

УДК 546.766

**О.В. Колесова, С.В. Островский, В.Н. Басов**Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет, Пермь, Россия**А.А. Циппер**ООО «Межрегиональный центр биологических  
и химических технологий», Пермь, Россия**ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА  
ИЗ ШЛАМОВ ХРОМАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

*При переработке хромовых руд в производстве хромовых соединений, в частности хромата натрия, в качестве отхода образуется хроматный шлам, основная часть которого подлежит захоронению в шламохранилищах. В настоящее время не существует действующих технологий переработки отходов предприятий, специализирующихся на производстве хромовых солей.*

*Целями поисковых исследований являлись следующие: оценка на основании литературных источников возможных и наиболее перспективных направлений обезвреживания и утилизации шламов хроматного производства, а также экспериментальная проверка перевода хрома, содержащегося в шламе, в растворимое состояние с последующей возможной утилизацией образующихся растворов.*

*Проведены информационные исследования по проблеме переработки хромсодержащих отходов, а также лабораторные исследования процесса выщелачивания хрома из шламов хроматного производства водой, соляной кислотой, раствором щелочи. Изучено влияние обработки водной суспензии хроматного шлама озоном. Показана принципиальная возможность использования процесса озонирования для перевода нерастворимых соединений трехвалентного хрома в водорастворимые соединения шестивалентного хрома. Исследовано распределение частиц шлама по размерам, и аналитически определено содержание хрома во фракциях шлама различного размера.*

**Ключевые слова:** хром, озонирование, обезвреживание шлама хроматного производства, экология, обработка.

**O.V. Kolesova, S.V. Ostrovskiy, V.N. Basov**

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

**A.A. Tsipper**

LLC "Interregional Center of Biological and Chemical Technologies",  
Perm, Russian Federation

## **SEARCH RESEARCH ON EXTRACTION OF CHROMIUM COMPOUNDS FROM THE SLURRY CHROMATE PRODUCTION**

*Chromium-containing wastes from various industrial sectors are under critical review. Steel and ferroalloys production factories, leather processing plants, as well as companies that burn oil and coal are such industrial activity that generates chromium-bearing wastes in different forms. There are several methods which are used for chrome waste treatment such as chemical treatment, biological treatment, using of physical processes etc. Ozonation, or advanced oxidation processes (utilising ozone decomposition products as oxidants) are widely used in industrial wastewater and drinking water treatment plants. In these applications the use of ozone is based on ozone and its decomposition by-products being strong oxidants. In this paper, the possible oxidation of non-Cr(VI) Cr-containing materials suspended in water during ozonation, is presented. Chemical and gravimetric composition was analyzed. The elemental composition of sludge was studied by using such methods as scanning electron microscope with high resolution of X-ray fluorescence attachment, X-ray diffractometer, and chemical methods.*

*The aim of the research is to find out the most promising directions of sludge chromate detoxification and utilization, and experimental verification of chromium translation into a soluble state, which is contained in the sludge with the eventual disposal of the obtained solutions.*

**Keywords:** *chrome, ozonation, production chromate sludge neutralization, ecology, treatment.*

Техногенные отходы хроматных производств содержат 5–7 % хрома, в том числе водорастворимый шестивалентный хром, являющийся одним из наиболее токсичных компонентов промышленных отходов, которые отравляют воду, почву, негативно влияют на жизнедеятельность всех живых организмов. Установлено, что соединения хрома

обладают высокой токсичностью и канцерогенностью [1, 2]. Предотвращение загрязнения окружающей среды соединениями хрома представляет сложную и важную задачу с точки зрения снижения экологической безопасности. Большое количество хрома выбрасывается теплоэлектростанциями, которые работают на буром и каменном угле. Главные антропогенные источники выбросов этого металла – заводы по производству стали и ферросплавов (80 % от общего выброса), а также предприятия, которые сжигают нефть и уголь (15 %). В химической промышленности хромит является главным сырьем для производства хромовых солей – хроматов и бихроматов. При его переработке образуется хром, содержащий шлам, технология переработки которого не разработана.

Опираясь на литературные данные, можно выделить несколько способов, направленных на извлечение соединений хрома из отвалов, такие как химический, ферментно-микробиологический, термический, биологический и др. [3–9]. Значительная часть зарубежных патентов направлена на разработку способов очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома<sup>1</sup> [10]. В частности, предложен биоадсорбент на основе мембраны, содержащей яичную скорлупу и модификатор полиэтиленимин, который является водорастворимым комплексобразующим полимером. Полиэтиленимин образует комплексы с шестивалентным хромом, а также способен проявлять восстановительные свойства.

Многие из существующих на данный момент методов являются дорогостоящими. Кроме того, известно, что извлечение соединений хрома с использованием микроорганизмов или ферментов представляет собой достаточно затратный по времени процесс. Большинство из существующих в настоящий момент способов направлено лишь на обезвреживание хромосодержащих отходов и не учитывает потенциальную возможность повторного использования содержащегося в шламе хрома. На наиболее прогрессивных зарубежных предприятиях

---

<sup>1</sup> Chromium (VI) detoxifying adsorbent and preparation method thereof: pat. CN102380355, США / Yuming Huang, Bin Liu. 2013.

High-efficient chrome collecting agent used for processing industrial waste water and preparation method thereof: pat. CN102603047, США / Cao Zhengping, Zhang Biao. 2012.

Method of sorbent purification of sewages from chrome (III), iron(III), copper(II) and cadmium (II) ions: пат. 2500623, Россия / И. Филатова, А. Филатов, Л. Мазитов. 2013.

Method for treating hexavalent chromium wastewater by utilizing blast furnace slag: pat. CN102115276, США / W. Yuzheng, Y. He, X. Xiangxin, L. Xuefei. 2012.

отходы проходят специальную обработку для нейтрализации шестивалентного хрома, после чего складываются. Целесообразным кажется рассмотреть другой путь утилизации хрома, содержащегося в шламах, в частности перевод всего хрома в водорастворимое шестивалентное состояние и последующее его выщелачивание водой с получением более или менее концентрированных растворов, которые могли быть возвращены в производство хромата натрия.

В качестве перспективного способа извлечения соединений хрома из отвалов можно рассматривать озонирование водных хромсодержащих растворов. Озонирование или иные процессы окисления (использующие продукты разложения озона в качестве окислителей) широко используются в промышленности при очистке сточных вод и питьевой воды. В этих случаях использование озона основано на применении озона и продуктов его разложения как сильных окислителей [11]. Использование озона при очистке воды эффективно по причине того, что гидроксильные радикалы, образующиеся в процессе разложения озона, являются сильными окислителями [12–14]. W. van der Merwe с соавторами [11] показали, что применение озонирования с целью обезвреживания хромовых руд в Южной Африке является эффективным способом. Авторами была рассмотрена возможность использования озонирования суспензии хромитовой руды или шлака от производства феррохрома для перевода трехвалентного хрома в шестивалентный.

Настоящая работа посвящена поисковым исследованиям, направленным на извлечение хрома из шламов (отвалов) хроматного производства с целью снижения их токсичности и утилизации образующихся при извлечении хромсодержащих полупродуктов. Объектом исследования является технология извлечения хрома из шламов хроматного производства.

### **Материалы, методы исследования и анализа**

В качестве исходного материала для исследований был использован шлак (отвал) хроматного производства. Шлак представляет собой тонкодисперсный порошок темного цвета. Примерный химический и минералогический состав шлака приведен в табл. 1, 2.

Таблица 1

Химический состав шлама

№ п/п	Наименование показателей	Массовые доли компонентов (в сухом шламе), %	
		Среднее арифметическое	Диапазон значений (максимальное–минимальное)
1	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (общий)	7,8	8,5–4,8
2	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (в пересчете на Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,8	2,0–0,8
3	CaCrO <sub>4</sub> (в пересчете на Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,4	1,6–0,7
4	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (неразложненный)	5,4	8,0–3,9
5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1	11,6–4,8
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7	6,1–2,0
7	SiO <sub>2</sub>	6,9	8,5–4,0
8	CaO (общий)	28,4	38,0–24,0
9	CaO (активный)	1,2	2,0–0,6
10	MgO	23,8	25,0–18,0
11	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (общий)	3,0	4,0–0,5
12	Потери при прокаливании (950 °С)	7,1	14,0–6,0
13	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,1	4,2–0,6
14	H <sub>2</sub> O (в исходном)	28,0	32,0–22,0

Таблица 2

Минеральный состав шламов монохроматного производства

Лежалый шлам доломитной технологии	Лежалый шлам известково-шламовой технологии	Свежий шлам известково-шламовой технологии
Кальцит – CaCO <sub>3</sub>	Кальцит – CaCO <sub>3</sub>	Кальцит – CaCO <sub>3</sub>
Портландит – Ca(OH) <sub>2</sub>	Портландит – Ca(OH) <sub>2</sub>	Портландит – Ca(OH) <sub>2</sub>
Браунмиллерит – Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Браунмиллерит – Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Браунмиллерит – Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Силикат кальция – Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Силикат кальция – Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Силикат кальция – Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Доломит – CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Доломит – CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	–
Оксид магния – MgO	Оксид магния – MgO	Оксид магния – MgO
Трона – Na <sub>3</sub> H(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Трона – Na <sub>3</sub> H(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Трона – Na <sub>3</sub> H(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Пирсонит – Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Пирсонит – Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	–
Пироаурит – Mg <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> ·CO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4,5</sub>	Пироаурит – Mg <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> ·CO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4,5</sub>	–
–	Магнезит MgCO <sub>3</sub>	–
–	–	Силикат кальция – Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>
Гилебрандит – Ca <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub>	–	–
Фаялит – Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	–	–
Силикат магния – MgSiO <sub>3</sub>	Силикат магния – MgSiO <sub>3</sub>	–
NaCa <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>15</sub> ·15H <sub>2</sub> O	NaCa <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>15</sub> ·15H <sub>2</sub> O	NaCa <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>15</sub> ·15H <sub>2</sub> O

## Окончание табл. 2

Лежалый шлам доломитной технологии	Лежалый шлам известково-шламовой технологии	Свежий шлам известково-шламовой технологии
Хроматит – $\text{CaCrO}_4$	Хроматит – $\text{CaCrO}_4$	Хроматит – $\text{CaCrO}_4$
$\text{Ca}_9\text{Cr}_6\text{O}_{24}$	–	$\text{Ca}_9\text{Cr}_6\text{O}_{24}$
Оксид хрома – $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Оксид хрома – $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Оксид хрома – $\text{Cr}_2\text{O}_3$
–	$\text{CaCr}_2\text{O}_7$	–
–	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)\text{OH}$	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)\text{OH}$
$\text{Fe}(\text{CrO}_4)\text{OH}$	$\text{Fe}(\text{CrO}_4)\text{OH}$	–

По этим данным содержание соединений хрома в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляет, мас. %: общее – 4,8–8,5;  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  – 0,8–2,0;  $\text{CaCrO}_4$  – 0,7–1,6; неразложившийся оксид хрома – 3,9–8,0. Таким образом, по имеющимся данным общее содержание хрома в среднем – 7,8 %, содержание шестивалентного хрома – 3,2 %.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре XRD 7000. Элементный состав шлама и образцов шлама после выщелачивания определяли на сканирующем электронном микроскопе S-3400N японской фирмы HITACHI с рентгенофлуоресцентной приставкой фирмы Bruker. Гранулометрический анализ исходного шлама проводили на лазерном анализаторе размеров твердых частиц марки Mastersizer 2000 фирмы Malvern. Озонирование шлама и деструкция озона проводились с использованием озонатора марки ОГВК-02В (ЗАО «МЭЛП», Россия) и деструктора ДТК-10 (ЗАО «МЭЛП», Россия).

### Методика эксперимента

На первом этапе были проведены опыты по выщелачиванию шлама водой, 10%-ным раствором соляной кислоты и 30%-ным раствором NaOH.

Опыты проводились в стеклянной колбе емкостью 250 мл при комнатной температуре (220 °C), перемешивании мешалкой с числом оборотов 250 об/мин и времени выщелачивания 30 мин. В опытах брали навеску шлама 5 г, количество жидкой фазы: воды – 100 мл, соляной кислоты – 50 мл, раствора щелочи – 40 мл.

На втором этапе были проведены опыты по выщелачиванию шлама водой с одновременной обработкой суспензии озоном. Предварительно перед процессом озонирования проводили гранулометрический анализ исходного шлама. Процесс озонирования осуществлялся в склянке Дрекслея с притертой пробкой, барботером и отводящей

трубкой. Через барботер в суспензию подавали воздух, содержащий озон концентрацией 10 мг/л, с расходом 1,6 л/мин. Озоновоздушную смесь получали в лабораторном озонаторе марки ОГВК-02В (ЗАО «МЭЛП», Россия). Остаточный озон на выходе из реактора удаляли из газовой фазы с использованием деструктора ДТК-10 (ЗАО «МЭЛП», Россия). Количество воды для выщелачивания брали 100 мл, количество шлама – 5 г. Время опытов 30 и 45 мин.

После опытов суспензию фильтровали, осадки высушивали и проводили их рентгенофазовый и элементный анализ. Раствор после выщелачивания водой и озонирования суспензии анализировали на содержание хрома атомно-адсорбционным методом. Исходный шлам и твердую фазу после обработки водой и озонирования анализировали на содержание хрома с использованием атомно-эмиссионного метода в Центре аналитических исследований ОАО «МНИИЭКО ТЭК».

### **Результаты и их обсуждение**

По данным анализа, при выщелачивании водой в раствор переходили водорастворимые соединения хрома в количестве 22 % от содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходном шламе.

При обработке шлама соляной кислотой в раствор переходили соединения кальция, магния, алюминия и железа. Остаток содержал, по данным анализа, 54,78 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , что составляло 80 % в пересчете на исходный шлам. Твердый остаток после выщелачивания соляной кислотой по составу близок к хромиту железа.

На втором этапе была проверена возможность использования озонирования для окисления трехвалентного хрома, содержащегося в шламе хроматного производства, в предположении последующей утилизации получаемых при этом растворов шестивалентного хрома.

Результаты сравнения степени выщелачивания хрома водой без обработки озоном и с обработкой озоном представлены в табл. 3.

Результаты анализа образцов на содержание хрома приведены в табл. 4.

Результаты анализа растворов показали, что наибольшее количество хрома переходит в раствор при выщелачивании шлама соляной кислотой (209,6 мг при выщелачивании 5 г шлама). При выщелачивании 5 г шлама водой в раствор переходит 138,9 мг хрома, при выщелачивании раствором щелочи – 76 мг.

Таблица 3

Степень выщелачивания хрома при обработке шлама водой и озоном по данным рентгенофлуоресцентного анализа кристаллических объектов

№ п/п	Способ выщелачивания	Степень перехода хрома в водный раствор, % от исходного содержания в шламе
1	Выщелачивание водой, температура комнатная, количество воды 100 мл, шлама – 5 г. Перемешивание мешалкой 250 об/мин, время – 30 мин	22,2
2	Выщелачивание водой с одновременным барботажем воздуха с озоном, температура комнатная, количество воды 100 мл, шлама – 5 г. Перемешивание за счет барботажа, время – 30 мин	48,4
3	Выщелачивание водой с одновременным барботажем воздуха с озоном, температура комнатная, количество воды 100 мл, шлама – 5 г. Перемешивание за счет барботажа, время – 45 мин	72,5

Таблица 4

Результаты определения хрома в образцах методом атомно-адсорбционного анализа

Наименование пробы	Объем жидкой пробы, мл	Содержание хрома, мг/л
Раствор после обработки водой	100	1398
Раствор после обработки соляной кислотой	50	4192
Раствор после обработки раствором щелочи	40	1902
Исходный шлам	–	30

Анализ исходного шлама показал заниженный результат по содержанию хрома – 3,03 или 4,46 % в пересчете на  $Cr_2O_3$ .

Таким образом, в последующих исследованиях сделана попытка оценить содержание хрома в твердых образцах. Нами использовались результаты определения элементного состава на сканирующем электронном микроскопе S-3400N японской фирмы HITACHI с рентгенофлуоресцентной приставкой фирмы Bruker. На основе этих результатов рассчитаны вероятные степени перехода хрома в раствор, которые приведены в табл. 3.



Ниже приведены результаты анализа исходного шлама и твердой фазы после выщелачивания шлама водой при обработке суспензии озоном в течение 45 мин (рис. 1).

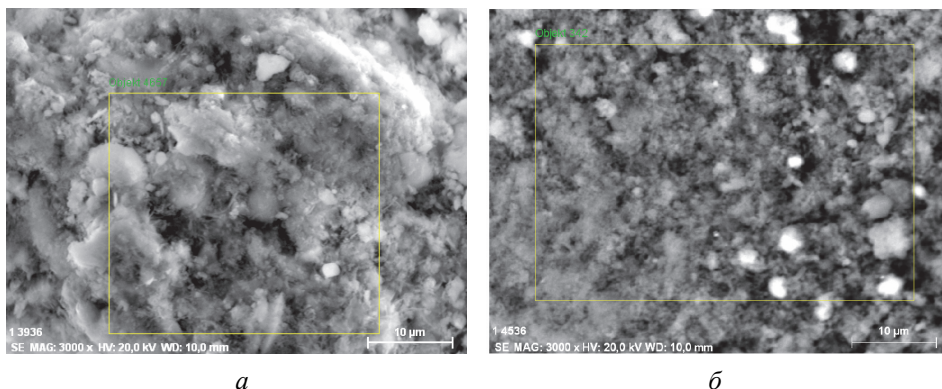


Рис. 1. Снимки исходного шлама – *а* ( $\times 3000$ ) и шлама после обработки водой и озоном в течение 45 мин – *б* ( $\times 3000$ )

В табл. 5 представлены результаты элементного анализа исходного шлама и шлама после обработки водой и озоном в течение 45 мин.

Таблица 5

Элементный состав исходного шлама и шлама после обработки водой и озоном в течение 45 мин

Элемент	Содержание в исходном шламе, %	Содержание в исходном шламе после обработки водой и озоном в течение 45 мин, %
C	7,10	18,50
O	42,98	46,58
Na	2,21	0,61
Mg	5,25	2,33
Al	2,53	0,89
Si	3,24	1,41
Ca	25,44	26,26
Cr	4,40	1,21
Fe	6,85	2,11

Результаты качественного рентгенофазового анализа исходного шлама коррелируют с данными минерального состава (см. табл. 2). Дифрактограмма исходного шлама показана на рис. 2.

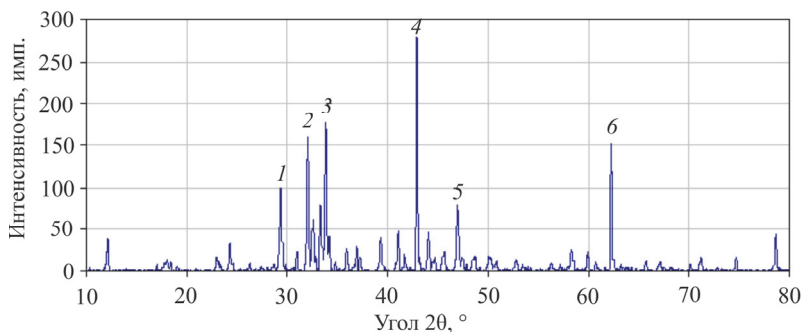


Рис. 2. Дифрактограмма исходного шлама: 1 –  $\text{CaCO}_3$ ; 2 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 3, 5 –  $\text{Ca}_2(\text{AlFe})_2\text{O}_5$ ; 4, 6 –  $\text{MgO}$

Как показал анализ электронно-микроскопических и рентгенофазовых исследований, вследствие неоднородности минералогического состава шлама результаты определения содержания хрома в образцах колеблются и зависят от выбора конкретного кристаллического объекта. По данным рентгенофазового анализа можно сказать, что в шламе преобладают такие вещества, как  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_2(\text{AlFe})_2\text{O}_5$  и  $\text{MgO}$  (см. рис. 2). Кроме того, в нем содержатся в меньших количествах следующие компоненты:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Это позволило определить лишь тенденцию уменьшения содержания хрома в шламе после обработки водой и озонирования суспензии. Данный факт был подтвержден химическим анализом растворов после отделения твердой фазы, а также анализом твердой фазы атомно-эмиссионным методом.

Далее было сделано предположение, что слабое влияние озона на процесс окисления трехвалентного хрома может быть связано с тем, что трехвалентный хром в шламе в основном находится в крупных частицах неразложившейся хромитовой руды и поэтому скорость гетерогенного процесса окисления озоном мала. Для проверки этого предположения было решено провести анализ на содержание хрома фракций исходного шлама с различными размерами частиц.

Исходный шлам был подвергнут гранулометрическому анализу с помощью лазерного анализатора размеров твердых частиц. Результаты этого анализа приведены ниже. Было установлено, что средний объемный диаметр частиц шлама составляет 0,147 мм, распределение частиц по размерам приближается к нормальному. Однако кривая распределения имеет растянутые края, что свидетельствует о присутствии в шламе как мелкой (–0,05 мм), так и крупной (+0,50 мм) фракции.

Было решено рассеять шлам с помощью сит на три фракции: крупную (+0,315 мм), среднюю (–0,315, +0,140 мм) и мелкую (–0,140 мм), и провести их анализ на содержание общего хрома.

Количество фракций после отсева составило: крупной 4 %, средней 58 %, мелкой 38 %. В результате анализа атомно-эмиссионным методом на общий хром выделенных фракций было обнаружено следующее: содержание общего хрома в мелкой фракции (проба № 1) 5,01 %, средней (проба № 2) – 4,96 %, крупной (проба № 3) – 5,6 %. Таким образом, не было найдено, как ожидалось, значительного различия в содержании хрома мелкой и крупной фракций, что могло бы свидетельствовать о присутствии в крупной фракции преимущественно хромита железа. Однако тенденция к увеличению содержания хрома в крупной фракции все же была обнаружена. Можно предположить, что хромит железа присутствует как в крупной, так и в средней фракции, суммарное содержание хрома в которых составляет 62 % от общего содержания в пробе.

### **Выводы и предложения**

1. Показана принципиальная возможность применения озонирования для повышения степени извлечения хрома при водном выщелачивании шлама хроматного производства.

2. Предлагается для разработки оптимального режима водного выщелачивания хрома из шламов хроматного производства исследовать влияние на процесс следующих параметров: типа окислителя (озон, двуокись хлора, перекись водорода), концентрации и расхода окислителя, гидродинамического режима, рН среды, соотношения Т/Ж.

3. Установлена тенденция к увеличению содержания хрома во фракциях шлама, характеризующихся большими размерами частиц.

### **Список литературы**

1. Оценка опасности воздействия на людей соединений хрома при добыче хромсодержащих руд и получении феррохрома / В.А. Узбеков, А.А. Мамырбаев, Е.Ж. Отаров, С.А. Ибраев, Н.З. Перепичко // Экология и гигиена. – 2014. – Вып. 70, № 1. – С. 23–27.

2. Бессонова В.П., Иванченко О.Е. Хром в окружающей среде // Вопросы биоиндикации и экологии. – 2011. – Вып. 16, № 6. – С. 13–29.

3. Kanagaraj J., Chandra Babu N.K., Mandal A.B. Recovery and re-use of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution // *Journal of Cleaner Production*. – 2008. – Vol. 16, № 16. – P. 1807–1813.

4. Trezzaa M.A., Scianb A.N. Waste with chrome in the Portland cement clinker production // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – Vol. 147, № 1. – P. 188–196

5. Pillai Priya, Archana G. A novel process for biodegradation and effective utilization of chrome shavings, a solid waste generated in tanneries, using chromium resistant *Bacillus subtilis* P13 // *Process Biochemistry*. – 2012. – Vol. 47, № 12. – P. 2116–2122

6. Thermal behaviour of chrome shavings and of sludges recovered after digestion of tanned solid wastes with calcium hydroxide / S. Tahiri, A. Albizane, A. Messaoudi, M. Azzi, J. Bennazha, S.A. Younssi, M. Bouhria // *Waste Management*. – 2007. – Vol. 27, № 1. – P. 89–95

7. Erdem M. Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – Vol. 129, № 1. – P. 143–146

8. Optimization of time and energy consumption in the enzymatic treatment of chrome tanned solid waste / K. Kolomaznika, M.M. Taylorb, E.M. Brownb, M. Uhlirova // *Journal of Biotechnology*. – 2007. – Vol. 131, № 2. – P. 146.

9. Pandi M., Shashirekha V., Swamy M. Bioabsorption of chromium from retan chrome liquor by cyanobacteria // *Microbiological Research*. – 2009. – Vol. 164, № 4. – P. 420–428.

10. Cromphoutc J. Hexavalent chromium-containing waste water treatment method // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 36, № 3. – P. 86–97.

11. Merwe W., Beukes J. Cr(VI) formation during ozonation of Cr-containing materials in aqueous suspension – implications for water treatment // *Water S.A.* – 2012. – Vol. 38, № 4. – P. 505–510.

12. Full-scale modelling of an ozone reactor for drinking water treatment / W. Audenaerta, M. Callewaerta, I. Nopensb, J. Cromphoutc // *Chemical Engineering Journal* – 2010. – Vol. 157, № 3. – P. 551–557.

13. Beltran J. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. – USA: Lewis Publishers, 2003. – 358 p.

14. Lovato M., Martín A., Cassano A. A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – Vol. 146, № 3. – P. 486–497.

### References

1. Uzbekov V.A., Mamyrbaev A.A., Otarov E.Zh., Ibraev S.A., Perepichko N.Z. Otsenka opasnosti vozdeystviya na lyudey soedineniy khroma pri dobyche khromsoderzhaschikh rud i poluchenii ferrokhroma [Hazard assessment of human exposure to chromium compounds in the extraction of chromium ore and ferrochrome delivery]. *Ekologiya i gigiena*, 2014, vol. 70, no. 1, pp. 23-27.

2. Bessonova V.P., Ivanchenko O.E. Chrom v okruzhayushey srede [Chrome in an environment]. *Voprosy bioindikatsii i ekologii*, 2011, vol. 16, no. 6, pp. 13-29.

3. Kanagaraj J., Chandra Babu N.K., Mandal A.B. Recovery and re-use of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution. *Journal of Cleaner Production*, 2008, vol. 16, no. 16, pp. 1807-1813.

4. Trezzaa M.A., Scianb A.N. Waste with chrome in the Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 147, no. 1, pp. 188-196.

5. Pillai P., Archana G. A novel process for biodegradation and effective utilization of chrome shavings, a solid waste generated in tanneries, using chromium resistant *Bacillus subtilis* P13. *Process Biochemistry*, 2012, vol. 47, no. 12, pp. 2116-2122.

6. Tahiri S., Albizane A., Messaoudi A., Azzi M., Bennazha J., Younssi S.A., Bouhria M. Thermal behaviour of chrome shavings and of sludges recovered after digestion of tanned solid wastes with calcium hydroxide. *Waste Management*, 2007, vol. 27, no. 1, pp. 89-95.

7. Erdem M. Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 129, no. 1, pp. 143-146.

8. Kolomaznika K., Taylorb M.M., Brownb E.M., Uhlirvaa M. Optimization of time and energy consumption in the enzymatic treatment of chrome tanned solid waste. *Journal of Biotechnology*, 2007, vol. 131, no. 2, pp. 146.

9. Pandi M., Shashirekha V., Swamy M. Bioabsorption of chromium from retan chrome liquor by cyanobacteria. *Microbiological Research*, 2009, vol. 164, no. 4, pp. 420-428.

10. Cromphoutc J. Hexavalent chromium-containing waste water treatment method. *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 36, no. 3, pp. 86-97.

11. Merwe W., Beukes J. Cr(VI) formation during ozonation of Cr-containing materials in aqueous suspension – implications for water treatment. *Water S.A.*, 2012, vol. 38, no. 4, pp. 505-510.

12. Audenaerta W., Callewaerta M., Nopens I., Cromphoutc J. Full-scale modelling of an ozone reactor for drinking water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 157, no. 3, pp. 551-557.

13. Beltran J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. – USA: Lewis Publishers, 2003. 358 p.

14. Lovato M., Martín A., Cassano A. A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 146, no. 3, pp. 486-497.

### Об авторах

**Колесова Ольга Владиславовна** (Пермь, Россия) – аспирант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: goldacox@mail.ru).

**Островский Сергей Владимирович** (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: osv@pstu.ru).

**Басов Вадим Наумович** (Пермь, Россия) – доктор химических наук, профессор кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: basov81@mail.ru).

**Циппер Александр Аронович** (Пермь, Россия) – генеральный директор ООО «Межрегионального центра биологических и химических технологий» (614037, г. Пермь, ул. Сестрорецкая, 21а, корп. 3; e-mail: parmasorb@yandex.ru).

### About the authors

**Olga V. Kolesova** (Perm, Russian Federation) – graduate student, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: goldacox@mail.ru).

**Sergey V. Ostrovskiy** (Perm, Russian Federation) – doctor of technical sciences, professor, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: osv@pstu.ru).

**Vadim N. Basov** (Perm, Russian Federation) – doctor of chemical sciences, professor, department of chemistry and biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: basov81@mail.ru).

**Aleksandr A. Tsipper** (Perm, Russian Federation) – general manager, LLC “Interregional Center of Biological and Chemical Technologies” (Sestroretskaya st., 21a, building 3, Perm, 614037, Russian Federation; e-mail: parmasorb@yandex.ru).

Получено 15.10.2014