

**КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ
ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК ХРОМУ****І.М. Іваненко, Т.А. Донцова, Я.П. Смітюх**

Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ

e-mail: irinaivanenko@hotmail.com

На основі активованого вугілля марки БАУ синтезовано два зразки модифікованого вугілля і три зразки композиту з різним вмістом цирконію (IV) оксиду. Методом електронної мікроскопії визначено форму та розмір частинок цирконію оксиду, що утворюються на вугільній поверхні внаслідок гомогенного осадження. рН поверхні зразків синтезованих композитів знаходиться в діапазоні від 6,7 до 7,2 і нелінійно змінюється в залежності від вмісту цирконію (IV) оксиду. Найвище значення рН поверхні (8,5) показав зразок активованого вугілля, що піддавався термообробці, а найменше (6,2) – вугілля, яке оброблялось нітратною кислотою. Питома площа поверхні найменшою є у зразка вихідного вугілля ($420 \text{ м}^2/\text{г}$), а найбільшою ($780 \text{ м}^2/\text{г}$) – у композита з найменшим вмістом цирконію (IV) оксиду. В міру підвищення вмісту ZrO_2 спостерігається зменшення площі поверхні, вочевидь, внаслідок заповнення внутрішнього об'єму мікро- та мезопор при його гомогенному осадженні. Активоване вугілля та композити на його основі здатні до йонного обміну в широкому діапазоні рН: від 2 до 12. Найбільшою точкою нульового заряду (9,2) володіє прожарений зразок, а найменшою (3,8) – окиснене вугілля; для композитів перехід від аніонного обміну до катіонного відбувається при рН від 7,5 до 8,2 і відрізняється не суттєво. В порівнянні з вихідним активованим вугіллям композити з вмістом ZrO_2 7 та 14 % показують більшу адсорбційну ємність відносно хромат-йонів, а при вмісті ZrO_2 28 % композити виявляються менш активними.

Ключові слова: композит, оксид цирконію, активоване вугілля, адсорбція хрому.

Вступ

Хром є одним із найбільш токсичних важких металів та забруднювачів навколишнього середовища. Він потрапляє в екологічні води, як правило, з промисловими стоками текстильних комбінатів, металургійних заводів, виробництв мінеральних добрив, пестицидів тощо. Хром в навколишній воді існує, головним чином, в двох ступенях окиснення: 6^+ і 3^+ , причому фізіологічні ефекти сполук хрому вельми контрастні. Cr (III) вважається важливим елементом для забезпечення ефективного обміну глюкози, ліпідів та білків живих організмів. З іншого боку, Cr (VI) є токсичним для біологічних систем і канцерогенним для людини.

Методи, що на сьогоднішній день використовуються для концентрування та видалення хрому зі стічних вод включають хімічне осадження [1,2], йонний обмін [3,4], екстракцію [5-7], адсорбцію [8-10] та кілька інших. Серед цих методів, найбільш перспективним виявився адсорбційний. Так, в якості сорбентів досліджено і частково використовується цілий ряд речовин як природного, так і штучного походження: силікагель, активоване вугілля, глинисті породи, цеоліти, хітозан, відходи харчових виробництв, поліаніліновий порошок тощо. Однак, пошук нових більш ефективних і економічно доцільних адсорбентів для поглинання токсичного шестивалентного хрому з водних розчинів залишається актуальною задачею і з наукової, і з практичної точок зору.

В даній роботі як адсорбент сполук хрому досліджували новий матеріал – композит на основі активованого вугілля, на поверхню якого наносились активні центри ZrO_2 .

Метою даної роботи було синтезувати лабораторні партії зразків композиту з різним вмістом цирконію (IV) оксиду, дослідити їх структурно-адсорбційні характеристики та адсорбційну ємність по відношенню до Cr (VI).

Об'єкти, методики синтезу та методи дослідження

В якості вихідного активованого вугілля в роботі використовували активоване вугілля марки БАУ, подрібнене до фракції менше 0,1 мм, яке попередньо прожарювали за температури 300 °С (зразок БАУ_{прож}), а також окиснювали концентрованою нітратною кислотою при кип'ятінні з наступним відмиванням та висушуванням (зразок БАУ_{окисн}).

Композит активованого вугілля з цирконію (IV) оксидом отримували методом гомогенного осадження. Для цього спочатку розчиняли у воді оксихлорид цирконію та сечовину, потім додавали вугілля; отриману суспензію при перемішуванні нагрівали до 95 °С та витримували за цієї температури протягом 20 хвилин; одержаний осад відфільтровували на лійці Бюхнера, промивали від йонів Cl⁻ і висушували за температури 110 °С протягом 1 години, а потім прожарювали при температурі 300 °С впродовж 1 години. У такий спосіб було отримано три нанокompозити з вмістом ZrO₂ 7, 14 та 28 % мас., які далі позначаються як K1, K2, K3, відповідно.

pH поверхні вимірювали рН-метром при безперервному перемішуванні після того як 0,2 г зразка протягом 4 годин контактували зі 100 см³ дистильованої води при струшуванні, а потім 5 хвилин при кип'ятінні, вони швидко охолоджувались і відфільтровувались.

Питому площу поверхні ($S_{\text{пит}}$, м²/г) визначали ексікаторним методом за адсорбцією парів бензолу та розраховували за формулою 1:

$$S_{\text{пит}} = \frac{\Delta g \cdot N_A \cdot S_0}{g_{\text{сорб}} \cdot M_{\text{бенз}}}, \quad (1)$$

де Δg – маса сорбованого бензолу, г;

N_A – число Авогадро, моль⁻¹;

S_0 – площа, яку займає одна молекула бензолу, м²;

$g_{\text{сорб}}$ – маса наважки, г;

$M_{\text{бенз}}$ – молярна маса бензолу, г/моль.

Йонообмінні властивості синтезованих зразків оцінювали за трьома характеристиками: точкою нульового заряду (ТНЗ), повною статичною обмінною ємністю (ПСОЄ) та повною динамічною обмінною ємністю (ПДОЄ).

Для визначення точки нульового заряду розчини фонового електроліту NaCl з концентраціями 0,1; 0,01; 0,001 моль/дм³ і об'ємами по 50 см³ змішували з наважкою композита і залишали на добу. Потім титрували 0,1 М розчинами HCl та NaOH, поки кожне наступне значення рН відрізнялось від попереднього більше, ніж на 0,02. Будували криві потенціометричного титрування та визначали точку, в якій перетинались криві для різних концентрацій NaCl.

0,5 г зразка змішували з 50 см³ робочого розчину (0,1 моль/дм³ HCl для визначення аніонообмінної ємності або 0,1 моль/дм³ NaOH – катіонообмінної) і залишали на добу. Потім титрували відповідним розчином (0,1 моль/дм³ NaOH при визначенні аніонообмінної ємності або 0,1 моль/дм³ – катіонообмінної) в присутності змішаного індикатора – суміші спиртових розчинів метиленового червоного і бромкрезолового зеленого.

Повну статичну обмінну ємність (ПСОЄ, мг-екв/г) обчислювали за формулою 2:

$$\Pi_m = \frac{(V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2)}{m} \cdot c \quad (2)$$

де V – об'єм робочого розчину, см³;

K – коефіцієнт, рівний відношенню об'єму робочого розчину до об'єму розчину, взятого для титрування;

V_1 – об'єм розчину, використаний на титрування, см³;

m – маса сорбенту, г;

c – задана концентрація робочого розчину, моль/дм³;

K_1 і K_2 – коефіцієнти поправки відповідно робочого розчину і розчину для титрування.

Повну обмінну ємність в динамічних умовах (ПДОЄ) визначали наступним чином. Колонку з 2 г досліджуваного зразка з'єднували зі склянкою Маріотта з 0,05 н розчином сульфату міді. Йодометричним методом в кожних 25 см³ фільтрату визначали вміст йонів міді, пропускання закінчували після того, як вміст йонів міді в фільтраті та вихідному розчинах ставав рівним. По різниці титрів вихідного розчину та фільтратів визначали кількість йонів міді, що поглинулися зразком; цю суму ділили на масу нанокompозиту в перерахунку на абсолютно суху речовину.

Адсорбційні експерименти проводили додаванням наважки 0,5 г досліджуваного адсорбенту до 50 см³ модельного розчину Cr⁶⁺, який готували розчиненням відповідної маси амонію біхромату (0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1; 0,15; 0,2; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 10,0 г) в дистильованій воді. Масову концентрацію катіонів Cr⁶⁺ визначали в забарвленому комплексі, що утворюється при взаємодії з дифенілкарбазидом, фотокolorиметричним методом на фотоелектроcolorиметрі КФК-3 при довжині хвилі 540 нм (розчин порівняння – дистильована вода, робоча довжина кювети 1 см). Оскільки біхромат-йони існують тільки в кислому середовищі, в нейтральному та лужному вони перетворюються на хромати внаслідок відновлення йону Cr⁶⁺ до Cr³⁺, адсорбцію досліджували в кислому середовищі, а саме при рН 1,5; 4,0; 5,5.

Ступінь адсорбції (X, %) розраховували за формулою 3:

$$X = ((c_0 - c_p) / c_0) \cdot 100, \quad (3)$$

де c_0 – вміст йонів Cr⁶⁺ в вихідному розчині, мг/см³;

c_p – вміст йонів Cr⁶⁺ в рівноважному розчині, мг/см³.

Питому адсорбцію (Г, мг/г) обчислювали за формулою 4:

$$\Gamma = V(c_0 - c_p) / m, \quad (4)$$

де V – об'єм вихідного розчину амонію біхромату, см³;

m – маса адсорбенту, г.

Результати та їх обговорення

На електронній мікрофотографії активованого вугілля, що представлена на рис. 1-а, видно внутрішню поруватість та шарувату структуру вугілля БАУ_{прож}. Рис. 1-б ілюструє частинки цирконію оксиду, що утворюються на вугільній поверхні внаслідок гомогенного осадження, їх розмір коливається в широкому діапазоні: від кількох десятків нанометрів до 20-30 мкм.

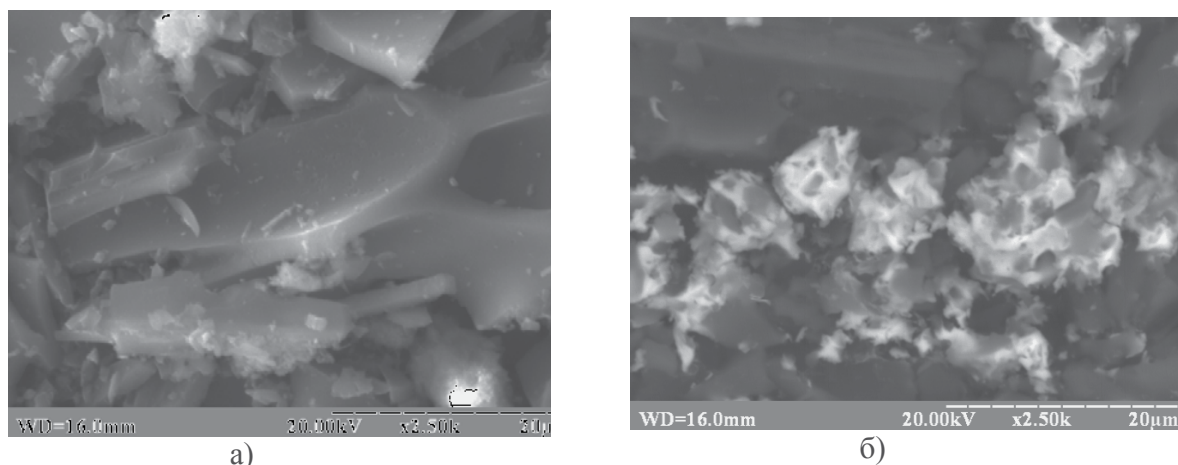


Рис. 1. Електронне зображення БАУ_{прож} (а) та композиту КЗ (б).

Характеристики отриманих і досліджуваних в роботі адсорбентів представлені в табл.1.

Таблиця 1. Характеристики досліджених адсорбентів

Найменування	Розмір часточок, мм	Вологість, %	pH поверхні	$S_{\text{пит}}$, м ² /г
БАУ _{прож}	≤0,1	<1,0	8,5	420
БАУ _{окисн}	≤0,1	<1,0	6,2	470
К1	≤0,1	<1,0	7,2	780
К2	≤0,1	<1,0	7,4	650
К3	≤0,1	<1,0	6,7	560

З неї видно, що гранулометричний склад для всіх досліджуваних зразків був однаковим, а вологість – мінімальною; що стосується рН та $S_{\text{пит}}$, то їх значення змінювались в залежності від характеру обробки. Так, наприклад, зразок активованого вугілля, що піддавався термообробці – БАУ_{прож}, має найвище значення рН поверхні (8,5), а вугілля, яке оброблялось нітратною кислотою – БАУ_{окисн}, показує найменше значення рН (6,2).

рН поверхні зразків синтезованих композитів знаходиться в діапазоні від 6,7 до 7,2, і нелінійно змінюється в залежності від вмісту цирконію (IV) оксиду, однак композиту з найбільшим вмістом ZrO₂ відповідає найбільш кисле значення рН.

Питома площа поверхні найменшою є у зразка вихідного вугілля (420 м²/г), а найбільшою у композита К1 (780 м²/г), причому далі, в міру зростання вмісту ZrO₂, спостерігається зменшення $S_{\text{пит}}$, вочевидь, внаслідок заповнення внутрішнього об'єму мікро- та мезопор при його гомогенному осадженні.

Результати потенціометричного титрування, які представлені на рис. 2, показали, що і вихідні зразки активованого вугілля, і композити на його основі здатні до йонного обміну в широкому діапазоні рН, практично від 2 до 12. Найбільшою точкою нульового заряду (ТНЗ) (9,2) володіє зразок БАУ_{прож}, а найменшою (3,8) – БАУ_{окисн}; для композитів перехід від аніонного обміну до катіонного відбувається при рН від 7,5 до 8,2 і відрізняється не суттєво.

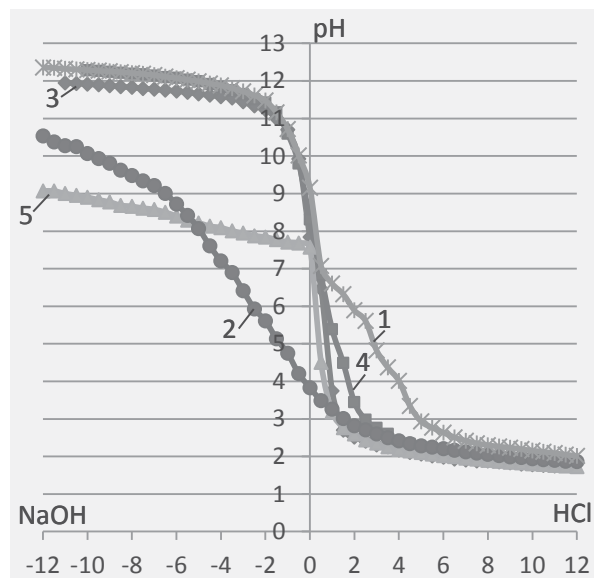


Рис. 2. Криві рН-потенціометричного титрування:
1 – БАУ_{прож}; 2 – БАУ_{окисн}; 3 – К1; 4 – К2; 5 – К3.

Результати дослідження йонообмінних характеристик – повної статичної та повної динамічної обмінної ємності, які представлені в табл. 2, показали, що аніонообмінна ємність

всіх досліджених зразків порівняно невисока, причому для композитів трохи вища, ніж для БАУ_{прож.}

Таблиця 2 – Йонообмінні властивості досліджених адсорбентів

Найменування	ТНЗ	PCOE _{HCl} · 10 ³ , мг-екв/г	PCOE _{NaOH} · 10 ³ , мг-екв/г	ПДОЄ, ммоль/г
БАВ _{прож}	9,2	0,15	1,30	0,50
БАВ _{окисн}	3,8	0,00	1,05	0,60
К1	7,8	0,20	1,00	0,25
К2	8,2	0,28	0,75	0,30
К3	7,5	0,90	0,15	0,25

Найбільше значення PCOE_{HCl} припадає на композит з найвищим вмістом цирконію оксиду.

Здатність до обміну катіонами найбільша у вихідного вугілля, що піддавалось прожарюванню, трохи менша – у окисненого, у композитів – ще нижча і зменшується в міру збільшення вмісту цирконію оксиду.

Повна динамічна обмінна ємність вихідного активованого вугілля майже в 2 рази перевищує ПДОЄ композитів на його основі.

При дослідженні ефективності сорбційного вилучення Cr⁶⁺ в залежності від маси застосовуваного адсорбенту, отримали експериментальну залежність, що зображена на рис. 3, на якій видно, що оптимальною дозою активованого вугілля та композиту на його основі можна вважати масу адсорбенту 1 г на 50 см³ розчину поллютанту.

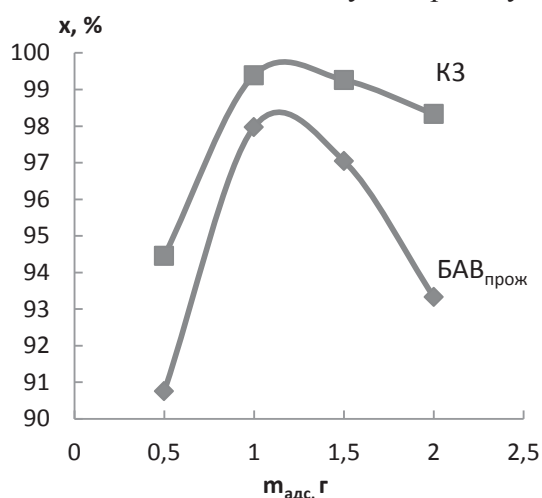


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення Cr⁶⁺ від маси адсорбенту (рН 1,5; C₀=2000 мг/дм³; V=50 см³).

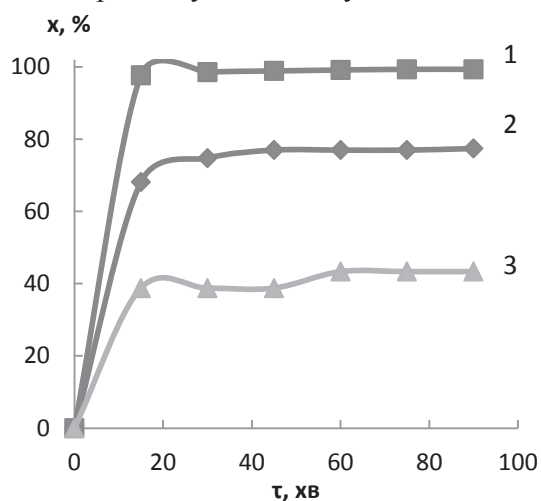


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення Cr⁶⁺ від часу контакту з композитом К3 при: 1 – рН 1,5; C₀=200 мг/дм³; 2 – рН 1,5; C₀=800 мг/дм³; 3 – рН 4,0; C₀=200 мг/дм³.

В ході подальших експериментів, зокрема при дослідженні залежності ступеня адсорбційного вилучення Cr⁶⁺ з розчину від часу його контакту з адсорбентом, встановили залежність, що зображена на рис. 4, яка доводить, що адсорбційна рівновага досягається за 30-40 хвилин, а також наглядно ілюструє наскільки сильно ступінь адсорбції поллютанту залежить від його початкової концентрації та рН розчину. Висока швидкість досягнення адсорбційної рівноваги в досліджуваних системах пояснюється високою дисперсністю зразків активованого вугілля та композитів на його основі (див. табл. 1).

Так, наприклад, ступінь вилучення іонів Cr⁶⁺ композитом К3, виміряний при однаковому значенні рН, але за різної початкової концентрації біхромату, відрізняється на

25-30 % (див. рис. 4, криві 1 і 2), а ступінь вилучення, виміряний за однакової початкової концентрації, але при рН, що відрізняється на 2,5 одиниці, відрізняється у 2,5 рази (див. рис. 4, криві 1 і 3).

Наступним етапом було дослідження впливу рН розчинів на ступінь вилучення хрому як вихідним активованим вугіллям так і композитом на його основі, в ході якого отримали додаткове експериментальне підтвердження того, що біхромат-йони краще сорбуються в кислому середовищі. Так на залежності, що представлена на рис. 5, видно, що максимальне значення питомої адсорбції, яке досягається за рН 1,5 становить майже 90 мг Cr^{6+} /г адсорбенту для вугілля БАУ_{прож} та 67 мг Cr^{6+} /г композиту К3; при рН 4,0 адсорбція приблизно в три рази менше на вугіллі та на третину менше на композиті К3; а при рН 5,5 питома адсорбція не перевищує 30 мг Cr^{6+} /г ні для активованого вугілля, ні для композита на його основі.

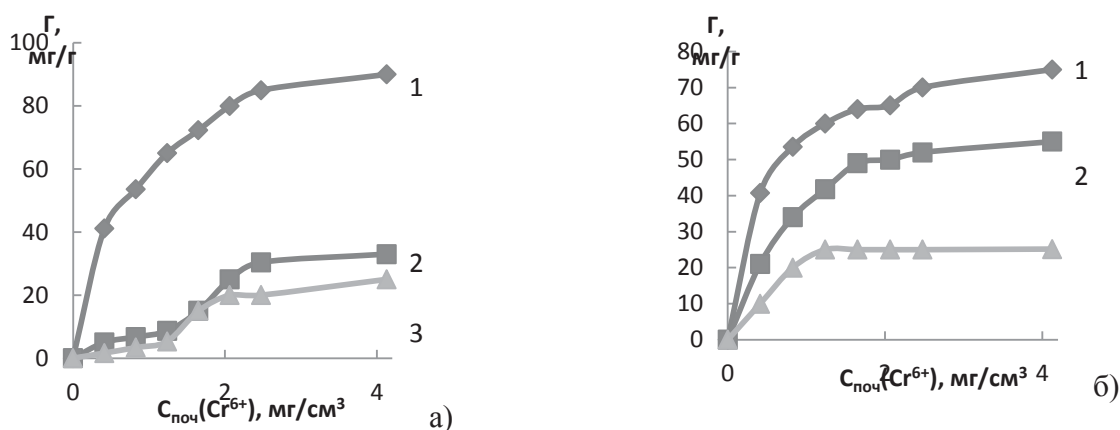


Рис. 5. Залежність питомої адсорбції Cr^{6+} вугіллям БАУ_{прож} (а) та композитом К3 (б) з вихідних розчинів різної концентрації при: 1 – рН 1,5; 2 – рН 4,0; 3 – рН 5,5.

Цікаво, що адсорбційна ємність активованого вугілля із підвищенням рН розчинів пригнічується в більшій мірі, ніж адсорбційна здатність композиту.

Експериментально отримані ізотерми сорбції, які зображені на рис. 6, свідчать, що адсорбція іонів Cr^{6+} на поверхні досліджених зразків вугілля та композитів на його основі перебігає в один шар і є досить інтенсивною.

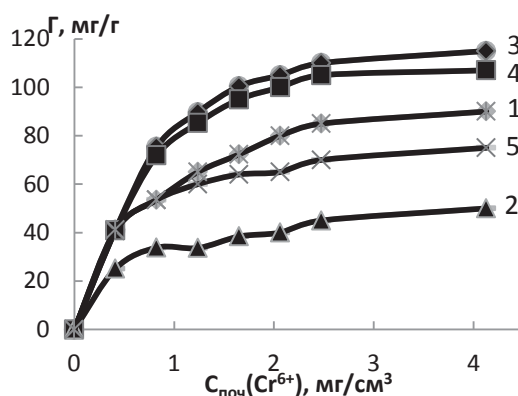


Рис. 6. Залежність питомої адсорбції Cr^{6+} з вихідних розчинів різної концентрації: 1 – БАУ_{прож}; 2 – БАУ_{окисн}; 3 – К1; 4 – К2; 5 – К3.

Найменшою адсорбційною ємністю по відношенню до іонів Cr^{6+} володіє окиснене вугілля БАУ (див. рис. 6, крива 2); максимально досягнуте її значення не перевищувало 40 мг/г. У прожареного вугілля адсорбційна ємність була дещо вищою, і найбільше її значення сягало 80 мг/г (див. рис. 6, крива 1), тобто було більшим майже у два рази, порівняно із окисненим зразком вугілля.

Найактивнішим серед композитів поглиначем хрому виявився композит з найменшим вмістом цирконію (IV) оксиду – К1; дещо нижчу сорбційну активність показав зразок К2, а композит з найбільшим вмістом цирконію (IV) оксиду (К3) за своєю адсорбційною здатністю виявився навіть слабкішим в порівнянні зі зразком вихідного активованого вугілля.

Висновки

Таким чином, гомогенне осадження цирконію (IV) оксиду на поверхні активованого вугілля призводить до зміни не тільки його хімічного складу та морфології, а й структурно-адсорбційних властивостей.

Композити "активоване вугілля – цирконію (IV) оксид" мають більш "кислу" поверхню, нижчу точку нульового заряду, більшу аніонообмінну та меншу катіонообмінну ємність у порівнянні з вихідним вугіллем.

Адсорбційні властивості композитів "активоване вугілля – цирконію (IV) оксид" залежать від кількості останнього: в порівнянні з вихідним активованим вугіллем, композити з вмістом ZrO_2 7 та 14 % показують більшу адсорбційну ємність відносно хромат-іонів, а при вмісті ZrO_2 28 % композити виявляються менш активними.

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВЕ АКТИВІРОВАНОГО УГЛЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНИХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА

И.Н. Иваненко, Т.А. Донцова, Я.П. Смитюх

Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев

e-mail: irinaivanenko@hotmail.com

На основе активированного угля марки БАУ синтезированы два образца модифицированного угля и три образца композита с различным содержанием циркония (IV) оксида. Методом электронной микроскопии определена форма и размер частиц циркония оксида, образующихся на угольной поверхности вследствие гомогенного осаждения. рН поверхности образцов синтезированных композитов находится в диапазоне от 6,7 до 7,2 и нелинейно меняется в зависимости от содержания циркония (IV) оксида. Наибольшее значение рН поверхности (8,5) показал образец активированного угля, который подвергался термообработке, а наименьшее (6,2) - уголь, который обрабатывался нитратной кислотой. Удельная площадь поверхности наименьшая у образца исходного угля ($420 \text{ м}^2/\text{г}$), а наибольшая ($780 \text{ м}^2/\text{г}$) - у композита с наименьшим содержанием циркония (IV) оксида. По мере повышения содержания ZrO_2 наблюдается уменьшение площади поверхности, очевидно, в результате заполнения внутреннего объема микро- и мезопор при его гомогенном осаждении. Активированный уголь и композиты на его основе способны к ионному обмену в широком диапазоне рН: от 2 до 12. Наибольшей точкой нулевого заряда (9,2) обладает прокаленный уголь, а наименьшей (3,8) – окисленный; для композитов переход от анионного обмена к катионному происходит при рН от 7,5 до 8,2 и отличается не существенно. По сравнению с исходным активированным углем композиты с содержанием ZrO_2 7 и 14 % показывают большую адсорбционную емкость относительно хромат-ионов, а при содержании ZrO_2 28 % композиты оказываются менее активированными.

Ключевые слова: композит, оксид циркония, активированный уголь, адсорбция хрома.

COMPOSITES BASED ON ACTIVATED CARBON FOR THE PURIFICATION OF WASTE WATER FROM THE CHROMIUM COMPOUNDS

I.M. Ivanenko, T.A. Dontsova, Y.P. Smitiukh

National Technical University of Ukraine "KPI", Kyiv

e-mail: irinaivanenko@hotmail.com

Two samples of modified carbons and three samples of composite with different contents of zirconium (IV) oxide synthesized on the basis of active coal BAU. The shape and size of zirconium oxide particles formed on the carbons surface due to the homogeneous precipitation determined using electron microscopy. pH of the samples surface of synthesized composites is in the range from 6.7 to 7.2 and nonlinearly varies depending on the content of zirconium(IV) oxide. The highest value of surface pH (8.5) shows a sample of active carbon subjected to heat treatment, and less pH (6.2) shows carbon, which treated with nitric acid. The specific surface area is the smallest in the sample of initial carbon (420 m²/g), the largest (780 m²/g) is in a composite with the least content of zirconium (IV) oxide. With increasing of ZrO₂ content the surface area decreases, apparently by filling the internal volume of micro- and mesopores due its homogeneous deposition. Active carbon and composites based on it are capable of ion exchange in a wide pH range from 2 to 12. The greatest point of zero charge (9.2) has initial carbon, and the lowest (3.8) has oxidized carbon. The transition from a cationic to anionic exchange occurs at pH from 7.5 to 8.2 for composites, and does not differ significantly. Compared with the original activated carbon composites with ZrO₂ content 7 and 14 % show a greater adsorption capacity to the chromate ion, and when the content of ZrO₂ is 28 % the composites have less active.

Key words: composite, zirconia oxide, activated carbon, chromium adsorption.

Список літератури

1. *Dermentzis K.* Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation / K. Dermentzis, A. Christoforidis, E. Valsamidou // Intern. J. Envir. Scie. – 2011. – Vol. 1, Iss. 5. – P. 697-710.
2. *Jafari A. J.* Treatment of hexavalent chromium by using a combined Fenton and chemical precipitation process / A. J. Jafari, S. Golbaz, R. R. Kalantary // J. Water Reuse Desalin. – 2013. – Vol. 3, Iss. 4. – P. 373-380.
3. *Kabir J.* Removal of chromate in trace concentration using ion exchange from tannery wastewater / J. Kabir, S. E. Ogbeide // Int. J. Envir. Res. – 2008. – Vol. 2, Iss. 4. – P. 377-384.
4. *Rengaraj S.* Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins / S. Rengaraj, Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 87, Iss. 1-3. – P. 273-287.
5. *Samaratunga SS.* Extraction of chromium (VI) by salting-out with a homogeneous, mixed solvent of water and 2-propanol: a laboratory study / SS. Samaratunga, J. Nishimoto, M. Tabata // Envir. Sci. Pollut. Res. Int. – 2008. – Vol. 15, Iss. 1. – P. 27-30.
6. *Sekkal Amina R.* Removal of chromium (III) by two-aqueous phases extraction / R. Sekkal Amina, A. Didi Mohamed [ete.] // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 167, Iss. 1-3. – P. 896-903.
7. *Rajendran A.* Extraction of Chromium from Tannery Effluents Using Waste Egg Shell Material as an Adsorbent / A. Rajendran, C. Mansiya // British J. Envir. Clim. Change. – 2011. – Vol. 1, Iss. 2. – P. 44-52.
8. *Khatoon N.* Removal of hexavalent chromium from synthetic waste water using synthetic nano zero valent iron as adsorbent / N. Khatoon, A. Husain Khan, V. Pathak, N. Agnihotri, M. Rehman // Int. J. Innov. Resear. Scie. Engineer. Technol. – 2007. – Vol. 2, Iss. 11. – P. 6140-6149.
9. *Rahmani A. R.* Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption onto synthetic nano size zerovalent iron / A. R. Rahmani, M. T. Samadi, R. Noroozi // World Acad. Scie. Engineer. Technol. – 2011. – Vol. 74. – P. 80-83.
10. *Leyva-Ramos R.* Adsorption of chromium (VI) from water solution onto organobentonite / R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P. Alonso-Davila [ete.] // J. Environ. Eng. Manage. – 2008. – Vol. 18, Iss. 5. – P. 311-317.