

## ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH НА ПОГЛОЩЕНИЕ ИОНОВ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА ГИБРИДНЫМИ АДсорбентами НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРАТА ТИТАНА И ОРГАНИЧЕСКОГО АНИОНИТА

Т.В. Мальцева<sup>1</sup>, А.В. Пальчик<sup>1</sup>, Т.В. Яценко<sup>1</sup>, С.Л. Василюк<sup>1</sup>, В.О. Шабловский<sup>2</sup>

1- Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, г. Киев, Украина

2- Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белгосуниверситета,

г. Минск, Беларусь

e-mail: maltseva@ionc.kiev.ua

*Синтезированы гибридные органо-неорганические ионообменные материалы на основе органической анионообменной смолы Dowex Marathon 11 и оксигидрата титана, осажденного в порах полимерной ионообменной матрицы при помощи золь-гель метода.*

*Изучено поглощение ионов шестивалентного хрома синтезированными гибридными ионообменными материалами из 0,1-1,0 мМ растворов  $K_2Cr_2O_7$  без изменения кислотности растворов и при добавлении в растворы азотной кислоты до исходных значений  $pH=2,4-2,7$ . Для гибридных материалов, содержащих ~ 7, 24 и 36 массовых % оксигидрата титана, изменение поглотительной способности компонентов по отношению к ионам шестивалентного хрома, в частности, величины коэффициента распределения, происходит по правилу аддитивности. В условиях добавления в исходные растворы  $K_2Cr_2O_7$  азотной кислоты  $pH=2,4$  для гибридного сорбента, содержащего ~ 36 массовых % оксигидрата титана, обнаружено неаддитивное увеличение величины коэффициента распределения ионов шестивалентного хрома. Степень неаддитивности поглотительной способности ионообменного материала значительно возрастает по мере уменьшения концентрации раствора. Рассмотрены возможные условия формирования в растворе и в порах оксигидрата титана полимерных форм анионов шестивалентного хрома.*

*Ключевые слова: гибридные материалы, оксигидрат титана, ионы хрома, коэффициент распределения, аддитивность.*

### Вступление

Создание гибридных сорбционных материалов на основе высокоизбирательных неорганических ионообменников и органических смол актуально в связи с возрастающей необходимостью эффективного целевого извлечения и концентрирования ценных либо токсичных компонентов разбавленных водных растворов [1-3]. В случае многозарядных анионов и катионов, они предпочтительно (по сравнению с однозарядными) сорбируются на поверхности неорганических ионообменных материалов и сорбентов, например, оксигидратов многовалентных элементов с высокой избирательностью. Селективность извлечения многозарядных ионов из водных растворов неорганическими ионитами, по сравнению с органическими смолами, намного выше благодаря особенностям структуры неорганических матриц. Поскольку промышленно выпускаемые материалы производятся в виде гранул заданного размера, органические иониты сравнительно дешевы и обладают хорошими механическими характеристиками, можно полагать, что введение неорганической компоненты в сформированную органическую матрицу позволит получить ионообменный материал, сохраняющий преимущества отдельных компонентов. Одним из подходов может быть синтез монозарядных ионообменных сорбентов, когда гибридный материал объединяют органические катиониты либо аниониты с неорганическими сорбентами, которые характеризуются преобладанием катионообменной либо анионообменной функций. Кроме этого, возможно расширение функциональности монозарядного органического ионита за счет введения неорганического материала со свойствами амфолита либо с преобладанием противоположного заряда поверхности. Важной особенностью неорганической компоненты

таких гибридных материалов является возможность регенерации растворами кислот и щелочей относительно низкой концентрации, поскольку неорганические соединения в большинстве являются слабощелочными и/или слабокислотными.

Целью данного исследования было изучение сорбционных свойств гибридных органо-неорганических материалов на основе органической смолы *Dowex Marathon 11*, содержащей различное количество оксигидрата титана (ОГТ), по отношению к анионам шестивалентого хрома (Cr (VI)). Большинство существующих методов очистки воды от ионов Cr (VI) характеризуются высокой стоимостью, к наиболее эффективным относятся методы мембранной фильтрации и сорбции [4]. В задачи исследования входила сравнительная оценка эффективности извлечения ионов Cr (VI) органической смолой *Marathon 11* и гибридными материалами, содержащими различное количество оксигидрата титана. Среди оксигидратных адсорбентов, использующихся для извлечения ионов токсичных анионов, оксигидрат титана (ОГТ) характеризуется достаточно высокой поглотительной способностью [4, 5], поэтому он был выбран в качестве неорганической компоненты гибридных материалов.

### Экспериментальная часть

Оксигидрат титана синтезировали по золь-гель технологии путем образование геля с последующей грануляцией в процессе высушивания. Гибридные органо-неорганические материалы получали путем введения в полимерную матрицу  $TiCl_4$  с последующим гидролизом до оксигидрата титана. Для заполнения матрицы ионита модифицирующей неорганической компонентой навеску полимера помещали в 1 М раствора  $TiCl_4$ , выдерживали сутки, фильтровали, предварительно промывали дистиллированной водой, после чего переносили в раствор гелеобразователя, содержащего 2 М уротропина и 6 М мочевины на литр. Через сутки композиционный материал отфильтровывали, отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе до постоянного веса. Эффективное количество оксигидрата титана в массовых процентах, содержащегося в органо-неорганических гибридных ионитах, рассчитывали по максимальной адсорбции катионов  $Pb^{2+}$  из растворов  $Pb(NO_3)_2$  оксигидратом титана и гибридными ионитами при  $pH=5-6$ . В соответствии с полученными результатами, количество введенного ОГТ составило ~ 7; 24 и 36%. Ошибка такого определения количества введенного ОГТ составляет, соответственно, до 30; 8 и 6 %. Определение концентрации ионов Cr (VI) в растворах проводили с помощью атомно-абсорбционного анализа.

### Обсуждение результатов

На рисунке 1 для органического и гибридных материалов приведены зависимости адсорбции ионов Cr (VI) от равновесной концентрации при поглощении из 0,1 – 1,0 мМ растворов  $K_2Cr_2O_7$  без изменения исходной величины  $pH$  и с добавлением азотной кислоты до  $pH = 2,4-2,7$ . Рассчитанные из полученных зависимостей величины коэффициента распределения Cr (VI) для различных материалов приведены в таблице 1.

На рисунке 2 приведены полулогарифмические зависимости поглощения ионов Cr (VI) индивидуальными и гибридными сорбционными (ионообменными) материалами без изменения исходной величины  $pH$  (а) и при добавлении азотной кислоты до исходного значения величины  $pH = 2,4-2,7$ . Видно, что индивидуальный неорганический компонент (оксигидрат титана) не обладает сколько-нибудь значимой величиной адсорбционной емкости в исследуемом диапазоне значений величин концентраций и  $pH$  раствора. Рассчитанные из полученных данных величины коэффициента распределения для оксигидрата титана составляют  $0,03 \cdot 10^3$  и  $0,09 \cdot 10^3$   $мл \cdot г^{-1}$  соответственно для раствора без изменения и с изменением величины  $pH$  до величины 2,7. При дополнительном исследовании для равновесной величины  $pH=2,4$  получена величина коэффициента распределения ионов Cr (VI) на оксигидрате титана  $1,2 \cdot 10^3$   $мл \cdot г^{-1}$ . Вероятно, дальнейшее подкисление раствора приведет к еще большему возрастанию этой величины.

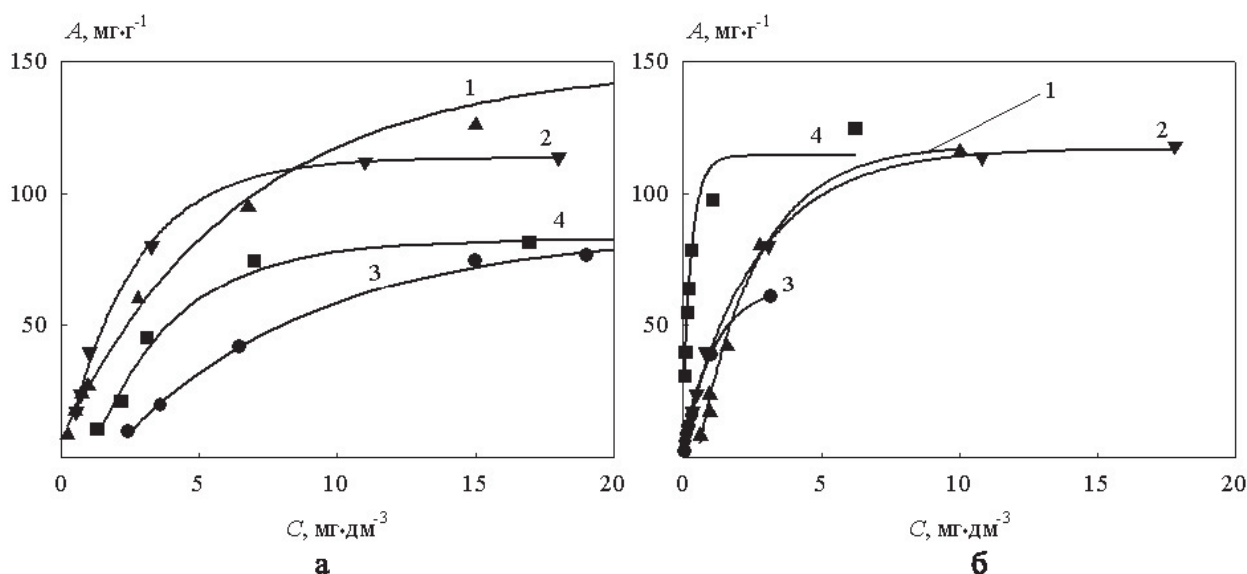


Рис. 1. Зависимости поглощения ионов Cr (VI) органической смолой и гибридными материалами от равновесной концентрации из исходных растворов без изменения исходной величины pH (а) и при добавлении азотной кислоты до pH = 2,5 (б):  
 1 – органическая смола *Marathon 11*; 2, 3, 4 – гибридные материалы, содержащие ~ 7 (2), ~ 24 (3) и ~ 36 (4) масс. % оксигидрата титана.

Таблица 1. Значение величин pH раствора  $K_2Cr_2O_7$ , коэффициентов распределения, Ленгмюра и максимальной адсорбции ионов Cr (VI) для органических и гибридных материалов (температура 18°C, коэффициенты распределения и Ленгмюра рассчитаны для равновесной концентрации раствора 0,5 мг·дм<sup>-3</sup>)

Ионообменный материал	Равновесное значение pH, р-р:1 ммоль	$K_d \cdot 10^{-3}$ , мл·г <sup>-1</sup>	$A_{\text{макс}}$ , мг·г <sup>-1</sup>	$K_L$ , мл·моль <sup>-1</sup>
<i>Marathon 11</i>	8,4	24	128	13813
	2,5	29	115	13113
<i>Marathon 11</i> / 7%TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	7,9	34	120	10400
	2,7	29	118	12780
<i>Marathon 11</i> / 24%TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	7,9	8	95	3284
	4,4	-	98	-
	2,6	39	106	19132
<i>Marathon 11</i> / 36%TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	6,2	15	83	9398
	2,4	160	124	67097

Зависимости величины коэффициента распределения ионов Cr (VI) от количества введенного оксигидрата титана без изменения исходной величины pH и при добавлении азотной кислоты приведены на рис. 3.

Из рисунка 3,б видно, что влияние неорганической компоненты на величину коэффициента распределения и, следовательно, на величину поглощения, увеличивается с увеличением количества введенного ОГТ и с уменьшением концентрации равновесного раствора.

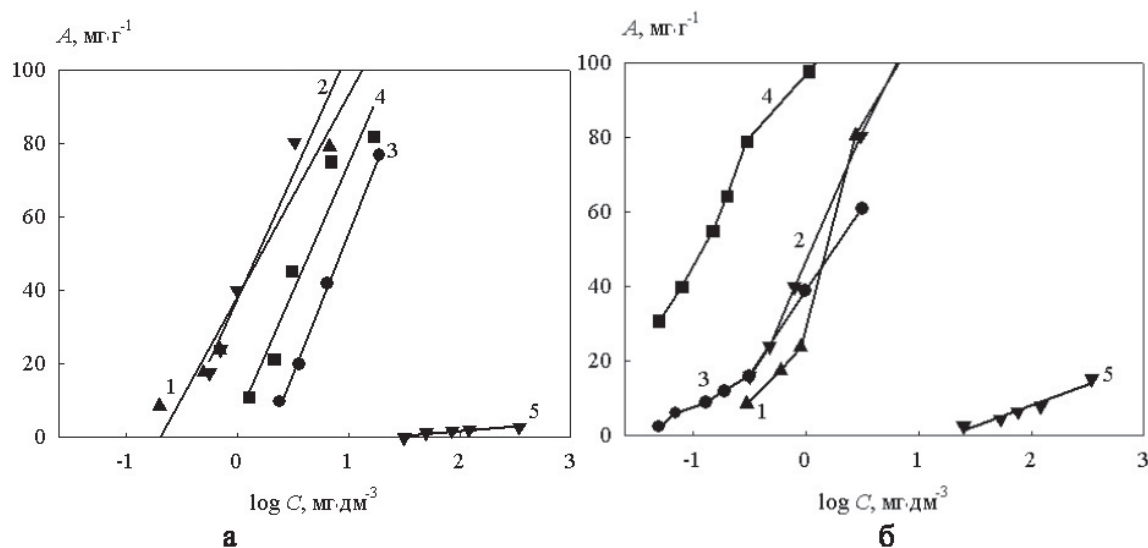


Рис. 2. Полулогарифмические зависимости адсорбции ионов Cr (VI) индивидуальными и гибридными ионообменными материалами без изменения исходной величины pH (а) и при добавлении азотной кислоты (б): 1 – органическая смола *Marathon 11*; 2, 3, 4 – гибридные материалы, содержащие ~ 7 (2), ~ 24 (3) и ~ 36 (4) масс. % оксигидрата титана; 5 – оксигидрат титана.

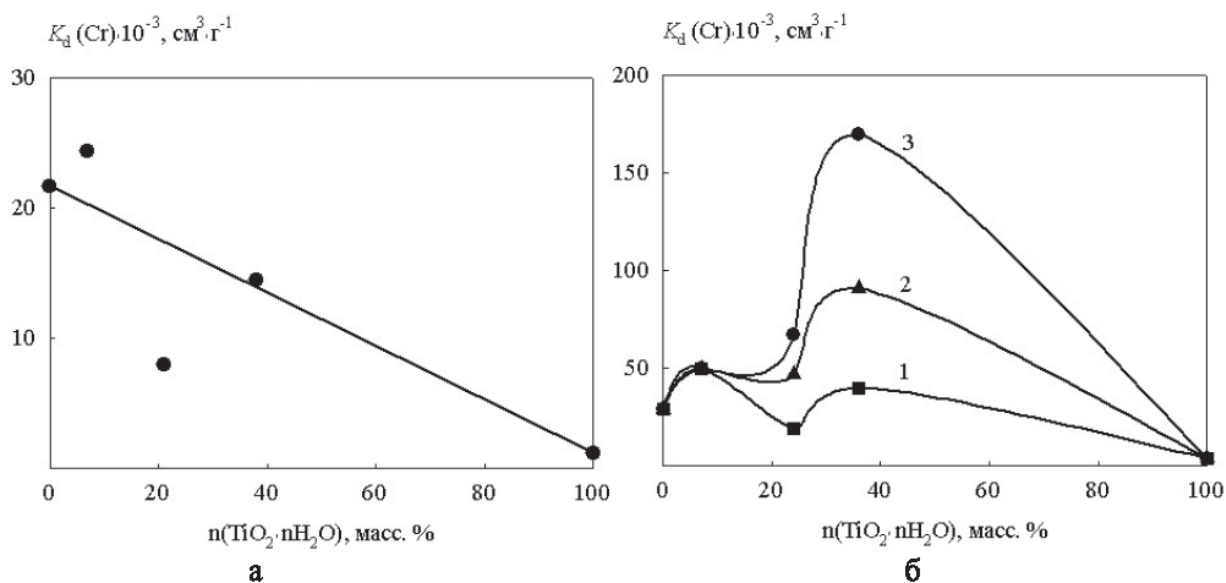
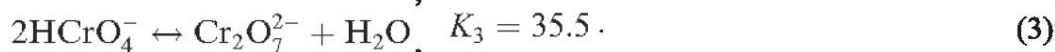
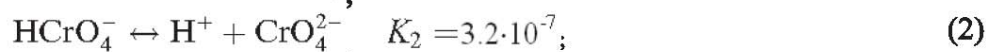
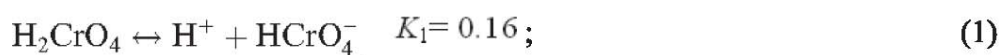


Рис. 3. Зависимости величины коэффициента распределения ионов Cr (VI) от количества введенного оксигидрата титана без изменения исходной величины pH (а) и при добавлении азотной кислоты (б), равновесная концентрация раствора: 1 – 3; 2 – 1; 3 – 0,5 мг·дм<sup>-3</sup>.

Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных состоянию Cr (VI) в водных растворах, данный вопрос до сих пор остается дискуссионным в связи с различием интервалов pH, концентрации растворов и экспериментальных методов, используемых для регистрации анионов в различных работах. В связи с этим даже в последние годы некоторые авторы, использующие в качестве объекта исследования хромсодержащие растворы, предлагают оригинальные расчеты концентраций ионных форм Cr (VI), в частности, алгоритм с использованием равновесий [6]:



Здесь  $K$  - константа равновесий. При общей концентрации частиц, участвующих в равновесиях (1)-(3) ( $[\text{Cr}]$ ):

$$[\text{Cr}] = [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}], \quad (4)$$

их мольные доли ( $\alpha$ ) могут быть рассчитаны в виде

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CrO}_4} = \frac{[\text{H}^+]^2}{([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2)} \quad (5)$$

$$\alpha_{\text{HCrO}_4^-} = \frac{K_1[\text{H}^+]}{([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2)} \quad (6)$$

$$\alpha_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{K_1K_2}{([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2)} \quad (7)$$

С учетом равновесия (3) концентрация дихромат-ионов в растворе определяется как:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.5[\text{HCrO}_4^-] \alpha_{\text{дим}}, \quad (8),$$

где  $\alpha_{\text{дим}}$  - мольная доля анионов  $\text{HCrO}_4^-$ , перешедших в димерную форму. Тогда равновесная концентрация  $\text{HCrO}_4^-$  составит величину  $(1 - \alpha_{\text{дим}})[\text{HCrO}_4^-]$ , а константа равновесия (6) запишется в виде:

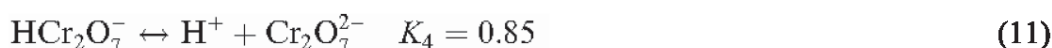
$$K_{\text{дим}} = \frac{\alpha_{\text{дим}}}{2[\text{HCrO}_4^-](1 - \alpha_{\text{дим}})^2} \quad (9)$$

Преобразовав (9), получаем квадратное уравнение

$$\alpha_{\text{дим}}^2 - \alpha_{\text{дим}} \left[ 2 + \frac{0.5}{K_{\text{дим}}[\text{HCrO}_4^-]} \right] + 1 = 0 \quad (10)$$

В итоге значения  $\alpha_{\text{дим}}$  могут быть найдены подстановкой в (10) величин  $[\text{HCrO}_4^-]$ , получаемых, в свою очередь, с использованием мольной доли  $\alpha_{\text{HCrO}_4^-}$ , рассчитанной в соответствии с (5).

Учитывая существование не только форм  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , но и  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  [7]:



При этом используется значение  $K_f = 1,21$ . Учитывая оригинальный алгоритм расчета концентрации ионных форм Cr (VI) [8], опуская громоздкие выводы, приводим конечные формулы:

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4] = \frac{-\left[\frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2} + 1\right] + \sqrt{\left[\frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2} + 1\right]^2 + 4\left[\frac{K_1^2K_3}{2[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1^2K_3}{2K_4[\text{H}^+]}\right]}[\text{Cr}]}{2\left[\frac{K_1^2K_3}{2[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1^2K_3}{2K_4[\text{H}^+]}\right]} \quad ; \quad (12)$$

$$[\text{HCrO}_4^-] = \frac{-\left[\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + 1\right] + \sqrt{\left[\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + 1\right]^2 + 4\left[\frac{K_3}{2} + \frac{K_3[\text{H}^+]}{2K_4}\right]}[\text{Cr}]}{2\left[\frac{K_3}{2} + \frac{K_3[\text{H}^+]}{2K_4}\right]} \quad ; \quad (13)$$



$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{-\left[\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1\right] + \sqrt{\left[\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1\right]^2 + 4\left[\frac{K_3[\text{H}^+]^2}{2K_2^2} + \frac{K_3[\text{H}^+]^3}{2K_4 K_2^2}\right] [\text{Cr}]}}{2\left[\frac{K_3[\text{H}^+]^2}{2K_2^2} + \frac{K_3[\text{H}^+]^3}{2K_4 K_2^2}\right]} ; \quad (14)$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \left[ \frac{-\left[\frac{[\text{H}^+]}{K_1 K_3^{0.5}} + \frac{1}{K_3^{0.5}} + \frac{K_2}{K_3^{0.5}[\text{H}^+]}\right] + \sqrt{\left[\frac{[\text{H}^+]}{K_1 K_3^{0.5}} + \frac{1}{K_3^{0.5}} + \frac{K_2}{K_3^{0.5}[\text{H}^+]}\right]^2 + 4\left[\frac{1}{2} + \frac{[\text{H}^+]}{2K_4}\right] [\text{Cr}]}}{2\left[\frac{1}{2} + \frac{[\text{H}^+]}{2K_4}\right]} \right]^2 ; \quad (15)$$

$$[\text{HCr}_2\text{O}_7^-] = \left[ \frac{-\left[\frac{K_4^{0.5}[\text{H}^+]^{0.5}}{K_1 K_3^{0.5}} + \frac{K_4^{0.5}}{K_3^{0.5}[\text{H}^+]^{0.5}} + \frac{K_2 K_4^{0.5}}{K_3[\text{H}^+]^{1.5}}\right] + \sqrt{\left[\frac{K_4^{0.5}[\text{H}^+]^{0.5}}{K_1 K_3^{0.5}} + \frac{K_4^{0.5}}{K_3^{0.5}[\text{H}^+]^{0.5}} + \frac{K_2 K_4^{0.5}}{K_3[\text{H}^+]^{1.5}}\right]^2 + 4\left[\frac{K_4}{2[\text{H}^+]} + \frac{1}{2}\right] [\text{Cr}]}}{2\left[\frac{K_4}{2[\text{H}^+]} + \frac{1}{2}\right]} \right]^2 . \quad (16)$$

Как следует из вышеприведенных уравнений, концентрация той или иной формы определяется кислотностью раствора, с одной стороны, и общим содержанием Cr (VI) в растворе - с другой. В работах [6, 9, 10] приведены графические зависимости концентрации форм Cr (VI) от pH раствора. Более наглядной, на наш взгляд, является диаграмма, иллюстрирующая доминирующие формы при различных pH и концентрациях раствора (рис. 4) [9].

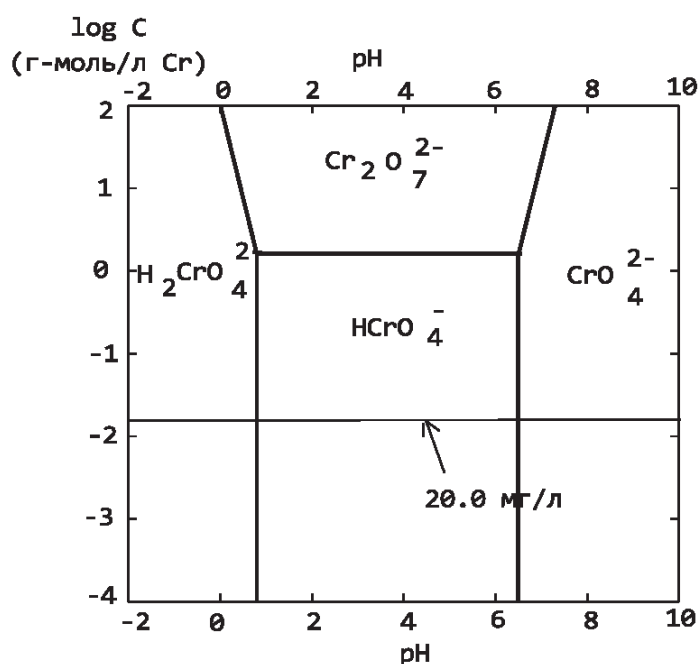
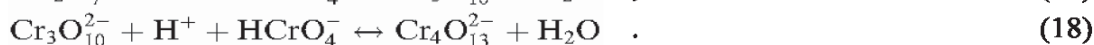
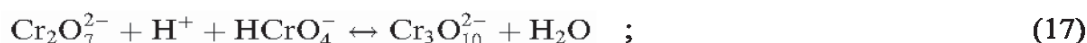


Рис. 4. Диаграмма состояния ионных форм Cr (VI) в водных растворах.

Известны также тримерные  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  и тетрамерные  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$  формы хромат-ионов, образующихся вследствие реакций[9, 10]:



Тем не менее, их концентрация в растворах достаточно мала[10].

Многообразие ионных форм Cr(VI) в растворе, несомненно, определяет характер различных сорбционных процессов, направленных на извлечение хромат-ионов из растворов.

#### **Выводы**

Таким образом, при изучении поглощения ионов Cr(VI) неорганно-органическими сорбционными материалами на основе оксигидрата титана и органической смолы *Marathon 11* из 0,1 – 1,0 мМ растворов  $K_2Cr_2O_7$  для гибридных материалов, содержащих ~ 7, 24 и 36 масс. % оксигидрата титана, обнаружено аддитивное изменение поглотительной способности компонентов по отношению к ионам Cr(VI), в частности, величины коэффициента распределения. При добавлении  $HNO_3$  обнаружено неаддитивное (в несколько раз) увеличение поглотительной способности материала, содержащего ~ 36 масс. % оксигидрата титана, возможно, обусловленное формированием условий для поглощения полимерных форм ионов Cr(VI).

### **ВПЛИВ ВЕЛИЧИНИ рН НА ПОГЛИНАННЯ ІОНІВ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМУ ГІБРИДНИМИ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВІ ОКСИГІДРАТІВ ТИТАНУ І ОРГАНІЧНОГО АНІОНІТУ**

**Т.В. Мальцева<sup>1</sup>, О.В. Пальчик<sup>1</sup>, Т.В. Яценко<sup>1</sup>, С.Л. Василюк<sup>1</sup>, В.О. Шабловський<sup>2</sup>**

1- Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, м.Київ, Україна

2- Науково-дослідний інститут фізико-хімічних проблем Білдержуніверситету,  
м. Мінськ, Білорусь

e-mail: [maltseva@ionc.kiev.ua](mailto:maltseva@ionc.kiev.ua)

*Вивчено поглинання іонів шестивалентного хрому синтезованими гібридними іонообмінними матеріалами з 0,1-1,0 мМ розчинів  $K_2Cr_2O_7$  без зміни кислотності розчинів та при додаванні в розчини азотної кислоти до вихідних значень  $pH=2,4-2,7$ . Для гібридних матеріалів, що містять ~ 7, 24 і 36 масових % оксигідрата титану, зміна поглинальної здатності компонентів по відношенню до іонів шестивалентного хрому, зокрема, величини коефіцієнта розподілу, відбувається за правилом адитивності. В умовах додавання у вихідні розчини  $K_2Cr_2O_7$  азотної кислоти  $pH=2,4$  для гібридного сорбенту, що містить ~ 36 масових % оксигідрата титану, виявлено неадитивне збільшення величини коефіцієнта розподілу іонів шестивалентного хрому. Ступінь неадитивності поглинальної здатності іонообмінного матеріалу значно зростає зі зменшенням концентрації розчину.*

*Ключові слова: гібридні матеріали, оксигідрат титану, іони хрому, коефіцієнт розподілу, адитивність.*

### **THE EFFECT OF THE pH ON THE ABSORPTION OF HEXAVALENT CHROMIUM IONS BY HYBRID ADSORBENTS BASED ON TITANIUM OXYHYDRATE AND ORGANIC ANIONITE**

**T.V. Maltseva<sup>1</sup>, A.V. Palchik<sup>1</sup>, T.V. Yatsenko<sup>1</sup>, S.L. Vasilyuk<sup>1</sup>, V.O. Shablovski<sup>2</sup>**

1 - Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry NAS Ukraine, Kiev, Ukraine

2 - Research Institute for Physical-Chemical Problems of the Belarusian State University,  
Minsk, Belarus

e-mail: [maltseva@ionc.kiev.ua](mailto:maltseva@ionc.kiev.ua)

*Studied the absorption of hexavalent chromium ions by hybrid ion exchange materials synthesized from 0.1-1.0 mM  $K_2Cr_2O_7$  solution without changing the acidity of solutions and with adding a solution of nitric acid to the initial  $pH = 2.4-2.7$ . For hybrid materials containing ~ 7, 24 and 36% by weight of titanium hydroxide, changing absorption capacity of components relative to*

hexavalent chromium ions, in particular, the distribution coefficient is according to the rule of additivity. With the addition of nitric acid  $pH = 2.4$  in the initial solutions  $K_2Cr_2O_7$  for a hybrid sorbent containing ~ 36% by weight of titanium hydroxide, found a non-additive increase in the value of the distribution coefficient of hexavalent chromium ions. The degree of non-additivity of absorption capacity the ion exchange material increases significantly as the concentration of the solution.

*Keywords:* hybrid materials, titanium hydroxide, chromium ions, distribution coefficient, additivity.

#### Список литературы:

1. *Alvarado L.* Cr(VI) removal by continuous electrodeionization: Study of its basic technologies / L. Alvarado, A. Ramirez, I. Rodriguez—Torres // *Desalination*. — 2009. 249, Iss. 1. — P. 423—428.
2. *Maltseva T. V.* Adsorption of Cu (II), Cd (II), Pb (II), Cr (VI) by Double (Hydr)oxides Based on of Al (III) Oxide and Zr (IV), Sn, (IV) and Ti (IV) Oxides / T. V. Maltseva, E. O. Kudelko, and V. N. Belyakov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. — 2009. — 83, Iss. 13. — P. 142—145.
3. *Sairam Sundarama C.* Fluoride sorption using organic–inorganic hybrid type ion exchangers/ C. Sairam Sundarama, S. Meenakship // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2009. — 333. — P. 58–62.
4. *Tel H.* Adsorption characteristics and separation of Cr(III) and Cr(VI) on hydrous titanium (IV) oxide / H. Tel, Y. Altaş, M.S. Taner. // *Journal of Hazardous Materials*. — 2004. — 112, Iss.3. — P. 225–231.
5. *Sunbaek Banga* Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent/ Sunbaek Banga, Manish Patelb, Lee Lippincottb, Xiaoguang Menga // *Chemosphere*. — 2005. — 60, Iss. 3. — P. 389—397
6. *Ctromova E.A.* Chemical and dimensional characteristics diffusion of aqueous solutions of inorganic salts in the porous glass membranes / E.A. Ctromova // *Avt. dis. kand. him. nauk: 02.00.01, 02.00.04*. – Sankt—Peterburg. — 2007. — 22 p.
7. *Cabatingan L.K.* Potential of Biosorption for the Recovery of Chromate in Industrial Wastewaters / L.K.Cabatingan, R.C. Agapay, J.L.L. Rakels, M. Ottens, L.A.M. Vander Wielen // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2001. — 40, Iss. 10. — P. 2302—2309.
8. *Saha B.* Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD—7 resin impregnated with Aliquat 336 / B. Saha, R. J. Gill, D. G. Bailey, N. Kabay, M. Arda // *React. Funct. Polym.* — 2004. — 60. — P. 223—244.
9. *Sengupta A.K.* Chromate Ion Exchange, Ion Exchange Technology/ A.K. Sengupta// Technomic Publishing Co. Inc, Lancaster, PA — 1995. – 385 P.
10. *Vallejo M.E.* Electrotransport of Cr(VI) through an anion exchange membrane / M.E.Vallejo, F. Persin, Ch. Innocent, Ph. Sstat, G. Pourcelly // *Sep. Pur. Tech.* — 2000. — 21, Iss. 1—2. — P. 61—69.