

MAREK KOWALSKI, ADAM KOZAK, ANITA STAROŃ\*

PRÓBY USUWANIA CHROMU(VI)  
ZE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH NA ZASADZIE  
TWORZENIA SIĘ ETRYNGITU

REMOVAL OF CHROMIUM(VI) FROM LIQUID  
INDUSTRIAL WASTES BY FORMATION OF ETTRINGITE

Streszczenie

Przedstawiono próby wykorzystania procesu tworzenia etryngitu do usuwania chromu(VI) ze ścieków przemysłowych. Syntezowano etryngity o określonych stosunkach molowych jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  do  $\text{SO}_4^{2-}$ . Przebadano możliwości podstawienia jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  jonami  $\text{CrO}_4^{2-}$  oraz stabilność etryngitu chromianowego w zależności od pH roztworu.

*Słowa kluczowe: etryngit, chrom, ścieki przemysłowe, oczyszczanie ścieków*

Abstract

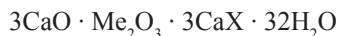
This article presents the process of ettringite formation to removal of chromium(VI) from liquid industrial wastes. There were synthesized the ettringites in specified mole ratio of  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions. The possibility of replacement of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions by  $\text{CrO}_4^{2-}$  and the stability of Cr(VI) – ettringite in different pH - value of solutions were determined.

*Keywords: ettringite, chromium, industrial wastes, waste treatment*

\* Mgr inż. Marek Kowalski, dr inż. Adam Kozak, mgr inż. Anita Staroń, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

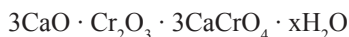
Etryngit występuje w przyrodzie jako trudno rozpuszczalny minerał o wzorze ogólnym



gdzie:

- Me – metal trójwartościowy - najczęściej jest nim  $\text{Al}^{3+}$ , może być również  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  i inne;
- X – może być anionem np. siarczanowym ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), arsenianowym ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), selenianowym ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ), molibdenianowym ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), chromianowym ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) lub innym [1].

Otrzymano również etryngit z podwójnym podstawieniem chromu [2]. W tym przypadku chrom występuje na dwóch stopniach utlenienia (III i VI)



Etryngit jest ponadto jednym z produktów hydratacji cementów ekspansywnych [3]. Może on również tworzyć się podczas zestalania się odpadów stałych, pochodzących z fluidalnego spalania węgla z jednoczesnym odsiarczaniem gazów przy użyciu sorbentów wapienowych, składowanych z wodą lub narażonych na działanie czynników atmosferycznych [4–6]. Spotykamy się tutaj z problemem zagospodarowania odpadów, a z drugiej strony ze zjawiskami, które mogą zachodzić podczas składowania i mogłyby wpływać na środowisko naturalne, a szczególnie wody.

Proces tworzenia etryngitu przeanalizowany został również pod kątem wykorzystania go do usuwania siarczanów z wody wodociągowej [7].

W Zakładach Chemicznych Alwernia przeprowadzono próby nad wykorzystaniem w praktyce metody etryngitowej, w celu oczyszczenia ścieków ze związków chromu(VI). Przetestowano w warunkach laboratoryjnych możliwość wbudowania jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  w strukturę etryngitu w środowisku alkalicznym i wytrąceniu do osadu.

Badania przeprowadzono w temperaturze 18–22°C. Do testowania posłużyły układy modelowe i ścieki z tzw. rowu opaskowego w Zakładach Chemicznych Alwernia. Ścieki te zawierały również siarczany ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) w stosunku molowym do jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  w granicach od 5:1 do 10:1, co należało uwzględnić w przeprowadzanych próbach. W danych literaturowych nie znaleziono, jakie są różnice pomiędzy etryngitem podstawionym jonami  $\text{CrO}_4^{2-}$ , a  $\text{SO}_4^{2-}$ . Badania modelowe wykonane w Zakładach Chemicznych Alwernia [8] nie potwierdziły możliwości sukcesu metody etryngitowej, będącej jednocześnie metodą tanią oraz łatwą w zastosowaniu. Przeszkodą w realizacji oczyszczania tą metodą jest współobecność jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ . Dlatego też zaistniała potrzeba sprawdzenia możliwości podstawienia jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  w obecności jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  dla różnych proporcji molowych tych składników, ale przy zachowaniu innych proporcji etryngitowych.

Niniejsze badania miały na celu sprawdzenie i opisanie możliwości podstawienia jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  jonami  $\text{CrO}_4^{2-}$  z myślą o usuwaniu jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  ze ścieków emitowanych przez zakłady chemiczne związane z produkcją związków chromu i galwanizernie. Przeprowadzono również badania rozpuszczalności etryngitu chromianowego ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCrO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) w roztworach o różnych wartościach pH. Ponadto przebadano fazy stałe i roztwory po syntezie etryngitu, jak i roztwory podczas rozpuszczania etryngitu chromianowego.

Literatura podaje dane dotyczące stabilności etryngitu w zależności od pH dla etryngitu selenianowego, siarczanowego i boranowego [1]. Pomimo, że etryngit chromianowy został również wymieniony w powyższym opracowaniu, nie zamieszczono wyników analiz tego związku.

## 2. Wyniki badań

Zsyntezowano trzy rodzaje połączeń typu etryngitu:

1. Etryngit siarczanowo-chromianowy  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaA}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (A – jony  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) przy stosunku molowym jonów  $\text{SO}_4^{2-}:\text{CrO}_4^{2-}$  równym 1:1. Każdy z jonów został dodany w ilościach stechiometrycznych, odpowiadających jego udziałom w cząsteczce etryngitu;
2. Etryngit chromianowo-siarczanowy – synteza polegała na zwiększeniu o 100% ilości jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  w stosunku do  $\text{SO}_4^{2-}$ , który był w ilościach stechiometrycznych, co odpowiadało proporcji molowej  $\text{CrO}_4^{2-}:\text{SO}_4^{2-}$  równej 2:1;
3. Czysty etryngit chromianowy ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCrO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ).

Metoda syntezy etryngitów (1) i (2) polegała na reakcji zawiesiny powstałej w wyniku dodawania CaO do wody i utworzeniu się  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , z roztworem siarczanu(VI) glinu oraz chromianu(VI) potasu w odpowiednich stosunkach molowych. W przypadku etryngitu chromianowego reakcja  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  przebiegała z roztworem chlorku glinu (aby wykluczyć obecność jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ ) oraz roztworem chromianu(VI) potasu w stosunkach molowych: 6:2:6.

Ilości odczynników stosowanych podczas syntezy etryngitów podano w tabeli 1.

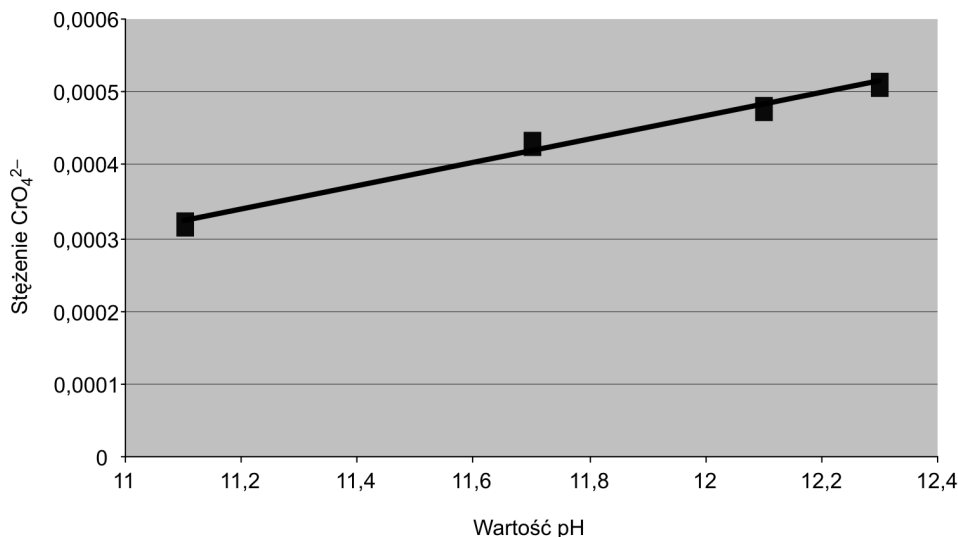
Tabela 1

**Ilości odczynników stosowanych podczas syntezy etryngitów:**  
**I do IV – etryngit siarczanowo-chromianowy (1:1),**  
**V – etryngit siarczanowo-chromianowy (1:2), VI – etryngit chromianowy**

| Odczynnik  | Udział składników w poszczególnych syntezach |         |         |         |         |         |
|--|--|---------|---------|---------|---------|---------|
|  | I  | II      | III     | IV      | V       | VI      |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | 3,3254g                                      | 3,3266g | 3,3274g | 3,3329g | 3,3312g | –       |
| $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$               | –  | –       | –       | –       | –       | 7,9862g |
| $\text{K}_2\text{CrO}_4$                               | 2,9135g                                      | 2,9075g | 2,9084g | 2,9088g | 5,8215g | 9,5974g |
| CaO  | 1,6925g                                      | 1,8329g | 1,9687g | 2,1103g | 1,6943g | 5,5753g |
| $\text{H}_2\text{O}$                                   | 500,0g                                       | 500,0g  | 500,0g  | 500,0g  | 500,0g  | 500,0g  |
| $\text{CrO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ mol/<br>mol       | 1:1  | 1:1     | 1:1     | 1:1     | 1:2     | –       |

Po ustaleniu się stanu równowagi po syntezie poszczególnych etryngitów wykonano pomiar pH. Jego wartości przedstawiono w tabeli 2. Na podstawie uzyskanych wyników daje się zauważyć, że dla proporcji wyjściowej jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  do  $\text{SO}_4^{2-}$  równej 1:1 można osiągnąć większe wbudowanie pierwszego z nich prowadząc syntezę przy zwiększonym pH (rys. 1).

Ilość wbudowanego jonu  $\text{CrO}_4^{2-}$  jest jednak niewielka. W granicach pH od 11,1 do 12,3 wzrost zawartości w fazie stałej jonów chromianowych wynosi około 60%. Niewielki wzrost zawartości  $\text{CrO}_4^{2-}$  w etryngicie jest również zauważalny, gdy zwiększy się udział  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Dla proporcji molowej  $\text{CrO}_4^{2-}:\text{SO}_4^{2-}$  równej 2:1 (tab. 3, pozycja 4–5, próbka V) wzrost  $\text{CrO}_4^{2-}$  w fazie stałej wynosi około 88%.



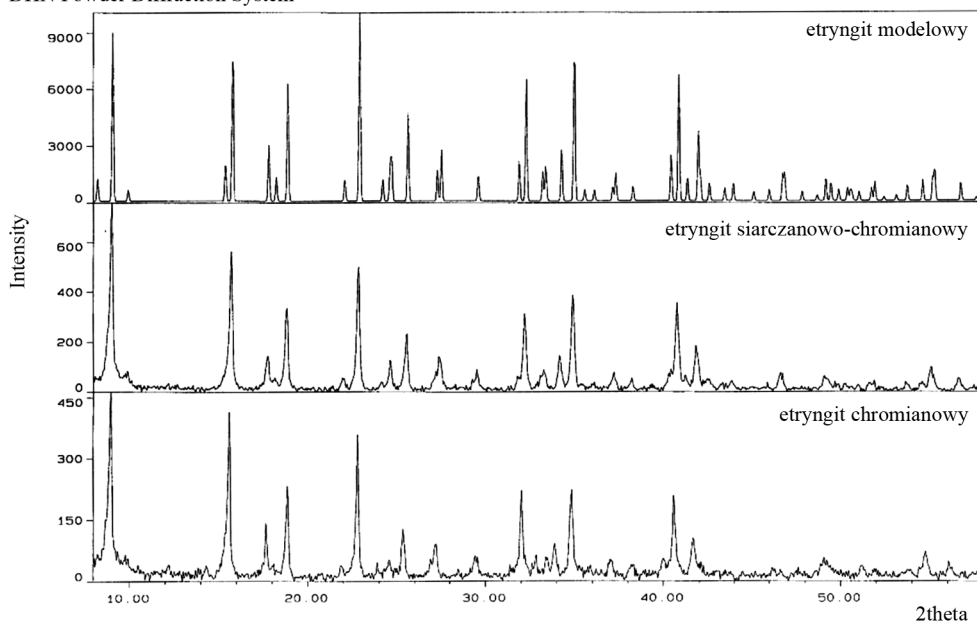
Rys. 1. Zależność podstawienia jonów chromianowych od wartości pH środowiska reakcji

Fig. 1. Relationship of substitution chromate ions in different pH-value

Oddzielone fazy stałe (syntetyzowane etryngity) poddano analizie chemicznej oraz fazowej. Badania dyfrakcji rentgenograficznej wskazują na pełną analogię w budowie syntetyzowanych etryngitów do etryngitu modelowego. Rysunek 2 przedstawia dyfraktogram modelowego etryngitu glinowego oraz etryngitów (siarczanowo-chromianowy, chromianowy), syntetyzowanych w powyżej opisany sposób (tab. 1). Zauważalne jest duże podobieństwo pomiędzy powyższymi związkami.

Syntezowane etryngity zmineralizowano, a następnie po odpowiednim przygotowaniu próbek, poddano analizie na obecność jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  oraz  $\text{Al}^{3+}$  (tab. 2). Zawartość jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w roztworach oznaczano metodą analizy wagowej poprzez wytrącenie w postaci trudno rozpuszczalnej soli  $\text{BaSO}_4$ . Jony  $\text{CrO}_4^{2-}$  oznaczano metodą nadmanganową [9]. Metoda ta polega na reakcji próbki badanej z solą Mohra (sól podwójna siarczanu(VI) żelaza(II) z siarczanem(VI) amonu o wzorze  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Żelazo z soli Mohra utlenia się redukując chrom z +6 na +3 stopień utleniania. Pozostały nadmiar nie utlenionego żelaza zostaje odmiareczkowany mianowanym roztworem manganianu(VII) potasu ( $\text{KMnO}_4$ ). Wapń oznaczono za pomocą analizy miareczkowej przy użyciu wersenianu disodowego (EDTA) z wytworzeniem kompleksu wapnia [9]. Zawartość jonów  $\text{Al}^{3+}$  zanalizowano za pomocą plazmowej emisyjnej spektroskopii atomowej (ICP). Wyniki analizy przeliczono na ilość moli poszczególnych jonów w jednym molu etryngitu i przedstawiono w tabeli 3.

DHN Powder Diffraction System



Rys. 2. Dyfraktogram etryngitu modelowego, siarczanowo - chromianowego oraz chromianowego

Fig. 2. Fig. X-ray diffractograms of ettringite of: reference standard, S(VI)Cr(VI)-ettringite and Cr(VI)-ettringite

Tabela 2

### Wyniki analiz w postaci stężeń jonów pochodzących z rozpuszczenia etryngitu

| Próbka<br>(symbol<br>etryngitu) | pH*   | Masy<br>naważek<br>etryngitu | Stężenie<br>$\text{CrO}_4^{2-}$<br>[mol/l] | Stężenie<br>$\text{SO}_4^{2-}$<br>[mol/l] | Stężenie<br>$\text{Ca}^{2+}$<br>[mol/l] | Stężenie<br>$\text{Al}^{3+}$<br>[mol/l] | Stosunek<br>$\text{CrO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$<br>[mol/mol] |
|---------------------------------|-------|------------------------------|--|---|---|---|---|
| 1                               | 2     | 3                            | 4  | 5   | 6                                       | 7                                       | 8   |
| I                               | 11,10 | 0,6686                       | 0,00032                                    | 0,0058                                    | 0,013                                   | 0,0061                                  | 1:1   |
| II                              | 11,70 | 0,7680                       | 0,00043                                    | 0,0049                                    | 0,011                                   | 0,0047                                  | 1:1   |
| III                             | 12,10 | 0,7157                       | 0,00048                                    | 0,0054                                    | 0,013                                   | 0,0051                                  | 1:1   |
| IV                              | 12,30 | 0,6775                       | 0,00051                                    | 0,0046                                    | 0,011                                   | 0,0044                                  | 1:1   |
| V                               | 11,15 | 0,5915                       | 0,00060                                    | 0,0064                                    | 0,014                                   | 0,0068                                  | 1:2   |

\* pH roztworu nad etryngitem po ustaleniu się stanu równowagi

Z analiz zestawionych w tabeli 2 wynika, że proporcje poszczególnych składników fazy stałej są bardzo zbliżone do proporcji odpowiadającej teoretycznej ilości tych składników w etryngicie.

Zestawione powyżej badania wskazują na fakt, że podstawienie jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  w obecności jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  jest praktycznie niemożliwe. Zjawisko to można wyjaśnić różnicą warto-

ści iloczynów rozpuszczalności siarczynu(VI) wapnia oraz chromianu(VI) wapnia. Według danych literaturowych iloczyn rozpuszczalności dla  $\text{CaSO}_4$  wynosi  $6,1 \cdot 10^{-5}$ , natomiast dla  $\text{CaCrO}_4$   $2,3 \cdot 10^{-2}$  [10]. Niższa wartość dla siarczynu(VI) wapnia jest powodem łatwiejszego wbudowywania się w strukturę etryngitu. Z tego też powodu nie można było zastosować tej metody oczyszczania infiltratów w Zakładach Chemicznych Alwernia [8].

Tabela 3

**Wyniki analizy w przeliczeniu na ilości moli poszczególnych jonów w 1 molu etryngitu**

| Ilość moli jonów w 1 molu etryngitu |                  |                  |                    |                     |
|-------------------------------------|------------------|------------------|--------------------|---------------------|
| Symbol etryngitu                    | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Al}^{3+}$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{CrO}_4^{2-}$ |
| 1                                   | 2                | 3                | 4                  | 5                   |
| I                                   | 6,3              | 3,0              | 2,8                | 0,2                 |
| II                                  | 4,9              | 2,0              | 2,4                | 0,2                 |
| III                                 | 5,9              | 2,3              | 2,3                | 0,3                 |
| IV                                  | 5,5              | 2,2              | 2,1                | 0,3                 |
| V                                   | 6,0              | brak danych      | 2,9                | 0,3                 |

Zbadano również rozpuszczalność etryngitu chromianowego (tab. 1, próbka VI) w środowiskach o różnym pH oraz wodzie destylowanej. Wartość pH regulowano dodatkiem kwasu siarkowego bądź zasady sodowej (tab. 4).

Tabela 4

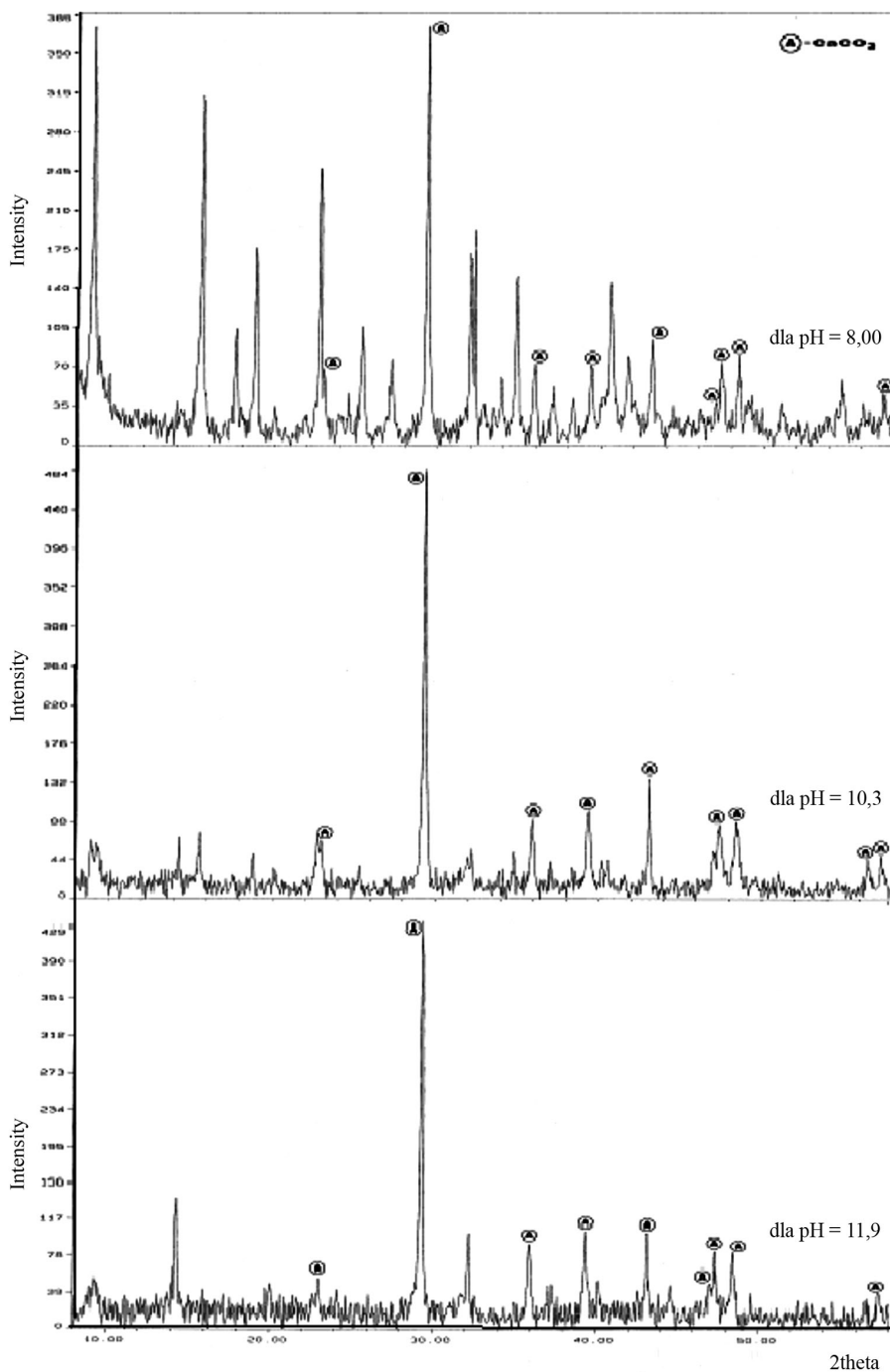
**Ilości kwasu i zasady oraz uzyskane wartości pH roztworów częściowego rozpuszczania etryngitu chromianowego**

| Nr kolby | Naważki etryngitu [g] | Ilość dodanego 0,1 mol $\text{H}_2\text{SO}_4$ [ml] | Ilość dodanego 0,1 mol NaOH [ml] | pH po osiągnięciu stanu równowagi |
|----------|-----------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1        | 2                     | 3   | 4                                | 5                                 |
| I        | 0,6741                | 41  | –                                | 4,20                              |
| II       | 0,5825                | 24  | –                                | 5,70                              |
| III      | 0,5622                | 11  | –                                | 8,00                              |
| IV       | 0,5936                | 6   | –                                | 9,20                              |
| V        | 0,6473                | –   | –                                | 10,30                             |
| VI       | 0,6455                | –   | 2                                | 10,80                             |
| VII      | 0,6259                | –   | 20                               | 11,90                             |

Tabela 5

**Wyniki analiz na zawartość poszczególnych jonów w zależności od pH**

| Nr kolby | pH roztworu | Stężenie $\text{CrO}_4^{2-}$ [mol/l] | Stężenie $\text{Ca}^{2+}$ [mol/l] | Stężenie $\text{Al}^{3+}$ [mol/l] |
|----------|-------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1        | 2           | 3                                    | 4                                 | 5                                 |
| I        | 4,20        | 0,0051                               | 0,0154                            | 0,0059                            |
| II       | 5,70        | 0,0046                               | 0,0139                            | 0,0004                            |
| III      | 8,00        | 0,0043                               | 0,0104                            | 0,0002                            |
| IV       | 9,20        | 0,0043                               | 0,0086                            | 0,0008                            |
| V        | 10,30       | 0,0021                               | 0,0094                            | 0,0012                            |
| VI       | 10,80       | 0,0015                               | brak danych                       | 0,0013                            |
| VII      | 11,90       | 0,0017                               | 0,0023                            | 0,0018                            |



Rys. 3. Dyfraktogramy etryngitu chromianowego dla pH = 8,00; 10,3; 11,9

Fig. 3. X-ray diffractograms of ettringite, pH = 8,00; 10,3; 11,9

Próbki przygotowane w podany powyżej sposób zostawiono na dwa dni w celu osiągnięcia stanu równowagi. Po ustaleniu się stałych wartości pH roztworów w próbkach, przesączono roztwory z nad nierozpuszczonej fazy stałej i analizowano na zawartość jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  (tab. 5). Fazę stałą dla próbek ze środowiska alkalicznego (3, 5, 7, tab. 5) poddano analizie rentgenograficznej (rys. 3).

Pik pochodzący od  $\text{CaCO}_3$  jest wynikiem reakcji roztworu alkalicznego z  $\text{CO}_2$  atmosferycznym.

Jak widać z rentgenogramów stabilność etryngitu spada ze spadkiem pH co przejawia się między innymi zanikiem głównego piku etryngitu przy wartości około 9 (20).

W środowisku kwaśnym, w przedziale pH od 4,2 do 5,7 obserwuje się spadek stężenia glinu, aż do całkowitego wytrącenia do osadu przy pH 5,7–8,0. Następnie ze wzrostem pH obserwuje się wzrost stężenia  $\text{Al}^{3+}$  w roztworze. Brak jonów glinu w roztworze (pH 5,7–8,0) związany jest z wytrąceniem w postaci wodorotlenku glinu, który charakteryzuje się bardzo niskim iloczynem rozpuszczalności. Wzrost stężenia  $\text{Al}^{3+}$  w roztworze związane jest z przejściem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  w  $\text{AlO}_3^{3-}$ .

Dla jonu  $\text{CrO}_4^{2-}$  można zaobserwować 3 obszary jego obecności w roztworze: pierwszy, w przedziale pH od 4,2 do 9,2 – faza łagodnego spadku stężenia w roztworze. Drugi, pH od 9,2 do 10,3 – faza gwałtownego spadku stężenia. Trzeci, powyżej pH = 10,3 – obserwuje się minimalny wzrost stężenia chromianów w roztworze.

W miarę wzrostu pH następuje zmniejszenie się ilości jonów przechodzących do roztworu jonów, aby przy pH > 12 etryngit pozostał stosunkowo trwały. W środowisku silnie kwaśnym obserwuje się całkowite rozpuszczenie etryngitu. Potwierdzają to rentgenogramy (rys. 5) fazy stałej z próbek 3, 5, 7 (tab. 4). Jak widać ze wzrostem pH fazę stałą stanowi etryngit.

### 3. Wnioski

- Otrzymywanie etryngitu chromianowego jest możliwe tylko w przypadku zastosowania składników nie zawierających jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ ;
- W przypadku obecności jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ , podczas syntezy etryngitu chromianowego, następuje pełne wbudowanie tych jonów w strukturę tworzącego się związku, natomiast jony  $\text{CrO}_4^{2-}$  pozostają w roztworze. Niemożliwe jest zatem usuwanie odpadów chromowych poprzez strącanie w postaci etryngitu w ściekach, w których znajdują się jony siarczanowe;
- Przyczyną niemożliwości wbudowania w strukturę etryngitu jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  w obecności jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ , jest większa wartość iloczynu rozpuszczalności chromianu(VI) wapnia od siarczanu(VI) wapnia;
- Wartość pH roztworu wyjściowego jak i zmienny stosunek molowy jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  do  $\text{CrO}_4^{2-}$  w minimalnym stopniu wpływają na zwiększenie udziału jonów  $\text{CrO}_4^{2-}$  w fazie stałej;
- Etryngit chromianowy pod wpływem obniżania pH środowiska ulega stopniowemu rozkładowi. Pozostaje stabilny tylko przy wartości pH większej od 12.

### Literatura

- [1] Hasset D.J., McCarthy G.J., *Ettringite formation in coal ash as a mechanism for stabilization of hazardous trace elements*”, 9-th International Ash Use Symposium Jan, 1991, Vol. 2, paper 17.



- [2] Kozak A.A., Kozak A.J., Kowalski Z., Wieczorek-Ciurowa K., *Synthesis of the ettringite containing chromium(III) and chromium(VI)*, Polish Journal of Chemical Technology, 4, 4 17-18, 2002.
- [3] Kurdowski W., *Chemia Cementu*, PWN, Warszawa 1991.
- [4] Bulewicz E., Kozak A., *Przemiany fazowe zachodzące w popiołach węglowych z palenisk fluidalnych*, Czasopismo Techniczne, z. 6-Ch/1996, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, s. 1.
- [5] Bulewicz E., Dudek K., Anthony E., *Zachowanie się popiołów z cyrkulacyjnych palenisk fluidalnych z wodą, zmiany zachodzące w czasie*, Materiały konferencyjne.
- [6] Florek S., Rokita J., *Możliwości wykorzystania gęstych zawiesin popiołów lotnych w wodzie w procesach składowania odpadów w przemyśle chemicznym*, Chemik 9/94.
- [7] Woroszyńska A., Von Leuven K., Wilms D., *Removal of sulphates from tap water by precipitation or crystallization of ettringite*, X-th International Conference: Chemistry for Protection of the Environment, Lublin 1995, s. 65.
- [8] Kozak A., *Opracowanie metody oczyszczania filtratów*, Sprawozdanie dla Zakładów Chemicznych Alwernia.
- [9] Lipiec T., Szmal Z., *Chemia analityczna*, Warszawa 1980.
- [10] *Poradnik fizykochemiczny*, Praca zbiorowa, WNT, 1961.