

На правах рукописи

Лепп Яна Николаевна

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР И ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ
МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ОКСИГИДРАТОВ ИТТРИЯ И ГАДОЛИНИЯ

Специальность 02.00.04 – "Физическая химия"

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск 1998

Работа выполнена в Южно-Уральском государственном университете.

Руководитель работы – доктор химических наук,
профессор Сухарев Ю.И.

Официальные оппоненты: доктор хим. наук, профессор Балыкин В.П.,
кандидат хим. наук, доцент Кудрейко И.И.

Ведущее предприятие – Уральский государственный технический университет.

Защита состоится 20 мая 1998 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 053.13.03 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр.им. В.И.Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет, тел. 39-91-23.

Автореферат разослан "___" _____ 1998 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук, профессор, Б.Р.Гельчинский



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Многие химические процессы в промышленности осуществляются с применением неорганических ионообменников, сорбентов и гетерогенных катализаторов, активность которых обуславливается наличием сильно развитой поверхности. Большой частью они представляют собой оксиды или гидроксиды металлов, свойства которых в значительной степени определяются условиями их осаждения из растворов.

В настоящее время накоплен большой фактический материал в области изучения процессов структурообразования оксигидратов тяжелых металлов. Однако, оксигидраты РЗЭ практически не исследовались, хотя в ряде работ и отмечались высокие сорбционные свойства гидратированных оксидов РЗЭ по отношению к некоторым катионам, анионам, комплексам металлов платиновой группы. Кроме того, до сих пор не решена проблема воспроизводимости структурно-морфологических и сорбционных характеристик гелеобразных оксигидратных сорбентов.

На наш взгляд, низкая воспроизводимость структурных и сорбционных свойств оксигидратов тяжелых металлов связана с полимерной природой оксигидратных гелей, со склонностью полимерных соединений к образованию большого количества промежуточных фаз, с автоволновым механизмом фазообразования.

Задача настоящего исследования заключается в проверке высказанной выше гипотезы.

Цель и задачи работы

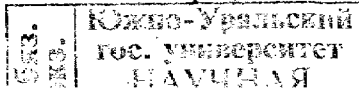
Основными целями работы являются:

- изучение причин широкого разнообразия и низкой воспроизводимости структурно-морфологических и сорбционных характеристик гелей оксигидратов иттрия и гадолиния;
- разработка общих принципов и практических рекомендаций, позволяющих повысить воспроизводимость структурно-морфологических и сорбционных характеристик оксигидратов иттрия и гадолиния, получать сорбенты, характеризующиеся высокой сорбционной активностью и устойчивостью к пептизации в широком интервале концентраций и pH сорбата.

В связи с этим, необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить влияние условий синтеза на закономерности фазообразования при гидролитическом осаждении оксигидратов иттрия и гадолиния.
2. Проверить гипотезу о том, что осадки оксигидратов иттрия и гадолиния (при определенных условиях синтеза) могут иметь полимерное строение.

В случае экспериментального подтверждения гипотезы полимерного



строения оксигидратов иттрия и гадолиния, рассмотреть влияние особенностей оляционного взаимодействия полимерных фрагментов на структурно-морфологические, физико-химические и сорбционные свойства оксигидратов иттрия и гадолиния (ОГИ и ОГГ). Для решения этой задачи необходимо:

- разработать методику обработки результатов дериватографического анализа продуктов синтеза, которая позволила бы вычислить площади пиков эндотермических эффектов в условиях их частичного перекрытия;
- оценить относительную прочность связи с оксигидратной матрицей и мольную долю различных типов конституционно связанной воды;
- изучить закономерности сорбционно-пептизационного взаимодействия сорбента и сорбата в как функцию структурно-морфологических особенностей оксигидрата и концентрации раствора.

Научная новизна работы

1. Экспериментально доказано, что (при определенных условиях синтеза) оксигидраты иттрия и гадолиния представляют собой полимерные соединения.
2. Показано, что процесс фазообразования оксигидратов иттрия и гадолиния носит автоколебательный характер: физико-химические, морфологические характеристики, химический состав продуктов осаждения и скорости процессов роста/деструкции полимерных цепей самопроизвольно периодически изменяются при изменении времени контакта осадка с маточным раствором.
3. Показано, что взаимодействие сорбента и сорбата подчиняется принципиально тем же закономерностям, что и формирование осадка при осаждении и сопровождается мезофазоподобным структурированием образцов. Закономерности сорбционно-пептизационного взаимодействия сорбента и сорбата определяются параметрами распределения конституционной воды по прочности связи с оксигидратной матрицей. Предложены критерии, позволяющие отличать изотермы квазионного обмена и некоторые другие виды линейных изотерм от изотерм Генри.
4. Сформулированы общие принципы и практические рекомендации, которые позволяют:
 - повысить воспроизводимость структурно-морфологических и сорбционных характеристик оксигидратов иттрия и гадолиния;
 - получать сорбенты, характеризующиеся высокой сорбционной активностью и устойчивостью к пептизации в широком интервале концентраций и pH сорбата (в том числе, в слабо кислой среде, pH ~ 5...6).
5. Разработан принципиально новый подход к анализу результатов дериватографических исследований, особенно информативный в случае исследования аморфных или слабокристаллических оксигидратных образцов.

Практическая ценность работы

Практическая ценность работы имеет методологический, научный и практический аспекты:

1. Разработаны новые высоконформативные методические подходы к исследованию аморфных или слабокристаллических оксигидратных образцов – изучение оксигидратных гелей путем деструкции в кислоте; построение на основании обработки результатов дериватографических исследований и анализ функции Нью(Е), симбатной распределению связанной воды по прочности связи с матрицеобразующим катионом.
2. Вскрыты причины низкой воспроизводимости структурно-морфологических и сорбционных характеристик гелей ОГИ и ОГТ, разработана качественная модель процессов фазообразования, объясняющая периодический характер изменения свойств образцов в зависимости от времени; объяснены закономерности полимеризационно-пептизационного взаимодействия сорбата и сорбента.
3. Предложены критерии выбора образцов, приемлемых для практического использования в качестве сорбентов; рекомендованы оптимальные условия применения сорбентов.

Разработанные представления и методические подходы могут быть использованы при анализе других оксигидратных систем.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на:

- региональной научно-практической конференции "Экологические проблемы уральского региона и здоровье человека". Челябинск, – 1994 г.
- VI Всероссийской конференции Инст. Химии Твёрдого Тела УрО РАН. – 1996. – г.Екатеринбург
- международной научно-технической конференции "Перспективные химические технологии и материалы", 27– 31 мая 1997 г., г.Пермь, С.143
- международном молодежном симпозиуме "Безопасность биосферы", 18–20 декабря 1997 г., г. Екатеринбург, С.126

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, получено 4 патента на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертация включает введение, семь глав, выводы, приложения, библиографический список из 180 наименований. Работа изложена на 180 страницах машинописного текста, включая 20 рисунков и 5 таблиц.

В приложении представлены листинги программ, реализующих методику математической обработки дериватограмм, копии патентов на изобретение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен обзор отечественной и зарубежной литературы по проблемам:

- закономерностей фазообразования при гидролитическом осаждении оксигидратов тяжелых металлов;
- сорбционных свойств оксигидратов тяжелых металлов.

Вопрос о воспроизводимости свойств оксигидратных сорбентов, согласно литературным данным, как правило, связывают с развитием процессов старения. При этом предполагается, что оксигидраты тяжелых металлов имеют полимерную природу. Гипотеза полимерного строения оксигидратов тяжелых металлов основывается на представлениях о преемственности строения полиядерных гидроксокомплексов в растворе, первичных частиц и осадков оксигидратов. В то же время, результаты исследования осадков оксигидратов как полимерных соединений не были обнаружены. Данные о характеристиках оксигидратов РЗЭ крайне ограничены, хотя отмечаются высокие сорбционные свойства гидратированных оксидов по отношению к некоторым катионам, анионам и комплексам металлов платиновой группы.

Выводы, сделанные на основании анализа литературных источников, позволили сформулировать основные цели и задачи исследования.

Во второй главе рассмотрены основные этапы методики обработки и анализа результатов дериватографических исследований.

В третьей главе экспериментально показано, что растворение образцов оксигидратов иттрия (ОГИ) и гадолиния (ОГГ), в отличие от кристаллических гидроксидов $Me(OH)_3$, описывается нелинейной зависимостью массы растворенного вещества (m , мг) от времени контакта образца с кислотой (τ , мин), ($R \sim 0.993 \dots 0.999$, $s^2 \sim 0.001 \dots 0.003$, рис. 1), которая формально удовлетворяет распределению Флори-Куна для случая статистического распада бесконечной полимерной цепочки:

$$m^*(\tau) = 1 + \exp\left(-\frac{\tau}{C}\right) \quad (1)$$

или, в дифференциальной форме для скорости растворения

$$\frac{\partial m^*}{\partial \tau} = -\frac{1}{C} \exp\left(-\frac{\tau}{C}\right) \quad (2)$$

Коэффициент C в выражениях (1,2) зависит от энергии взаимодействия катиона Me^{3+} ($Me=Y, Gd$) с атомом кислорода лиганда (O^*) и характеризует образец с точки зрения соотношения долей относительно слабых и прочных связей. В пользу данного утверждения свидетельствует качественное соответствие между кривой распределения скоростей растворения (КРСР) и функцией, характеризующей распределение количества конституционной воды по энергиям связи с матрицей оксигидрата. Поскольку при термодизе оксигидратов, как и

при деструкции в кислоте, имеет место разрушение мостиковых связей, то "силу взаимодействия" $Me-O^*$ можно оценить на основании результатов дериватографических исследований:

$$E_i = \frac{\Delta H_{P33} \cdot T_{max, P33}}{\Delta H_2 \cdot T_{max, 2}} \quad (3)$$

Безразмерный параметр E пропорционален тепловому эффекту дегидратации и температуре максимальной скорости реакции, нормирован к характеристикам дегидратации воды, адсорбированной эталоном и, следовательно,

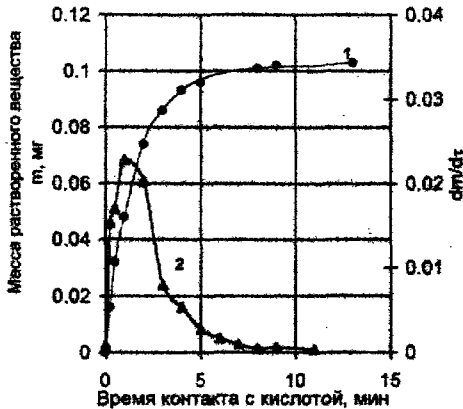


Рис.1. Типичные интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые растворения образца оксигидрата иттрия азотной кислоте (0.1M).

имеет смысл относительной силы взаимодействия i -го сорта связанной воды с центральным атомом. Тогда, откладывая по оси абсцисс параметр E , а по оси ординат — число молей воды (N_{H_2O}), выделившейся при дегидратации образца в соответствующем температурном интервале, получим зависимость, симбатную распределению количества конституционной воды по энергиям связи с матрицей оксигидрата. На рис.3 представлены кривые распределения скоростей растворения (КРСР) и зависимость N_{H_2O}/E для ОГИ и

ОГГ, которые демонстрируют удовлетворительное качественное совпадение. Увеличение доли относительно прочных связей, помимо увеличения времени растворения, приводит к появлению максимума в соответствующей области КРСР. Таким образом, нелинейность функции $m(t)$ связана с особенностями оляционнного (оксо-/оляционнного) взаимодействия полимерных фрагментов матрицы и, следовательно, при условии однородности гранулометрического состава образца и протекания процесса в кинетическом режиме, является признаком полимерной природы продуктов гидролитического осаждения.

Еще одним доказательством полимерной природы гелей оксигидратов РЗЭ являются результаты электронно-микроскопических исследований. Морфологические особенности ОГИ и ОГГ, изученные методом электронной микроскопии, типичны для органических полимеров: сотовая текстура, стопки плоско-параллельных пластин, дендритообразные цепочки и пачки стержнеобразных полимерных фрагментов, а также гребнеобразные и глобулярные мотивы текстуры.

Четвертая глава посвящена исследованию общих закономерностей термической дегидратации, оценке фазового состава и изучению морфологических особенностей продуктов гидролитического осаждения из растворов нитратов иттрия и гадолиния.

Общие закономерности дегидратации продуктов синтеза

Результаты анализа дериватограмм с применением указанной методики позволили установить некоторые общие закономерности процессов дегидратации для гелей ОГИ и ОГГ:

1. Дегидратация синтезированных образцов оксигидратов иттрия и гадолиния протекает ступенчато и сопровождается эндотермическими эффектами в 4 или 5 (в зависимости от условий синтеза) температурных интервалах: менее 423, 493 – 673К, 673–773К и более 773К. Явление ступенчатой дегидратации гидрооксидов и оксигидратов РЗЭ неоднократно отмечалось исследователями, и согласно общепринятой точке зрения, свидетельствует о неодинаковой энергии связи различных молекул воды с матрицей оксигидрата. В работе показано, что ступенчатая дегидратация оксигидратов иттрия и гадолиния обусловлена не только неодинаковой энергией связи различных молекул воды с матрицей оксигидрата, но и термодинамическими интервалами стабильности продуктов неполного термолитического оксигидрата: зависимости $E(T_{max})$ можно рассматривать как три прямые линии, каждая из которых описывает ступенчатую дегидратацию определенного сорта связей $Me-O(H, H_2)$ – аква-, гидроксо- и ол- групп (рис.2).

2. Установлено, что степень развития эндотермических эффектов дегидратации и бруто-состав образцов, характеризующихся одним и тем же набором харак-

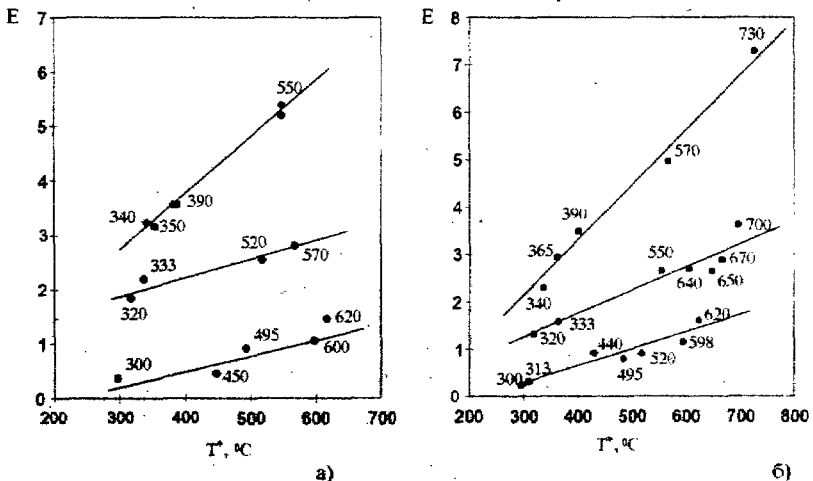


Рис. 2. Распределение значений параметра E по температурам максимальной скорости дегидратации T^* , °С в соответствующем температурном интервале для оксигидратов иттрия (а) и гадолиния (б).

теристических температур, может отличаться. При этом образцы остаются изоморфными, т.к. удельные тепловые эффекты дегидратации практически не изменяются. Рентгенограммы соответствующих образцов характеризуются отражениями различной интенсивности, наблюдающимися при одних и тех же углах θ . Таким образом, изменение брутто-состава (в некотором интервале отношения $n\text{H}_2\text{O}/n\text{M}_2\text{O}_3$), не сопровождающееся структурными превращениями, можно объяснить координационной ненасыщенностью атома иттрия (гадолиния), а оксигидраты РЗЭ необходимо рассматривать как фазы переменного состава.

3. Для ряда образцов ОГИ и ОГГ при термоллизе зафиксировано явление практически мгновенной дегидратации при температуре $\sim 543 \pm 2 \text{ K}$, которая не сопровождалась тепловым эффектом (или очень незначительным эндотермическим эффектом). Показано, что в данном случае имеет место удаление полимолекулярных слоев воды, удерживаемых водородными связями в полостях сотовой текстуры или в межплоскостном пространстве, в случае строения оксигидрата подобно ламеллярным гелевым фазам смектического типа.

4. Установлено, что соответствующие процессы дегидратации при термоллизе ОГГ протекают при более высоких температурах, чем в случае ОГИ. Причины этого явления рассмотрены во второй части главы 4.

5. Важными характеристиками продуктов синтеза являются количество конституционной и адсорбированной воды, распределение воды по прочности связей с матрицеобразующим катионом, набор характеристических температур дегидратации. Перечисленные параметры хорошо соотносятся с результатами электронно-микроскопических исследований и закономерностями разложения образцов в HNO_3 и, следовательно (в сочетании с последними), позволяют с достаточной достоверностью идентифицировать фазовый состав образцов.

Изучение фазового состава образцов

Анализ деривагограмм показал, что несмотря на все многообразие кривых DTA (DTG), полученных для образцов ОГИ, синтезированных в различных условиях, любая из них может быть получена как суперпозиция "базовых" кривых, которые соотносятся с индивидуальными фазами. Для изученной области параметров получено всего четыре базовых типа оксигидрата иттрия (A_V , B_V , C_V и D_V), которые могут быть идентифицированы с помощью

- набора характеристических температур, соответствующих максимальной скорости дегидратации в соответствующем температурном интервале;
- кривых распределения количества конституционной воды по степеням полимеризации (рис.3, кривые 1);
- закономерностей разложения образцов в HNO_3 (рис.3, кривые 2);
- результатов электронно-микроскопических исследований.

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, фазы A_V и B_V характеризуются сотовой крупнопористой и мелкопористой текстурой, фаза

C_Y имеет плоскостное строение. Рентгенографические и дериватографические исследования образцов, состоящих преимущественно из фазы D_Y до и после прокаливании показали, что дегидратация образца подчиняется двухступенчатой схеме разложения с образованием $YOOH$ и Y_2O_3 при температурах более $320^\circ C$ и $600^\circ C$, соответственно. Распределения $\frac{\partial m}{\partial r}(r)$ и $N_{H_2O}(E)$ — узкие, унимодальные функции. Следовательно, фаза D_Y представляет собой аморфную тригидроокись иттрия. Показано, что сходство и различия структурной организации фаз A_Y и B_Y могут быть объяснены, исходя из представлений об автоволновом механизме фазообразования гелей ОГИ.

В отличие от осадков оксигидратов иттрия, которые, как правило, представляют собой агрегаты сросшихся фаз, осадки оксигидратов гадолиния однородны как при визуальном наблюдении, так и при электронно-микроскопических исследованиях. Структурно-морфологические характеристики оксигидратов гадолиния изменяются в более широком диапазоне: в отличие от ОГИ, для ОГГ зарегистрированы фазы, которые характеризуются более высокой степенью упорядочения и сильным олационным взаимодействием полимерных фрагментов ($C \sim 6 \dots 6.5$, $E_{max} \sim 7.2$, рис. 4, а).

Образцы оксигидратов гадолиния можно условно разделить на две группы. Образцы первой группы (фазы A_{Gd} , B_{Gd} , C_{Gd}) содержат $8 \dots 20$ моль H_2O /моль Y_2O_3 , устойчивы к обработке кислотой ($t_{max} \sim 20 \dots 40$ мин и более) и характеризуются высокой степенью упорядочения полимерных фрагментов. Образцы второй группы (фазы D_{Gd} , E_{Gd}) полупрозрачные или непрозрачные, низкогидратированные ($3.2 \dots 6.5$ моль H_2O /моль Gd_2O_3); навеска 0.1 г растворяется в азотной кислоте ($0.1M$) в течение $10 \dots 14$ мин.

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, строение оксигидратов гадолиния, в составе которых преобладают фазы D_{Gd} и E_{Gd} , представлено сотовой текстурой (крупнопористой для E_{Gd} и мелкопористой для D_{Gd}); функция $N_{H_2O}(E)$ и закономерности растворения образцов ОГГ (рис. 4), близки к аналогичным характеристикам для оксигидратов иттрия (фазы A_Y и B_Y , соответственно, рис. 3), которые также имеют сотовую текстуру. Подобную аналогию можно провести между фазами C_{Gd} и C_Y (плоскостное строение).

Фазы A_{Gd} и B_{Gd} , по данным электронной микроскопии, представляют собой волокна, соединенные параллельной агрегацией в пачки. Волокна фазы B_{Gd} образованы соединением молекулярных цепочек, свернутых в глобулы. Оценка размеров (диаметров) глобул по данным электронной микроскопии (~ 1500 нм) позволяет утверждать, что глобулы представляют собой надмолекулярные образования. Аналогичная оценка для фазы A_{Gd} показывает, что диаметр волокна (~ 100 нм) в несколько раз превышает поперечные размеры полимерных частиц молекулярного строения. Следовательно, фаза A_{Gd} имеет фибриллярное строение.

Установлено, что фазы, характеризующиеся высокой степенью упорядочения и сильным оляционнм взаимодействием полимерных фрагментов, наиболее часто встречаются в продуктах синтеза из достаточно разбавленных растворов (0.005 моль/л Gd^{3+} /л). Относительно невысокие скорости полимеризации, в сочетании с высокой анизотропией макромолекул создают оптимальные условия для ориентационного упорядочения полимерных цепей и формирования нематической текстуры, ламеллярных гелевых фаз. По мере повышения концентрации раствора наблюдается увеличение вероятности образования фаз с мелкопористой сотовой текстурой (B_V) и, при еще более "жестких" условиях – с глобулярной текстурой. Фазы с мелкопористой сотовой, глобулярной сотовой (червеобразной) и глобулярной стержневой текстурой (B_V ; A_V , E_{Ga} и D_{Ga} , соответственно) наблюдаются в продуктах синтеза при концентрации маточного раствора 0.01 моль/л ($pH=9$). При дальнейшем повышении концентрации раствора ($\sim 0.02...0.03$ моль/л) фазы с мелкопористой сотовой и фибриллярной текстурой в продуктах синтеза не обнаружены.

Показано, что причиной неодинаковой склонности соединений иттрия и гадолиния к образованию упорядоченных фаз с сильным оляционнм взаимодействием полимерных фрагментов являются различные константы гидролиза гидросокомплексов и ПР ОГИ и ОГГ. Различные закономерности гидролиза и ПР обуславливают различную полимеризационную активность среды, а следовательно, различные режимы полимеризации (поликонденсации) и фазовый состав продуктов синтеза.

В пятой главе показано, что характерные изменения дериватографических кривых образцов, которые наблюдаются при смене последовательных фазовых состояний, позволяют определить: какие процессы (полимеризация или деструкция) доминируют при переходе от одного состояния к другому, в каком направлении развивается суммарный процесс (в данный момент времени) и сформулировать две группы изменения термогравиметрических характеристик образцов, свидетельствующие о доминировании пептизационных либо полимеризационных (поликонденсационных) процессов.

1. Изменения, свидетельствующие о доминировании пептизационных процессов:

- а) рост ол- связанности образца, о чем свидетельствует уменьшение площадей пиков соответствующих эндозффектов вплоть до полного их исчезновения; уменьшение значений E_{max} . Как правило, при этом наблюдается уменьшение количества конституционной воды в составе оксигидрата.
- б) уменьшение степени гидроксирования поверхности;
- в) увеличение количества координированной воды;
- г) увеличение количества адсорбированной воды

II. Изменения, свидетельствующие о доминировании полимеризационных (поликонденсационных) процессов:

- а) увеличение степени ол- связанности образца, которое сопровождается, как правило, увеличением количества конституционной воды в составе оксигидрата и доли прочных мостиковых связей ($E_{\max} \sim 4 \dots 7.2$);
- б) увеличение степени гидроксильирования поверхности
- в) уменьшение количества адсорбированной воды

Правомерность подобных выводов на основании дериватографических исследований продуктов синтеза подтверждается симбатным характером зависимостей изменения параметров дериватограмм, рН и остаточной концентрации маточного раствора от времени перемещения маточного раствора с осадком.

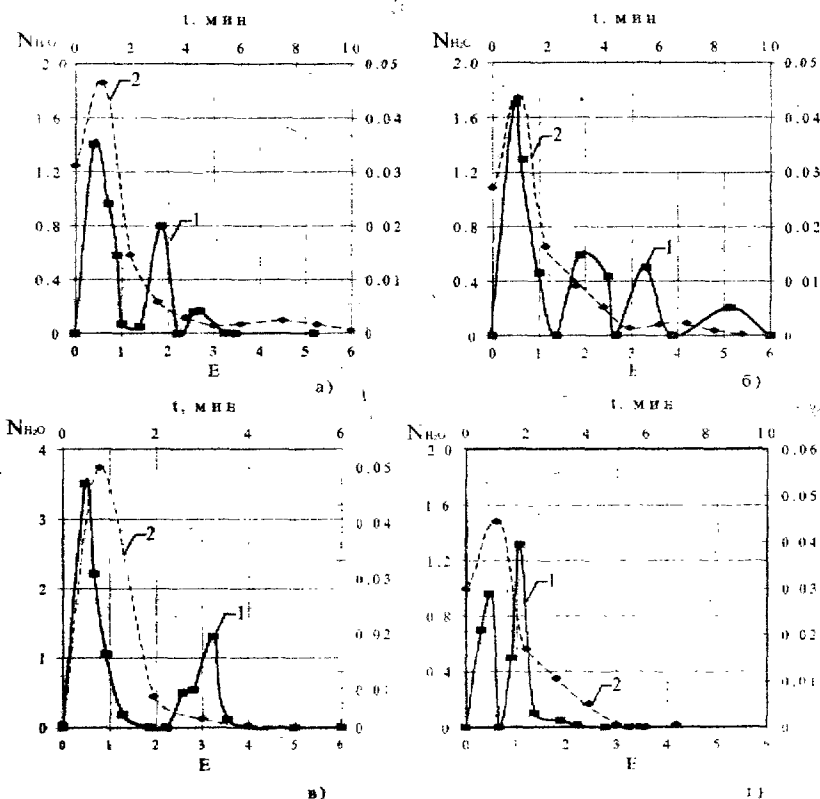


Рис.3. Зависимости количества связанной воды (N_{H_2O}) от параметра E (1) и КРСР (2), типичные для образцов ОГИ, в составе которых преобладает фаза A_γ (а), B_γ (б), C_γ (в) или D_γ (г).

В шестой главе проведено сопоставление результатов дериватографических, электронно-микроскопических исследований продуктов синтеза, а также потенциометрических и фотоколориметрических измерений в процессе синтеза с результатами термодинамических расчетов и представлениями о химизме процессов в системе.

Результаты изучения динамики pH маточного раствора и светопоглощения золями гидроокисей иттрия и гадолиния в диапазоне длин волн от 315 до 800 нм показали, что в течение первых 30 мин. ($t > 10$ мин) перемешивания осадка с маточным раствором наблюдается увеличение интенсивности поглощения в длинноволновой области спектра (540 и 600 нм), свидетельствующее об укрупнении частиц. Поскольку укрупнение коллоидных агрегатов сопровождается уменьшением pH раствора, это явление следует связать с процессами роста по-

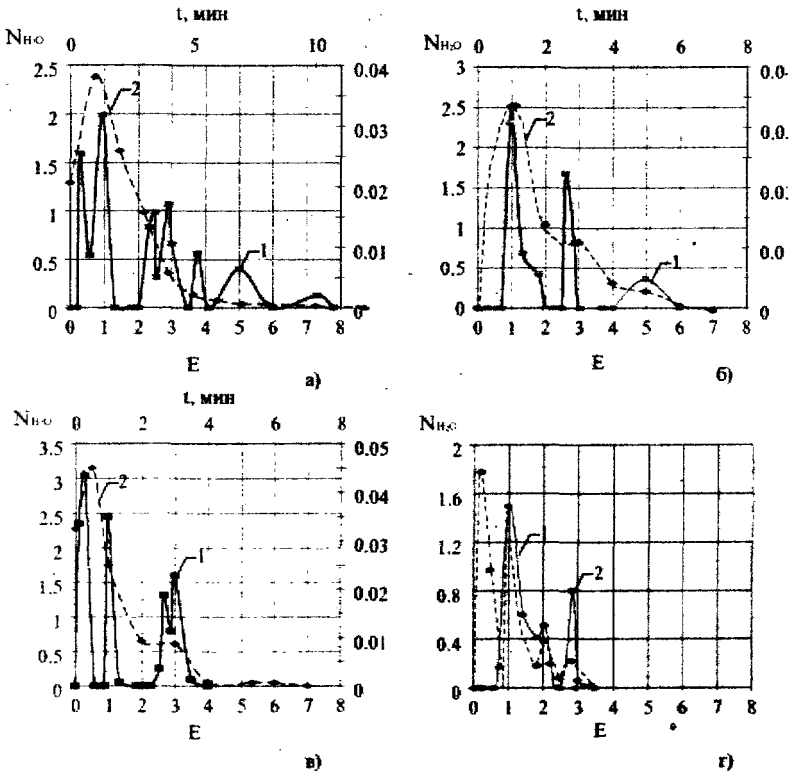


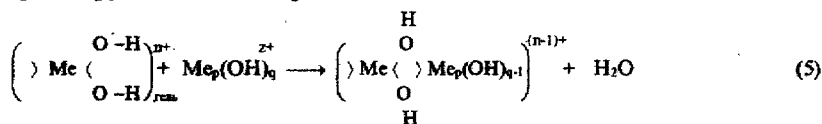
Рис.4. Зависимости количества связанной воды (N_{H_2O}) от параметра E (1) и КРСР (2), типичные для образцов, в составе которых преобладает фаза Al_2O_3 (а), Fe_2O_3 (б), Ce_2O_3 (в) или Dy_2O_3 , Eu_2O_3 (1 и 2 г, соответственно).

лимерных частиц. В течение последующих 30 минут преобладают пептизационные процессы (наблюдается значительное увеличение оптической плотности в области длин волн 540-600 нм и одновременное повышение pH маточного раствора). При $t=60$ мин. в системе устанавливается колебательный режим с постоянными периодом и амплитудой колебаний. Отметим, что процессы роста и деструкции полимерных частиц новой фазы характеризуются поочередным ростом и уменьшением скорости изменения оптической плотности и pH и, следовательно, носят автокаталитический характер.

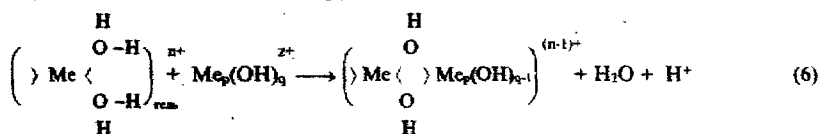
Полученные экспериментальные факты позволили сформулировать следующую систему представлений о закономерностях процессов, протекающих в системе:

1. Фазообразование в системе "оксигидрат иттрия (гадолиния) – раствор собственной соли" управляется соотношением скоростей процессов пептизации матрицы геля и гетерогенной поликонденсации (сополимеризации) ионов маточного раствора с осадком. Баланс поликонденсационно (полимеризационно)/пептизационного взаимодействия осадка и маточного раствора зависит от начальной концентрации раствора, pH осаждения и является периодической функцией времени перемешивания (автокаталитический колебательный процесс).

2. Протекание процессов гетерогенной поликонденсации ионов раствора с гидроксогруппами геля сопровождается отщеплением воды

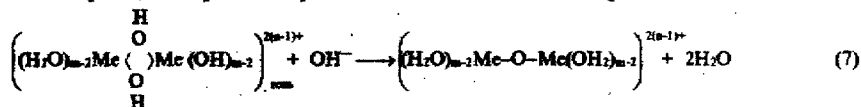


или, при взаимодействии с аквогруппами геля, –



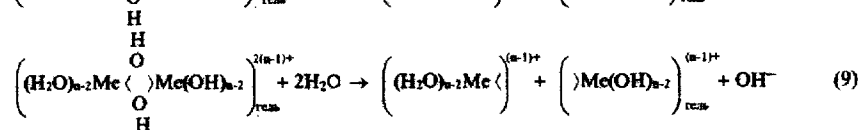
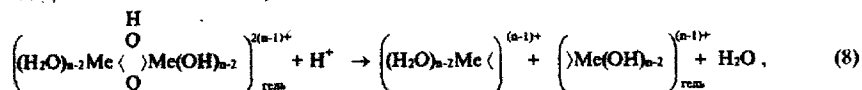
отщеплением воды и выделением ионов водорода. Соответственно, преобладание поликонденсационных процессов сопровождается уменьшением pH маточного раствора и суммарной концентрации ионов Me^{3+} в растворе.

Известно, что в щелочной среде возможна повышенная сорбция оксигидратами ионов гидроксила. Если ионы гидроксила адсорбируются ол- связями оксигидрата, то вероятно протекание оксоляционных процессов:



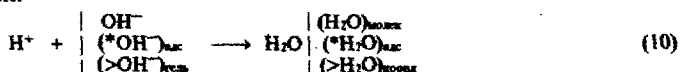
3. Оксоляционные процессы, как и оляционные, сопровождаются уменьшением pH раствора. Пептизация оксигидрата происходит в результате нейтрализа-

ции оловых мостиков ионами водорода или молекулярной водой, выделившейся в процессе гетерогенной поликонденсации (а также адсорбированной, межслоевой водой).



В первой из рассмотренных выше реакций расходуются ионы водорода, во второй (9) – выделяются OH-группы. И в том, и в другом случае должно наблюдаться повышение pH раствора, которое зарегистрировано экспериментально.

Установлено, что пептизация оксигидратов (как и полимеризационные процессы), может сопровождаться увеличением долей акво-, гидроксогрупп и образованием полимолекулярных слоев воды в межслоевом пространстве оксигидрата. Помимо воды, являющейся продуктом реакции (8), возможно образование молекулярной воды в результате нейтрализации ионов водорода гидроксил-ионами (9), а также адсорбированными OH-группами, гидроксогруппами полимерных цепей:



Вероятность протекания процессов (9) повышается при увеличении pH раствора. Поэтому, в щелочной среде реакция разрушения ол- связей (9), видимо, более предпочтительна, чем реакция (8).

Изменение долей акво-, гидроксогрупп и образование полимолекулярных слоев H₂O в процессе пептизации происходит за счет разности скоростей выделения и усваивания воды в ходе реакций (8,9).

4. Существенное влияние на термодинамические и кинетические закономерности процессов фазообразования оказывают концентрация и pH маточного раствора.

Концентрация и pH раствора как термодинамические факторы определяют равновесное распределение парциальных мольных долей f_{ij} в растворе. Сопоставление экспериментальных данных с термодинамическими расчетами показало, что протекание полимеризационных процессов в области доминирования анионных гидроксокомплексов (по крайней мере при достаточно низких концентрациях раствора) заторможено, соответственно, продукты синтеза характеризуются меньшей степенью ол- связанности, о чем свидетельствуют результаты сопоставления кривых ДТА оксигидратов гадолиния, синтезированных при pH < 10 и pH > 10. В то же время, увеличение pH синтеза от 8.5 до 10.2 для

ОГИ сопровождается увеличением характеристических температур дегидратации, т.е. эффект уменьшения полимерной связанности в данном интервале рН не наблюдается, как и следовало ожидать (рН появления анионных комплексов ~11.5).

Данное явление может быть объяснено с позиций "ионно-неионного" механизма, согласно которому, предпочтительным является взаимодействие ионизированных групп поверхности и нейтральных ионов раствора. Поверхность оксигидратов иттрия и гадолиния высокоосновна и характеризуется невысоким сродством к электрону и гидроксилу, даже когда заряжена положительно. При $pH > pK$ точки нулевого заряда (для гидроокисей РЗЭ $pK_0 \sim 6.7 \dots 7.5$) поверхность оксигидрата заряжена отрицательно (преобладают группы $-OH^-$, $-O^-$, $\dots O^{2-}$). На отрицательно заряженной поверхности предпочтительна сорбция положительно заряженных и электронейтральных ионов. Это объясняет, почему увеличение доли анионных гидроксокомплексов $Me(OH)_2^-$ способствует торможению поликонденсационных (полимеризационных) процессов.

Влияние рН, как кинетического фактора, связано с ускорением процессов гидролиза, гомогенной и гетерогенной поликонденсации при увеличении в растворе концентрации гидролизованых ионов металла и ионов OH^- . Увеличение скорости процесса гетерогенной поликонденсации при повышении рН раствора обусловлено увеличением степени ионизации поверхностных групп оксигидрата, вследствие чего увеличивается количество активных сорбционных центров.

По мере развития процессов гетерогенной поликонденсации (полимеризации) концентрация гидролизованых ионов гадолиния (иттрия) в растворе убывает, становится лимитирующим фактором, и, начиная с некоторого порогового значения C_{Me} , скорость поликонденсационных (полимеризационных) процессов уменьшается. В ходе поликонденсации выделяются продукты (ионы водорода или вода), способные нейтрализовать мостиковые гидроксогруппы и вызвать пептизацию оксигидрата. Этот процесс начинает доминировать, когда уменьшается скорость гетерогенной поликонденсации. Увеличение рН и концентрации раствора выше критического значения вновь запускают процесс гетерогенной поликонденсации (полимеризации). Вследствие различия скоростей выделения продуктов поликонденсации и расходования их в процессах пептизации, в системе устанавливается автоколебательный режим, параметры которого, как показано выше, определяются начальными условиями: рН и концентрацией раствора.

В седьмой главе рассмотрено сорбционно-пептизационное поведение оксигидратов иттрия и гадолиния в контакте с сорбатом, содержащем ионы иттрия и/или гадолиния:

1. Сорбционная активность гелей увеличивается по мере увеличения долей гидроксо- и акво- групп, причем, преимущественным является взаимодействие с акво- группами.

2. Пептизационное поведение образцов сложным образом зависит от соотношения долей акво- и ол- связей ($\delta_{ол}/\delta_{H_2O}$). В зависимости от значений отношения $\delta_{ол}/\delta_{H_2O}$ можно выделить четыре группы образцов, характеризующихся различным пептизационным поведением: $\delta_{ол}/\delta_{H_2O} > 0.85$ (группа I), $\delta_{ол}/\delta_{H_2O} \sim 0.55 \dots 0.8$ (группа II), а также образцы $\delta_{ол}/\delta_{H_2O} \sim 0.5$ и менее (группы III и IV), рис.5. Образцы с наиболее высокой степенью полимерной связанности (группа I) проявляют незначительную склонность к пептизации. Напротив, в контакте с H_2O (сорбатом) наблюдается дальнейшее развитие полимеризационных процессов в матрице (рН уменьшается, концентрация раствора остается неизменной). Для ряда образцов II группы (с меньшей долей ол- групп) с увеличением доли ол- групп наблюдается усиление пептизации образцов. Взаимодействие образцов IV группы с H_2O следует характеризовать термином растворение, а не пептизация.

3. Характер взаимодействия оксигидрата с сорбатом (тип изотермы сорбции) также определяется соотношением долей ол- и акво- групп: изотермы сорбции образцами III и IV групп описываются линейными изотермами с положительным угловым коэффициентом (изотермы Генри и изотермы сверхэквивалентного поглощения). Для образцов I и II групп наблюдаются нелинейные (в том числе волнообразные) изотермы сорбции, а также линейные изотермы с отрицательным угловым коэффициентом (в области разбавленных растворов) – квазионообменные изотермы (рис.5).

4. Повышение концентрации раствора выше порога появления гидроксокомплексов $[Me_3(OH)_3]^{4+}$ (Me – иттрий, гадолиний) приводит к сдвигу сорбционно-пептизационного квазиравновесия в сторону сорбции и, как следствие, к увеличению углового коэффициента изотерм сорбции и даже к изменению знака углового коэффициента (для квазионообменных изотерм).

5. Разработаны критерии, позволяющие отличать изотермы Генри от других типов изотерм, характеризующихся линейной возрастающей зависимостью сорбции от равновесной концентрации (изотерм сверхэквивалентного поглощения, квазионообменных изотерм).

Ю.В.Егоровым показано, что изотермы Генри линейризуются в координатах $\epsilon - C_r$ (ϵ -const). Так как образцы IV группы характеризуются высокой долей акво- групп, а сорбция достаточно высока ($C_r \sim 4 \dots 6$ ммоль/г), то выполнение закона Генри обусловлено в данном случае не низким сродством сорбента к ионам раствора, а значительным количеством сорбционных центров.

Изотермы сверхэквивалентного поглощения (III группа) сводятся к изотерме Генри, если учесть эффект "наращивания" матрицы оксигидрата (вследствие наслаивания полимерных фрагментов), в результате чего увеличивается

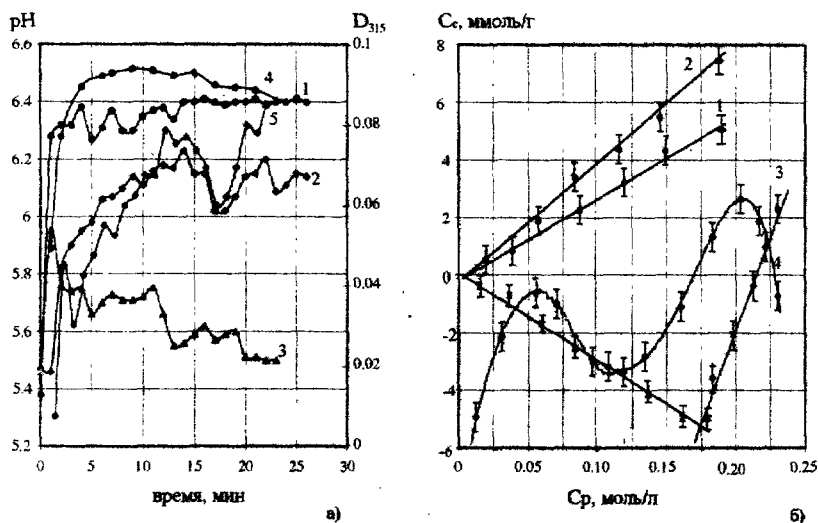


Рис. 5. Сорбционно-нептитационное взаимодействие образцов ОГИ и ОГГ с дистиллированной водой (а) и сорбатом (б): 1 - $\delta_{\text{ол}}/\delta_{\text{H}_2\text{O}} < 0.5$, 2 - $\delta_{\text{ол}}/\delta_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.55 \pm 0.8$, 3, 4 - $\delta_{\text{ол}}/\delta_{\text{H}_2\text{O}} > 0.85$. Здесь C_s - сорбция, D_{315} - оптическая плотность раствора ($\lambda = 315$ нм, кривая 5)

масса сорбционно активного вещества, растет количество активных центров θ и, следовательно, в широком интервале концентраций выполняется условие $\theta \ll 1$:

$$\epsilon = (m_0 + \Delta m) \cdot a^* \cdot \Gamma_0, \quad (5)$$

или, после преобразований,

$$\epsilon = a_1 + a_2 \cdot C_p, \quad (6)$$

то есть, ϵ должно возрастать при увеличении равновесной концентрации, а условие $\epsilon = \text{const}$ должно выполняться в виде $\epsilon^* = \text{const}$ ($\epsilon^* = \epsilon / (m_0 + \Delta m)$) что и наблюдается в эксперименте.

Квазионообменные изотермы, в отличие от изотерм Ленгмюра, линеаризуются в координатах $\epsilon - 1/C_p$. Это позволяет отличать квазионообменные изотермы с положительным наклоном (сорбционно-нептитационное отношение $s/p > 1$) от изотерм сверхэквивалентного поглощения и изотерм Генри.

Необходимым условием реализации квазионообменного механизма является высокая степень оляционной связанности образцов, а образование оловых полимеров с высоким отношением долей ол- и акво- групп (при изученных условиях синтеза) более вероятно для гадолиния, поэтому квазионообменный механизм чаще регистрируется для образцов ОГГ. Для ОГИ более характерны образцы III и IV групп и соответствующие типы изотерм сорбции.

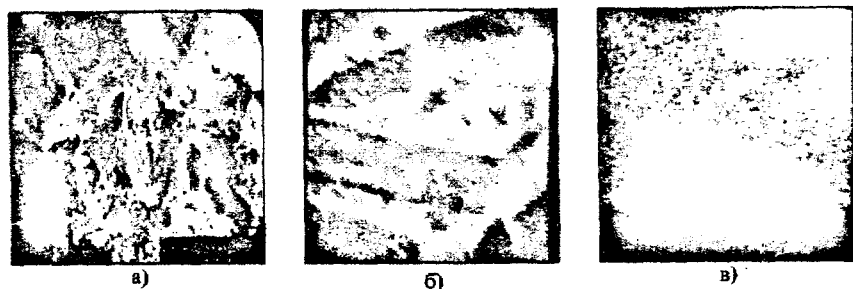


Рис.6. Электронномикроскопические исследования образцов ОГИ до и после сорбции. а) микрофотографии ОГИ до контакта с сорбатом, $\times 1000$; б) текстура ОГИ после выдержки в растворе нитрата гадолиния, $\times 900$; в) распределение атомов гадолиния на поверхности ОГИ, после выдержки в растворе нитрата гадолиния, $\times 900$;

6. Совместное применение фотокалориметрического и потенциометрического методов исследования позволило выяснить, что установлению квазиравновесного состояния в системе "оксигидрат иттрия (гадолиния) – ноны сорбата" предшествует чередование многократно повторяющихся актов пептизации, сорбции и сополимеризации, которое приводит к структурированию оксигидратов (рис.6). Гипотеза мезофазоподобного структурирования гелей в контакте с сорбатом подтверждается как дериватографическими (закономерное изменение характеристических температур эндозффектов дегидратации, коррелирующее с величинами сорбции/пептизации), так и электронно-микроскопическими исследованиями (изменение текстуры матрицы, неизотропное распределение ионов гадолиния на матрице ОГИ, пространственно совпадающее с участками пептизации), рис.6.

7. Мезофазообразование в оксигидратных системах является следствием самопроизвольных реакций в гелевой фазе, которые имеют автоколебательный характер и протекают по типу реакций Белоусова-Жаботинского. Таким образом, сорбционные явления в системе "оксигидрат иттрия (гадолиния) – гидролизованые ионы сорбата" подчиняются принципиально тем же закономерностям, что и процессы фазообразования при осаждении оксигидратов из растворов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан принципиально новый подход к анализу результатов дериватографических исследований, который позволяет:
 - оценить распределение конституционной воды по прочности связи с оксигидратной матрицей;
 - путем сопоставления характеристических температур дегидратации, брутто-состава образцов, распределения конституционной воды по степеням полиме-

ризационной связанности оценить фазовый состав продуктов осаждения;

- провести анализ состояния баланса полимеризационно-пептизационных процессов фазообразования

2. Методами электронной микроскопии и деструкции образцов в азотной кислоте подтверждена гипотеза о возможности полимерного строения (при определенных условиях синтеза) оксигидратов иттрия и гадолиния.

3. Экспериментально обнаружены и объяснены эффекты:

- периодического изменения структурно-морфологических и сорбционных характеристик ОГИ и ОГГ в зависимости от времени перемешивания маточного раствора с осадком;

- колебательной динамики взаимодействия оксигидратов иттрия и гадолиния с сорбатом;

- структурирования оксигидратов в контакте с сорбатом.

Показано, что периодическое изменение характеристик продуктов синтеза в зависимости от времени перемешивания обусловлено протеканием в системе конкурирующих процессов роста и пептизации полимерных цепей. Колебательный характер взаимодействия оксигидратов с сорбатом обусловлен полимерной природой образцов, так как полимерные системы существенно неравновесны.

4. Изучена взаимосвязь структурно-морфологических характеристик и закономерностей сорбционно-пептизационного взаимодействия сорбента с сорбатом.

5. Проведенные исследования дают возможность предложить ряд практических рекомендаций, которые позволяют существенно повысить воспроизводимость и стабильность сорбционных свойств ОГИ и ОГГ:

- при осаждении оксигидратов необходимо учитывать такой фактор, как время перемешивания маточного раствора с осадком;

- условия синтеза следует выбирать так, чтобы получать сорбенты, для которых выполняются изотермы сверхэквивалентного поглощения (группа III);

6. Выявленные закономерности и разработанные методики могут быть применены для исследования других оксигидратных систем на основе тяжелых металлов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

4. Сухарев Ю.И., Лепп Я.Н. О сорбционных характеристиках оксигидратов некоторых редкоземельных элементов // Неорганические материалы. -1995. -Т.31. -№12. -С. 1562-1566.

5. Ю.И. Сухарев, Я.Н. Лепп. Сорбционные свойства оксигидрата гадолиния // Неорганические материалы. -1995. -Т.31. -№12. -С. 1562-1566.

6. Лепп Я.Н., Ю.И. Сухарев. Проблема воспроизводимости физико-химических характеристик и полимерное строение оксигидратов некоторых редкоземельных элементов. // Известия Челябинского научного центра Уро РАН. В печати.
7. Новые сорбирующие материалы для локальной очистки РЗЭ-содержащих водных стоков и растворов / Сухарев Ю.И., Лепп Я.Н. Челябинск. гос. техн. ун-т. – Челябинск, 1995–16 с.: 6 ил. – библиогр. 5 назв. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 19.07.95 № 2202– 895.
8. Особенности твердофазных превращений в гелях $Y_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Gd_2O_3 \cdot nH_2O$, сорбирующих гидролизованые ионы Gd^{3+} и Y^{3+} / Сухарев Ю.И., Лепп Я.Н. Челябинск. гос. техн. ун-т. – Челябинск, 1995 – 19 с.: 6 ил. – библиогр. 5 назв. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 19.07.95 № 2201 – В95.
9. Сухарев Ю.И., Лепп Я.Н. Новые сорбирующие материалы для локальной очистки РЗЭ-содержащих водных стоков и растворов / В сб.: Тезисы докладов региональной научно-практической конференции "Экологические проблемы уральского региона и здоровье человека". Челябинск, – 1994 г, С.96.
10. Лепп Я.Н., Сухарев Ю.И. Новые сорбционные материалы с воспроизводимыми свойствами на основе редкоземельных элементов // В сб.: Тезисы докладов международной научно-технической конференции "Перспективные химические технологии и материалы", 27-31 мая 1997 г, г. Пермь, С.143
11. Лепп Я.Н., Сухарев Ю.И. Новые сорбционные материалы с воспроизводимыми свойствами на основе редкоземельных элементов // В сб.: Материалы международной научно-технической конференции "Перспективные химические технологии и материалы", 27-31 мая 1997 г, г. Пермь, С. 3
12. Сухарев Ю.И., Лепп Я.Н. О некоторых закономерностях структурообразования оксигидратов редкоземельных элементов // Тезисы докл. VI Всероссийской конференции Инст. Химии Твёрдого Тела Уро РАН. -1996.-г. Екатеринбург
13. Лепп Я.Н., Сухарев Ю.И. Воспроизводимость свойств гелеобразных оксигидратов РЗЭ и возможности их повторного использования // Тезисы докл. I всероссийского молодежного симпозиума "Безопасность биосферы", 18-20 декабря 1997 г., г. Екатеринбург , С.126
14. Патент № 2082495. Способ получения сорбента. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. и Лепп Я.Н. Заявлено 20.07.94. Зарегистрировано 27.06.97 г.
15. Патент № 2082493. Способ получения сорбента. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. и Лепп Я.Н. Заявлено 20.07.94. Зарегистрировано 27.06.97 г.
16. Патент № 2073562. Способ получения сорбента. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. и Лепп Я.Н. Заявлено 08.07.94. Зарегистрировано 20.02.97 г.
17. Патент № 2082494. Способ получения сорбента. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. и Лепп Я.Н. Заявлено 18.07.94. Зарегистрировано 27.06.97 г.

Лепп

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

ЛР N 020364 от 10.04.97. Подписано в печать 16.04.98. формат
60*84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1
Тираж 90 экз. Заказ 119/ I72 .

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.