

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/дм³ Cu) при pH = 5,5–9,5 и из сточных вод (состав, мг/дм³: 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/дм³), 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/dm³ Cu) at pH = 5,5–9,5 and waste waters (composition, mg/dm³: 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/dm³) 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/дм³: 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 м²/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 Зырянского 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 мг/дм^3), после чего проводили перемешивание на лабораторном флокуляторе в двух режимах. Первый этап сводился к интенсивному перемешиванию (градиент смешивания 300 с^{-1} , продолжительность 30 с), на втором этапе осуществлялась коагуляция (хлопьеобразование) (градиент смешивания 20 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

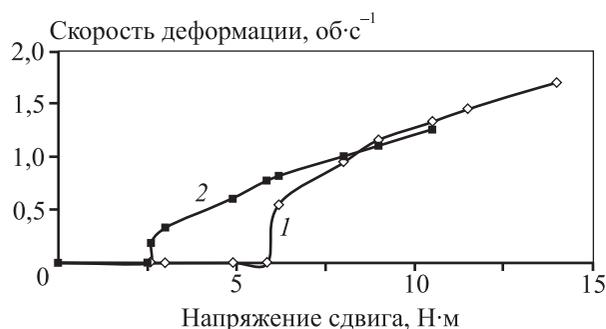


Рис. 1. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига для природного (1) и модифицированного (2) монтмориллонитов

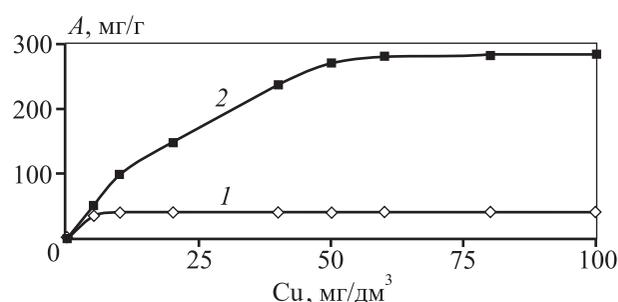


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов меди на монтмориллоните в Na-форме (1) и модифицированном (2)

создания солевого фона раствора, варьировали в пределах от 100 до 800 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_{∞} — величина предельной адсорбции, мг/г; K — константа адсорбционного равновесия, $\text{дм}^3/\text{мг}$; C — равновесная концентрация в объеме, мг/дм^3 .

Значение максимальной адсорбции (A_{∞}) для модифицированного монтмориллонита, по сравнению с исходной Na-формой, возросло с 40 до 285 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 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 Cu^{2+} к полислойной адсорбции гидроксокомплексов (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/дм³ 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/дм³). 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

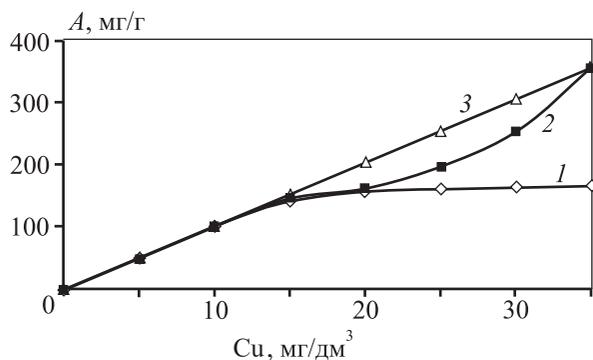


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов меди на монтмориллоните при рН = 6,5 (1); 7,0 (2); 8,0÷9,5 (3)

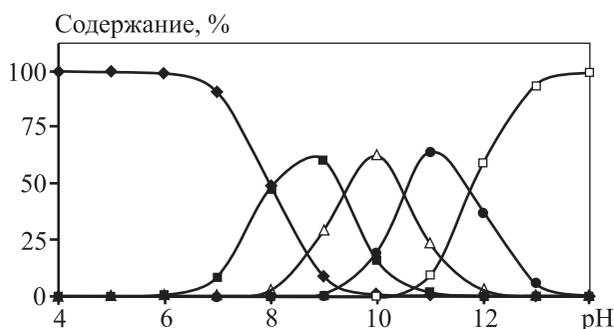


Рис. 4. Зависимость содержания гидроксокомплексов меди от величины рН раствора

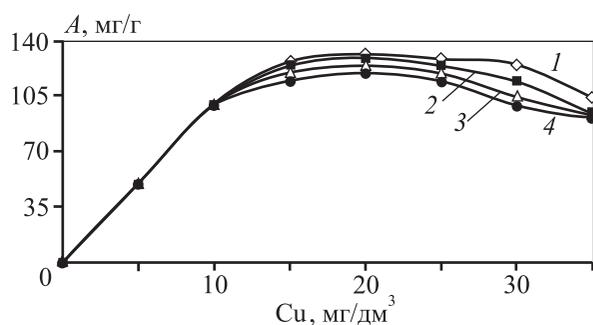


Рис. 5. Зависимость ионообменной адсорбции меди от концентрации NaCl
NaCl, мг/дм³: 100 (1); 300 (2); 500 (3); 800 (4)

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/дм³: 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/дм³) совместно с флокулянт «Праестол 650 ТР» ($0,2$ мг/дм³) 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 дм³/ч. Остаточные концентрации металлов соответствуют нормативам сброса в окружающую среду (см.

**Остаточные концентрации, мг/дм³,
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/дм³ 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)⁺; линейная (pH > 8,0) за счет образования гидроксида меди Cu(OH)₂ 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/дм³: < 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 CaSO₄–Ca(OH)₂–H₂O 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.Вл. 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 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. 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.