

ŠTÚDIUM POVRCHOVÝCH VLASTNOSTÍ SLOVENSKÉHO PRÍRODNÉHO ZEOLITU – KLINOPTILOLITU FYZIKÁLNOU ADSORPCIOU DUSÍKA

Földesová Mária, Hudec Pavol *

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva FCHPT STU
Bratislava, 0259325232, maria.foldesova@stuba.sk

*Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie FCHPT STU
Bratislava, 02593252499, pavol.hudec@stuba.sk

Received April 7, 2006; accepted June 25 2007

Abstract

The influence of NaOH solutions (concentrations 2 or 4 mol/L) on the surface characteristics of clinoptilolite was determined by physical adsorption of nitrogen at the temperature of liquid nitrogen by volumetric method. Specific surface of zeolites was determined by standard BET isotherm. Specific volume of micropores and specific surface of mesopores together with external surface were assessed using t-plot. Pore size distribution was determined by standard BJH treatment of desorption isotherm. Total pore volume was calculated from volume of adsorbed nitrogen at relative pressure 0.98. The experiments show the double increase of specific surface in dependence of the concentration of modified solution along with increasing of diameter of mesopores and total volume of pores. These results confirm the formation of secondary mesopore structure after modification with NaOH solution.

Key words: *clinoptilolite, chemically modified clinoptilolite, structure of zeolite surface, physical adsorption of nitrogen, BET isotherm, t-plot method, pore size distribution*

1. ÚVOD

Prírodné zeolity tvoria jednu z najpočetnejších mineralogických skupín a vznikajú ako produkt premeny vulkanických skiel impaktného pôvodu, plagioklasu, nefelínu, biogénneho kremeňa, aluminosilikátových gélov a i. účinkom kapilárnych, hydrotermálnych, prípadne presakujúcich atmosférických vôd pri rôznych fyzikálno-chemických podmienkach prostredia. V súčasnosti sa pojmom *zeolity* označuje veľká skupina asi 430 anorganických materiálov, z toho vyše 80 je prírodných. Priemyselne sa môže využívať deväť horninotvorných zeolitových materiálov – klinoptilolit, heulandit, mordenit, ferrierit, chabazit, erionit, filipsit, laumonit a analcím.

Zeolity sa z chemického hľadiska zaraďujú medzi hydratované hlinítkremičitany a vzhľadom na svoju štruktúru majú unikátne fyzikálnochemické vlastnosti^[1,2]. Trojrozmerná štruktúra zeolitov pozostáva z tetraédrov SiO₄ a AlO₄ (obecne TO₄), ktoré sa ako primárne stavebné jednotky zeolitov spájajú cez kyslíkové mostíky tak, že vytvárajú rôzne typy sekundárnych stavebných jednotiek, ktorými môžu byť kruhy s 4, 5, 6, 8 alebo 10 T-atómami. Priestorovým spájaním jednotlivých typov sekundárnych stavebných jednotiek a ich kombináciami sa vytvára trojrozmerná štruktúra, charakteristická pre každú zo 167 v súčasnosti známych zeolitových štruktúr. Každá zeolitová štruktúra je označená trojpísmenovým kódom, napr. klinoptilolit patrí do štruktúrneho typu HEU, charakterizovaného štruktúrou prírodného zeolitu – heulanditu. Trojrozmerná mriežka zeolitov všeobecne obsahuje pravidelne sa opakujúce otvory, ktoré rozmermi odpovedajú jednoduchým molekulám plynov až väčším molekulám (0,3-0,8 nm). Tieto otvory sa môžu spájať, križovať, prelínať a vytvárať tak kanáliky, v ktorých sú adsorbované katióny alebo molekuly, napr. vody^[3]. Katióny uložené v zeolite sa v roztoku ľahko uvoľnia a na ich miesto sa môže adsorbovať iný katión alebo molekula.

Prírodné zeolity sú väčšinou znečistené minerálmi na báze hliníka a kremíka, ako sú vulkanické sklo, kristobalit, živce, kremeň a pod., čo negatívne ovplyvňuje ich kvalitu. V Slovenskej republike sa

horninotvorné zeolity reprezentované klinoptilolitom, mordenitom a analcímom nachádzajú na okraji Východoslovenskej neogénnej panvy medzi obcami Vranov, Kučín, Nižný Hrabovec, Majerovce a Pusté Čemerné. Zeolitové tufy dosahujú mocnosť 90-120 m a vypočítané prognózne zásoby sa odhadujú na $5 \cdot 10^7$ ton. Mineralogickým štúdiom sa zistilo, že základným minerálom v zeolitových tufoch je *klinoptilolit*. Tvoria ho kryštály veľkosti 1-10 nm, ktoré sú zrastené s okolitým prostredím a nedajú sa z neho izolovať.

Slovenský zeolit z Nižného Hrabovca je sivozelený a obsahuje 40-70% klinoptilolitu, 8-10% živcov, 6-10% kristobalitu, 2-5% kremeňa a 13-30% vulkanického skla [4]. Primárnym kationom v slovenskom prírodnom zeolite je draslík, v iných typoch to môže byť sodík, vápnik, horčík, železo a pod. Pomer Si/Al sa u slovenského klinoptilolitu pohybuje v rozmedzí 3,4 až 5,2. Zeolity klinoptilolitového typu si zachovávajú svoju štruktúru v širokom rozmedzí pH, od 1,0 do 11,5 (obecne to pre zeolity neplatí, dôležitý je pomer Si/Al) a sú radiačne stabilné po všeobecne udávanú absorbovanú dávku žiarenia 10^7 Gy (gray). Slovenský zeolit s primárnym kationom K má veľmi dobré termické vlastnosti, bez zmeny odoláva teplotám do 600°C [5]. Jeho veľkou prednosťou je aj to, že neobsahuje mordenit, ktorý je pre svoju vláknitú štruktúru považovaný za potenciálny karcinogén.

Prírodné zeolity sú podľa IUPAC-u zaradené medzi mikroporózne materiály (priemer otvorov menej ako 2 nm) a od tejto špecifickej vlastnosti sa odvíjajú možnosti ich aplikácií a použitia [6].

V mikropóroch prírodných zeolitov sa dobre adsorbujú, resp. vymieňajú jednomocné, nehydratované kationy s malým priemerom, napr. Cs^+ a NH_4^+ , nie však kationy viacmocné a hydratované, ktorých je väčšina. Tento nedostatok nevyváži ani dostupnosť, nižšia cena a vysoká radiačná stabilita prírodných zeolitov v porovnaní s inými, hlavne syntetickými typmi sorbentov.

Sorpčia na ionexoch patrí medzi základné spracovateľské technológie kvapalných odpadov, pri ktorej sa redukuje ich objem a zabezpečuje sa fixácia kationov kovov, vrátane rádionuklidov, do formy vhodnej na uloženie do úložiska. Pri súčasných ekologických problémoch sa do popredia dostáva príprava a štúdium nových materiálov, medzi ktoré patria aj chemicky modifikované zeolity, ktoré touto úpravou získavajú nové, originálne vlastnosti. Sorpčná kapacita prírodných zeolitov sa zvyšuje hlavne ich chemickou úpravou. Väčšinou sa využíva iónová výmena, pri ktorej sa zeolit transformuje na monokationovú formu, napr. Na-zeolit, K-zeolit a pod., a modifikácia pôsobením hydroxidov alebo kyselín.

Cieľom tejto práce bolo študovať povrchové charakteristiky pôvodného i chemicky modifikovaného slovenského prírodného zeolitu klinoptilolitového typu fyzikálnou adsorpciou dusíka pri teplote kvapalného dusíka volumetrickou metódou. Pre zjednodušenie budeme v texte používať termín „zeolit“ namiesto termínu „zeolit klinoptilolitového typu“. Uvádzame i snímky povrchov jednotlivých typov zeolitov získané riadkovacím elektronovým mikroskopom (SEM).

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na experimenty bol použitý pomletý a sitovaný prírodný zeolit z lokality Nižný Hrabovec (SR) s priemerom zŕn 1-2,5 mm.

Pôvodný zeolit sa modifikoval vodným roztokom NaOH s koncentraciami 2,0 a 4,0 mol/l (ďalej 2M, 4M) a získali sa 80-100% monokationové Na-formy zeolitu. Postup modifikácie je popísaný v [7].

Označenie vzoriek:

NHZ - prírodný zeolit z Nižného Hrabovca (NH), základný

NH2M - prírodný zeolit (NH), chemicky modifikovaný 2 mol/l roztokom NaOH

NH4M - prírodný zeolit (NH), chemicky modifikovaný 4 mol/l roztokom NaOH

RTG- záznamy vzoriek zeolitov pripravených modifikáciou 2M a 4M NaOH potvrdili zachovanie vnútornej štruktúry [8].

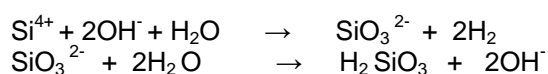
Zmeny povrchových vlastností prírodného a modifikovaných zeolitov sa študovali fyzikálnou adsorpciou dusíka pri teplote kvapalného dusíka volumetrickou metódou na prístroji ASAP 2400 (fy Micromeritics). Pred meraním sa vzorky aktivovali 12 h pri teplote 350 °C a tlaku 2 Pa. Adsorpčné údaje sa spracovali štandardnou BET-izotermou (merný povrch S_{BET}) a t-priamkou (objem mikropórov V_{mikro} a merný povrch mezopórov + vonkajší povrch S_t). Z desorpčnej vetvy izotermy sa vypočítala distribúcia pórov štandardnou BJH metódou [9].

SEM záznamy povrchov pôvodného i modifikovaných zeolitov sa získali riadkovacím elektronovým mikroskopom REM TESLA BS-300. Vzorky zeolitov sa naniesli na hliníkové nosiče a ich povrch bol vodivo upravený nanosením Au/Pt vrstvy v naprašovacej aparátúre Balzers SCD 050.

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Spracovanie prírodných alebo syntetických zeolitov roztokmi kyselín alebo hydroxidov sa prejavuje rôznym spôsobom na výsledných iónovýmienných a sorpčných vlastnostiach. Pôsobením minerálnych kyselín na zeolitovú štruktúru dochádza k slabšej alebo silnejšej dealuminácii, t.j. extrakcii hliníka zo skeletu zeolitu. Tento proces závisí od koncentrácie minerálnej kyseliny a od pomeru Si/Al v základnom zeolite. Dealumináciou sa znižuje teoretická iónovýmienná kapacita zeolitu. Dôsledkom dealuminácie býva aj čiastočná alebo až úplná dekationizácia – náhrada katiónov alkalických kovov a katiónov alkalických zemín vodíkom na hliníkoch, ostávajúcich v štruktúre zeolitu. Extrakcia hliníka sa prejavuje aj narušovaním pravidelnej mikropórovej štruktúry zeolitových kryštálov a vytváraním sekundárnej mezopórovej štruktúry, ktorá pozitívne prispieva k sorpcii objemných hydratovaných katiónov a väčších molekúl ^[10].

Pôsobením hydroxidov alkalických kovov sa zo štruktúry zeolitu extrahuje hlavne kremík. V závislosti od koncentrácie modifikujúceho roztoku hydroxidu môže dochádzať k čiastočnej zmene povrchovej alebo aj vnútornej pórovej štruktúry zeolitu. Táto zmena spočíva v tom, že kremík, ktorý je súčasťou kryštálovej mriežky klinoptilolitu, ochotne reaguje s aniónmi OH⁻, ktoré sa neustále tvoria podľa rovníc:



Kremík prechádza vo forme rozpustnej kyseliny kremičitej do roztoku, v klinoptilolite sa zvyšuje podiel hliníka a následkom extrakcie kremíka sa vytvára nová, mezopórová štruktúra. Súčasne prebieha iónová výmena kompenzačných katiónov v pôvodnom klinoptilolite (K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, atď.) za katióny sodíka a vzniká napr. monokatiónová Na- forma zeolitu. Pri použití vysokých koncentrácií hydroxidov môže nastať rekryštalizácia zeolitej štruktúry za vzniku nového materiálu gismondinovej štruktúry alebo jej deštrukcia, sprevádzaná súčasne kolapsom pórovej štruktúry ^[11,12].

Okrem vplyvu na zeolitovú zložku sa môže modifikácia hydroxidmi prejavovať aj rozpúšťaním niektorých nezeolitových zložiek, napr. kristobalitu, čo tiež môže pozitívne ovplyvniť výsledné povrchové a iónovýmienné vlastnosti.

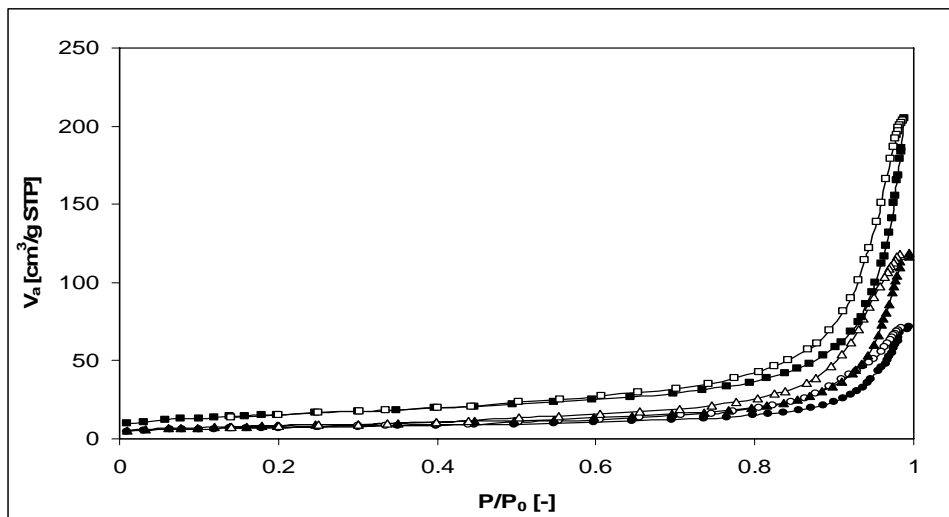
Výsledky štúdia povrchov modifikovaných zeolitov fyzikálnou adsorpciou dusíka pri teplote kvapalného dusíka sú uvedené na obr. 1-3 a v tab. 1.

Na obr. 1 sú adsorpčné izotermy pre pôvodný zeolit a pre zeolit modifikovaný 2M a 4M NaOH. Z porovnania adsorpčných izoteriem vidieť, že v oblasti veľmi nízkych relatívnych tlakov, P/P₀ ≤ 0,01, kde prebieha adsorpcia dusíka v mikropóroch, nie je medzi nimi veľký rozdiel a mikropórový podiel je veľmi nízky.

V oblasti relatívnych tlakov P/P₀ < 0,4 sú izotermy pre základný zeolit a vzorku spracovanú 2M NaOH takmer totožné, izoterma pre vzorku spracovanú 4M NaOH leží v oblasti mierne vyššieho adsorbovaného objemu dusíka. Izotermy sa výraznejšie líšia v oblasti vyšších relatívnych tlakov, P/P₀ > 0,8. Vyznačujú sa adsorpčnou hystereziou v podstate rovnakého tvaru, ktorá však končí rôznymi objemami adsorbovaného dusíka, čo charakterizuje rôzny celkový objem pórov vo vzorkách zeolitov. Celkový objem pórov sa zvyšuje v poradí NHZ → NH2M → NH4M, závisí teda od koncentrácie roztoku NaOH.

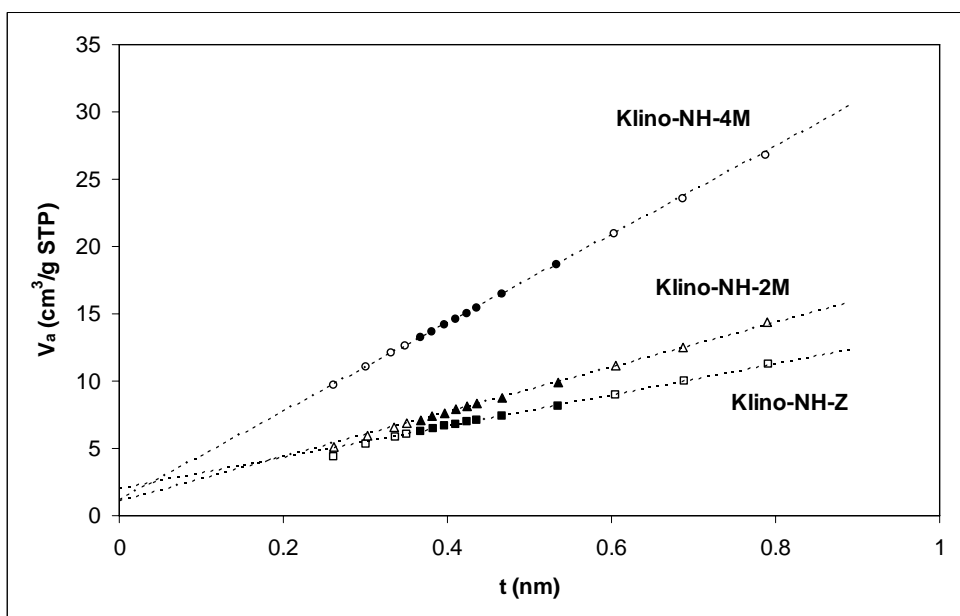
Spracovaním údajov z adsorpcie dusíka zeolitmi štandardnou BET izotermou ^[13] v rozsahu relatívnych tlakov 0,05 ≤ P/P₀ ≤ 0,3 sa získali hodnoty merných povrchov S_{BET}, ktoré sú uvedené v tab. 1. Z hodnôt vyplýva, že spracovaním pôvodného zeolitu 2M NaOH vzrástla hodnota S_{BET} z 25 na 30 m²/g a spracovaním 4M NaOH až na 56 m²/g. Viac než dvojnásobný nárast hodnoty merného povrchu dokumentuje pozitívny vplyv chemickej modifikácie na zvýšenie sorpčnej kapacity. Hodnota S_{BET} však nehovorí nič o tom, v ktorej časti prírodného zeolitu toto zvýšenie nastalo a vo všeobecnosti nemá pre mikropórové materiály exaktný fyzikálny zmysel. Poukazuje však na zmeny v zeolitoch a nabáda na ich štúdiu inými metódami.

Na kvantitatívne hodnotenie podielu mikropórovej zložky v zeolitoch a určenie hodnoty merného povrchu bez mikropórového podielu sa často používa metóda t-priamky. Táto metóda je založená na porovnaní adsorpčnej izotermy študovaného materiálu s tzv. „master-izotermou“ – izotermou nepórového materiálu s podobným chemickým charakterom povrchu. Adsorpčná izoterma (závislosť V_a = f(P/P₀)) sa transformuje do závislosti V_a = f(t), kde t - štatistická hrúbka adsorbovanej vrstvy dusíka. Táto závislosť sa linearizuje v rozsahu t = 0,354-0,6 nm, ktorý predstavuje vytváranie druhej adsorbovanej vrstvy dusíka na vonkajšom povrchu a na povrchu mezopórov, kde môže prebiehať multivrstvová adsorpcia. Extrapoláciou priamky do hodnoty t=0 sa na osi V_a priamo vyznačí objem mikropórov V_{mikro} a zo smernice priamky sa vypočíta S_t – merný povrch mezopórov + vonkajší povrch.



Obr. 1 Adsorpčné izotermy (\square, \blacksquare - Klino-NHZ, $\triangle, \blacktriangle$ - Klino-NH2M, \circ, \bullet - Klino-NH4M; plné symboly- adsorpcia, prázdne symboly – desorpcia)

Na obr. 2 sú uvedené t-priamky pre jednotlivé zeolity určené ako závislosť adsorbovaného objemu dusíka V_a od štatistickej hrúbky adsorbovanej vrstvy dusíka t . Z obrázku vidieť, že objem mikropórov je pre všetky tri vzorky zeolitov takmer rovnaký, a je veľmi malý. Hodnoty V_{mikro} 0,002-0,003 cm^3/g uvedené v Tab. 1 sú prepočítané na objem kvapalného dusíka (objem V_a na Obr. 1 a 2 je udávaný v cm^3 plynného dusíka za štandardných podmienok). Pre porovnanie – objem mikropórov napr. pre čistý syntetický mordenit je 0,200 cm^3/g a hranica presnosti je približne 0,001 cm^3/g . Hodnoty objemu mikropórov získané z analýzy t-priamkou kvantitatívne potvrdzujú vizuálne hodnotenie adsorpčnej izotermy z hľadiska veľmi malého podielu mikropórov v pôvodnom prírodnom ako aj v oboch modifikovaných vzorkách zeolitov.

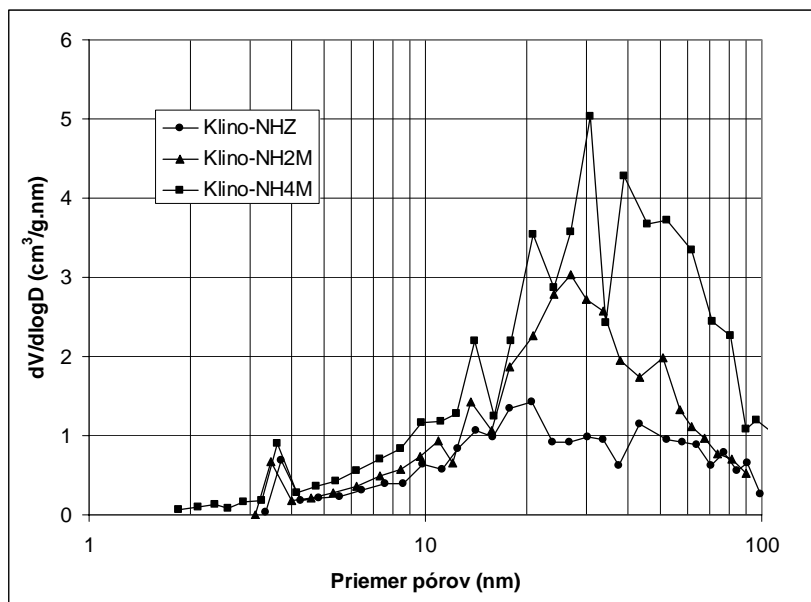


Obr. 2 t- priamky pôvodného zeolitu a vzoriek modifikovaných hydroxidom sodným (plné symboly – linearizovaná oblasť)

Smernice t- priamok na obr. 2 sa výrazne líšia, a ako vidieť aj z hodnôt v tab.1, odrážajú narastanie hodnôt merného povrchu mezopórov + vonkajšieho povrchu zeolitu po spracovaní roztokom NaOH. Pri použití 2M NaOH vzrástla hodnota S_i iba mierne, ale pri použití 4M NaOH viac ako dvojnásobne. Tieto zmeny korešponujú s hodnotami merného povrchu S_{BET} a spolu s veľmi

nízkymi hodnotami merného objemu mikropórov potvrdzujú, že aj po chemickej modifikácii ostáva zeolitová mikropórová štruktúra nepodstatnou zložkou objemu pórov. Výsledky teda naznačujú, že roztoky NaOH spôsobujú v zeolite extrakciu kremíka, v dôsledku čoho sa vytvára výrazná sekundárna mezopórová štruktúra.

Z desorpčnej časti izotermy sa štandardnou BJH metódou vypočítala distribúcia pórov tak pre pôvodný ako aj modifikované zeolity. Na obr. 3. sú uvedené distribučné krivky, z priebehu ktorých bol odhadnutý priemerný priemer mezopórov D_p .



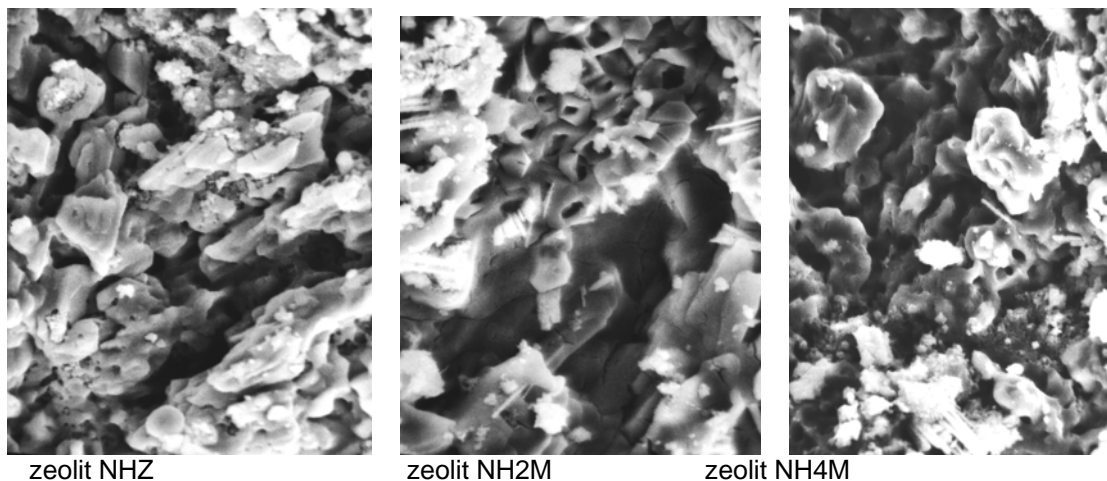
Obr. 3 Distribúcia pórov skúmaných materiálov

Z porovnania distribúcie pórov pre všetky tri vzorky zeolitov jednoznačne vidieť nárast objemu mezopórov v závislosti od zvyšujúcej sa koncentrácie modifikujúceho roztoku NaOH. Treba však poznamenať, že podľa klasifikácie IUPACu sa pod pojem mezopóry zahŕňajú póry s veľkosťou 2-50 nm a ako vidieť z Obr. 3, modifikáciou s hydroxidom sodným sa vytvára aj väčší podiel pórov s priemerom nad 50 nm, teda makropórov. Z priebehu distribučných kriviek je zjavné, že maximum kriviek sa posúva k vyšším hodnotám priemerov pórov z cca 20 na vyše 30 nm v závislosti koncentrácie modifikujúceho roztoku NaOH. Číselné údaje D_p sú uvedené v tab. 1. Celkový objem pórov $V_{0,98}$ bol odrátaný z objemu adsorbovaného dusíka pri relatívnom tlaku 0,98 a prepočítaný na kvapalný dusík. Celkový objem pórov, ktorý dosahoval pri pôvodnom zeolite $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, sa po modifikácii 2M NaOH zvýšil na $0,157 \text{ cm}^3/\text{g}$ a po modifikácii 4M NaOH na $0,255 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Tab. 1 Výsledky meraní povrchových charakteristík zeolitu

Vzorka	S_{BET} [m ² /g]	V_{mikro} [cm ³ /g]	S_t [m ² /g]	D_p [nm]	$V_{0,98}$ [cm ³ /g]
NHZ	25,2	0,003	18,9	21	0,097
NH2M	29,8	0,002	25,7	28	0,162
NH4M	55,7	0,002	50,9	31	0,255

Na obr. 4 sú snímky povrchov prírodného zeolitu NHZ a chemicky modifikovaných zeolitov NH2M a NH4M získané elektrónovým mikroskopom pri zväčšení 5000x. Na snímkach vidieť iba mierne zmeny v morfológii kryštálov klinoptilolitu – modifikáciou roztokom NaOH sa ostré hrany zeolitových kryštálov mierne zaoblujú.



Obr. 3 Zmena povrchovej štruktúry zeolitu spôsobená chemickou modifikáciou

4. ZÁVER

Štúdium povrchov prírodného a chemicky modifikovaných zeolitov klinoptilolitového typu fyzikálnou adsorpciou dusíka pri teplote kvapalného dusíka volumetrickou metódou ukázalo, že:

- merný povrch zeolitov hodnotený BET izotermou sa zväčšil so zvyšujúcou sa koncentráciou modifikujúceho roztoku NaOH až 2,5-krát, z 25 na 56 m²/g.
- celkový objem pórov sa zvýšil 2,5-krát, z 0,097 na 0,255 cm³/g.
- maximum distribučných kriviek priemeru mezopórov sa v závislosti od koncentrácie modifikujúceho roztoku posúvalo do oblasti vyšších priemerov, z cca 20 na 30 nm, čo indikuje vznik sekundárnej mezopórovej štruktúry; súčasne sa pozoroval aj nárast podielu makropórov
- objem mikropórov bol v prírodnom zeolite veľmi malý (0,003 cm³/g) a chemickou modifikáciou sa prakticky nemenil.

Štúdium chemicky modifikovaných zeolitov ukázalo, že v závislosti od koncentrácie modifikujúceho roztoku NaOH sa vytvára sekundárna mezopórová a čiastočne až makropórová štruktúra, ktorá sa prejavuje nárastom merného povrchu a celkového objemu pórov až 2,5-násobne. Výrazne sa tým zvyšuje sorpčná kapacita zeolitov pre hydratované kationy a väčšie molekuly.

Zeolity klinoptilolitového typu chemicky modifikované 2 resp. 4 mol/l roztokom NaOH možno zaradiť medzi moderné bariérové materiály, ktoré môžu svojimi novozískanými štruktúrnymi a sorpčnými vlastnosťami výrazne prispieť k čisteniu odpadových vôd, vrátane rádioaktívnych.

Podakovanie

Táto práca bola finančne podporená grantmi VEGA 1/1381/04, VEGA 2/5051/25 a grantom VEGA 1/3575/06

5. LITERATÚRA

- [1] QUARK, Magazín o vede a technike, č. 10, 24-27, 1998
- [2] COLLELA, C., MUMPTON, F.A. : Natural zeolites for the Third Millenium, eds. De Frede-Editore, Napoli, Italy, pp. 484, 2000
- [3] ŠAMAJOVÁ, E.: Z histórie výskumu zeolitových surovín Slovenska, Seminár Prírodné a syntetické zeolity, FCHPT STU Bratislava, 2003
- [4] KOZAČ, J., OČENÁŠ, D., RUSNÁK, D., HOFFMAN, J.: Mineralogy, properties and utilization possibilities of zeolitic tuffites from Nižný Hrabovec (Eastern Slovakia), Miner. Slovaka, 14, 24, 1982
- [5] FÖLDESOVÁ, M., LUKÁČ, P., DILLINGER, P., BALEK V., SVETÍK Š.: Thermochemical properties of chemically treated modified zeolite, J.of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 58, 671-675, 1999
- [6] IUPAC Manual of symbols and terminology, Pure Appl. Chem., 31, p. 578, 1978
- [7] LUKÁČ, P., FÖLDESOVÁ, M. : J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 188 (6), 427-437, 1994
- [8] GERGELYOVÁ, P., FÖLDESOVÁ M.: Chemicky upravené zeolity-materiál budúcnosti? Bakalársky projekt, FCHPT STU, Bratislava 2003

- [9] HUDEC, P., NOVANSKÝ, J., ŠILHÁR, S., TRUNG, T., ZÚBEK, M., MAĎAR, J.: Possibility of using t-plot, obtained from nitrogen adsorption, for the valuation of zeolites, *Adsorption Science and Technology*, 3, 159-166, 1986
- [10] HUDEC, P., NOVANSKÝ, J., MORÁVEK Š., ŽIDEK Z.: Influence of various mordenite modification on its physico-chemical and catalytic properties, 5th Italo-Czechoslovak Symposium on Catalysis, San Remo, Italy 28.9-1.10.1987, pp 96-99
- [11] FÓLDESOVÁ M., DILLINGER P., LUKÁČ P., SVETÍK Š. : Vplyv kalcinácie a chemickej modifikácie na štruktúru prírodných zeolitov, Booklet of XVI. Conference on Thermal Analysis and Calorimetry TERMANAL 2003, PO-6, Stará Lesná, SR, október 2003
- [12] GODELITSAS, A., DWYER, J., CHARISTOS, D., FILIPIDIS, A., TSIPIS, C.: Structural characteristics and surface chemistry of chemically modified natural zeolites crystals. In: Abstract of NATO Advanced Study Institute „New trends in materials chemistry“, Il Ciocco, Italy, 49, 1995
- [13] BRUNAUER, S., EMMETT, P., TELLER, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, 1938