

Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции "Бутлеровские чтения". <http://butlerov.com/readings/>
УДК 536.423. Поступила в редакцию 11 апреля 2014 г.

Тематическое направление: Утилизация хромосодержащих стоков. Часть 1.

Структура и состав осадков при восстановлении хрома(VI) железной стружкой в сернокислых растворах

© Фазлутдинов^{1*} Константин Камилевич, Марков^{1,2} Вячеслав Филиппович
и Маскаева^{1,2+} Лариса Николаевна

¹ Кафедра физической и коллоидной химии. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002. Россия.
Тел.: (343) 375-93-18. E-mail: mln@ural.ru

² Кафедра химии и процессов горения. Уральский институт ГПС МЧС России.
Ул. Мира, 22. г. Екатеринбург, 620022. Россия. Тел.: (343) 360-81-68.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: хром(VI), хромовый ангидрид, утилизация хромосодержащих стоков, отходы гальванических производств, гидрониумрозит.

Аннотация

Для сернокислых водных растворов хромового ангидрида определена область концентраций CrO_3 и H_2SO_4 , в пределах которой за счет окислительно-восстановительной реакции с участием металлического железа происходит образование труднорастворимого порошкообразного кристаллического осадка сложного состава. Проведенный рентгенофазовый анализ осадка позволил отнести его по структуре к фазе гидрониумрозита $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Учитывая высокое содержание хрома в осадке, сделано заключение о его фазовом составе, как хромосодержащем гидрониумрозите за счет включения Cr^{3+} в структуру путем ионообменного замещения. По результатам микроскопических исследований и элементного анализа выявлена неоднородность микроструктуры и химического состава осадка по железу, хрому, сере и кислороду. При этом к концу процесса осаждения соотношение концентраций железа и хрома в микрокристаллитных образованиях находится в довольно узком диапазоне значений 1.53-1.73.

Введение

Соединения шестивалентного хрома широко используются в современной промышленности. В металлургии они применяются для изготовления феррохромовых сплавов и легирования сталей, в кожевенном производстве – в качестве дубителей, в органическом синтезе как окислители, в производстве антикоррозионных красок как пигменты [1]. Однако важнейшей областью применения соединений шестивалентного хрома остаются гальванические производства, а именно, процессы хромирования, хроматирования цинковых и кадмиевых покрытий, химического оксидирования алюминия, электрохимической полировки, химического травления и пассивации различных металлов и сплавов, травления пластиков перед металлизацией. Все это неизбежно приводит к большому количеству образующихся хромосодержащих водных стоков.

Хром обладает способностью аккумулироваться в организме. Все соединения Cr(VI) общетоксичны и канцерогенны [2], их санитарно-токсикологический класс опасности – 3. В воздухе ПДК по хрому(VI) в пересчете на CrO_3 составляет от 0.01 до 5 мг/м³ в зависимости от хромосодержащего вещества [1, 3]. В питьевой воде ПДК в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074 – 01 [4] для Cr(VI) равно 0.05 мг/л, для Cr(III) – 0.5 мг/л. В водопроводной воде (в окислительных условиях) и особенно при обработке воды такими реагентами как хлор и озон сравнительно малотоксичный трехвалентный хром переходит в более токсичный шестивалентный.

Для очистки водных растворов от хрома(VI) используется широкий круг методов [5, 6]. Они подразделяются на реагентные, электрокоагуляционный, гальванокоагуляционный, ионообменный, электрофлотационный, электродиализный, обратноосмотический, жидкостной экс-

СТРУКТУРА И СОСТАВ ОСАДКОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ХРОМА(VI) ЖЕЛЕЗНОЙ СТРУЖКОЙ... _ 10-17
тракции, дозированного выпаривания, биологический и др. Наиболее полно на сегодняшний день информация по базовым методам очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов, в т.ч. от Cr(VI), изложена в [6].

Классический реагентный метод требует использования большого количества дорогостоящих реактивов, а в качестве конечного продукта дает неликвидный шлам и стоки с повышенным содержанием. Методы адсорбции и ионного обмена требуют утилизации отработанных сорбентов и регенерации дорогостоящих ионообменных смол, порождая новую производственную проблему. Одной из серьезных проблем метода гальванокоагуляции является большое количество в продуктах обводненных шламов на основе гидроксида железа(III), трудно поддающихся фильтрации и не нашедших до настоящего времени сколь-нибудь значительного практического применения. Метод гальванокоагуляции плохо сочетается с замкнутым циклом водоснабжения на предприятиях [5]. Отметим также, что ряд известных методов требует дорогостоящего оборудования, больших площадей, в то время как диапазон допустимых параметров, поступающих для очистки стоков весьма узок.

В широко используемых, двухстадийных по своей организации, реагентных методах, для восстановления шестивалентного хрома в стоках предложены реагенты, как неорганической (сернистый газ, сульфид, сульфит, бисульфит и тиосульфат натрия, металлические железо и алюминий, смесь алюминия с железом, соли двухвалентного железа, пиритный огарок, перекись водорода, отработанные растворы травления стали и так далее), так и органической природы (гидразин, гидроксилламин, клетчатка древесины, растительные отходы, продукты жизнедеятельности животных и так далее) [7-18]. Наиболее распространенными реагентами-восстановителями являются сульфит, бисульфит и дитионат натрия. Реакция с этими восстановителями идет с достаточной скоростью в кислой среде при pH = 2.0-2.5. Корректировка pH производится введением в раствор 10-15% серной или иной минеральной кислоты. Другим распространенным восстановителем является сульфат железа(II). Преимущество этого восстановителя заключается в том, что реакция идет с высокой скоростью не только в кислой, но и в нейтральной среде. Осаждение гидроксида хрома(III) производится гидроксидами, карбонатами, фосфатами, при этом образуется большое количество шлама. Остаточные концентрации хрома в растворе при переводе его в гидроксид хрома(III) составляют около 0.1-0.05 мг/л при pH = 8.5-9.0.

Значительную перспективу, на наш взгляд, представляет одностадийный метод нейтрализации хромсодержащих стоков, основанный на использовании железной стружки в качестве восстановителя шестивалентного хрома до Cr(III). Метод с одной стороны близок к реагентному, а с другой может быть отнесен к одной из разновидностей гальванокоагуляции.

Однако в нем не используется электрохимическое (анодное) растворение металлического скрапа под действием электрического тока, а осаждение хрома происходит в составе слаборастворимого соединения сульфатов железа и хрома(III), имеющего кристаллическую природу. Метод позволяет упростить процесс фильтрации осадка и снизить концентрацию хрома Cr(VI) до ПДК для воды первой категории без применения сорбционной доочистки.

Полученные хромсодержащие осадки могут найти применение в металлургическом производстве. В литературе имеются данные по использованию железной стружки в качестве восстановителя хрома(VI) [18]. Однако, речь при этом идет в основном о том, что металлическое железо в результате химической реакции восстанавливает хром до Cr(III).

Сведений о непосредственном получении в таком процессе компактных кристаллических осадков смешанного сульфата железа и хрома обнаружить не удалось.

В связи с изложенным, целью настоящей работы являлось определение условий образования, исследование структуры, химического состава смешанных осадков сульфатов железа и хрома(III), образующихся в результате химического взаимодействия железной стружки с сернокислыми водными растворами шестивалентного хрома.

Экспериментальная часть

В работе использовались модельные растворы, имитирующие промывную воду из ванн улавливания процесса хромирования, содержащие 40 г/л хромового ангидрида, CrO₃ (квалификация "ч") и 44 г/л серной кислоты, H₂SO₄ (ч.д.а). В процессе экспериментов в модельные растворы вводилось 10

Полная исследовательская публикация _____ Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф. и Маскаева Л.Н. г/л стальной стружки (сталь 3). Длительность процесса химического взаимодействия составляла 24 ч. при исходной температуре в реакторе 295 К.

Анализ элементного состава осадков проводился на оптическом эмиссионном спектрометре *iCAP 6300 Duo "Thermo scientific"*.

Рентгеновские исследования осадков выполнялись на дифрактометре *RIGAKU DNAX 2200 PC*.

Микроизображения осадков были получены на электронном микроскопе *JSM-5900 LV*. Для проведения исследований приготавливались шлифы на основе высушенных при 295 К осадков с использованием акриловой смолы горячего прессования и мелкодисперсного порошка железа для обеспечения электропроводности образцов. Шлифы изготавливали на прессе *Labo Press-1* и полировали с использованием прибора *Struers Labo Pol-4*.

Результаты и их обсуждение

При проведении предварительных исследований по очистке хромосодержащих стоков железной стружкой было обнаружено, что при определенных условиях в реакторе, содержащем хромовый ангидрид (или хромпик), серную кислоту и стальную стружку (сталь 3), выпадал компактный осадок в виде порошка коричневого цвета, который при высыхании переходил в стекловидные черные кристаллы, феноменологически похожие на хромат железа.

Установлено, что самому факту выпадения осадка в реакционной системе, содержащей сернокислый водный раствор хромового ангидрида и металлическое железо, соответствует вполне определенное соотношение концентраций H_2SO_4 и CrO_3 .

На рис. 1 приведена ориентировочная область (окрашена), визуального определяемого выпадения порошкообразного осадка в системе. Следует отметить, что при выходе за нижнюю условную границу приведенной области химическая реакция практически не идет.

В системе не отмечалось ни заметного травления стружки, ни образования осадков. При выходе же за верхнюю границу области процесс реализуется в травлении железа серной кислотой с восстановлением хрома(VI) образующимся сульфатом железа(II) до трехвалентного состояния. При этом происходит изменение цвета раствора с желто-оранжевого на зеленый. Однако, ни в первом, ни во втором случае визуального определяемого образования компактного осадка в реакторе не наблюдалось. Анализ полученных результатов показывает, что существует вполне определенное соотношение между содержанием хрома(VI) в растворе и концентрацией серной кислоты, приводящее в присутствии металлического железа к образованию труднорастворимого соединения на основе смешанного сульфата железа и хрома.

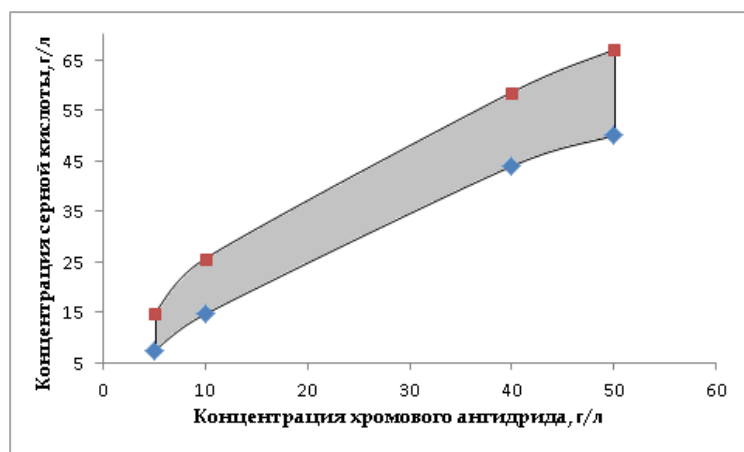


Рис. 1. Ориентировочная область соотношений концентраций серной кислоты и хромового ангидрида, при которых в присутствии 10 г/л железной стружки визуально наблюдается выпадение порошкообразного осадка. Время протекания процесса 24 часа, температура 293 К.

В целом химическая реакция взаимодействия сернокислого раствора хромового ангидрида со стальной стружкой протекает со значительным экзотермическим эффектом и газовой выделением. При концентрации хромового ангидрида в реакторе порядка 5-10 г/л заметного разогрева реакционной системы не наблюдалось, в то время как при повышении содержания CrO_3 до 200 г/л происходил сильный разогрев раствора с выбросом реакционной массы.

Начальная температура заметно не влияла на факт выпадения осадка, однако ускоряла травление железной стружки.

В настоящей работе для получения осадков использовались модельные растворы, содержание хромового ангидрида и серной кислоты в которых соответствовало примерно середине приведенной на рис. 1 области, и составляло 40 г/л CrO_3 и 44 г/л H_2SO_4 при добавлении к ним 10 г/л стальной стружки. Осадки, полученные в работе, через 24 часа отфильтровывались, тщательно отмывались дистиллированной водой и просушивались на воздухе при 295 К. Химическим анализом установлено присутствие в них до 24.5 % масс. железа и до 13.5 % масс. хрома. Для сравнения в осадках, полученных после утилизации промышленного раствора ванны улавливания процесса хромирования введением стальной стружки (ОАО «Златоустовский Часовой Завод»), содержалось до 25 % масс. железа и около 2.9 % масс. хрома. Необходимо отметить, что содержание хрома в осадках с увеличением времени процесса нейтрализации постепенно увеличивалось.

Для определения фазового состава полученных осадков был использован рентгеновский анализ. Из анализа приведенных на рис. 2 рентгенограмм, учитывая малое уширение рефлексов, можно сделать вывод, что, осадки обладают относительно высокой степенью кристалличности. Идентификация основных рефлексов на рентгенограммах позволила выявить присутствие в исследованных образцах фазы идентичной по своей структуре ярозиту $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Однако, в связи с сильно кислой средой и отсутствием в реакционной системе калия эта фаза была идентифицирована как близкая ей фаза гидрониумярозита $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (брутто-формула $\text{Fe}_3\text{H}_9\text{O}_{15}\text{S}_2$), обладающая тригональной сингонией.

Анализ приведенной на рис. 2 рентгенограммы показал, что выявленные рефлексы гидрониумярозита расположены в тех же углах 2θ , но с некоторым сдвигом в область ближних значений. Это связано с несколько большим ионным радиусом гидроксония H_3O^+ (0.135 нм) по сравнению с радиусом иона калия K^+ (0.133 нм)[19]. Кроме того наблюдается перераспределение интенсивностей рефлексов фазы, указывающее на изменение ее текстуры.

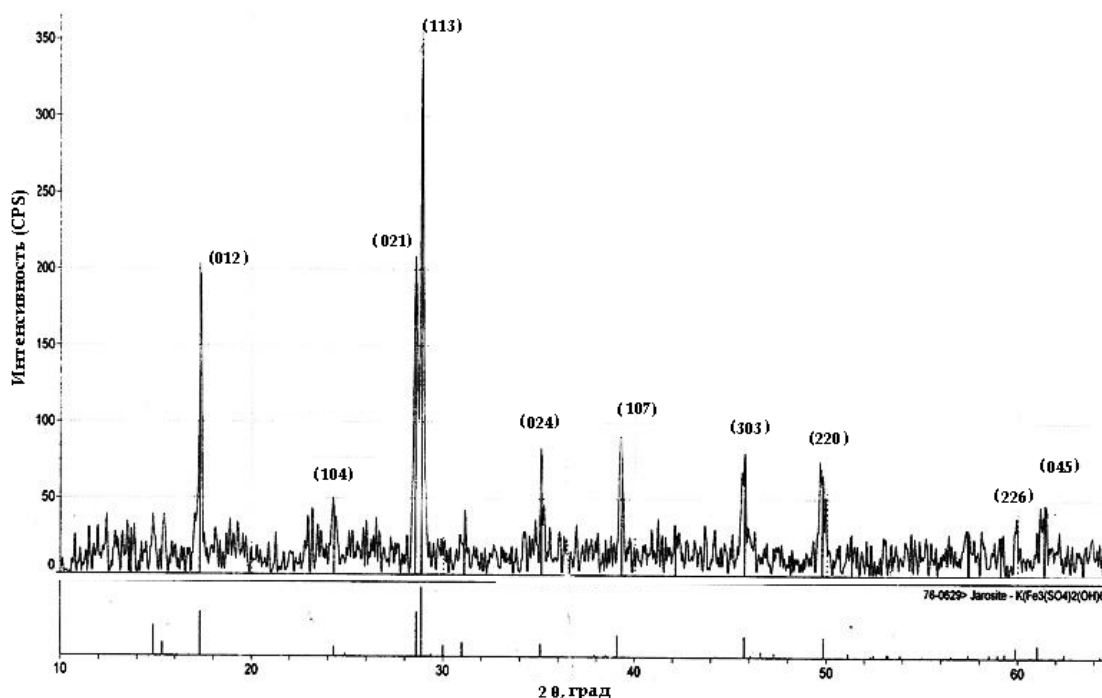


Рис. 2. Рентгенограмма осадка, полученного по реакции модельного раствора хромового ангидрида со стальной стружкой. Внизу для сравнения приведена штрих-рентгенограмма ярозита $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Рентгенофазовым анализом не установлено присутствие в осадках других потенциально возможных соединений: оксидов хрома (Cr_8O_{21} , CrO_2 , Cr_2O_3), железа (Fe_3O_4 , FeO), хромата железа (FeCr_2O_4). Следует отметить, что не исключена все же вероятность присутствия в осадке основного сульфата хрома(III) $\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_2\text{O}_6\text{H}_7$, поскольку рефлексы его дифракционных отражений в большинстве своем накладываются на более интенсивные рефлексы гидрониум-

ярозита. Отметим также, что некоторые образовавшиеся в реакторе железо- и хромсодержащие фазы могут быть рентгеноаморфными и рентгеновским анализом не идентифицироваться. В первую очередь это касается фаз на основе гидроксидных соединений.

Согласно литературным данным [20] в кристаллической решетке гидрониумярозита возможно изоморфное замещение железа(III) на хром(III), учитывая близость их ионных радиусов. Содержание основных элементов в чистом гидрониумярозите следующее: 34.85 % масс. железа, 1.86 % масс. водорода, 49.92 % масс. кислорода и 13.34 % масс. серы

В ходе изучения образующихся в реакторе осадков были получены микроизображения их образцов и проанализировано содержание железа, хрома, серы и кислорода в различных точках. На микроизображении осадка, приведенном на рис. 3, обращает на себя внимание неоднородность его морфологических особенностей даже при небольшом увеличении.

Присутствующие кристаллитные образования имеют неправильную форму с поперечными размерами до 2-3 мм. Для более подробного изучения их элементного состава в приготовленном шлифе были выделены три характерные области (1, 2, 3), в различных точках которых был проведен химический анализ на содержание железа, хрома, серы и кислорода. Результаты элементного анализа представлены в табл. 1-3.

На рис. 4 приведено увеличенное микроизображение зоны 1 исследуемого шлифа. Результаты элементного анализа в 7 различных точках выделенной зоны 1 приведены в табл. 1.

Анализируя результаты химического анализа можно сказать, что точки 1-3, относящиеся к микрокристаллитному образованию, близки между собой по элементному составу и, в целом, могут характеризовать химический состав фазы хромсодержащего гидрониумярозита.

Элементный состав точек 4-6, находящихся вне пределов этой фазы содержит следовые количества железа и хрома и отвечает, вероятно следовым загрязнениям, возникшим в процессе шлифования образца. Состав в точке 7 соответствует частице дисперсного железа, введенного для обеспечения электропроводности шлифа.

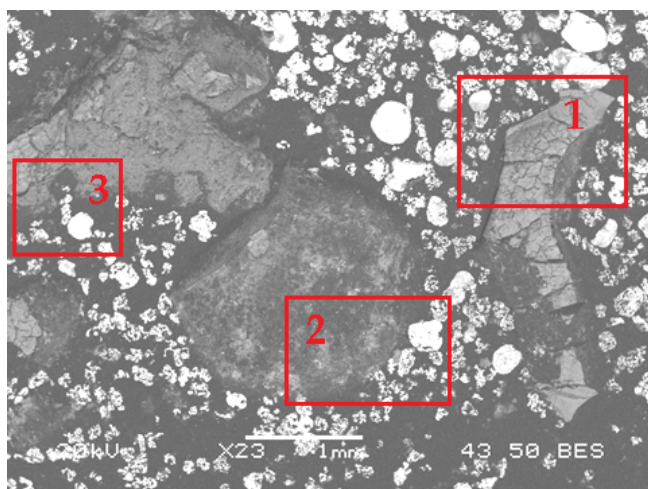


Рис. 3. Микрофотография шлифа образовавшегося в реакционной системе осадка. Указаны зоны проведения элементного химического анализа. Увеличение $\times 23$.

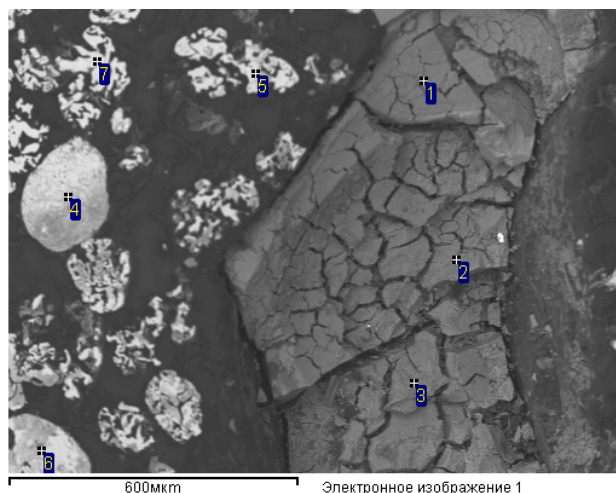


Рис. 4. Микроизображение шлифа в области зоны 1 (см. рис. 3). Указаны места проведения элементного анализа. Увеличение $\times 100$.

На рис. 5 приведена увеличенная микрофотография зоны 2 шлифа осадка, а в табл. 2 представлены результаты ее элементного состава в 3-х различных точках.

Из результатов элементного анализа зоны 2 видно, что для точек 1, 2, относящихся к еще одному компактному образованию, характерно наличие из анализируемых элементов только железа и кислорода. Отнести это образование к фазе гидрониумярозита не позволяет практическое отсутствие в этих точках серы. Точка 3, находящаяся за его пределами, отвечает по своему составу частице металлического железа.

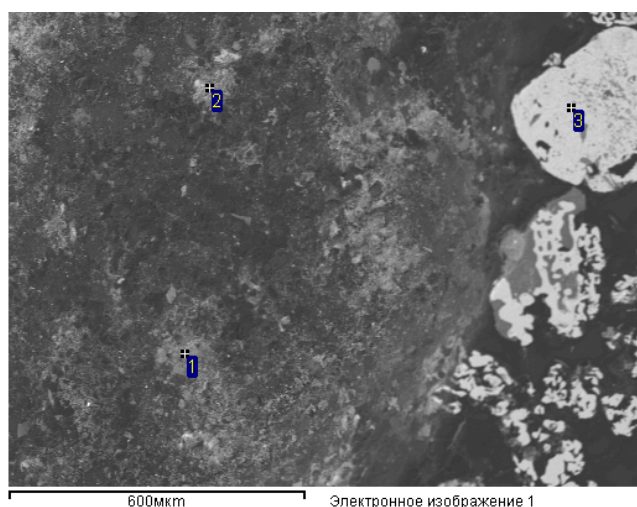
На рис. 6 приведена микрофотография выделенной зоны 3 шлифа осадка. Далее в табл. 3 приведены результаты ее элементного состава осадка в 4-х различных точках.

Анализируя результаты химического анализа зоны 3 можно сказать, что точки 1, 2, относящиеся к микрокристаллитному образованию, относительно близки между собой по

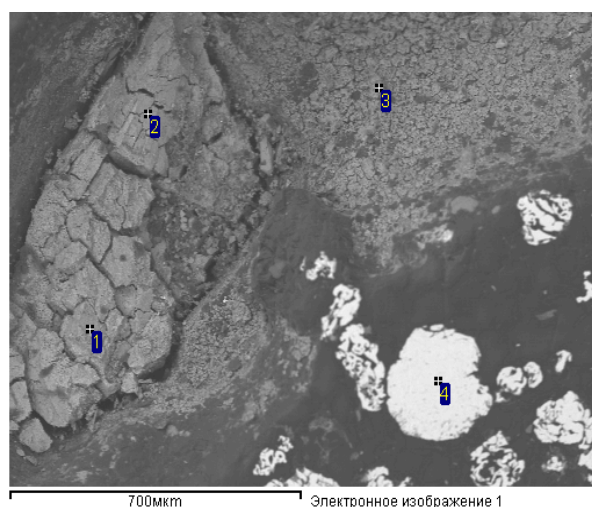
СТРУКТУРА И СОСТАВ ОСАДКОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ХРОМА(VI) ЖЕЛЕЗНОЙ СТРУЖКОЙ... _ 10-17 своему элементному составу и, в целом, могут характеризовать фазу переменного состава на основе хромсодержащего гидрониумярозита. Обращает на себя внимание аномально высокое содержание хрома в точке 3 этой зоны. В свою очередь состав в точке 4, отвечает частице металлического железа.

Табл. 1. Элементный анализ осадка в различных точках зоны 1 (см. рис. 3, 4)

Точка	Содержание химических элементов (вес.% / атом.%)			
	Fe	Cr	S	O
1	29.03 / 13.35	16.43 / 8.12	10.22 / 8.19	43.43 / 69.75
2	18.21 / 7.02	10.90 / 4.51	8.86 / 5.95	60.91 / 81.91
3	15.18 / 5.60	9.21 / 3.65	8.70 / 5.59	65.54 / 84.42
4	80.69 / 56.50	1.52 / 1.14	0.31 / 0.38	16.89 / 41.27
5	85.50 / 64.91	1.36 / 1.11	0.64 / 0.85	12.50 / 33.13
6	86.72 / 67.17	1.41 / 1.17	0.32 / 0.43	11.55 / 31.23
7	100.0 / 100.0	0 / 0	0 / 0	0 / 0



600мкм Электронное изображение 1



700мкм Электронное изображение 1

Рис. 5. Микроизображение шлифа осадка в области зоны 2 (см. рис. 3). Указаны точки проведения элементного анализа. Увеличение $\times 100$.

Рис. 6. Микроизображение шлифа осадка для зоны 3 (см. рис. 3). Указаны точки проведения элементного анализа. Увеличение $\times 100$.

Табл. 2. Элементный анализ осадка в различных точках зоны 2 (см. рис. 3, 5)

Точка	Содержание химических элементов (вес.% / атом.%)			
	Fe	Cr	S	O
1	26.80 / 53.30	0.50 / 1.00	0.40 / 0.50	66.90 / 38.10
2	32.40 / 59.90	1.40 / 2.30	0 / 0	62.20 / 33.00
3	100.0 / 100.0	0 / 0	0 / 0	0 / 0

Табл. 3. Элементный анализ осадка в точках зоны 3 (см. рис.3, 6)

Точка	Содержание химических элементов (вес.% / атом.%)			
	Fe	Cr	S	O
1	18.60 / 7.20	10.80 / 4.50	9.20 / 6.20	59.90 / 81.20
2	27.20 / 11.80	14.60 / 6.80	7.70 / 5.80	49.70 / 75.10
3	10.90 / 4.50	28.50 / 12.70	6.10 / 4.40	54.00 / 78.10
4	100.0 / 100.0	0 / 0	0 / 0	0 / 0

Обобщая результаты элементного анализа в зонах 1 и 3 шлифа осадка (рис. 3), соответствующих кристаллитным образованиям, можно заметить, что соотношение содержания железа и хрома в них в ат. % находится в довольно узком диапазоне значений, составляющем от 1.53 до 1.73 (в среднем 1.61), что позволяет говорить об их сравнительно постоянном фазовом составе.

Выводы

1. В результате проведенных исследований в сернокислых водных растворах хромового ангидрида определена область соотношений концентраций CrO_3 и серной кислотой, приводящих в присутствии металлического железа к образованию труднорастворимых порошкообразных осадков.
2. Рентгеновским анализом труднорастворимых порошкообразных осадков, получаемых в сернокислых водных растворах хромового ангидрида, выявлено присутствие в них фазы идентичной по своей структуре ярозиту $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, которая, исходя из условий процесса, была идентифицирована как гидрониумярозит $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Рефлексы гидрониумярозита сдвинуты в область ближних углов, что связано с большим ионным радиусом гидроксония в кристаллической решетке по сравнению с радиусом иона калия. Кроме того перераспределение интенсивностей рефлексов гидрониумярозита, указывает на изменение текстуры кристаллитов осадка. В исследуемой реакционной системе, учитывая близость ионных радиусов Fe^{3+} и Cr^{3+} , возможен также процесс изоморфного замещения в кристаллической решетке железа на хром с образованием хромсодержащего гидрониумярозита.
3. Микроскопические исследования труднорастворимого порошкообразного осадка, получаемого в сернокислых водных растворах хромового ангидрида, выявили значительную неоднородность его морфологии. Осадок содержит компактные кристаллитные образования неправильной формы с поперечными размерами до 2-3 мм. Относительную неоднородность химического состава осадка продемонстрировал его элементный анализ на содержание железа, хрома, серы и кислорода. В пределах образовавшихся микрокристаллитных образований соотношение концентраций железа и хрома в атомных процентах находится в сравнительно узком диапазоне значений, составляющем от 1.53 до 1.73, что позволяет говорить об их сравнительно постоянном фазовом составе.

Благодарности

Работа поддержана программой 211 Правительства Российской Федерации №02.А03.21.0006.

Литература

- [1] Лазарев Н.В., Левина Э.Н. Справочник вредные вещества в промышленности. Т. 3. Л.: Химия. 1977. 607с.
- [2] Зигель Х., Зигель А. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир. 1993. 368с.
- [3] Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука. 1979. 218с.
- [4] СанПиН 2.1.4.1074 – 01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М. 2002. 62с.
- [5] Виноградов С.С., Кругликов С.С. О положительных и отрицательных сторонах электро- и гальванокоагуляционных методов очистки сточных вод. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2008. Т.16. №1. С.46-47.
- [6] Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.– Изд. 2-е, перераб. и доп.; М.: Глобус. 2002. 352с.
- [7] Патент на изобретение РФ № 74466 от 08.04.1921. Ланговой С.А., Рейзник А.Р. Способ восстановления хромовой кислоты или ее солей, в частности для получения хромовых квасцов. 1924.
- [8] Патент на изобретение РФ № 75701 от 10.07.1922. Кижяева В.П. Способ восстановления хромовой кислоты в сернокислую окись хрома. 1926.
- [9] Авт. свид. СССР № 1057434 А1 от 30.11.83. Кошутни В.И., Гладун Л.Н., Сентищев А.М., Будкин В.М. Способ очистки вод от ионов шестивалентного хрома. 1983.
- [10] Авт. свид. СССР № 533675 от 30.10.76. Г.С. Николаев. Способ регенерации отработанных хромосодержащих растворов. 1976. Бюлл. №40.
- [11] Авт. свид. СССР № 882951 от 23.11.81. Галахов В.С., Агасян Э.П., Комаров В.А., Ушаков В.А., Блинов Б.Б. Способ очистки сточных вод от соединений хрома. 1981. Бюлл. №43.

- [12] *Авт. свид. СССР* № 881004 от 17.11.81 А.П. Амарян, В.Д. Васильев, А.А. Пирогов, С.М. Сердотецкий и др. Способ обезвреживания сточных вод от хрома. **1981**. Бюлл. №42.
- [13] *Patent USA* № 3791520. 12.02.74. G Nieuwenhuls. Process for treating water contaminated with hexavalent chromium. **1974**.
- [14] *Авт. свид. СССР* № 583979 от 07.12.77. Кузнецов Ю.П., Родионов А.И., Семенихин А.М., Зенков В.В. Способ очистки растворов и сточных вод от шестивалентного хрома. **1977**. Бюлл. № 46.
- [15] *Патент РФ* 2433961 от 04.02.2010. Тураев Д.Ю. Способ обезвреживания водных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома. **2011**.
- [16] *Авт. свид. СССР* 1813733 от 28.02.90. Попильский М.Я., Пономарева М.И., Коробейников Е.А., Горохова Р.А., Портнягина Э.В., Чухичева Л.П., Тихвинская З.И., Орлова И.В. Способ очистки от соединений шестивалентного хрома. **1993**. Бюлл. № 17.
- [17] *Патент РФ* 2006484 от 23.04.1991. Кублановский В.С., Литовченко К.И., Никитенко В.Н., Герасимова О.О., Кислинская Г.Е. Способ очистки сточных вод от хрома. **1994**.
- [18] *Патент РФ* № 2110486 от 22.08.1996. Рослякова Н.Г., Конорев Б.Н., Росляков А.О., Росляков Р.О. Способ переработки отработанных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома. **1998**.
- [19] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. *М.: Химия*. **1974**. 454с.
- [20] J. Majzlan, R. Stevens, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, A. Navrotsky, P.C. Burns, M.K.Crawford, Amos T.G. Thermodynamic properties, low-temperature heat-capacity anomalies, and single-crystal X-ray refinement of hydronium jarosite (H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆. *Phys. Chem. Minerals*. **2004**. Vol.31. No.8. P.518-531.