et al. // Journal of Colloid and Interface Science. — 2005. — Vol. 286, Issue 2. — P. 755–760, doi: 10.1016/j.jcis.2005.01.064.
12. Mukerjee, P. Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems [Text] / P. Mukerjee, K. J. Mysels. — Washington D.C. : NBS, 1971. — 222 p.
13. Rubingh, D. N. Cationic Surfactants: Physical Chemistry [Text] / D. N. Rubingh, P. M. Holland. — Boca Raton : CRC Press, 1991. — 544 p.
14. Penner, D. Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions [Text] / D. Penner, G. Lagaly // Clays and Clay Minerals. — 2000. — Vol. 48, Issue 2. — P. 246–255, doi: 10.1346/ccmn.2000.0480211.
15. Тарасевич, Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах [Текст] / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. — К. : Наук. Думка, 1975. — 351 с.
16. Koyuncua, H. Adsorption of o–, m– and p–nitrophenols onto organically modified bentonites [Text] / H. Koyuncua, N. Yildiz, U. Salgin et al. // Journal of Hazardous Materials. — 2011. — Vol. 185, Issue 2-3. — P. 1332–1339, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.050.
17. Hu, B. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide [Text] / B. Hu, H. Luo. // Applied Surface Science. — 2010. — Vol. 257, Issue 3. — P. 769–775., doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.062.

Представлено результати вивчення структурних та адсорбційних властивостей монтморилоніту пілардованого полігідроксокомплексами титану та заліза. Результати рентгенофазового аналізу вказують на присутність полігідроксокомплексів відповідних металів в міжшаровому просторі монтморилоніту. Показано, що пілардований монтморилоніт має значно вищі іонообмінні властивості, ніж вихідний мінерал, і може ефективно видаляти іони кобальту, хрому та урану з водних розчинів

Ключові слова: пілардований монтморилоніт, адсорбція, полігідроксокомплекс, пориста структура, модифікування, кобальт, хром, уран

Представлены результаты изучения структурных и адсорбционных свойств монтмориллонита пиллардированого полигидроксокомплексами титана и железа. Результаты рентгенофазового анализа указывают на присутствие полигидроксокомплексов соответствующих металлов в межслоевом пространстве монтмориллонита. Показано, что пиллардированный монтмориллонит имеет более высокие ионообменные свойства, чем исходный минерал, и может эффективно удалять ионы кобальта, хрома и урана из водных растворов

Ключевые слова: пиллардированный монтмориллонит, адсорбция, полигидроксокомплекс, пористая структура, модифицирование, кобальт, хром, уран

УДК 544.723, 544.023.522, 546.732, 546.791, 546.766

СОРБЦІЯ ІОНІВ КОБАЛЬТУ, ХРОМУ ТА УРАНУ Fe /Ti - ПІЛАРДОВАНИМ МОНТМОРИЛОНІТОМ

І. В. Пилипенко
Аспірант*
E-mail: igfnig@yandex.ru
І. А. Ковальчук
Кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Інститут сорбції та проблем
ендоекології НАН України
E-mail: kov_irina73@mail.ru
В. В. Веремеєнко*
E-mail: veremeenko1117@mail.ru
Л. М. Спасьонова
Кандидат хімічних наук, доцент*
E-mail: lar_spas@yahoo.com
*Кафедра хімічної технології кераміки та скла
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

Постійний розвиток гірництва, переробки корисних копалин та хімічної технології в цілому зумовлює збільшення відходів різної природи, що можуть потрапляти в навколишнє середовище. Серед забрудників варто зазначити важкі метали, як одні з найбільш небезпечних у зв'язку з їх токсичним впливом на організм людини та живі організми. Іони важких металів в залежності від умов та природи металу можуть перебувати як у катіонній так і аніонній формі. Остання є найбільш небезпечною, оскільки практично не зв'язується природними мінералами та ґрунтами і легко мігрує в підземні води та відкриті водойми.

Глинисті мінерали, завдяки наявним нестехіометричним ізоморфним заміщенням в структурі, мають достатньо високі адсорбційні властивості та активну поверхню і здатні до катіонного обміну. Однак, природні мінерали практично не здатні до видалення аніонів. У зв'язку з цим глинисті мінерали додатково

© І. В. Пилипенко, І. А. Ковальчук, В. В. Веремеєнко, Л. М. Спасьонова, 2014

модифікують, використовуючи різні методи функціалізації поверхні органічними та неорганічними сполуками [1], водорозчинними полімерами [2], термообробкою тощо.

Актуальним є розробка нових типів адсорбентів та іонообмінних матеріалів на основі більш дешевої та доступної природної сировини, до якої належать глинисті мінерали.

2. Літературний огляд

Серед модифікованих глинистих мінералів виділяють пілардовані глини, які отримують шляхом заміни обмінних катіонів в міжшаровому просторі мінералу на великі катіони полімерної будови (полігідроксокомплекси (ПГК)), з подальшою термічною обробкою для закріплення отриманої двовимірної цеолітоподібної структури. Полігідроксокомплекси утворюються при м'якому гідролізі солей різних металів, серед яких найчастіше використовують Al, Zr, Ti, Fe, Ga. Для титану та заліза в певних умовах характерне утворення ПГК $\left[(TiO)_8(OH)_{12}\right]^{4+}$ [3] та $\left[Fe_m(OH)_x\right]_n^{(3m-x)n+}$ [4], відповідно. Проте в багатьох випадках структуру таких комплексів важко встановити у зв'язку з їх низькою стабільністю та тенденцією до полімеризації з утворенням гідроксидів і гідратованих оксидів відповідних металів.

Такі матеріали мають достатньо високу питому поверхню (до 200–400 м^2/г), термостійкість (до 500 °С) та збільшену кислотність поверхні, що дозволяє використовувати їх у якості каталізаторів, адсорбентів та молекулярних сит.

Пілардовані глинисті мінерали на основі ПГК титану та заліза проявляють достатньо високі каталітичні властивості у реакціях окиснення фенолу [5], аніліну [6], завдяки особливим хімічним властивостям титану.

Вилучення неорганічних токсикантів пілардованими глинистими мінералами відбувається, за рахунок зв'язування іонів відповідних металів гідроксильними групами, які мають амфотерні властивості, що належать ПГК. Так у ряді робіт вказують на достатньо високі сорбційні властивості пілардованих глин щодо видалення арсенатів з водного середовища [7–9], ртуті [10].

Змішані оксиди титану та заліза також проявлять високі адсорбційні властивості. Шаруваті титанати різного складу широко використовують як неорганічні іонообмінні матеріали. Титанати натрію та калію ефективно видаляють іони міді, нікелю та кобальту та показують іонообмінну ємність до 2,6 ммоль/г [11].

В роботі [12] вивчали вилучення іонів цинку та кадмію синтетичним титанатом заліза. Показано, що вилучення катіонів відбувається за рахунок іонного обміну з гідроксильними групами, а максимальні значення адсорбції для цинку та кадмію складають 4,7 та 3,1 ммоль/г, відповідно.

Матеріали на основі оксидів заліза та титану, окрім сорбційних властивостей, здатні до фотокаталітичного розкладу органічних сполук таких як барвники під дією ультрафіолетового випромінювання [13].

Адсорбційні властивості пілардованих глинистих мінералів змішаного типу, а саме титану та заліза недостатньо висвітлені в літературі, тому вивчення таких матеріалів і їх властивостей є актуальним і складає предмет даної роботи.

3. Мета дослідження

Метою даної роботи є дослідження структури та визначення адсорбційних властивості Fe/Ti-пілардованих монтморилонітів щодо видалення іонів важких металів і радіонуклідів на прикладі кобальту (II), хрому (VI) та урану (VI) з водного середовища.

Задачами даного дослідження є:

– встановлення зміни міжшарового простору та характеристик поруватої структури досліджуваних матеріалів;

– дослідження впливу pH розчину на сорбційні властивості зразків пілардованого монтморилоніту;

– встановлення ефективності вилучення іонів кобальту, хрому та урану зразками пілардованого монтморилоніту.

4. Методики синтезу зразків пілардованого монтморилоніту та опис структурних і адсорбційних методів аналізу

Для синтезу зразків було використано Na-форму Черкаського монтморилоніту (Україна) фракцією 0,2–0,31 мм (Na-ММТ), тетрахлорид титану $TiCl_4$ марки «хч», хлорид заліза $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ марки «хч». Синтез зразків Ti/Fe-пілардованих монтморилонітів проводили за методикою [14] з деякими змінами.

Відповідну масу хлориду титану додавали до 1 М розчину HCl при швидкому перемішуванні на магнітній мішалці. До отриманої суміші додавали дистильовану воду для отримання кінцевої концентрації титану 0,82 моль/дм^3 та HCl 0,11 моль/дм^3. Отриманий розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 24 год., додавали аліквоту 1 М розчину хлориду заліза (із розрахунку мольного співвідношення Fe:Ti=1:1) та перемішували 2 години. Отриманий Ti/Fe-інтеркаляційний розчин додавали краплями до суспензії мінералу з масовою часткою 2,5 %. Перемішували суспензію 4 год. та відділений фільтруванням осад промивали декілька разів дистильованою водою. Отриманий осад висушували при 120 °С протягом 12 год. (зразок позначений як Ti50Fe50-PILC). Приготування Ti-інтеркаляційного розчину проводили аналогічно, але без додавання розчину хлориду заліза (зразок Ti-PILC). Синтез Fe-пілардованого монтморилоніту проводили за відомою методикою [15] (зразок Fe-PILC).

Рентгенофазовий аналіз зразків вихідного і модифікованого монтморилоніту проводили з використанням орієнтованих препаратів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 в діапазоні 2–60° (2θ) із застосуванням CuKα-випромінювання.

Параметри поруватої структури зразків природного та модифікованих мінералів визначали за адсорбцією азоту на приладі Autosorb Station 4 (Quantachrome). Питому поверхню розраховували за методом Брунауера – Емета – Теллера (БЕТ). Розподіл пор за розміром визначали за методами Бар-

рета – Джойнера – Халенди (BJH) та теорією функціонала щільності (DFT) [16].

Розчини для визначення адсорбційних властивостей синтезованих Ti/Fe-пілардованих монтморилонітів відносно іонів Co(II), Cr(VI) та U(VI) готували із солей $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $K_2Cr_2O_7$ та $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$, відповідно. В модельних розчинах встановлювали іонну силу 0,01 М з використанням розчинів NaCl. Адсорбційні експерименти проводили в статичних умовах при безперервному перемішуванні на орбітальному шейкері (об'єм водної фази 50 см^3, маса сорбенту 0,1 г) при контакті твердої і рідкої фаз 1 год., що відповідає встановленню рівноважного стану в досліджуваних системах. Після встановлення адсорбційної рівноваги фази розділяли центрифугуванням та визначали рівноважні концентрації металів з використанням Нітрозо-R-солі (для кобальту), Арсеназо III (для урану), дифенілкарбазиду (для хрому) за стандартними методиками на спектрофотометрі UNICO-UV 2100.

5. Структурні та адсорбційні властивості пілардованого монтморилоніту

Структура пілардованих монтморилонітів залежить від типу ПГК, який використано для синтезу і який знаходиться в міжпакетному просторі мінералу. На дифрактограмах Ti/Fe-пілардованих монтморилонітів (рис. 1) можна відстежити зсув базального рефлексу в бік менших значень 2θ, що обумовлено проникненням ПГК заліза та титану в міжпакетний простір монтморилоніту.

При цьому значення змінюються від 1,26 нм для вихідного мінералу до 1,37–1,55 у зразків пілардованого монтморилоніту, що характерно для Fe- та Ti-пілардованих монтморилонітів [17, 18].

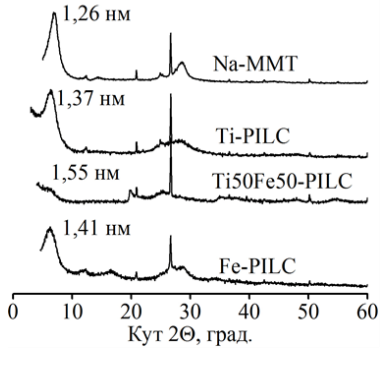

Рис. 1. Дифрактограми зразків вихідного та пілардованих монтморилонітів

Для зразків вихідного та пілардованого монтморилонітів форма ізотерм (рис. 2) належить до першого типу із петлею гістерезису типу H3, що характерно для мікропористих матеріалів зі щілевидними порами [16].

Для всіх пілардованих глинистих мінералів характерна більша питома поверхня, ніж для Na-монтморилоніту, і для Ti/Fe-монтморилоніту вона складає 236 м^2/г. Такі зміни пов'язані із використанням для синтезу сорбентів ПГК, які у водному середовищі у міжшаровому просторі мінералу утворюють стійку двовимірну пористу структуру.

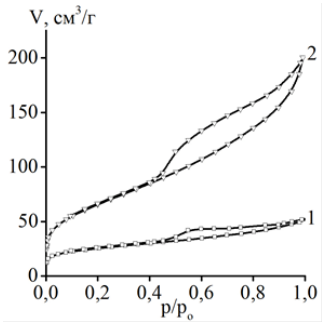

Рис. 2. Ізотерми ад(де)сорбції азоту на зразках вихідного та пілардованого монтморилонітів: 1 – Na-MMT, 2 – Ti50Fe50-PILC

Зміна середнього розміру пор (r) та сорбційного об'єму пор (V) у зразка пілардованого монтморилоніту (табл. 1) вказує на формування складної текстури матеріалу, де поряд із невеликими мікропорами, сформованими невеликими ПГК титану та заліза, присутні мезопори, які утворилися завдяки формуванню великих ПГК титану та заліза [18].

Таблиця 1

Характеристики пористої структури зразків вихідного та пілардованого монтморилоніту

Зразок	$S_{пит.}$, м^2/г	V, см^3/г	r, нм	Розподіл пор за радіусами, нм				
				BJH 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	–
Ti50Fe50-PILC	236	0,310	2,628	1,72	–	0,689	2,642	1,252

Сорбційні властивості зразків пілардованих глинистих мінералів залежать від складу ПГК в міжшаровому просторі. Адсорбцію на таких матеріалах можна розглядати як на гідроксидах або гідратованих оксидах відповідних металів. Активними (сорбційними) центрами будуть виступати гідроксильні групи на поверхні пілардованих глинистих мінералів. Такі групи в залежності від pH розчину можуть іонізуватися за двома механізмами [19]:

$$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^- \quad (1)$$

або

$$MOH \rightleftharpoons MO^- + H^+, \quad (2)$$

де M – метал з амфотерними властивостями.

Для зразків Fe/Ti-пілардованих монтморилонітів спостерігаються знижені адсорбційні характеристики при вилученні катіонів кобальту (рис. 3, *б*), що характерно для деяких пілардованих мінералів [20]. Це пов'язано з тим, що іонообмінні центри мінералу вже зайняті ПГК титану та заліза і зв'язування іонів кобальту може відбуватися виключно на гідроксильних групах, які належать ПГК титану та заліза (≡TiOH та =FeOH). Характерним є зростання значень адсорбції кобальту при підвищенні pH розчину (рис. 3, *а*), що може пояснюватись перезарядкою поверхні зразків пілардованих глин з позитивних в кислому середовищі

до негативних в нейтральному та лужному середовищах за рівнянням (2).

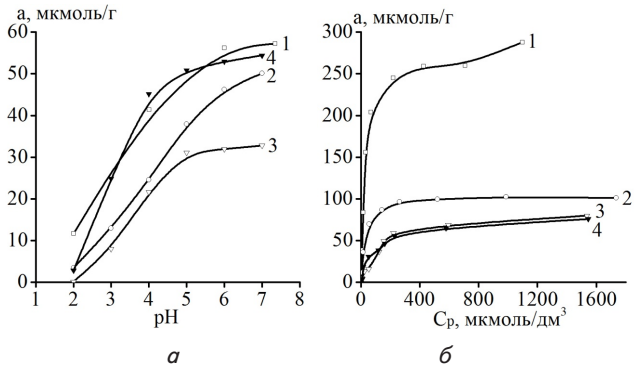

Рис. 3. Адсорбція кобальту (II): *а* — залежність адсорбції від pH розчину; *б* — ізотерми адсорбції на зразках: 1 — Na-MMT, 2 — Ti-PILC, 3 — Ti50Fe50-PILC, 4 — Fe-PILC

Вилучення хрому (VI) значно залежить від pH розчину (рис. 4, *а*). В кислому середовищі гідроксильні групи протонуються, поверхня стає позитивно зарядженою (рівняння (2)), що і зумовлює зв'язування аніонів хрому (VI). При цьому перехід форми з $HCrO_4^-$ в кислому середовищі в CrO_4^{2-} у нейтральному та лужному середовищах не має значного впливу. Отримані залежності (рис. 4, *б*) вказують на зростання сорбційних властивостей при збільшенні вмісту заліза, що обумовлено особливостями хімії заліза, яке має вищі амфотерні властивості, ніж титан. Вихідний монтморилоніт практично не видаляє аніони хрому, у зв'язку з негативним зарядом поверхні в широкому діапазоні pH.

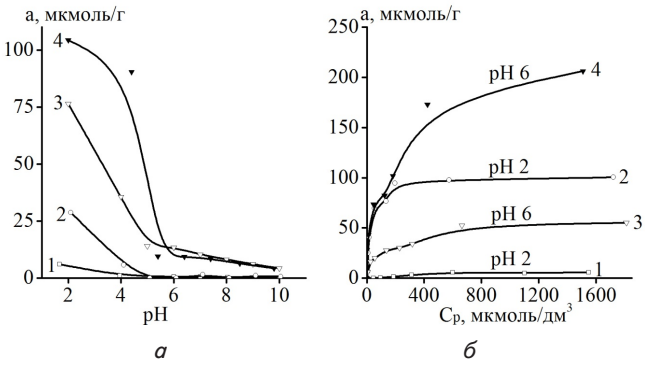

Рис. 4. Адсорбція хрому (VI): а — залежність адсорбції від pH розчину; б — ізотерми адсорбції на зразках: 1 — Na-MMT, 2 — Ti-PILC, 3 — Ti50Fe50-PILC, 4 — Fe-PILC

Сорбція урану (VI) на зразках пілардованого монтморилоніту також значно залежить від pH розчину (рис. 5, *а*). На вихідному монтморилоніті така залежність має екстремальний характер з максимумом біля pH 5, що зумовлено особливостями переходу урану в водних розчинах з катіонних до аніонних форм [21]. Найвищі адсорбційні властивості проявляє зразок Ti50Fe50-PILC (рис. 5, *б*), що може пояснюватись утворенням в міжшаровому просторі мінералу гідратованих оксидів заліза та титану змішаного типу, в якому наявні $Fe-O-Ti-OH$ групи, які мають кращі адсорбційні властивості. Такий ефект може пояснюватись перерозподілом електронної густини у зв'язку з різницею електронегативностей титану (1,54) та заліза (1,83) [22].

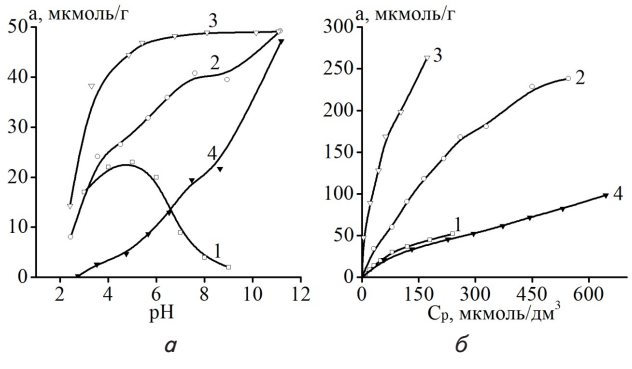

Рис. 5. Адсорбція урану (VI): *а* — залежність адсорбції від pH розчину; *б* — ізотерми адсорбції на зразках: 1 — Na-MMT, 2 — Ti-PILC, 3 — Ti50Fe50-PILC, 4 — Fe-PILC

В загальному випадку адсорбційні властивості пілардованих глинистих мінералів залежать від таких параметрів як pH середовища, хімії адсорбтиву та гідроксильних груп металу в полігідроксокомплексах, які розташовані в міжшаровому просторі мінералу.

6. Висновки

Результати рентгенофазового аналізу свідчать, що зміна базальних рефлексів від 1,26 до 1,55 нм на дифрактограмах відповідних зразків вказує на проникнення полігідроксокомплексів титану і заліза в міжпакетний простір монтморилоніту.

Встановлено, що монтморилоніт пілардований полігідроксокомплексами заліза та титану має вищу питому поверхню (до 236 $м^2/г$) та розвинену мікро- та мезопристість в порівнянні з вихідним мінералом.

Доведено, що адсорбційні властивості пілардованих глин значною мірою залежать від pH середовища, від якого залежить форма знаходження металу у розчині і стан функціональних груп поверхні мінералу. Максимальні значення адсорбції для хрому досягаються в кислому середовищі (до pH 3–4), а кобальту та урану в нейтральному та лужному (від pH 5 і більше). Отримані матеріали досить ефективно видаляють іони урану (VI) та хрому(VI), із максимальними значеннями адсорбції до 250 та 200 мкмоль/г, відповідно.

Вперше показано, що монтморилоніт пілардований полігідроксокомплексами титану та заліза має переважно аніонообмінні властивості і за ефективністю вилучення Ti/Fe-пілардованими монтморилонітами досліджувані токсиканти розміщуються в ряду: уран (VI) > хром (VI) > кобальт (II).

Література

1. Bergaya, F. Handbook of clay science [Text] / F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly. – London: Elsevier, 2006. – 1224 p. doi: 10.1016/S1572-4352(05)01012-3

2. Пилипенко, І. В. Гранульований композит для видалення іонів кобальту та метиленового голубого [Текст] / І. В. Пилипенко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 11 (68). – С. 16–20.
3. Romero, A. Ti-pillared clays: synthesis and general characterization [Text] / A. Romero, F. Dorado, I. Asencio, P. B. Garcia, J. L. Valverde // Clays Clay Miner. – 2006. – V 54. – № 6. – P. 737–747. doi: 10.1346/CCMN.2006.0540608
4. Lei, G. Effect of basicity on coagulation performance of polyferric chloride applied in eutrophicated raw water Guoyuan [Text] / G. Lei, J. Ma, X. Guan, A. Song, Y. Cui // Desalination. – 2009. – № 247. – P. 518–529. doi: 10.1016/j.desal.2008.06.026
5. Mei, J. G. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of phenol over delaminated Fe–Ti-PILC employing microwave irradiation [Text] / J. G. Mei, S. M. Yu, J. Cheng // Catal. Commun. – 2004. – № 5. – P. 437–440. doi: 10.1016/j.catcom.2004.05.009
6. Jagtap, N. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays [Text] / N. Jagtap, V. Ramaswamy // Appl. Clay Sci. – 2006. – № 33. – P. 89–98. doi: 10.1016/j.clay.2006.04.001
7. Na, P. Arsenic adsorption on Ti-pillared montmorillonite [Text] / P. Na, X. Jia, B. Yuan, Y. Li, J. Na, Y. Chen, L. Wang.// J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2010. – Vol. 85. – P. 708–714. doi: 10.1002/jctb.2360
8. Masih, D. Optimization of an iron intercalated montmorillonite preparation for the removal of arsenic at low concentrations [Text] / D. Masih, Y. Izumi, K. Aika, Y. Seida // Eng. Life Sci. – 2007. – Vol. 7, Issue 1. – P. 52–60. doi: 10.1002/elsc.200620171
9. Gupta, K. Arsenic removal using hydrous nanostructure iron (III)–titanium (IV) binary mixed oxide from aqueous solution [Text] / K. Gupta, U. C. Ghosh // Journal of hazardous materials. – 2009. – V 161. – №. 2. – C. 884-892. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.034
10. Dou, B. Removal of aqueous toxic Hg(II) by synthesized TiO_2 nanoparticles and TiO_2/montmorillonite [Text] / B. Dou, V. Dupont, W. Pan, B. Chen // Chem. Eng. J. – 2011. – Vol. 166. – P. 631–638. DOI: 10.1016/j.cej.2010.11.035
11. Cardoso, V. A. The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper (II) in alkaline and acid-layered titanates [Text] / V. A. Cardoso, A. G. Souza, P. P. C. Sartoratto, L. M. Nunes // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 248, Issue 1. – P. 145–149. doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.09.012
12. Abou-Mesalam, M. M. Applications of inorganic ion exchangers: II –adsorption of some heavy metal ions from their aqueous waste solution using synthetic iron (III) titanate [Text] / M. M. Abou-Mesalam // Adsorption. – 2004. – Vol. 10, Issue 1. – P. 87–92. doi: 10.1023/B:ADSO.0000024038.32712.18
13. Ahmed, M. A. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe_2O_3/TiO_2 nanoparticles prepared by sol–gel method [Text] / M. A. Ahmed, E. E. El-Katori, Z. H. Gharni //Journal of Alloys and Com-pounds. – 2013. – Vol. 553. – P. 19-29. doi: 10.1016/j.jallcom.2012.10.038
14. Li, X. The role of titania pillar in copper-ion exchanged titania pillared clays for the selective catalytic reduction of NO by propylene [Text] / X. Li, G. Lu, Z. Qu, D. Zhang, S. Liu // Appl. Catal., A: General. – 2011. – Vol. 398, Issue 2. – P. 82–87. doi: 10.1016/j.apcata.2011.03.020
15. Ramesh, A. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite [Text] / A. Ramesh, H. Hasegawa, T. Maki, K. Ueda. // Sep. Purif. Technol. – 2007. – V 56. – №1. – P. 90–100. doi: 10.1016/j.seppur.2007.01.025
16. Rouquerol, F. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications [Text] / F. Rouquerol. – London: Elsevier, 2014. – 626 p. doi: 10.1016/B978-0-08-097035-6.00012-7
17. Valverde, J. L. Preparation and characterization of Fe-pilcs. Influence of the synthesis parameters [Text] / J. L. Valverde, A. Romero, R. Romero, P. B. Garcia, M. L. Sanchez, I. Asencio // Clays Clay Miner. – 2005. – Vol. 53, Issue 6. – P. 613–621. doi: 10.1346/CCMN.2005.0530607
18. Yuan, P. Investigation on the delaminated-pillared structure of TiO_2-PILC synthesized by $TiCl_4$ hydrolysis method [Text] / P. Yuan, X. Yin, H. He, D. Yang, L. Wang, J. Zhu // Microporous Mesoporous Mater. – 2006. – Vol. 93. – P. 240–247. doi: 10.1016/j.micromeso.2006.03.002
19. Amphlett, C. B. Synthetic inorganic ion-exchange materials. II Hydrous zirconium oxide and other oxides [Text] / C. B. Amphlett, L. A. Mcdonald, M. J. Redman // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1958. – Vol. 6. – P. 236–245. doi: 10.1016/0022-1902(58)80153-0
20. Li, D. Adsorption and characteristics of base-treated pillared clays [Text] / D. Li, A. A. Scala, Y. H. Ma // Adsorption. – 1996. – Vol. 2. – P. 227–235. doi: 10.1007/BF00128304
21. Корнілович, Б. Ю. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості [Текст] / Б. Ю. Корнілович, О. Г. Сорокін, В. М. Павленко, Ю. Й. Кошик. – К.: «Норма», 2011. – 156 с.
22. Chen, L. Fe–Ti oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation for fluoride removal from drinking water and its adsorption mechanism [Text] / L. Chen, B. Y. He, S. He, T. J. Wang, C. L. Su, Y. Jin // Powder Technol. – 2012. – Vol. 227. – P. 3–8. doi: 10.1016/j.powtec.2011.11.030