 0,037 (Ca) и 0,084 (Mg+Ca) ммоль-экв/г. Для $\Gamma_{\infty,i \text{ Ca}}$ и $\Gamma_{\infty,i \text{ Mg + Ca}}$ они несколько понижены по сравнению с данным рис. 1а.

С ростом удельной массы сорбентов вдвое повышаются значения всех $\rho_{\text{равн}, i}$ (рис 2б), но снижаются величины $\Gamma_{\infty,i}$, составляя для Mg(II), Ca(II) и Mg (II) + Ca(II) соответственно, ммоль-экв/г: 0,040; 0,026 и 0,066. Вновь при уменьшении исходной концентрации Ca(II) вдвое, когда $C_{\text{Mg(II)}}$ остается неизменной, эффективные

величины $\Gamma_{\infty,i \text{ Mg}}$, $\Gamma_{\infty,i \text{ Ca}}$ и $\Gamma_{\infty,i \text{ Mg} + \text{Ca}}$ заметно понижаются. При начальном соотношении в растворе (в ммоль-экв/л) концентраций Mg(II) и Ca(II), равном 2:1, величина отношения $\text{Mg(II)}_{\text{сорб}} : \text{Ca(II)}_{\text{сорб}}$ составляет 1,55:1, вновь подтверждающая более эффективную сорбцию Ca(II) по сравнению с Mg(II).

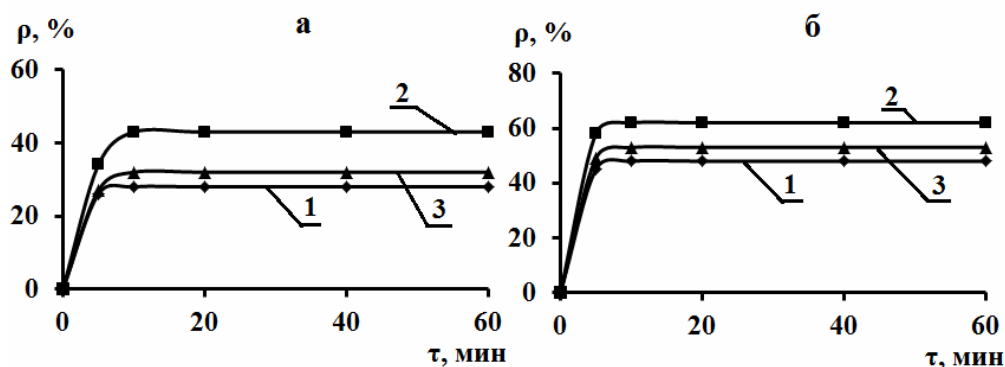


Рис. 2. Зависимость степени извлечения катионов Mg(II) и Ca(II) (совместное присутствие) при их исходных концентрациях соответственно 5,0 и 2,5 ммоль-экв/л., от удельной массы сорбента и продолжительности сорбции. m_r , г: а – 3/0,1л, б – 6/0,1л. 1 – Mg(II), 2 – Ca(II), 3 – Mg(II) + Ca(II).

Рассмотрим ситуацию, наблюдаемую при сорбции из раствора с обратным соотношением концентраций катионов Mg(II) и Ca(II), равном (ммоль-экв/л) 1:2,5. Одновременно исходное содержание магния было понижено в 10 раз по сравнению с предыдущей средой (0,5 ммоль-экв/л), а кальция составляло 1,25 ммоль-экв/л. При удельной массе сорбента, равной 3г/0,1л возрастают значения всех $\rho_{\text{равн}, i}$ (рис 3а). Одновременно снижается доля катионов, сорбированных за первые 5 минут сорбции, но равновесие достигается вновь за время $\tau_p \leq 20$ минут (рис. 3а).

При указанном выше исходном эквивалентном соотношении концентраций катионов Mg к Ca эта величина для сорбированных катионов составляют 1:1,8, т.е. нарушается ситуация, когда Ca(II) поглощается сорбентом более интенсивно, чем Mg(II) (рис 3а). Создается впечатление, что эти катионы сорбируются различными активными центрами поверхности сорбента. Но, если каких-либо катионов одного типа сравнительно много больше, чем другого при одновременно меньшей абсолютной концентрации в растворе тех и других, то с незанятыми центрами адсорбции, более эффективными для Ca(II), начинают взаимодействовать катионы Mg(II). Тогда их соотношение в составе адсорбированных катионов заметно возрастает. Предельные удельные величины $\Gamma_{\infty, i}$ и в этом случае, составляют ммоль-экв/г: 0,01(Mg), 0,019(Ca) и 0,029(Mg+Ca), т. е. отношение $\text{Mg(II)}_{\text{сорб}}$ к $\text{Ca(II)}_{\text{сорб}}$ равно 1:1,9.

При увеличении вдвое удельной массы сорбента суспензии (рис 3б) значения $\rho_{\text{равн}, i}$ возрастают еще в большей степени.

Адсорбционное равновесие ионами Mg(II) достигается за время $\tau_p \leq 5$ минут, а Ca(II), и, естественно, совместное удаление этих катионов - за $5 \leq \tau_p \leq 20$ минут (рис 3б). Но величины $\Gamma_{\infty, i}$ снижаются до следующих значений, ммоль-экв/г: 0,006 (Mg(II)); 0,013 (Ca(II)) и 0,019 (Mg(II)+Ca(II)). Исходное соотношение (ммоль-экв/л), равное 1 : 2,5, трансформируется в 1:2,3 т.е. изменяется слабо. С учетом приведенного ранее подхода этого следовало ожидать, так как при сорбции в этом случае отсутствует или почти отсутствует дефицит адсорбционных центров для обоих типов катионов.

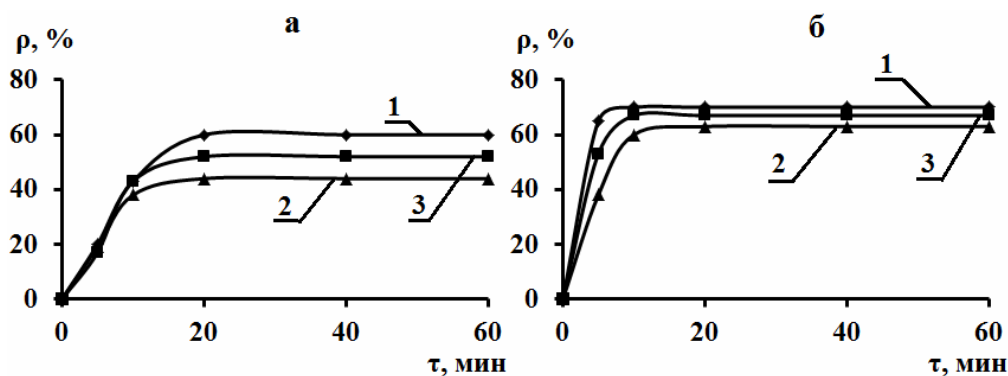


Рис. 3. Зависимость степени извлечения катионов Mg(II) и Ca(II) (совместное присутствие) при их исходных концентрациях, равных соответственно 0,5 и 1,25 ммоль-экв/л., от удельной массы сорбента и продолжительности сорбции. m_r , г: а – 3/0,1л, б – 6/1л. 1 – Mg(II), 2 – Ca(II), 3 – Mg(II) + Ca(II)

Учитывая, что сорбция катионов Mg(II) и Ca(II), в том числе и при их совместном присутствии, может протекать при наличии в растворе постороннего электролита, проведены исследования сорбционной способности используемого сорбента из растворов, содержащих 10^{-2} моль/л NaNO_3 или $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л Na_2SO_4 . Введение первой соли увеличивает ионную силу раствора на 10^{-2} , второй – на $9,6 \cdot 10^{-3}$ в единицах $C_i Z_i^2$, где C_i – молярная концентрация, Z_i – заряд иона в единицах заряда электрона. Так как ионные силы растворов, содержащих натриевые соли, практически одинаковы, то основное влияние на величину $\rho_{\text{равн},i}$ может оказать только природа аниона. Соответствующие данные приведены на (рис 4).

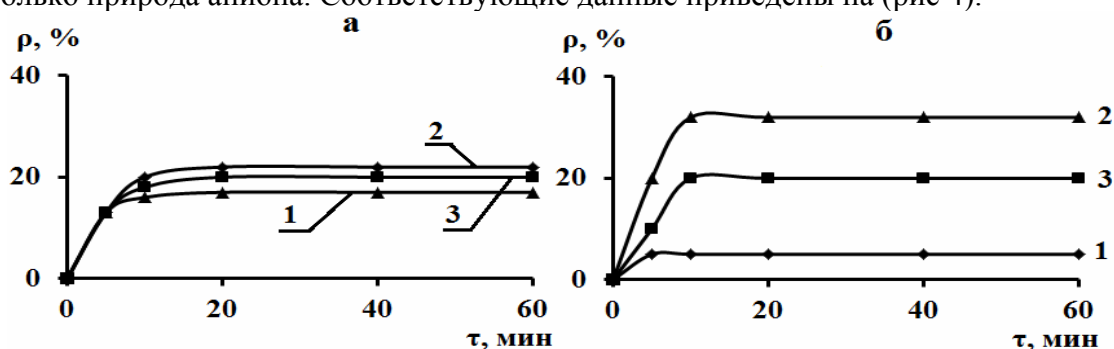


Рис. 4. Зависимость степени извлечения катионов Mg(II) и Ca(II) (совместное присутствие) при их исходных концентрациях равных 5 ммоль-экв/л., и удельной массе сорбента 3г/0,1л, от продолжительности сорбции и природы фоновой соли при постоянной ионной силе растворов. а – 10^{-2} моль/л NaNO_3 , б – $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л Na_2SO_4 .

В присутствии 10^{-2} моль/л NaNO_3 в растворе, содержащем по 5,0 ммоль-экв/л катионов Mg(II) и Ca(II), величина $\rho_{\text{равн},i}$ становится несколько ниже, чем в отсутствие фоновой соли (удельная масса сорбента 3г на 0,1л). Этот вывод следует из сопоставления рис. 1а и 5а. Особенно заметно снижается $\rho_{\text{равн},i(\text{Ca(II)})}$. Величина $\Delta\rho_{\text{равн},\text{Ca}}$ достигает 7% при $\rho_{\text{равн},\text{Ca}}$, равном 23%.

Присутствие нитрата натрия не изменяет время достижения адсорбционного равновесия, а эффективная величина $\Gamma_{\infty,i}$ составляет, ммоль-экв/г: 0,028 (Mg(II)), 0,038(Ca(II)) и 0,066(Mg(II) + Ca(II)) (рис. 5а) Соотношение концентраций катионов $\text{Mg(II)}_{\text{сорб}}:\text{Ca(II)}_{\text{сорб}}$ в ммоль-экв/л от исходного $\text{Mg(II)}:\text{Ca(II)}$, равного 1:1 изменяется

до 1 : 1,3. Введение $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л Na_2SO_4 при той же ионной силе раствора, что и в присутствии 10^{-2} моль/л NaNO_3 , сказывается иначе. Величина $\rho_{\text{равн, Ca(II)}}$ несколько возрастает (рис. 1а и 5б), хотя и всего на 3-4%, а значение $\rho_{\text{равн, Mg(II)}}$ существенно снижается (рис. 1а и 5б), уменьшается и $\rho_{\text{равн, Ca + Mg}}$. Соотношение концентраций $\text{Mg(II)} : \text{Ca(II)}$, равное в исходном растворе 1:1, изменяется до 1:7,3. Следовательно, сорбционная способность Ca(II) резко возрастает. Таким образом, существенное влияние на избирательность сорбции катионов Ca(II) и Mg(II) на глауконите имеет природа постороннего электролита, точнее – его аниона.

Целесообразно было оценить возможность сорбции катионов Mg(II) из растворов с их существенно меньшей исходной концентрацией. Дело в том, что для подготовки воды, используемой в котлах высокого давления, ее жесткость часто первоначально снижают реагентным способом, а затем доочищают. В данном случае выясняется возможность использования для этой цели сорбционной доочистки на глауконите. Для повышения эффективности процесс проводили в две стадии. С этой целью после первой стадии сорбции раствор направляли на вторую, проводимую со свежей порцией сорбента. Величины ρ_{20} и $\rho_{\text{равн, 40}}$, полученные в экспериментах с исходной концентрацией катионов Mg(II) , равной 0,25 и 0,13 ммоль-экв/л и удельной массой сорбента 1г на 0,1л раствора (цифра в индексе характеризует продолжительность сорбции, мин), приведены на рис.5. При большей из исходных концентраций катионов Mg(II) , составляющей 0,25 ммоль-экв/л, $\rho_{\text{равн, 40}}$ в первой стадии составил 87%, во второй - 98%.

Таким образом, вторая стадия позволила повысить степень извлечения сорбата на 11%, а оставшаяся концентрация катионов Mg(II) в растворе составила 0,005 ммоль-экв/л.

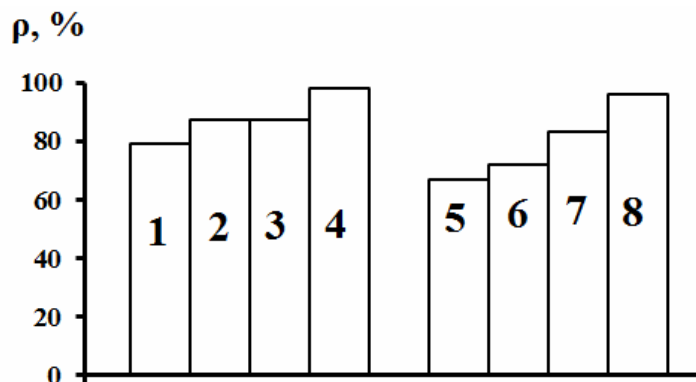


Рис. 5. Достигаемая через 20 минут ($\rho_{20, 1, 3, 5}$ и 7) и равновесная ($\rho_{\text{равн}, 2, 4, 6}$ и 8) сорбция катионов Mg(II) и Ca(II) в первой (1, 2, 5 и 6) и второй (3, 4, 7 и 8) стадиях.

Исходная концентрация Mg(II) , ммоль-экв/л: 1...4 – 0,25; 5...8 – 0,13.

Следовательно, с использованием двухстадийной очистки удастся удовлетворить требования по чистоте воды, предъявляемые к ней в условиях использования в котлах высокого давления. В случае меньшей исследуемой концентрации $\rho_{\text{равн}}$ после первой и второй стадий оказался близким соответственно к 78% и 96%, т.е. $\Delta\rho_{\text{равн, 40}}$ за счет повторной сорбции увеличивается на 18%. Оставшаяся концентрация Mg(II) после второй стадии также составила около 0,005 ммоль-экв/л.

Заключение

В изученных условиях концентрат глауконита из исходной смеси катионов $Mg(II) + Ca(II)$ сорбирует более эффективно кальций. Однако, отношение концентраций $Mg(II)_{сорб} : Ca(II)_{сорб}$, выраженное через ммоль-экв/г, зависит от соотношения концентраций катионов в исходном растворе. Превышение сорбции $Ca(II)$ над $Mg(II)$ может изменяться от 10% до 7 раз.

Введение нитрат- и сульфат-ионов при практически постоянной ионной силе растворов несколько уменьшает степень извлечения катионов $Mg(II)$ и $Ca(II)$ при их совместном присутствии и сильно сказывается на их относительной сорбируемости глауконитом.

С использованием двухстадийной сорбции из хлоридных растворов с исходной концентрацией катионов $Mg(II)$ (0,125 – 0,250 ммоль-экв/л) их конечное содержание можно довести до величины, меньшей 0,01 ммоль-экв/л, что соответствует требованиям, предъявляемым к воде, используемой в котлах высокого давления.

Исследование проведено в рамках выполнения задания 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.ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством».
2. ГОСТ Р 51232-98 «Вода питьевая. Общие требования к организации и методы контроля качества».
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия. 1967. Т. 2 408 с.
4. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Зарапина И.В. Теоретические основы, техника и технология обезвреживания, переработки и утилизации отходов. М.: КАРТЭК. 2008. 216с.
5. Рипан Р., Читяну И. Неорганическая химия. М.:Мир. 1971. Т.1 560с.
- 6.Кумок В.Н., Кулипова О.М., Карабан Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск. Наука. 1983. 229с.
7. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Экология. Химические аспекты и проблемы. Тамбов. Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина. 1994. 150с.
- 8.Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1977. 376с.
- 9.Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1974. 454с.
- 10.Справочник химика / Под редакцией Б.П. Никольского/ М. - Л.: Химия. 1964. Т.3 1003с.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Морщинини И.В. Закономерности сорбции катионов $Ca(II)$ и $Mg(II)$ концентратом глауконита ГБМТО // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 2.С. 65-74.
- 12.Геллебранд В.Ф., Лендель Г.Э, Брайт Г.А., Герман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия. 1966. 1112с.

Вигдорович Владимир Ильич - д.х.н., профессор, 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

Шель Наталья Владимировна - д.х.н., профессор, кафедры «Химия и химические технологии» Тамбовского государственного технического университета, Тамбов

Морщинина Ирина Валерьевна – аспирант 3-го года обучения Тамбовского государственного технического университета, Тамбов

Есина Марина Николаевна – к.х.н., старший преподаватель кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Урядников Александр Алексеевич – к.х.н., старший преподаватель кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Vigdorovich Vladimir I. - Doctor of Chemistry, professor chief research worker of RSRIU oil products of agricultural academy, Tambov

Tsygankova Liudmila E. - Doctor of Chemistry, professor of Analytical and inorganic chemistry department, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

Shel Natalia V. - Doctor of Chemistry, professor of Department «Chemistry and chemical technology» Tambov State Technical University, Tambov

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

Esina Marina N. – Ph. Doctor, lecturer of Analytical and inorganic chemistry Department, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

Uryadnikov Alexander A. - Ph. Doctor, lecturer of Analytical and inorganic chemistry Department, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov