

УДК 544.723+544.023.522+546.791+546.766

І.В. Пилипенко¹, І.А. Ковальчук², Б.Ю. Корнілович¹

СИНТЕЗ І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНТМОРИЛОНІТУ, ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО ПОЛІГІДРОКСОКОМПЛЕКСАМИ АЛЮМІНІЮ І ТИТАНУ

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, E-mail: igfnig@yandex.ru

² Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

Досліджено вплив складу полігідроксокомплексів алюмінію та титану на структурні та адсорбційні властивості інтеркальованих ними монтморилонітів. Встановлено, що їхні структурні характеристики, такі як міжшаровий простір, питома поверхня та розподіл пор за розмірами залежать від складу полігідроксокомплексів та умов синтезу. Проведені дослідження по сорбції іонів урану(VI) та хрому(VI) показують значний вплив рН на адсорбційні властивості отриманих матеріалів. Показано, що монтморилоніти інтеркальовані змішаними полігідроксокомплексами алюмінію та титану виявляють підвищені адсорбційні властивості щодо вилучення іонів хрому(VI) та урану(VI) з водних розчинів.

Ключові слова: пілардований монтморилоніт, полігідроксокомплекси Al:Ti, порувата структура, адсорбція, уран, хром

ВСТУП

Одним із перспективних напрямків в хімії поверхні є розробка на основі шаруватих силікатів нових сорбентів та каталізаторів. Серед останніх можна виділити окремих клас – шаруваті силікати, які отримують шляхом інтеркаляції (введення) позитивно заряджених полігідроксокомплексів (ПГК) різних металів у міжшаровий простір мінералу з подальшим закріпленням одержаної структури (pillared clays) [1–3]. В подальшому такі структури будемо називати пілардованими. Безсумнівними перевагами таких матеріалів є достатньо високі сорбційні та каталітичні властивості поряд з низькою вартістю сировини та відповідних технологічних процесів.

ПГК властиві різна будова, розміри та концентраційні інтервали утворення в розчинах і тому встановлення оптимальних умов синтезу потребує індивідуального підходу в кожному конкретному випадку. Найбільше застосування одержали пілардовані монтморилоніти з використанням в якості пілардуючих реагентів одного з полігідроксокомплексів Al, Ti, Zr, Fe, Cu та Cr. Найчастіше з цією метою застосовується іон алюмінію, що легко утворює

складний ПГК $[Al_{13}O_{14}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (іон Кеггана). Великий інтерес викликають і пілардовані Ti-шаруваті силікати, що виявляють високу каталітичну активність [4–6] і адсорбційні властивості щодо видалення достатньо широкого спектру іонів: арсену, ртуті, цинку тощо [7–9].

Серед найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища вирізняють сполуки урану, чия токсична дія обумовлена як їх радіоактивністю, так і хімічними властивостями [10, 11]. Для їх видалення ефективними є сорбенти на основі оксидів та гідроксидів титану, котрі мають однак достатньо високу вартість [12–14]. Тому актуальним завданням постає комплексне вивчення адсорбційних властивостей Ti- і змішаних Ti/Al-пілардованих глин з різним співвідношенням Ti/Al щодо видалення іонів урану, а також такого небезпечного токсиканту, як іони хрому.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі використовували монтморилоніт Черкаського родовища (Україна), що був попередньо очищений седиментаційним методом та переведений у Na-форму. Для

приготування розчину ПГК використовували хлорид алюмінію та тетрахлорид титану марки «х.ч.». Синтез зразків пілардованого монтморилоніту проводили за описаною раніше методикою [8], при цьому мольні співвідношення Ti/Al складали 25, 50, 75 та 100 %.

Розчини, що містили іони хрому та урану, готували з біхромату калію ($K_2Cr_2O_7$) та сульфату уранілу ($UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$), відповідно. Вивчення впливу рН розчину на величини адсорбції проводили з вихідною концентрацією металів 100 мкмоль/дм^3 . Час контакту для встановлення адсорбційної рівноваги становив 1 год, наважка адсорбента – 0.1 г. Іонну силу розчинів 0.01 М встановлювали 1 М NaClO_4 . Визначення вмісту хрому та урану в розчині проводили спектрофотометричним методом на спектрофотометрі UNICO-UV 2100. Рівноважну концентрацію урану визначали з використанням реагента Арсеназо III, а хрому – з дифенілкарбазидом за стандартними методиками.

Рентгенофазовий аналіз вихідного та модифікованих зразків проводили з використанням орієнтованих препаратів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 ($2-60^\circ 2\theta$) із застосуванням $CuK\alpha$ -випромінювання.

Параметри поруватої структури зразків вихідного та пілардованого монтморилоніту визначали за результатами ад(де)сорбції азоту з використанням приладу Autosorb Station 4 фірми Quantachrome. Питому поверхню зразків розраховували за методом БЕТ, а розподіл пор за розміром – за методами Баррета – Джойнера – Халенди (ВЖН) та теорією функціонала густини (DFT).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограми вихідного та пілардованих зразків (рис. 1) вказують на збільшення базального рефлекса при інтеркаляції ПГК в міжшаровий простір мінералу від 1.26 нм для вихідного мінералу до 1.80 нм для зразка Al-пілардованого монтморилоніту. Базальні рефлекси пілардованого монтморилоніту зі змішаними ПГК дещо нижчі і лежать в межах $1.37-1.54 \text{ нм}$. Наявність досить чітких базальних рефлексів вказує на рівномірне заповнення міжшарового простору та утворення впорядкованих структур.

Одержані результати узгоджуються з встановленими раніше положеннями про визначальний вплив рН вихідного розчину та

типу прекурсора на структурні властивості синтезованих Ti-пілардованих зразків [15]. За даними мас-спектроскопії, при гідролізі $TiCl_4$ можуть утворюватись комплекси різного складу, серед яких важко виділити найбільш стабільний, що обумовлено паралельними процесами полімеризації та руйнування таких комплексів [16]. Вихідні розчини алюмінію та титану мають різні значення рН і при їх змішуванні на стадії синтезу відбувається підкислення розчину (область існування ПГК алюмінію лежить в межах рН $3.5-5$, а для полікатионів титану – $1-1.8$ [17]). При цьому може мати місце часткове руйнування великих полікатионів алюмінію $[Al_{13}O_{14}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ з утворенням менших за розміром $[Al_3(OH)_5]^{4+}$ або навіть Al^{3+} , а подальше підвищення рН призводить до осадження гідроксиду титану на зовнішній поверхні частинок мінералу. Вірогідно, відбувається конкурентний іонний обмін іонів натрію в міжпакетному просторі монтморилоніту на ПГК алюмінію $[Al_3(OH)_5]^{4+}$ та титану $[Ti_xO_y(OH)_zCl_n(H_2O)_m]^{(4x-2y-z-n)+}$ при x від 3 до 16.

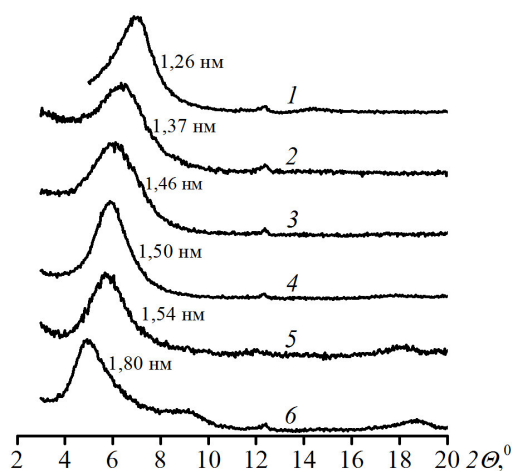


Рис. 1. Дифрактограми зразків вихідного та пілардованих монтморилонітів: 1 – Na-MMT, 2 – Ti-PILC, 3 – Ti75Al25-P, 4 – Ti50Al50-P, 5 – Ti25Al75-P, 6 – Al-PILC

Зразкам пілардованого монтморилоніту притаманна збільшена питома поверхня та мікропористість, що підтверджується відповідними ізотермами адсорбції азоту (рис. 2). За характером ізотерм Al-пілардованого монтморилоніту, згідно класифікації де Бура, їх можна класифікувати як близькі до типу НЗ, що є характерним для пор щілиновидної форми з плоско-паралельними стінками [18].

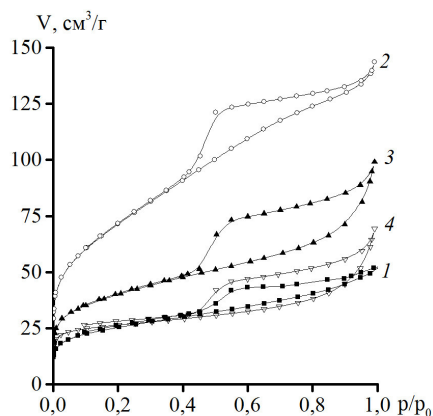


Рис. 2. Ізотерми низькотемпературної ад(де)сорбції азоту на зразках вихідного та пілардованого монтморилоніту: 1 – Na-MMT, 2 – Ti-PILC, 3 – Ti50Al50-P, 4 – Al-PILC

Проте для Ti-пілардованого монтморилоніту форма ізотерми дещо відрізняється і є близькою до IV типу зі зменшеною площею гістерезису. Для зразка Ti50Al50 форма ізотерми та петлі гістерезису аналогічні до таких для Al-пілардованого монтморилоніту. Для пілардованих зразків спостерігається збільшення питомої поверхні при збільшенні вмісту титану (табл. 1). В даному випадку це може бути обумовлено утворенням на поверхні частинок мінералу і в міжчастинковому просторі більш розвинених шарів гідроксиду з більшою кількістю мезо- та макропор, оскільки ПГК титану більш схильні до полімеризації і утворення таких шарів на поверхні, ніж ПГК алюмінію [17].

Таблиця. Характеристики пористої структури зразків вихідного та модифікованих монтморилонітів

Зразок	$S_{\text{пит.}}$ м ² /г	V , см ³ /г	r , нм	Розподіл пор за радіусами, нм				
				ВЖН dV (r)		DFT dV (r)		
				r_1	r_2	r_1	r_2	r_3
Na-MMT	89	0.08	1.841	1.41	–	1.91	2.82	–
Al-PILC	98	0.107	2.187	2.16	–	1.17	2.63	–
Ti50Al50-PILC	142	0.153	2.166	1.54	–	0.716	2.642	1.212
Ti-PILC	253	0.222	1.752	1.527	–	0.689	2.543	–

На рис. 3 представлені результати із сорбції сполук урану на вихідному та пілардованому монтморилоніті. Як видно, величини сорбції урану на модифікованих зразках збільшуються при підвищенні рН середовища (рис. 3 а). В той же час для вихідного монтморилоніту відповідна крива має характерний дзвіноподібний вигляд [11]. Такий вигляд кривих залежності величин сорбції від рН пов'язаний, перш за все, з проявом двох основних чинників: складною хімією урану в водних розчинах і хімією поверхні модифікованих зразків.

Як відомо, уран в водних середовищах, в залежності від його концентрації і рН, може утворювати різноманітні позитивно, нейтрально або навіть негативно заряджені форми: UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $UO_2(OH)_2$, UO_2CO_3 , $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ та інші. При цьому, катіонні форми переважають в кислій області, проте при переході в лужну область, поряд з різким зменшенням вмісту катіонних форм спостерігається збільшення вмісту нейтральних чи навіть негативно заряджених продуктів гідролізу [11].

З іншого боку, визначальними для хімії поверхні вихідного монтморилоніту є катіонообмінні центри на базальних гранях гексагональних частинок мінералу, що обумовлені нестехіометричним гетеро-валентним ізоморфізмом в тетраедричних і октаедричних сітках їх структурних пакетів, та $\equiv Si-OH$, $=Al-OH$ групами на бічних гранях. Як було показано раніше, останні є головними в процесах сорбції катіонних форм урану природними глинистими мінералами [11, 19]. Багатозарядні іони титану, що мігрують в міжшаровий простір силікату при модифікуванні, змінюють заряд поверхні та викликають зсув ізоелектричної точки в лужну область. При цьому значні величини сорбції урану спостерігаються і в лужній області, де уран перебуває переважно в нейтральних і негативно заряджених формах. Як видно з ізотерм (рис. 3 б), величини сорбції урану на модифікованих зразках значно перевищують такі для вихідного монтморилоніту. Адсорбційні властивості пілардованих зразків зростають при збільшенні вмісту титану в

Ti/Al-монтморилонітах і максимальне значення складає для Ti-монтморилоніту близько 230 мкмоль/г.

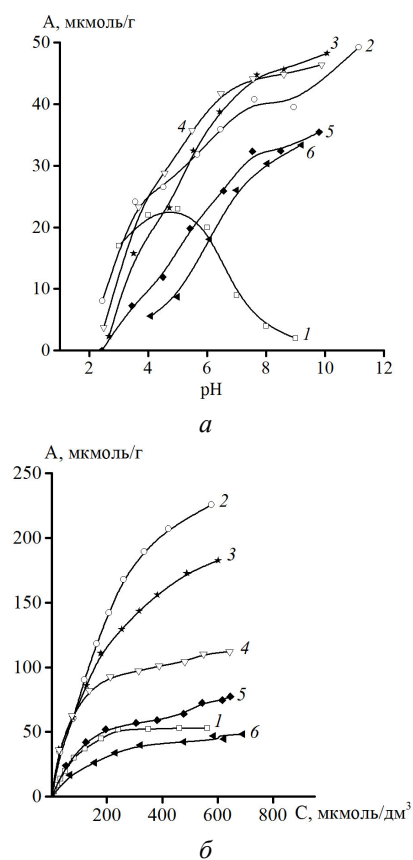


Рис. 3. Залежність сорбції урану(VI) від pH розчину (а) та ізотерми сорбції урану(VI) при pH 6 (б) на зразках Ti/Al-монтморилоніту: 1 – Na-MMT, 2 – Ti-PILC, 3 – Ti75Al25-P, 4 – Ti50Al50-P, 5 – Ti25Al75-P, 6 – Al-PILC

Одержані результати доцільно порівняти з аналогічними даними щодо адсорбції іонів хрому. В усьому діапазоні pH хром(VI) в розчинах існує тільки як HCrO_4^- та CrO_4^{2-} . Значні величини сорбції спостерігаються тільки в кислій області (рис. 4 а). На відміну від сорбції іонів урану, така залежність обумовлена тільки зарядом поверхні та положенням ізоелектричної точки для пілардованих зразків.

Ізотерми сорбції іонів хрому(VI) (рис. 4 б) на зразках Ti-пілардованого монтморилоніту, як і у випадку сорбції іонів урану, вказують на його значно вищі (до 200 мкмоль/г) адсорбційні властивості в порівнянні з іншими зразками (до 50 мкмоль/г).

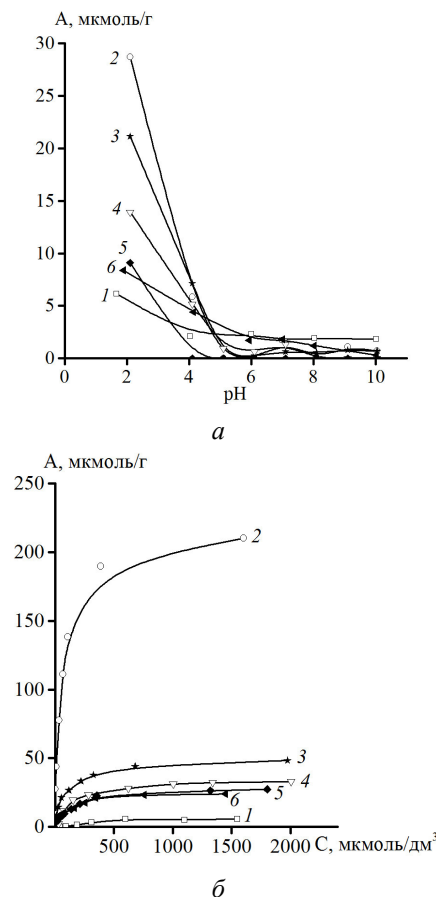


Рис. 4. Залежність сорбції хрому(VI) від pH розчину (а) та ізотерми сорбції хрому(VI) при pH 2 (б) на зразках Ti/Al-монтморилоніту: 1 – Na-MMT, 2 – Ti-PILC, 3 – Ti75Al25-P, 4 – Ti50Al50-P, 5 – Ti25Al75-P, 6 – Al-PILC

ВИСНОВКИ

Показано, що структурні характеристики пілардованих монтморилонітів залежать від складу полігідроксокомплексів в міжшаровому просторі мінералу і умов синтезу. Зміна питомої поверхні та розподіл пор за розмірами також вказують на значний вплив складу ПГК, оскільки при збільшенні вмісту титану зростає значення сорбційного об'єму пор та збільшення кількості мезопор.

Встановлено, що Ti- та Ti/Al-пілардовані монтморилоніти виявляють достатньо високі адсорбційні властивості щодо вилучення іонів урану як у катіонній, так і у аніонній формах та можуть бути використані з цією метою, як ефективні і дешеві адсорбенти.

Синтез и сорбционные свойства монтмориллонита, интеркалированного полигидрохсокомплексами алюминия и титана

И.В. Пилипенко, И.А. Ковальчук, Б.Ю. Корнілович

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»
пр. Победы, 37, Киев, 03056, Украина, igfnig@yandex.ru
Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина

Исследовано влияние состава полигидрохсокомплексов алюминия и титана на структурные и адсорбционные свойства пиллардированных монтмориллонитов. Установлено, что структурные характеристики пиллардированных монтмориллонитов, такие как межпакетное пространство, удельная поверхность и распределение пор по размерам зависят от состава полигидрохсокомплексов и условий синтеза. Проведенные исследования по сорбции ионов урана(VI) и хрома(VI) показывают значительное влияние pH на адсорбционные свойства получаемых материалов. Показано, что монтмориллонит, пиллардированный смешанными полигидрохсокомплексами алюминия и титана, проявляет повышенные адсорбционные свойства относительно извлечения ионов хрома(VI) и урана(VI) из водных растворов.

Ключевые слова: пиллардированный монтмориллонит, полигидрохсокомплексы Al и Ti, пористая структура, адсорбция, уран, хром

Synthesis and sorption properties of Ti- and Ti/Al-pillared montmorillonite

I.V. Pylypenko, I.A. Kovalchuk, B.Yu. Kornilovych

National Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute»
37 Peremogy Ave., Kyiv, 03056, Ukraine, igfnig@yandex.ru
Institute of Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

The influence of aluminium and titanium polyhydroxocomplexes on the structural and adsorption properties of pillared montmorillonites has been investigated. Structural characteristics of pillared montmorillonites, such as interlayer space, specific surface area, and pore size distribution are found to depend on the composition and synthesis conditions of polyhydroxocomplexes. Carried out researches on the sorption of uranium(VI) and chromium(VI) showed a significant effect of pH on the adsorption properties of the obtained materials. It has been shown that montmorillonite pillared with mixed aluminum and titanium polyhydroxocomplexes shows increased adsorption properties relative to retrieve ions of chromium(VI) and uranium(VI) from aqueous solutions.

Keywords: pillared montmorillonite, polyhydroxocomplexes of Al and Ti, porous structure, adsorption, uranium, chromium

ЛІТЕРАТУРА

1. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Handbook of Clay Science. – London: Elsevier, 2006. – 1224 p.

REFERENCES

1. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds.). Handbook of Clay Science. V. 1. (London: Elsevier, 2006).

2. Gil A., Korili S. A., Trujillano R., Vicente M.A. Pillared clays and related catalysts. – London: Springer Science, 2010. – 522 p.
3. Корнілович Б.Ю., Андрієвська О.Р., Племянніков М.М., Спасьонова Л.М. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів. – Київ: Освіта України, 2013. – 178 с.
4. Del Castillo H.L., Grange P. Preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite // *Appl. Catal. A.* – 1993. – V. 103. – P. 23–34.
5. Jagtap N., Ramaswamy V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays // *Appl. Clay Sci.* – 2006. – V. 33. – P. 89–98.
6. Romero A., Dorado F., Asencio I. et al. Ti-pillared clays: synthesis and general characterization // *Clays Clay Miner.* – 2006. – V. 54, N 6. – P. 737–747.
7. Lenoble V., Bouras O., Deluchat V. et al. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – V. 255. – P. 52–58.
8. Guerra D.L., Airoidi C., Lemos V.P., Angelica R.S. Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 155. – P. 230–242.
9. Dou B., Dupont V., Pan W., Chen B. Removal of aqueous toxic Hg(II) by synthesized TiO₂ nanoparticles and TiO₂/montmorillonite // *Chem. Eng. J.* – 2011. – V. 166. – P. 631–638.
10. Landa E.R. Uranium mill tailings: nuclear waste and natural laboratory for geochemical and radioecological investigations // *J. Environ. Radioact.* – 2004. – V. 77. – P. 1–27.
11. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.І. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – Київ: 2011. – 156 с.
12. Hori T., Yamawaki M., Kanno M. Uranium adsorption properties of hydrous titanium doi:10.1016/B978-0-08-098258-8.00017-1
2. Gil A., Korili S.A., Trujillano R., Vicente M.A. (2010). *Pillared clays and related catalysts.* (London: Springer, 2010) doi:10.1007/978-1-4419-6670-4
3. Kornilovych B., Andryevska O., Plemyanikov M., Spasenova L. *Physical chemistry of silica and nanodispersed silicates.* (Kiev: Osvita Ukrayini, 2013) [in Ukrainian].
4. Del Castillo H.L., Grange P. Preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite. *Appl. Catal. A. General.* 1993. **103**(1): 23. doi:10.1016/0926-860X(93)85170-T
5. Jagtap N., Ramaswamy V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays. *Appl. Clay Sci.* 2006. **33**(2): 89. doi:10.1016/j.clay.2006.04.001
6. Romero A., Dorado F., Asencio I., García P.B., Valverde J.L. Ti-pillared clays: synthesis and general characterization. *Clays and Clay Minerals.* 2006. **54**(6): 737. doi: 10.1346/CCMN.2006.0540608
7. Lenoble V., Bouras O., Deluchat V., Serpaud B., Bollinger J.C. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 2002. **255**(1): 52. doi:10.1006/jcis.2002.8646
8. Guerra D.L., Airoidi C., Lemos V.P., Angélica R.S. Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal. *J. Hazard. Mater.* 2008. **155**(1): 230. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.054
9. Dou B., Dupont V., Pan W., Chen B. Removal of aqueous toxic Hg(II) by synthesized TiO₂ nanoparticles and TiO₂/montmorillonite. *Chem. Eng. J.* 2011. **166**(2): 631. doi:10.1016/j.cej.2010.11.035
10. Landa E.R. Uranium mill tailings: nuclear waste and natural laboratory for geochemical and radioecological investigations. *J. Environ. Radioact.* 2004. **77**(1): 1. doi:10.1016/j.jenvrad.2004.01.030
11. Kornilovych B., Sorokin O., Pavlenko V., Koshyk Ju. *Natureprotection technologies in uranium mining and processing industries.* (Kiev: Norma, 2011) [in Ukrainian].
12. Hori T., Yamawaki M., Kanno M. Uranium adsorption properties of hydrous titanium

- oxides in seawater // *J. Nucl. Sci. Technol.* – 1987. – V. 24, N 5. – P. 377–384.
13. Comarmond M.J., Payne T.E., Harrison J.J. *et al.* Uranium sorption on various forms of titanium dioxide influence of surface area, surface charge, and impurities // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – V. 45. – P. 5536–5542.
14. Muller K., Foerstendorf H., Meusel T. *et al.* Sorption of U(VI) at the TiO₂ – water interface: An in situ vibrational spectroscopic study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2012. – V. 76, N 1. – P. 191–205.
15. Del Castillo H.L., Gil A., Grange P. Influence of the nature of titanium alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titanium pillared montmorillonites // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1997. – V. 58, N 7. – P. 1053–1062.
16. Zhao Y.X., Phuntsho S., Gao B.Y. *et al.* Preparation and characterization of novel polytitanium tetrachloride coagulant for water purification // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – V. 47. – P. 12966–12975.
17. Valverde J.L., Sanchez P., Dorado F., Molina C.B. Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2002. – V. 54. – P. 155–165.
18. Rouquerol F. *et al.* Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications. – Elsevier, 2014. – 626 p.
19. Корнілович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. – Киев: Наук. думка. – 1994. – 128 с.
- oxides in seawater. *J. Nucl. Sci. Technol.* 1987. **24**(5): 377.
doi: 10.1080/18811248.1987.9735817
13. Comarmond M.J., Payne T.E., Harrison J.J., Thiruvoth S., Wong H.K., Aughterson R.D., Foerstendorf H. Uranium sorption on various forms of titanium dioxide–influence of surface area, surface charge, and impurities. *Environ. Sci. Technol.* 2011. **45**(13): 5536.
doi: 10.1021/es201046x
14. Müller K., Foerstendorf H., Meusel T., Brendler V., Lefèvre G., Comarmond M.J., Payne T.E. Sorption of U(VI) at the TiO₂–water interface: an in situ vibrational spectroscopic study. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2012. **76**(1): 191.
doi:10.1016/j.gca.2011.10.004
15. Del Castillo H.L., Gil A., Grange P. Influence of the nature of titanium alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titanium-pillared montmorillonites. *J. Phys. Chem. Solids.* 1997. **58**(7): 1053.
doi:10.1016/S0022-3697(97)00006-1
16. Zhao Y.X., Phuntsho S., Gao B.Y., Huang X., Qi Q.B., Yue Q.Y., Shon H.K. Preparation and characterization of novel polytitanium tetrachloride coagulant for water purification. *Environmental science & technology.* 2013. **47**(22): 12966. doi: 10.1021/es402708v
17. Valverde J.L., Sanchez P., Dorado F., Molina C.B., Romero A. Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent. *Microporous Mesoporous Mater.* 2002. **54**(1): 155.
doi:10.1016/S1387-1811(02)00378-5
18. Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., Sing K.S. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications.* (New York: Academic press., 2013).
19. Kornilovych B. *Structure and Surface Properties mechanochemically activated silicates and carbonates.* (Kiev: Naukova Dumka, 1994) [in Russian].

Надійшла 04.07.2014, прийнята 19.06.2015