

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

© 2016 г. **Е.В. Ганебных, А.В. Свиридов, В.В. Свиридов, С.С. Набойченко, Г.И. Мальцев**

Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ), г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет (УрФУ)  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

*Статья поступила в редакцию 12.05.14 г., доработана 30.09.14 г., подписана в печать 26.08.14 г.*

Исследована сорбция ионов меди из модельных растворов (1–100 мг/дм<sup>3</sup> Cu) при pH = 5,5–9,5 и из сточных вод (состав, мг/дм<sup>3</sup>: 0,2–0,4 Cu; 0,2–0,3 Zn; 0,3–0,4 Ni; 0,3–0,5 Fe; 0,6–0,9 Pb; 1,8 As; 0,2 Mn; 3,2 Mg) при pH = 8,5 на модифицированном монтмориллоните Зырянковского месторождения в Na-форме в сравнении со способом известкования. Значительная сорбционная емкость высокодисперсных алюмосиликатов (~3,0 мг-экв/г) позволяет получать осадок с большим содержанием ионов тяжелых цветных металлов с возможностью дальнейшей рекуперации металлов из осадка и очищенную воду с остаточными концентрациями металлов (Cu < 0,01 мг/дм<sup>3</sup>), соответствующими нормативам сброса в окружающую среду.

**Ключевые слова:** сорбция, медь, монтмориллонит, сточные воды.

**Ганебных Е.В.** — аспирант кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов УГЛТУ (620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37). Тел. (343) 262-97-59. E-mail: ganebnykh@ymrc.ru.

**Свиридов А.В.** — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: asv1972@mail.ru.

**Свиридов В.В.** — докт. хим. наук, профессор той же кафедры. E-mail: asv1972@mail.ru.

**Набойченко С.С.** — член-кор. РАН, докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-47-95. E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

**Мальцев Г.И.** — докт. техн. наук, ст. науч. сотр., профессор кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов УГЛТУ. E-mail: mgi@elem.ru.

**Для цитирования:** Ганебных Е.В., Свиридов А.В., Свиридов В.В., Набойченко С.С., Мальцев Г.И. Извлечение меди из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 1. С. 4–9. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-1-4-9.

*Ganebnyh E.V., Sviridov A.V., Sviridov V.V., Naboichenko S.S., Maltsev G.I.*  
**Recovery of copper from solutions with superfine modified aluminosilicates**

The study covers the sorption of copper ions from standardized test solutions (1–100 mg/dm<sup>3</sup> Cu) at pH = 5,5–9,5 and waste waters (composition, mg/dm<sup>3</sup>: 0,2–0,4 Cu; 0,2–0,3 Zn; 0,3–0,4 Ni; 0,3–0,5 Fe; 0,6–0,9 Pb; 1,8 As; 0,2 Mn; 3,2 Mg) at pH = 8,5 on a modified Na-montmorillonite from the Zyryanovskoe field in comparison to the liming method. Significant sorption capacity of superfine aluminosilicates (~3,0 mg-eq/g) allows to obtain sediment rich in heavy non-ferrous metal ions suitable for further recuperation of metals from sediment and purified water with residual concentrations of metals (Cu < 0,01 mg/dm<sup>3</sup>) compliant to emission standards.

**Key words:** sorption, copper, montmorillonite, waste waters.

**Ganebnyh E.V.** — postgraduate student, Department of chemical wood technology, biotechnology and nanomaterials of Ural State Forest Engineering University (USFEU) (620100, Russia, Ekaterinburg, Sibirskiy trakt, 37). Tel.: (343) 262-97-59. E-mail: ganebnykh@ymrc.ru.

**Sviridov A.V.** — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of chemical wood technology, biotechnology and nanomaterials, USFEU. Tel.: (343) 262-97-59. E-mail: asv1972@mail.ru.

**Sviridov V.V.** — Dr. Sci. (Chem.), prof., Department of chemical wood technology, biotechnology and nanomaterials, USFEU. Tel.: (343) 262-97-59. E-mail: asv1972@mail.ru.

**Naboichenko S.S.** — member-cor. RAS, Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Department of metallurgy of heavy nonferrous metals of Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). Tel.: (343) 375-47-95. E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

**Maltsev G.I.** — Dr. Sci. (Tech.), senior researcher, prof., Department of chemical wood technology, biotechnology and nanomaterials, USFEU. Tel.: (343) 262-97-59. E-mail: mgi@elem.ru.

**Citation:** Ganebnyh E.V., Sviridov A.V., Sviridov V.V., Naboichenko S.S., Maltsev G.I. Izvlechenie medi iz rastvorov vysokodispersnymi modifitsirovannymi alyumosilikatami. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 1. P. 4–9. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-1-4-9.

## Введение

Основная доля отработанных технологических растворов, содержащих ионы тяжелых цветных металлов, принадлежит отраслям черной и цветной металлургии, в частности медеплавильным предприятиям. Уровень концентраций металлов в таких растворах составляет, мг/дм<sup>3</sup>: 1,0–5,0 Cu; 2,5–10,0 Zn; 1,0–7,0 Ni; 1,0–50,0 Fe; 1,0–3,0 Pb; 2,0–10,0 As; 1,0–1,5 Mn; 10,0–20,0 Mg; при pH = 5,5–6,5 [1–3].

Для снижения уровня загрязнения природных водоемов требуется создание замкнутых циклов водоснабжения предприятий за счет глубокой очистки растворов и их повторного использования в технологических процессах. В настоящее время эти растворы, как правило, подвергаются известкованию и обработке коагулянтами с последующим сбросом в открытые водоемы [4–6]. Применение этих реагентных методов очистки растворов, с одной стороны, не позволяет полностью достичь установленных нормативов по сбросу металлов, а с другой — создать оборотные циклы водоснабжения. Другой, считающийся наиболее перспективным в настоящее время, подход к организации водооборотных циклов металлургических предприятий основан на использовании сорбционных методов очистки с применением новых высокоэффективных сорбентов органической и неорганической природы [7–9]. Однако и этот подход не лишен крупных недостатков, к числу которых относятся: необходимость периодической регенерации сорбентов большими объемами промывных растворов; концентрирование значительных объемов образующихся соледержащих промывных вод; сложности, связанные с последующей утилизацией образующихся концентратов; недолговечность работы сорбционных фильтров вследствие их коагуляции.

Альтернативным решением этой проблемы, по нашему мнению, является очистка растворов металлов с помощью высокодисперсных (коллоидных) алюмосиликатных модифицированных реагентов, в частности модифицированного монтмориллонита. При разбавлении гидрозоль монтмориллонита самопроизвольно диспергируется до элементарных пакетов толщиной около 10 нм с удельной поверхностью ~600 м<sup>2</sup>/г, которая фактически становится внешней поверхностью, легко доступной для адсорбирующихся из водных растворов компонентов органической и неорганической

природы. Использование таких сорбентов позволяет производить очистку растворов в широком диапазоне pH без изменения солевого состава растворов и применения дополнительных операций по регенерации сорбентов и концентрированию осадков. К сожалению, сведения о сорбционных свойствах модифицированных природных алюмосиликатов в периодической научной литературе крайне малочисленны, а иногда и противоречивы, что и определяет актуальность выполненных исследований.

Цель работы заключалась в изучении сорбционных свойств высокодисперсных алюмосиликатов (монтмориллонитов) и оценке возможности их использования в качестве сорбентов при регенерации отработанных растворов металлургических производств.

## Методика исследований

Высокодисперсные алюмосиликатные сорбенты для очистки воды от металлов и их соединений синтезированы на кафедре физической, органической химии и нанодисперсных технологий УГЛТУ [10]. Их основой являются природные слоистые алюмосиликаты (монтмориллониты), относящиеся к мелкопористым сорбентам с изменяющимся в процессе адсорбции размером пор, составляющим 0,3–1,5 нм. При выполнении исследований по сорбции меди из водных растворов использовали два образца сорбента — природный (исходный) монтмориллонит Зыряновского месторождения в Na-форме состава  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и монтмориллонит, модифицированный смесью анионных ПАВ — алкилкарбокисилоксанов  $(-\text{R}_2\text{Si}_3\text{O}_5)_{70-80}$ .

Модификация исходного монтмориллонита сводилась как к адсорбции алкилкарбокисилоксанов на поверхности положительно заряженных ребер монтмориллонита, так и к прочному закреплению этих соединений в межслоевом пространстве алюмосиликата (т.е. к интеркаляции) [11–13]. При модификации монтмориллонита произошло увеличение отрицательного заряда поверхности частиц, приводящее к повышению эффективности катионного обмена.

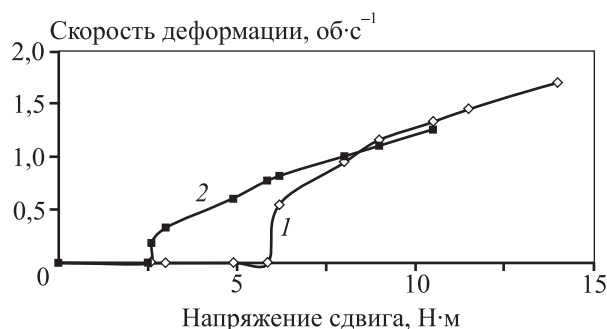
## Результаты и их обсуждение

Ранее выполненные электрофоретические исследования показали [14], что электрокинетичес-

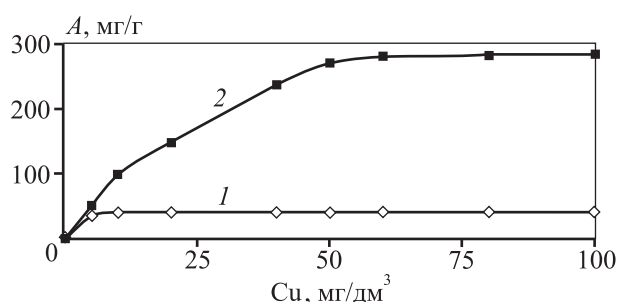
кий (дзета-) потенциал частиц монтмориллонита составляет от  $-80$  до  $-100$  мВ и зависит от концентрации модификатора (1–10 мас.%). Отрицательный заряд поверхности уравнивается положительным зарядом гидратированных обменных катионов натрия (противоионов), расположенных в межпакетных пространствах.

За счет фиксации модификатора на поверхности частиц и его проникновения в межпакетное пространство ослабевает межчастичное взаимодействие. По результатам выполненных реологических исследований установлено, что предел текучести монтмориллонита в натриевой форме равен  $5,85 \text{ Н}\cdot\text{м}^2$ , а после модифицирования этот показатель снизился до  $2,5 \text{ Н}\cdot\text{м}^2$  (рис. 1). При промывке водой модифицированного монтмориллонита прекурсор в водной фазе отсутствовал, что свидетельствует о его прочном закреплении в фазе сорбента.

Объектами исследования служили растворы сульфата меди с концентрацией  $1,0\text{--}100,0 \text{ мг/дм}^3$  по катиону металла и  $\text{pH} = 5,5\text{--}9,5$ . Методика экспериментов по сорбции металлов заключалась в следующем: в приготовленные растворы при комнатной температуре вносили гидрозоль монтмориллонита ( $100 \text{ мг/дм}^3$ ), после чего проводили перемешивание на лабораторном флокуляторе в двух режимах. Первый этап сводился к интенсивному перемешиванию (градиент смешивания  $300 \text{ с}^{-1}$ , продолжительность 30 с), на втором этапе осуществлялась коагуляция (хлопьеобразование) (градиент смешивания  $20 \text{ с}^{-1}$ , продолжительность 10 мин). После отстаивания (15 мин) растворы центрифугировали для отделения остатков хлопьев. Фугат анализировали на остаточное содержание металлов атомно-адсорбционным методом на приборе AA-6200 SHIMADZU (Япония). Концентрацию хлорида натрия, используемого для



**Рис. 1.** Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига для природного (1) и модифицированного (2) монтмориллонитов



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции ионов меди на монтмориллоните в Na-форме (1) и модифицированном (2)

создания солевого фона раствора, варьировали в пределах от  $100$  до  $800 \text{ мг/дм}^3$ . Ошибка определения равновесной концентрации меди при условии выполнения не менее 3 параллельных опытов для каждой сорбционной системы не превышала 5%. Рассчитанные на основании экспериментальных данных значения величин адсорбции меди (см. далее рисунки) соответствовали  $t$ -критерию Стьюдента  $t_{\text{эмп}} = 0,5$  с величиной достоверности аппроксимации  $R^2 \geq 0,95$ .

Изотермы адсорбции меди, полученные на модифицированном и природном монтмориллонитах при  $\text{pH} = 6,0\text{--}6,5$  (рис. 2), удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (1)$$

где  $A$  — величина адсорбции, мг/г;  $A_{\infty}$  — величина предельной адсорбции, мг/г;  $K$  — константа адсорбционного равновесия,  $\text{дм}^3/\text{мг}$ ;  $C$  — равновесная концентрация в объеме,  $\text{мг/дм}^3$ .

Значение максимальной адсорбции ( $A_{\infty}$ ) для модифицированного монтмориллонита, по сравнению с исходной Na-формой, возросло с  $40$  до  $285 \text{ мг/г}$  ( $1,2$  и  $8,9 \text{ мг-экв/г}$  соответственно) за счет повышения доли активных сорбционных центров на поверхности и в межпакетном пространстве монтмориллонита.

При увеличении  $\text{pH}$  вид изотерм адсорбции на модифицированном монтмориллоните меняется (рис. 3):

- при  $\text{pH} = 7,0$  появляется S-образная изотерма, что связано с переходом от адсорбции простых гидратированных катионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  к полислойной адсорбции гидроксокомплексов ( $\text{CuOH}^+$ ) (рис. 4);

- при  $\text{pH} > 8,0$  выявлена линейная изотерма вследствие образования гидроксида меди ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )

и последующей взаимной коагуляции его частиц с частицами адсорбента (гетерокоагуляции).

На втором этапе процесса очистки раствора от ионов меди в широком диапазоне рН происходят самопроизвольное смещение кислотно-основного равновесия на поверхности части алюмосиликата и снижение отрицательного заряда поверхности с  $-(80 \div 100)$  до  $-(10 \div 20)$  мВ [15], приводящее к интенсивной коагуляции частиц модифицированного монтмориллонита.

Изучено влияние солевого фона раствора на процесс извлечения ионов меди. При рН = 6,2 в диапазоне концентраций NaCl =  $100 \div 800$  мг/дм<sup>3</sup> получены изотермы адсорбции (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что увеличение солевого фона раствора не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на сорбционную емкость (вплоть до концентраций хлорида натрия  $500\text{--}800$  мг/дм<sup>3</sup>). В сравнении с обычными ионообменными смолами высокодисперсные алюмосиликатные сорбенты обладают большей сорбционной емкостью и меньшей чувствительностью к солевому фону раствора. Для сравнения, динамическая обменная емкость по меди для катионитов КУ-2х8 и

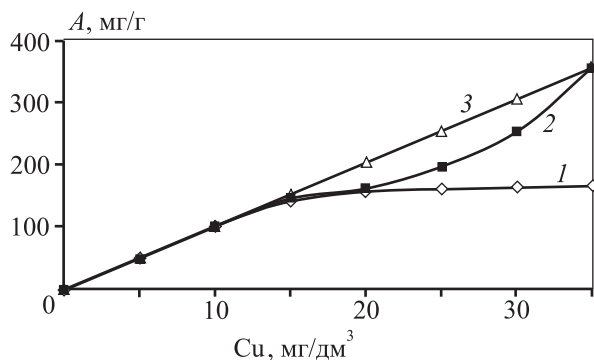


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов меди на монтмориллоните при рН = 6,5 (1); 7,0 (2); 8,0÷9,5 (3)

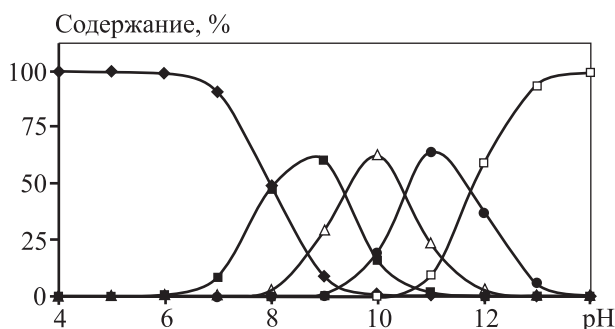


Рис. 4. Зависимость содержания гидроксокомплексов меди от величины рН раствора

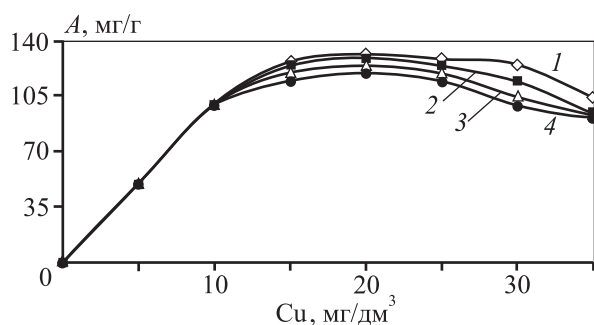


Рис. 5. Зависимость ионообменной адсорбции меди от концентрации NaCl  
NaCl, мг/дм<sup>3</sup>: 100 (1); 300 (2); 500 (3); 800 (4)

КБ-4 в Na-форме составляет соответственно 4,1 и 6,3 мг-экв/г. Для большинства ионообменных смол емкость по меди в сильной степени зависит от солевого фона растворов. Например, для селективного к меди катионита СТ-1 сорбируемость меди снижается с 30 до 10—16 мг/г при повышении солевого фона [15].

Модифицированный монтмориллонит, в отличие от ионообменных смол, может быть использован в технологических схемах с применением оборудования для отстаивания и фильтрования как на действующих, так и на проектируемых очистных сооружениях. После завершения процесса сорбции и гетерокоагуляции формируются крупные хлопья, удаляемые из системы отстаиванием и фильтрацией. Образующийся осадок после обезвоживания пригоден для переработки в цементном производстве, а также, в некоторых случаях, для извлечения из него ионов меди, цинка, никеля, железа и др.

Процесс извлечения металлов из реальных технологических растворов исследован на стоке комбината ОАО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма) состава, мг/дм<sup>3</sup>: 0,2—0,4 Cu; 0,2—0,3 Zn; 0,3—0,4 Ni; 0,3—0,5 Fe; 0,6—0,9 Pb; 1,8 As; 0,2 Mn; 3,2 Mg; рН = 8,5. Установлено, что лучшие результаты по очистке от меди достигнуты при использовании модифицированного монтмориллонита ( $60$  мг/дм<sup>3</sup>) совместно с флокулянт «Праестол 650 ТР» ( $0,2$  мг/дм<sup>3</sup>) по технологии контактного осветления (подача раствора на песчаный фильтр снизу вверх) и следующих параметрах процесса: высота загрузки 210 мм; эквивалентный диаметр зерен кварцевого песка 1,5—2,0 мм; диаметр колонки 30 мм; скорость фильтрования 2,5 дм<sup>3</sup>/ч. Остаточные концентрации металлов соответствуют нормативам сброса в окружающую среду (см.

**Остаточные концентрации, мг/дм<sup>3</sup>,  
компонентов производственных сточных вод**

Реагент	Cu	Ni	Zn	Mn	Fe	pH
Известь	0,21	0,22	0,02	0,049	0,10	9,75
Монтмориллонит	<0,01	<0,01	<0,004	0,010	0,03	8,65

таблицу). Для сравнения приведены результаты по технологии известкования (20 мг/дм<sup>3</sup> CaO).

Таким образом, представленные в настоящей работе высокодисперсные алюмосиликатные сорбенты являются альтернативой известным ионообменным материалам и, по нашему мнению, могут найти широкое практическое применение в гидрометаллургическом производстве.

**Выводы**

1. Выявлена возможность повышения сорбционной емкости природного монтмориллонита за счет модификации его смесью алкилкарбокисилоксанов с емкостью по меди 280–290 мг/г в широких интервалах pH и солесодержания. Достигнутые результаты получены за счет возрастания доли активных сорбционных центров на поверхности и в межпакетном пространстве монтмориллонита.

2. В зависимости от pH установлено несколько типов изотерм адсорбции меди на модифицированном монтмориллоните: ленгмюровская модель (pH < 7,0) при поглощении простых гидратированных катионов; S-образная (pH ~ 7,0) при адсорбции гидроксоформ Cu(OH)<sup>+</sup>; линейная (pH > 8,0) за счет образования гидроксида меди Cu(OH)<sub>2</sub> и взаимной гетерокоагуляции его частиц с дисперсией сорбента.

3. Применение модифицированного монтмориллонита для очистки технологических стоков позволяет снизить остаточные концентрации металлов до уровня ПДК для рыбохозяйственных водоемов (мг/дм<sup>3</sup>: < 0,01 Cu, Ni, Mn; < 0,004 Zn; 0,03 Fe; pH = 8,65) и создать систему водооборотных циклов.

**Литература**

1. Yang J., Wu Y., Li J. Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 121–124. P. 1–6.
2. Kazemipour M., Ansari M., Tajrobehkar S. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by

carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 150. No. 2. P. 322–327.

3. Guimarães Y.F., Santos I.D., Dutra A.J.B. Direct recovery of copper from printed circuit boards powder concentrate by a simultaneous electroleaching–electrodeposition process // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 149. P. 63–70.
4. Wang Y., Peng X., Chai L., Shu Y. Phase equilibrium of CaSO<sub>4</sub>–Ca(OH)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2012. Vol. 22. No. 6. P. 1478–1485.
5. Xu P., Zeng G.M., Huang D.L. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review // Sci. Total Environ. 2012. Vol. 424. P. 1–10.
6. Stojković I.J., Stamenković O.S., Povrenović D.S. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkaline-catalyzed transesterification // Renew. Sustain. Energy Rev. 2014. Vol. 32. P. 1–15.
7. Durán-Álvarez J.C., Prado B., Ferroud A. Sorption, desorption and displacement of ibuprofen, estrone, and 17β estradiol in wastewater irrigated and rainfed agricultural soils // Sci. Total Environ. 2014. Vol. 473–474. P. 189–198.
8. Markou G., Vandamme D., Muylaert K. Using natural zeolite for ammonia sorption from wastewater and as nitrogen releaser for the cultivation of *Arthrospira platensis* // Bioresour. Technol. 2014. Vol. 155. P. 373–378.
9. Zhu Z., Gao C., Wu Y., Sun L. Removal of heavy metals from aqueous solution by lipopeptides and lipopeptides modified Na-montmorillonite // Bioresour. Technol. 2013. Vol. 147. P. 378–386.
10. Свиридов В.В., Свиридов В.В. Способ очистки природных и сточных вод, содержащих ионы железа, тяжелых и цветных металлов: Пат. 2118296 (РФ). 1995.
11. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
12. Ермаков Д.В., Свиридов А.В., Ибатулина Ю.Р. Извлечение катионов меди (II) с помощью коллоидных сорбентов // Изв. Челяб. науч. центра. 2004. No. 1 (22). С. 164–167.
13. Libing Liao, Guocheng Lv, Dongxue Cai, Limei Wu. The sequential intercalation of three types of surfactants into sodium montmorillonite // Appl. Clay Sci. 2016. Vol. 119. Pt. 1. P. 82–86.
14. Свиридов А.В. Коагуляционная очистка маломутных цветных вод с использованием коллоидного модифицированного монтмориллонита: Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. акад., 2000.
15. Свиридов А.В., Ермаков Д.В., Елизаров В.А., Ганебных Е.В. Исследование процессов сорбции катионов никеля

и гетерокоагуляции при взаимодействии с высокодисперсными алюмосиликатами // Экологическая безопасность государств — членов Шанхайской организации сотрудничества: Сб. матер. X Междунар. симп. и выставки «Чистая вода России-2008» (Екатеринбург, 7—9 окт. 2008 г.). Екатеринбург: РосНИИВХ, 2008. С. 574—575.

## References

1. Yang J., Wu Y., Li J. Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 121—124. P. 1—6.
2. Kazemipour M., Ansari M., Tajrobehkar S. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 150. No. 2. P. 322—327.
3. Guimarães Y.F., Santos I.D., Dutra A.J.B. Direct recovery of copper from printed circuit boards powder concentrate by a simultaneous electroleaching—electrodeposition process. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 149. P. 63—70.
4. Wang Y., Peng X., Chai L., Shu Y. Phase equilibrium of  $\text{CaSO}_4\text{—Ca(OH)}_2\text{—H}_2\text{O}$  system. *Transact. Nonferr. Metals Soc. China*. 2012. Vol. 22. No. 6. P. 1478—1485.
5. Xu P., Zeng G.M., Huang D.L. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Sci. Total Environment*. 2012. Vol. 424. P. 1—10.
6. Stojković I.J., Stamenković O.S., Povrenović D.S. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. Vol. 32. P. 1—15.
7. Durán-Álvarez J.C., Prado B., Ferroud A. Sorption, desorption and displacement of ibuprofen, estrone, and  $17\beta$  estradiol in wastewater irrigated and rainfed agricultural soils. *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 473—474. P. 189—198.
8. Markou G., Vandamme D., Muylaert K. Using natural zeolite for ammonia sorption from wastewater and as nitrogen releaser for the cultivation of *Arthrospira platensis*. *Bioresour. Technol.* 2014. Vol. 155. P. 373—378.
9. Zhu Z., Gao C., Wu Y., Sun L. Removal of heavy metals from aqueous solution by lipopeptides and lipopeptides modified Na-montmorillonite. *Bioresour. Technol.* 2013. Vol. 147. P. 378—386.
10. Sviridov V.V., Sviridov V.VI. Sposob ochistki prirodnykh i stochnykh vod, soderzhashchikh iony zheleza, tyazhelykh i tsvetnykh metallov [Method of purification of natural and waste water, containing iron ions, heavy and non-ferrous metals]: Pat. 2118296 (RF). 1995.
11. Len Zh.-M. Supramolekulyarnaya khimiya: Kontseptsii i perspektivy [Supramolecular chemistry: Concepts and perspectives]. Novosibirsk: Nauka, 1998.
12. Ermakov D.V., Sviridov A.V., Ibatulina Yu.R. Izvlechenie kationov medi (II) s pomoshch'yu kolloidnykh sorbentov [Extraction of cations of copper (II) using colloidal sorbents]. *Izv. Chelyabinskogo nauchnogo tsentra*. 2004. No. 1 (22). P. 164—167.
13. Libing Liao, Guocheng Lv, Dongxue Cai, Limei Wu. The sequential intercalation of three types of surfactants into sodium montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2016. Vol. 119. Pt. 1. P. 82—86.
14. Sviridov A.V. Koagulyatsionnaya ochistka malomutnykh tsvetnykh vod s ispol'zovaniem kolloidnogo modifitsirovannogo montmorillonita [Coagulation treatment of low-turbid colored water using colloidal modified montmorillonite]: Abstract of the dissertation of PhD. Ekaterinburg: Ural State Forestry Engineering Academy, 2000.
15. Sviridov A.V., Ermakov D.V., Elizarov V.A., Ganebnykh E.V. Issledovanie protsessov sorbtzii kationov nikelya i geteroakoagulyatsii pri vzaimodeistvii s vysokodispersnymi alyumosilikatami [The study of the processes of sorption of cations of nickel and heteroagulation when interacting with a highly dispersed silicates]: Collection of Materials. *Mezhdunarodnyi simpozium «Chistaya voda Rossii-2008»* (Ekaterinburg, 7—9 Okt. 2008). Ekaterinburg: RosNIIVKh, 2008. P. 574—575.