

541
K52

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С.М.КИРОВА

На правах рукописи

КЛИШКОВА
Галина Семеновна

УДК 541.183

662193
ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ
ТЕРМОБАРОГРАВИМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АДсорбционных
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМАХ ЦЕОЛИТ - ВОДА

02.00.04 - физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание у ч е н о й с т е п е н и
кандидата химических наук

Минск - 1983

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им. С.М.Кирова

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
АСТАХОВ В.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
ТОЛМАЧЕВ А.М.
кандидат химических наук
СТЕЦАНОВА Е.А.

Рядущая организация указана в решении Ученого Совета.

Защита состоится "10" июня 1983 г. в 14⁰⁰ часов на заседании специализированного совета К 006.10.01 по присуждению ученой степени кандидата наук при Институте общей и неорганической химии АН БССР

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АН БССР, 220606, ГСП, Минск, Сурганова, 9.

Автореферат разослан " 6 "мая 1983г.

Ученый секретарь
специализированного совета
К 006.10.01, к.х.н.

Скурко О.Ф. Скурко

Актуальность темы. В решении задач, поставленных XXVI съездом КПСС перед химической наукой и промышленностью, большую роль играет широкое внедрение адсорбционных процессов для очистки и разделения смесей, так как получение высококачественных продуктов в большинстве случаев возможно только на основании практически чистых исходных веществ. Этим объясняется то особое внимание, которое уделяется в настоящее время синтезу адсорбентов и изучению их свойств.

Среди разнообразных типов адсорбентов наиболее перспективными являются цеолиты, обладающие уникальными молекулярно-ситовыми свойствами и высокой адсорбционной емкостью в области относительно низких давлений адсорбтивов. Адсорбционную способность цеолитов во многом определяет наличие в их структуре дискретных положительных зарядов, сосредоточенных в обменных катионах. Под воздействием ряда факторов (адсорбция некоторых веществ, термовакуумная и гидротермальная обработки и т.д.) может происходить миграция катионов, оказывающая значительное влияние на адсорбционные свойства цеолитов. Несмотря на то, что изучению миграции катионов посвящено большое количество работ, закономерности этого явления еще полностью не установлены.

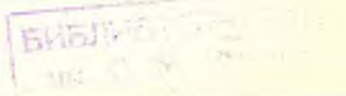
Отсутствие данных о количестве незакристаллизованных катионов, способных играть роль активных центров адсорбции, тормозит целенаправленный подбор адсорбентов при осуществлении различных технологических процессов. Для получения соответствующих данных необходима разработка достаточно простого и чувствительного метода, позволяющего определять количество активных центров адсорбции.

Данная работа является одним из разделов темы "Исследование и разработка процессов очистки атмосферы на твердых поглотителях", выполняемой в соответствии с координационными планами Научного Совета АН СССР по синтезу, изучению и применению адсорбентов и планами Минвуза БССР.

Цель работы. Целью диссертационной работы является

- разработка метода, позволяющего из общей массы адсорбированного вещества выделить часть молекул, связанных с активными центрами;
- получение характеристик интенсивности связи молекул адсорбата с этими центрами;

66219р.



- изучение влияния термовакuumной и гидротермальной обработок на миграцию катионов в цеолитах.

Научная новизна работы. Экспериментальным путем показано, что адсорбированное вещество по характеру связи с цеолитом может быть разделено на два основных типа: вещество, адсорбированное на активных центрах, и распределенное в объеме микропор.

Разработан комплексный метод дифференциальной термобаро-гравиметрии (ДТБГ). Данный метод исследования позволяет на одной установке наряду с изучением адсорбционных свойств получать ряд других характеристик цеолитов при данных условиях проведения процесса. В частности, на основании исследования процесса десорбции веществ из цеолитов возможно определение количества молекул, адсорбированных на активных центрах.

Предложено уравнение, удовлетворительно описывающее процесс десорбции для каждого из указанных типов взаимодействия в отдельности.

Установлено влияние термовакuumной и гидротермальной обработок на изменение числа активных центров адсорбции.

Практическая значимость работы. Результаты работы могут быть использованы при осуществлении различных технологических процессов для рационального подбора адсорбентов, а также для установления оптимальных условий их регенерации.

Экспериментальные данные исследований свойств цеолитов явились основой при выборе регенерируемых поглотителей, об использовании которых в системах осушки и очистки атмосферы имеется акт о проведении испытаний в Институте медико-биологических проблем.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на Республиканской конференции по коллоидной и физической химии в г. Минске в 1974 г., на Всесоюзном симпозиуме по вопросам исследования и применения клиноптилолита в г. Тбилиси в 1974 г., на IV Всесоюзном совещании по адсорбентам в г. Ленинграде в 1976 г., на I Всесоюзном совещании по применению адсорбционных процессов для защиты окружающей среды в г. Львовске в 1978 г., на 6 научно-технических конференциях в БТИ п.п. С.М. Кирова.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, включая статьи и тезисы докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, содержащего 166 наименований отечественных и зарубежных авторов и приложений.

Работа изложена на 99 страницах основного машинописного текста, содержит 31 рисунок и 31 таблицу.

Содержание работы

В обзоре литературы дана характеристика адсорбционных свойств синтетических цеолитов типа А, X, Y и E. Рассмотрены существующие в настоящее время методы, позволяющие прямо или косвенно судить о местах локализации катионов и их миграции под воздействием ряда факторов. Отмечено, что вопросы о влиянии термовакуумной и гидротермальной обработок на изменение количества активных центров адсорбции в цеолитах, и, как следствие этого, на энергию связи адсорбата с адсорбентом, изучены недостаточно. На основании анализа литературных данных сформулированы основные задачи исследования.

Метод дифференциальной термобарограмметрии (ДТБГ)

Для изучения процесса десорбции веществ предложен комплексный метод дифференциальной термобарограмметрии. Существующие методы изучения термодесорбции позволяют лишь косвенно определять количество десорбируемого в некотором интервале температур вещества, исходя из площади, ограниченной термодесорбционной кривой и нулевой линией. Такая методика определения, как отмечается в ряде работ, позволяет измерять количество десорбированного вещества с точностью ± 20 отн. %. Дополнение дифференциальных термобарометрических измерений гравиметрическими позволяет задавать и регистрировать любое начальное содержание адсорбата в исследуемом образце, а также непосредственно измерять количество десорбированного вещества в любой момент времени. В принятой методике ошибка в измерении количества десорбированного вещества не превышала ± 5 отн. %.

Применение метода ДТБГ для изучения процесса десорбции веществ было произведено, в основном, на системах вода - синтетические цеолиты типа А, X, Y и E. Для ряда опытов в качестве адсорбтивов были избраны ацетилатрия, и-гексан, пропан и двуокись углерода.

Сравнительная характеристика процесса дегидратации
натриевых цеолитов типа А, X, У и Е

Проведенные исследования показали, что характер дифференциальных термобарометрических (ДТБ) - кривых дегидратации резко изменяется в зависимости от типа цеолита (рис.1).

Для цеолита NaA характерно четкое деление адсорбированной воды на два типа. Ассиметричный характер первого термодесорбционного пика у NaX и NaY указывает на существование различных типов адсорбированной воды, слабо различающихся по энергии связи с цеолитом. Пики в области температур 650 - 880 К свидетельствуют об удалении особенно прочно связанной воды. Сравнительно простой вид имеют ДТБ-кривые дегидратации цеолита NaE. Для образцов с различным начальным заполнением они имеют только один узкий пик, свидетельствующий об энергетической однородности связи адсорбированной воды с цеолитом.

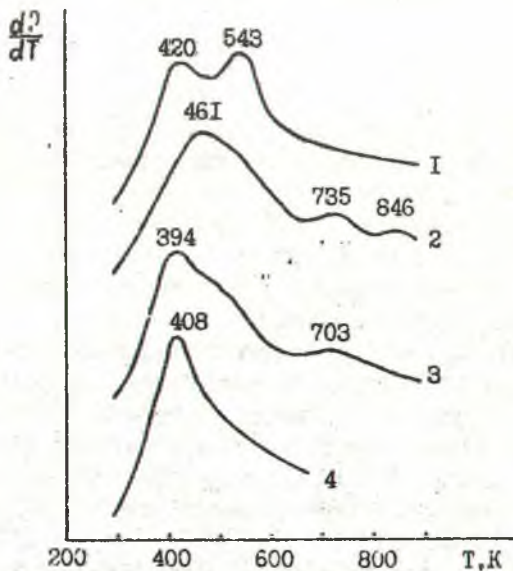


Рис.1. ДТБ-кривые дегидратации цеолитов NaA(1), NaX(2), NaY(3) и NaE(4): 1 - 2,90; 2 - 4,40; 3 - 4,14; 4 - 3,70 ммоль/г

Для всех рассмотренных типов натриевых цеолитов характерно смещение первого термодесорбционного пика в область более высоких температур при уменьшении исходного содержания воды в образце. Характер ДТБ-кривых дегидратации для ряда цеолитов зависит от количества предварительно адсорбированной воды. Для иллюстрации на рис. 2 приведены ДТБ-кривые дегидратации цеолита NaA . Как видно, при малых начальных заполнениях ДТБ-кривые десорбции воды из цеолита имеют только один пик, максимум которого соответствует 543 К. Увеличение количества адсорбированной воды приводит к появлению еще одного пика в области более низких температур, который увеличивается по мере возрастания начального содержания воды в цеолите. Естественно предположить, при дегидратации в первую очередь удаляется вода, распределенная в объеме микропор, а затем вода, адсорбированная на активных центрах.

Установлено, что, если количество адсорбированного вещества превышает число молекул, связанных с активными центрами, то как величина, так и температура максимума термодесорбционного пика, отвечающего удалению молекул воды с этих центров, не зависит от заполнения.

Характер изменения ДТБ-кривых дегидратации в зависимости от заполнения позволяет приблизительно рассчитать максимальное количество воды, адсорбированной на активных центрах. Очевидно, оно не может быть выше того, которое отвечает наибольшему содержанию воды в образцах, кривые дегидратации которых имеют один максимум. Для цеолита NaA это количество не превышает 2,16 моль/г, что соответствует приблизительно четырем молекулам воды на псевдоэлементарную ячейку цеолита. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что активными центрами адсорбции воды являются четыре нелокализованных катиона натрия.

Влияние природы обменных катионов на процесс дегидратации катионзамещенных форм цеолитов типа А и X

На процесс удаления воды из цеолитов одного типа значительное влияние оказывает природа обменного катиона. На рис. 3 приведены ДТБ-кривые дегидратации натриевого, литиевого, калиевого и цезиевого цеолитов типа А.

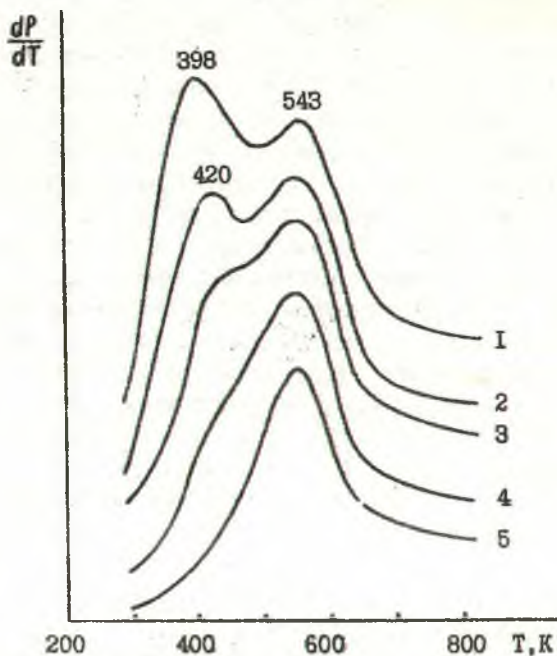


Рис.2. ДТБ-кривые дегидратации цеолита NaA с различным количеством адсорбированной воды:
 1 - 3,79; 2 - 2,90; 3 - 2,45; 4 - 2,16;
 5 - 1,33 ммоль/г

У цеолита LiA , как и у NaA , количество воды адсорбированной на активных центрах, соответствует четырем молекулам на полость. Однако температура максимума пика, отвечающего удалению воды с этих центров, более чем на 100 градусов выше по сравнению с NaA .

Проведено сопоставление температур максимумов термодесорбционных пиков, отвечающих удалению молекул воды с активных центров катионзамещенных форм цеолитов типа А, с обратными величинами радиусов обменных одновалентных и двухвалентных ионов (рис.4). Так как положение максимума на ДТБ-кривых для цеолитов KA и CsNaA зависит от содержания

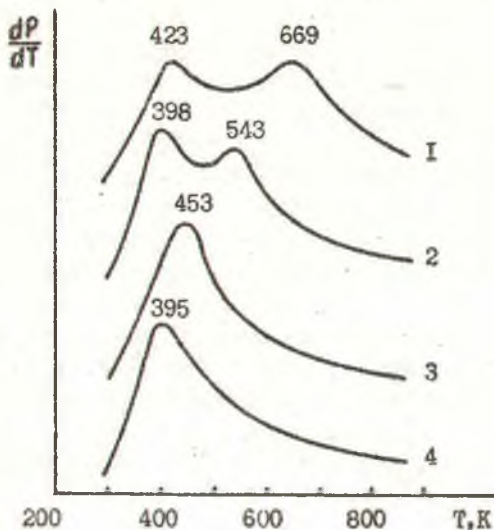


Рис.3. ДТБ-кривые дегидратации цеолитов LiA (I), NaA(2), KA (3) и NaE (4): I - 4,24; 2 - 3,79; 3 - 3,56; 4 - 3,49 ммоль/г

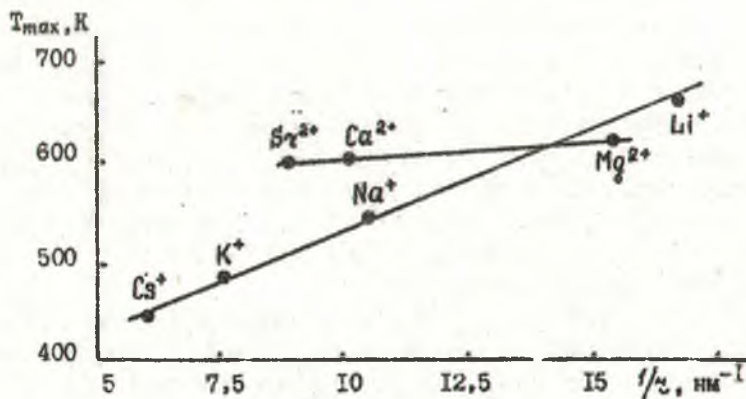


Рис.4. Зависимость температуры максимума термодесорбционного пика, отвечающего удалению воды, адсорбированной на катионах, от обратной величины радиуса обменного иона

воды в образце, то значения T_{max} находятся путем экстраполяции зависимости $T_{max} = f(a_0)$ на нулевое содержание воды в образце.

Существование линейной зависимости между температурой максимума термодесорбционного пика, отвечающего удалению воды, адсорбированной на катионах, и обратной величиной радиуса обменного иона свидетельствует о корреляции температуры максимума с гидрофильностью одновалентного иона ($Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$). При дегидратации магниевого, кальциевого и стронциевого цеолитов типа А температура максимума термодесорбционного пика практически не зависит от радиуса двухвалентного иона.

Сопоставление температур максимумов термодесорбционных пиков кривых дегидратации катионзамещенных форм цеолитов типа А позволяет проследить, какие кристаллографические позиции занимают одно- и двухвалентные ионы в процессе ионного обмена. Установлено, что ионы K^+ и Cs^+ в первую очередь занимают позиции S_{II} , тогда как ионы Li^+ позиции S_I . Нелокализованные ионы натрия в последнюю очередь обмениваются на ионы лития. Двухвалентные ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} при степени обмена не более 66 % локализуются в положении S_I . При более высоких степенях обмена обнаружено увеличение энергии связи части молекул воды с цеолитом. Наблюдаемое явление можно объяснить только миграцией двухвалентных ионов из позиции S_I в позицию S_{II} , в которой они менее экранированы каркасом цеолита и являются активными центрами адсорбции воды. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами исследований ряда авторов, которыми на основании теоретически определенных величин энергии взаимодействия между обменным катионом и матрицей цеолита были сделаны выводы о позициях занимаемых одно- и двухвалентными ионами в процессе ионного обмена.

Данные ДТБГ анализа процесса дегидратации цеолита NaX не дают достаточной информации для определения количества воды, связанной с активными центрами. Однако частичная замена ионов натрия на ионы цезия позволяют провести дальнейшее определение. Очевидно, при дегидратации цеолита ионы цезия в силу своего значительно большего размера, чем ионы натрия, не могут смещаться в малые полости, и связь с молекулами воды сохраняется.

У цеолитов типа X, у которых ионы натрия замещены на двухвалентные ионы кальция или стронция, температура термодесорбционных пиков не коррелируется с гидрофильностью иона. Более высокая температура максимума при дегидратации стронциевого цеолита, чем кальциевого свидетельствует о менее экранированном расположении ионов стронция.

Анализ ТТ-кривых процесса дегидратации цеолитов

Важная информация о количестве активных центров и его изменении после гидротермальной и термовакуумной обработок цеолитов, получена при непосредственном рассмотрении термогравиметрических кривых потери веса. В общем случае адсорбированное вещество по характеру связи с цеолитом может быть разделено на два основных типа: вещество, адсорбированное на активных центрах, и распределенное в объеме микропор.

Предложено уравнение, аналогичное общеизвестному уравнению теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), удовлетворительно описывающее процесс десорбции для каждого из указанных типов взаимодействия в отдельности.

$$a = a_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{t_0} \right)^n \right] \quad (I)$$

где a_0 - величина адсорбции по данному типу взаимодействия в начальный момент времени; t_0 - величина, условно характеризующая среднюю энергию связи молекул адсорбата с адсорбентом; n - величина, определяемая энергетической однородностью связи адсорбированного вещества с адсорбентом.

Определение параметров уравнения (I) a_0 , t_0 и n производилось на ЭВМ ЕС-1020 по трем экспериментальным значениям a и t . При выборе этих значений на ТТ-кривых учитывался характер соответствующих ДТБ-кривых. Для цеолитов, у которых наиболее четко проявляется адсорбция на активных центрах, выбирались те значения a и t , при которых процесс десорбции молекул воды, распределенных в объеме микропор, был практически завершен. Результаты анализа ТТ-кривых дегидратации цеолитов NaE, KA и NaA представлены в таблице I.

Согласно полученным данным для цеолитов NaE и KA, у которых на ДТБ-кривых наблюдается только один термодесорбционный пик, расчетная величина a_0 практически совпадает с начальным содержанием воды в образце. Уменьшение начально-

го содержания воды в цеолите NaE , как и следовало ожидать, вызывает закономерное возрастание как средней энергии связи (τ_0), так и энергетической однородности связи (n) молекул H_2O с цеолитом.

Таблица I

Значения параметров уравнения (I) дегидратации
цеолитов NaE , KA и NaA

Цеолит	α_0^* , ммоль/г		τ_0 , мин	n
	эксперим.	расчета.		
NaE	3,70	3,71	28,3	3
	2,22	2,28	29,6	3,25
	1,89	1,90	34,7	4
KA	3,56	3,56	34,8	4
NaA	3,79	2,22	54,3	3,5
	2,90	2,22	51,0	3,5
	2,45	2,09	50,5	4
	2,15	2,03	47,5	4

При анализе ТГ-кривых потери веса цеолита NaA , у которого значительный вклад в общую величину адсорбции вносит адсорбция на активных центрах, определение параметров уравнения (I) производилось по экспериментальным значениям α и τ , относящимся к процессу десорбции воды с активных центров. В этом случае расчетная величина α_0^* не совпадает с общим количеством адсорбированной воды и зависит от начального содержания её в образце. Возрастание начальной величины адсорбции до 2,9 ммоль/г приводит к достижению практически предельной адсорбции на активных центрах и составляет приблизительно четыре молекулы воды на полость цеолита NaA . Увеличение исходного содержания воды в образце цеолита NaA сопровождается снижением энергетической однородности связи адсорбированной воды с цеолитом, с чем свидетельствует уменьшение значения ранга распределения n .

При близких начальных заполнениях средняя энергия связи молекул воды, адсорбированных на активных центрах цеолита NaA , значительно выше, чем у цеолитов NaE и KA .

Термовакuumная и гидротермальная обработка цеолитов

Отмечается различное поведение цеолитов после термовакuumной обработки. Если у NaA и NaE она практически не оказывает влияния на характер ДТБ-кривых дегидратации, то у NaX и NaY приводит к исчезновению пиков в области температур 650-880 К и к сужению пиков при более низких температурах. Можно предположить, что наблюдаемые изменения в характере термодесорбционных кривых являются следствием увеличения энергетической однородности связи адсорбированной воды с цеолитом.

Метод ДТБГ позволяет дифференцировать процессы, происходящие при обработке цеолита NaA водяным паром при температурах 673 и 823 К. Установлено, что в результате гидротермальной обработки NaA при температуре 673 К увеличивается только гидратация ионов натрия. Об этом свидетельствует тот факт, что температура максимума основного пика на ДТБ-кривых дегидратации практически не изменяется, и количество активных центров возрастает незначительно. Воздействие водяного пара при температуре 823 К вызывает, по-видимому, частичный гидролиз каркаса цеолита NaA . В результате гидролиза образуются новые активные центры, сравнительно прочно удерживающие воду, что вызывает смещение основного максимума на ДТБ-кривых в область более высоких температур.

Влияние гидротермальной обработки на свойства цеолита CaA проявляется в том, что на ДТБ-кривых дегидратации возникает термодесорбционный пик, температура максимума которого 813 К. Величина этого пика уменьшается с уменьшением начального содержания воды в образце. Можно предположить, что возникновение высокотемпературного пика на кривых дегидратации цеолита CaA связано с образованием дополнительного количества воды за счет дегидроксилирования ионов $(\text{CaOH})^+$.

Обработка водяным паром оказывает различное влияние на свойства изоструктурных цеолитов NaX и NaY . Гидротермальная обработка цеолита NaY приводит к появлению второго максимума в области более высоких температур по сравнению с исходным цеолитом. Вполне вероятно, что это явление обусловлено уменьшением экранированности катионов натрия каркасом

цеолита. В отличие от NaY у обработанного цеолита NaX наблюдается не усиление, а ослабление связи молекул воды с цеолитом. Об этом свидетельствует смещение основного пика на ДТЭ-кривых дегидратации в область более низких температур.

Анализ рентгенограмм исходных и обработанных натриевых цеолитов типа А, X и Y показал, что после гидротермальной обработки данных цеолитов изменяются интенсивность большинства рентгенографических пиков, а у цеолитов NaX и NaY также и межплоскостные расстояния. Причем у NaY наблюдается возрастание, а у NaX уменьшение как межплоскостных расстояний, так и интенсивности большинства рентгенографических пиков. Наблюдаемое изменение рентгенографической картины после обработки цеолитов водяным паром может быть вызвано либо частичной аморфизацией цеолита, либо миграцией катионов.

В пользу второго предположения говорят данные анализа изотерм адсорбции таких веществ как двуокись углерода, н-гексана и пропана.

Известно, что молекулы CO_2 являются чувствительным индикатором количества незкранированных катионов. Установлено, что длительная гидротермальная обработка цеолита NaA приводит к увеличению адсорбционной емкости по CO_2 во всем интервале исследованных давлений. Иные закономерности обнаружены при адсорбции CO_2 на цеолитах NaX и NaY после их обработки водяным паром. При относительно низких давлениях до 67 МПа количество адсорбированной двуокиси углерода на обработанном цеолите NaY больше, чем на исходном. При более высоких давлениях наблюдается обратная картина. У цеолита NaX адсорбционная емкость по CO_2 уменьшается во всем интервале исследованных давлений. Особенно резко снижается величина адсорбции CO_2 в области относительно низких давлений, где она в большой степени зависит от количества незкранированных катионов.

В отличие от CO_2 при адсорбции n-углеводородов экранированность положения катионов проявляется в значительно меньшей степени. Обработка экспериментальных данных адсорбции n-гексана, пропана и двуокиси углерода проводилась по уравнению теории объемного заполнения микропор

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (2)$$

Сопоставление полученных результатов показывает, что гидротермальная обработка цеолитов NaA и NaY приводит к некоторому уменьшению экранированности катионов натрия каркасом цеолита. У цеолита NaX катионы натрия мигрируют в такие кристаллографические позиции, где их экранированность каркасом цеолита возрастает. При этом адсорбционная емкость цеолита NaX по CO_2 и C_6H_{14} снижается, так как адсорбция молекул данных веществ чувствительна к количеству неэкранированных катионов. При адсорбции пропана, имеющего сравнительно небольшую длину углеводородной цепи и, вследствие этого, мало чувствительного к катионной плотности цеолита, наблюдается даже некоторое увеличение предельной величины адсорбции.

Основные выводы

1. Предложен комплексный метод дифференциальной термобарограмметрии, позволяющий на основании анализа процесса десорбции вещества из цеолита определять его количество, адсорбированное на активных центрах, а также делать заключение об интенсивности связи молекул адсорбата с адсорбентом.
2. Показано, что ДТБ-кривые процесса десорбции веществ из цеолитов в ряде случаев имеют два явно выраженных термодесорбционных пика, позволяющих подразделить адсорбированное вещество на два основных типа: вещество, адсорбированное на активных центрах, и распределенное в объеме микропор. Установлено, что зависимость $\alpha = f(T)$, полученная методом ДТБ, для молекул, адсорбированных по одному из указанных типов, может быть описана уравнением вида $\alpha = \alpha_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right]$. Найденная зависимость позволяет определять количество молекул, адсорбированных на активных центрах цеолита.
3. Выявлено, что в щелочных формах цеолитов А роль активных центров адсорбции играют так называемые нелокализованные катионы. Количество молекул адсорбата, связанных с активными центрами адсорбции, зависит от природы адсорбата.
4. Установлена корреляция между температурой максимума термодесорбционного пика, обусловленного десорбцией вещества

с активных центров, и величиной радиуса одновалентного и двухвалентного обменного иона, компенсирующего отрицательный заряд алюмосиликатного каркаса. Наличие этой связи позволяет в случае цеолитов типа А установить порядок обмена нелокализованных и локализованных ионов Na^+ при ионнообменных процессах.

5. Методом ДТБЭ экспериментально доказано, что количество адсорбционных центров в натриевых цеолитах типа А, X и Y зависят от их предистории. Термовакuumная обработка вызывает уменьшение числа активных центров у цеолитов NaX и NaY , гидротермальная обработка приводит к увеличению числа активных центров у цеолитов NaA , NaY и снижению у NaX .

6. Установлено, что в результате гидротермальной обработки цеолитов NaA , NaX и NaY происходит изменение интенсивности большинства рентгенографических пиков, а у NaX и NaY также межплоскостных расстояний. Данные по адсорбции двуокиси углерода, n-гексана и пропана указывают на то, что наблюдаемые явления связаны с изменением экранированности катионов каркасом цеолита.

7. Анализ данных по адсорбции n-гексана и пропана на цеолите NaX показал, что нормальные углеводороды с сравнительно большой углеводородной цепью (например, n-гексан) не могут рассматриваться как инертные вещества, предельная величина адсорбции которых не зависит от катионной плотности цеолита.

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. Астахов В.А., Меерсон Л.А., Михайлова М.В., Клошкова Г.С. Мельникова Р.Я. Изучение сорбционных свойств клиноптилолита методами дифференциальной термобарогравиетрии и тензиетрии. - В кн.: Клиноптилолит. Тбилиси: Мецниереба, 1977, с.169-175.
2. Астахов В.А., Меерсон Л.А., Михайлова М.В., Клошкова Г.С. Исследование процессов, происходящих при гидротермальной обработке цеолита NaY . - Докл. АН БССР, 1977, № 9, с. 824-826.
3. Астахов В.А., Меерсон Л.А., Клошкова Г.С. Исследование десорбции различных веществ из цеолитов методом диффе-

- ренциальной термобарограмметрии. Сообщ. I. Дегидратация цеолита NaA . - Вестн АН БССР. Сер. хім. наук, 1978, № 3, с. 118-121.
4. Меерсон Л.А., Астахов В.А., Михайлова М.В., Ковалева Л.М., Клошкова Г.С. Исследование свойств цеолитов методами дифференциальной термобарограмметрии (ДТБГ) и тензиметрии. - В сб.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978, с. 116-119.
 5. Михайлова М.В., Меерсон Л.А., Астахов В.А., Клошкова Г.С. О сорбции паров воды на цеолите NaA при повышенных температурах. - В кн.: Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Фан, 1979, с. 132-134.
 6. Комаров В.С., Ширинская Л.П., Меерсон Л.А., Астахов В.А., Михайлова М.В., Клошкова Г.С. Изучение процесса перехода цеолита NU в ультрастабильную форму. - Докл. АН БССР, 1980, т. 24, № 10, с. 921-923.
 7. Клошкова Г.С., Меерсон Л.А., Астахов В.А. Определение количества активных центров в цеолите NaA по десорбции ацетонитрила методом дифференциальной термобарограмметрии. - Вестн АН БССР. Сер. хім. наук, 1980, № 5, с. 76-79.
 8. Крупнова Н.С., Клошкова Г.С., Меерсон Л.А., Астахов В.А., Лукин В.Д. Исследование процесса дегидратации натриевой и кальциевой форм цеолита типа B методом дифференциальной термобарограмметрии (ДТБГ). - Журн. прикладн. химия, 1980, т. 53, № 6, с. 1421-1422.
 9. Меерсон Л.А., Астахов В.А., Клошкова Г.С. Разработка метода анализа термограмметрических кривых для характеристики связи молекул воды с активными центрами цеолитов. Депонировано в ОНИИТЭХИМ 10 августа 1982 г., № 917, хп - Д82.



Галина Семеновна Клежкова

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ
ТЕРМОБАРОГРАВИМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АДсорбционных
взаимодействий в системах цеолит - вода

Подписано в печать 28.04.83. АТ 16659 . Формат 60x84 1/16

Печать офсетная. Усл.печ.л. 0,83. Уч.-изд.л. 0,9.

Тираж 100 экз. Заказ 299 . Бесплатно.

Отпечатано на ротационной машине БТИ им.С.М.Кирова.

220630, Минск, ул.Свердлова, 13.