

На правах рукописи

Авдин Вячеслав Викторович

**ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ
АМОРФНОГО ОКСИГИДРАТА ЛАНТАНА**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Челябинск – 1998

Работа выполнена на кафедре "Общей и инженерной экологии"
Южно-Уральского государственного университета

Научный руководитель — действительный член РАЕН,
доктор химических наук,
профессор Ю.И. Сухарев.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор В.П. Балькин;
кандидат химических наук,
профессор А.В. Жолкин.

Ведущее предприятие — Уральский государственный
технический университет
(УГТУ - УПИ).

Защита состоится 20 января 1999 г., в 14.00, на заседании диссертаци-
онного совета Д 053.13.03 при Южно-Уральском государственном универ-
ситете

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.
Учёный совет университета, тел. (3512) 39-91-23.

Автореферат разослан 17 декабря 1998 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических
наук, профессор



Б.Р. Гельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Оксигидраты переходных металлов давно привлекают внимание исследователей, главным образом с прикладной точки зрения: они обладают высокими сорбционными характеристиками, сравнительно дешевы, термо- и радиационно устойчивы, особенно в сравнении со своими сорбционными аналогами - органическими ионообменными смолами. Однако, в отличие от последних, применение оксигидратов как сорбирующих материалов ограничено зачастую низкой воспроизводимостью их сорбционных характеристик и изменением их в процессе старения. Для уменьшения этих отрицательных явлений предлагаются различные пути: изотермическая прокалка, синтез в специфических условиях, введение апплицирующих добавок и др. Эти методы успешны для оксигидратов таких металлов как цирконий, титан, ниобий, железо, олово, сурьма. Однако для оксигидратов редкоземельных элементов (РЗЭ) и, в частности, лантана эти приемы зачастую оказываются малопригодными.

Аморфные оксигидраты лантана являются наиболее интересными представителями группы соединений этого класса на основе лантанидов. С одной стороны лантану и его соединениям посвящено довольно много работ. С другой стороны сведения, касающиеся аморфного оксигидрата лантана, довольно скудны и противоречивы: в литературе отсутствуют данные о сорбционных характеристиках, кинетике растворения и сорбции, эволюции гелей во времени, не обсуждаются характеристики образцов, полученных различными способами и в разных условиях, данные разных авторов о термоллизе оксигидратов лантана противоречат друг другу.

Оксигидраты лантана не вписываются в строй традиционных сорбентов. Их физико-химические характеристики, в зависимости от способа получения и модификации меняются от пептизирующего мелкообразного порошка до стекловидных гранул с высокими сорбционными свойствами. В оксигидратах лантана наиболее ярко проявляются отклонения от "нормального" поведения при сорбции, термическом и кислотном разложении, эволюции на воздухе и в воде, известные для оксигидратов других металлов.

Цель работы

1. Обобщить закономерности термоллиза аморфного оксигидрата лантана, полученного в разных условиях при помощи различных методик синтеза, сопоставить свои результаты с литературными данными и объяснить причину найденных особенностей термоллиза.
2. Изучить кинетику растворения оксигидрата лантана в азотной кислоте и показать зависимость структурно-морфологических характеристик гелей от конечного pH синтеза и количества исходной соли в реакторе
3. Исследовать зависимости от концентрации сорбата процессов, протекающих в системах "оксигидрат лантана — растворы собственной соли", а также сорбционных свойств образцов от pH синтеза и количества ионов лантана в реакцион-

ной системе (п). Предложить механизм, объясняющий наблюдаемые явления.

4. Методами термогравиметрии и рентгенографии изучить эволюцию оксигидратной матрицы при растворении гелей в кислоте и взаимодействии с сорбатом.

5. Исследовать кинетику взаимодействия оксигидрата лантана с растворами собственной соли в статическом и динамическом сорбционных режимах, а также показать структурно-морфологические изменения во времени оксигидратной матрицы при контакте гелей $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ с сорбатом.

6. Экспериментально подтвердить неравновесность существования оксигидратных гелевых матриц, а также процессов, протекающих в системах "оксигидрат лантана - сорбат собственной соли". Применить гипотезу автоволнового механизма образования и эволюции полимерных оксигидратов. Представить сорбционные изотермы для данных систем с учётом их неравновесного характера.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

– Исследованы особенности термолитиза образцов оксигидрата лантана и их зависимость от методов получения и параметров синтеза. Показано, что существующие противоречия в термогравиметрических характеристиках, представленных разными авторами, являются частными случаями термолитиза большой группы образцов, имеющих общую брутто-формулу $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ и различающуюся внутренней организацией.

– Систематически изучены сорбционные характеристики оксигидратов лантана, различающихся параметрами синтеза. Исследования проведены для статического и динамического (колоночного) режима сорбции. Получены концентрационные и кинетические сорбционные зависимости. Установлено, что в системах "оксигидрат лантана - сорбат" протекают процессы как сорбции моно- и полигидроксикомплексов ионов лантана, так и пептизации активных звеньев оксигидратной матрицы в раствор. Найден аналитический вид математической функции, аппроксимирующей экспериментальные результаты. Предложен механизм процессов, протекающих при взаимодействии оксигидрата лантана с сорбатом.

– Обнаружен неравновесный характер процессов образования и эволюции (на воздухе, под слоем воды, в растворе собственной соли) гелевых оксигидратных систем. На основе представлений об автоволновом механизме процессов, протекающих в системах "гель-сорбат" и эмпирических зависимостей рассчитаны изотермы сорбции в широком интервале концентраций, которые состоят из суммы линейных участков (изотерм Генри) на узком концентрационном интервале, формируемом изменением равновесной концентрации сорбата при взаимодействии его с гелем.

– С использованием различных физико-химических методов исследована морфология оксигидратных гелей и их эволюция при взаимодействии с кислотой и сорбатом. Показана преемственность строения различных типов оксигидратных материалов на основе лантана.

Практическая ценность работы. Разработанные методики позволяют применить новый подход к исследованию оксигидратных сорбционных материалов. Выявленные особенности эволюции гелевых систем, а также закономерности поведения систем “гель-сорбат” объясняют отклонения физико-химических свойств от классических представлений, наблюдаемые для других сорбционных материалов на основе переходных, редких и редкоземельных элементов. Обнаруженный неравновесный характер образования и эволюции гелей оксигидрата лантана позволяет применить автоволновую гипотезу для объяснения механизма зарождения и преобразования оксигидратной матрицы, что является предпосылкой создания математической модели данных явлений. Накопленный экспериментальный материал позволяет количественно описать процессы, протекающие в системах “оксигидрат лантана - растворы собственной соли” для широкого интервала концентраций и времени проведения сорбции. На основе имеющихся данных по синтезу и модификации сорбционных характеристик оксигидратных материалов возможно создание технологии синтеза сорбентов на основе оксигидрата лантана для извлечения РЗЭ из РЗЭ-содержащих технологических растворов с учётом специфики конкретного производства.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях и 5 тезисах докладов, 7 статей принято к печати. Материалы доложены и обсуждены на следующих конференциях и симпозиумах: Второй научно-практической конференции “Региональные проблемы непрерывного экологического образования”, Челябинск, 1994; Международной научно-технической конференции “Перспективные химические технологии и материалы”, Пермь, 1997; Международном симпозиуме “Чистая вода России - 97”, Екатеринбург, 1997; Всероссийском научном молодёжном симпозиуме “Безопасность биосферы - 97”, Екатеринбург, 1997; Научно-практической конференции “Десятилетие природоохранной службы Российской Федерации. Проблемы. Решения. Перспективы”, Челябинск, 1997; ежегодных научно-технических конференциях ЮУрГУ, Челябинск, 1996-1998.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, общих выводов, списка использованных источников из 137 наименований, содержит 170 страниц общего текста, включая 37 рисунков и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполненной работы, представляется научная новизна.

В первой главе представлен обзор литературных сведений, касающихся вопросов химии лантана, затрагиваемых в работе. В ней, в частности, освещаются вопросы происхождения термина “оксигидрат” как более общего для систем, брутто-формула которых отвечает составу “оксид-вода”. Описаны методы син-

теза оксигидрата (гидроксида) лантана, в том числе упомянуты рекомендации по получению образцов, свободных от примеси основных солей. Далее приведены и проанализированы сведения относительно термолитиза данных материалов, полученные разными авторами. Делается вывод, что у исследователей нет единого мнения относительно схемы дегидратации аморфных образцов, состава промежуточных продуктов, температур дегидратационных максимумов и т. п. дериватографических характеристик. Подробно описаны физико-химические свойства иона La^{3+} , а именно: основные свойства, склонность к гидратации, гидролизу и образованию гидроксокомплексов; отдельным пунктом отмечается склонность к образованию полигидроксоаквакомплексов. Затем представлены мнения авторов об образовании в подобных системах периодических коллоидных структур, о возможности существования мезофазоподобного состояния у полимерных оксигидратных матриц. Так как в работе используется модель полимерной оксидной организации оксигидратных материалов, на основании которой интерпретируются результаты экспериментов, в первой главе представлены сведения о методах определения молекулярно-массового распределения и полидисперсности макромолекул. Оксигидратные материалы содержат большое количество влаги; поэтому в литературном обзоре представлены мнения различных исследователей о природе связанной воды в данных веществах. Для объяснения эволюционных процессов, протекающих в оксигидратных материалах автором настоящей работы используются представления об автоволновом механизме структурирования оксигидратных гелей; в связи с этим в первой главе представлены основные положения автоволновой гипотезы и некоторые аспекты применения её к оксигидратным гелям, описанные в литературе. В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

Во второй главе представлены методики проведения эксперимента и обработки результатов. Синтез оксигидратных гелей осуществляли при помощи шести различных методик, пять из которых (методы 2...6) описаны в литературе. одна собственная (метод 1), составлена на основании рекомендаций других исследователей по получению образцов, свободных от примеси основных солей, а также с учётом результатов предварительных экспериментов. Методы отличаются взаимодействующими реагентами и очередностью их прибавления в реактор. В методах 1...4 используются растворы нитрата лантана и аммиака, в методах 5 и 6 — оксид лантана и вода или её пары. Синтез при помощи каждого метода осуществлён при варьировании некоторых параметров синтеза и постоянстве остальных. Наиболее подробно исследованы образцы, синтезированные при помощи метода 1, так как данные гели обладают большей воспроизводимостью физико-химических характеристик при постоянстве параметров синтеза, лучшими сорбционными свойствами, меньше изменяются при старении. Для гелей, синтезированных при помощи методов 2...6, исследованы только закономерности термолитиза.

Образцы, синтезированные по методу 1, получали при медленном аммиачном ($\rho=987\text{кг/м}^3$) осаждении из нитратных растворов, содержащих определённое количество ионов La^{3+} (n), при перемешивании механической мешалкой до заданного значения pH, с последующим перемешиванием реакционной системы в течение двух часов. Интервал варьирования исходного количества нитрата лантана $n = 0,03 \dots 0,08$ моль, шаг 0,01 моль, интервал изменения pH синтеза 9,05...9,55 с шагом 0,01 ед. pH. Исходный объём реакционной смеси 4 л, конечный - 5 л. Так как объём смеси при синтезе меняется, более корректным, на наш взгляд, использование в качестве параметра синтеза количество вводимой исходной соли n . Исследования не проводили, если коллоидная система была устойчива более трёх месяцев, что наблюдалось для следующих условий синтеза: $n = 0,03; 0,04$ молей при pH 9,05, 9,35 и $n = 0,05$ молей при pH 9,05, 9,15. Согласно литературным данным при pH выше 9 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ не образует основных солей; сорбция NO_3^- -ионов для оксигидрата лантана нехарактерна.

Для исследования сорбционных характеристик снимали концентрационную изотерму сорбции $\Gamma = f(C_p)$ (где Γ — величина изменения количества иона La^{3+} в растворе, вызванное одним граммом оксигидрата, ммоль/г, C_p — равновесная концентрация ионов лантана в системе) методом изомолярных серий, приводя навески геля в контакт с растворами собственной соли разной концентрации и постоянной ионной силой (корректированной раствором KNO_3) на 24 часа. Для нескольких образцов, синтезированных по методу 1, была исследована кинетика взаимодействия оксигидрата лантана с сорбатом в статических и динамических условиях. В первом случае навеска оксигидрата лантана приводилась в контакт с раствором нитрата лантана на определённое время, значения времени контакта изменяли логарифмически. Во втором случае через колонку с оксигидратом лантана пропускали с постоянной скоростью раствор сорбата, измеряя на выходе колонки через одинаковые промежутки времени его концентрацию. Для получения достоверных результатов определения концентрации ионов La^{3+} , используя стандартные аналитические приёмы, максимально повысили точность определения и уменьшили доверительный интервал. На форму концентрационной кривой могут оказывать влияние такие факторы как площадь контакта с сорбатом, грансостав, насыпная плотность, температура проведения эксперимента и т. п. Для минимизации этих факторов использовали фракцию сорбента небольшого размера (0,3...0,5 мм) в достаточном количестве (масса навески 2 г). При этом число частиц составляло 100 000...150 000. Для статического режима были вычислены зависимости от времени контакта равновесной концентрации $C_{рф} = f(t)$, значения сорбции-пептизации $\Gamma = f(t)$, брутто-воды в образце $k = f(t)$ (по данным термогравиметрии), для динамического режима - равновесной концентрации сорбата на выходе колонки $C_{ра} = f(t)$. Соотношение г/ж ($0,008\text{кг/дм}^3$) и интервал исходных концентраций сорбата (0,01...0,11 моль/л) для всех экспериментов выдерживали постоянным.

В первой главе показано, что при стандартизации условий растворения дифференциальные скорости растворения (dm/dt) симбатны молекулярно-массовому распределению (СММР) полимерных фрагментов в геле [1]. Характер изменения СММР определяли методом растворения образцов оксигидрата лантана в 0,1 М азотной кислоте, приводя навески массой $300 \pm 0,1$ мг в контакт с 50,0 мл кислоты на определённое время при постоянном перемешивании. Далее раствор кислоты декантировали, непрореагировавшую часть геля промывали дистиллированной водой. Время отделения осадка от раствора выдерживали постоянным и равным $3 \pm 0,5$ с. В декантированном растворе кислоты определяли концентрацию ионов La^{3+} , что позволило рассчитать брутто-состав исследуемого образца при растворении всей навески, и вычислить массу геля, перешедшего в раствор, при растворении части образца. Брутто-состав, определённый данным способом, сравнивали с такой же величиной, рассчитанной по данным термогравиметрии. Доверительный интервал величин брутто-состава, определённого различными методами составил менее 0,05 моль H_2O /моль La_2O_3 (менее 1,5% от общего содержания воды в воздушно-сухих гелях). Определение массы геля, растворяющейся при данном времени контакта с кислотой, проводили в трёх параллельных экспериментах. На основании полученных результатов определяли зависимость массы растворившегося образца от времени контакта с кислотой $m=f(t)$, дифференцированием которой получали зависимость скорости растворения от времени $dm/dt=f(t)$. Аддукты взаимодействия оксигидратного геля с кислотой приводили в контакт с раствором собственной соли с постоянной концентрацией (0,1М); при этом получали зависимость сорбционных характеристик гелей от времени контакта с кислотой $\Gamma = f(t_p)$. Условия проведения выдерживали аналогично другим сорбционным экспериментам.

Оксигидрат лантана и его аддукты, находившегося в контакте с сорбатом или с азотной кислотой, были изучены методом термогравиметрии, совмещённым с дифференциальным термическим анализом. Кривые DTA и потери массы TG усреднялись для одинаково обработанных навесок геля. Для различных температурных интервалов, при которых наблюдались эндотермические эффекты на кривых DTA и соответствующие им потери массы на кривой TG, рассчитали: брутто-состав геля k_{T_i} , моль H_2O /моль La_2O_3 , количество молекул воды k_i , моль H_2O /моль La_2O_3 , отщепляющихся в температурном интервале i , относительную величину энтальпии ΔH_i , а также предложенный в работе [2] параметр E_i , равный произведению $\Delta H_i \cdot T_i$ (T_i - температура минимума на кривой DTA). Параметр E_i учитывает энергетические затраты как на нагрев образца до температуры T_i , так и на протекание реакции отщепления i -го сорта воды. ΔH_i и E_i выражены в относительных единицах; для перевода этих величин в абсолютные энергетические характеристики, необходимо значение калибровочного коэффициента для каждого значения температуры i , либо знание закона зависимости

теплоёмкости образца в данном интервале температур [3], что определить пока не удалось. Относительные значения данных величин получены в одинаковых условиях и на одном приборе, следовательно сравнимы друг с другом. Дериwатогаммы строили в виде зависимости DTA и TG от температуры нагрева печи. Для исследований использовали дериваторграф Paulik-Paulik-Erdey 3434-C при линейном нагреве печи со скоростью 0,167 K/c (10°C/мин).

Рентгеноструктурный анализ позволил определить функцию радиального распределения электронной плотности $W = f(R)$ и усреднённое по объёму число атомов кислорода, окружающих атом лантана (координационное число) N . Значения N вычисляли согласно методике, изложенной в работе [4]. Для этого полученные зависимости интенсивности $I = f(2\theta)$ преобразовали в вид функций радиального распределения электронной плотности. Преобразование проводили путем введения поправок на поляризацию и поглощение, нормировки на суммарную интенсивность независимого рассеяния и преобразования Фурье. Функция радиального распределения электронной плотности складывается из среднего значения $A(R)$ и отклонения от среднего $G(R)$:

$$W(R) = A(R) + G(R), \quad (1)$$

Для системы $La_2O_3 \cdot kH_2O$ среднее значение определяется как

$$A(R) = 4\pi R^2 \rho_e [2K_{La} + (3+k)K_O + 2kK_H], \quad (2)$$

где ρ_e – средняя электронная плотность. Отклонение от среднего:

$$G(R) = \frac{2R}{\pi} \left[2Z_{La}^2 + (3+k)Z_O^2 + 2kZ_H^2 \right] \sum_{j=1}^M \int_{S_{j-1}}^{S_j} \xi_j \left[\frac{\alpha_j - \alpha_{j-1}}{S_j - S_{j-1}} (\xi - S_{j-1}) + \alpha_{j-1} \right] - 1 \sin(\xi R) d\xi, \quad (3)$$

где $\alpha(S)$ – интерференционная часть интенсивности рассеяния, принимаемая кусочно-линейной, со значениями в узлах $\alpha(S_j) = \alpha_j$, M – количество узлов, не считая нуля, при $S > S_M$ $\alpha(S) = 1$, Z – заряд ядра атома. Разбивая функцию радиального распределения электронов $W(R)$ на координационные сферы, координационное число вычисляем по формуле:

$$N = \frac{A_i}{\sqrt{2\pi D_i}} \int_0^{\infty} \left(\frac{R}{m_i} \right)^2 \exp \left[- \frac{(R - m_i)}{2D_i} \right] dR, \quad (4)$$

$2 \cdot 2K_{La} \cdot K_O$

где A_i , D_i , m_i – коэффициенты, характеризующие данную координационную сферу, K_{La} , K_O и K_H соответственно равны:

$$K_{La} = \frac{1}{M+1} \sum_{j=1}^M \frac{F_{La}(S_j)}{f_e(S_j)}, \quad K_O = \frac{1}{M+1} \sum_{j=1}^M \frac{F_O(S_j)}{f_e(S_j)}, \quad K_H = \frac{1}{M+1} \sum_{j=1}^M \frac{F_H(S_j)}{f_e(S_j)},$$

где F_{La} , F_O , F_H – атомные амплитуды рассеяния, а $f_e(S_j)$ – функция рассеяния электрона [4], вычисляется как:

$$f_e(S_j) = \sqrt{\frac{2(F_{La}(S_j))^2 + (3+k)(F_O(S_j))^2 + 2k(F_H(S_j))^2}{2Z_{La}^2 + (3+k)Z_O^2 + 2kZ_H^2}} \quad (5)$$

В знаменателе выражения (4) первая двойка – учёт одной и той же связи (La-O и O-La), вторая появляется вследствие того, что в структурной единице два атома лантана. Значения атомных амплитуд рассеяния и других констант брали из [5]. Более подробно используемые преобразования для дифрактограмм описаны в работах [4,6].

Концентрации ионов La^{3+} определяли в трёх параллельных измерениях методом титрования с комплексомом –III в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Величину pH среды определяли с помощью цифрового универсального иономера И-120.2. Во всех расчётах доверительный интервал вычисляли для доверительной вероятности 95%.

Для зависимостей $dm/dt = f(t)$, $\Gamma = f(t_p)$, $\Gamma = f(C_p)$, $\Gamma = f(t)$, $C_{p\phi} = f(t)$, $C_{pв} = f(t)$, $k = f(t)$ был проведён дисперсионный анализ. Наборы точек на кривых, соответствующих одним значениям аргумента, полученные для различных веществ, оценивались с помощью F-теста (уровень значимости 0,05). Воспроизводимость кинетических кривых для динамического сорбционного эксперимента также оценили с помощью критерия Фишера. Результаты дисперсионного анализа показывают, что вычисленный критерий Фишера выше табличной величины следовательно эффекты, обуславливающие периодический характер исследуемых кривых, значимы.

Для зависимостей $dm/dt = f(t)$, $\Gamma = f(t_p)$, $\Gamma = f(C_p)$, $\Gamma = f(t)$, $C_{p\phi} = f(t)$, $C_{pв} = f(t)$, были подобраны аппроксимирующие функции. При выборе аналитического вида зависимости для аппроксимации полученных нами экспериментальных результатов мы исходили из их периодического характера, установленного ранее [1, 2, 7].

Третья глава посвящена особенностям термического анализа образцов аморфного оксигидрата лантана, синтезированного методами 1...6.

Характерный вид дериватограммы гелей, синтезированных методом 1 представлен на рис. 1. Цифрами 1 и 2 обозначены кривые TG и DTA геля, имеющего возраст 3 месяца, цифрами 3 и 4 – 6 месяцев. У данных образцов можно выделить четыре основных этапа дегидратации, происходящих в интервалах температур: 370...420, 607...794, 840...860 и 1049...1073 К. Для большинства образцов каждый из этих этапов имеет несколько стадий, то есть дегидратационные эндоэффекты на дериватограммах расщепляются на два-три. Всего для образцов, синтезированных данным методом, выделено 14 температурных интервалов, внутри которых могут лежать максимумы дегидратации образцов, полученных при варьировании pH синтеза и количества исходной соли (n). В некоторых случаях эндоэффекты незначительны, однако имеют воспроизводимый характер как по значению температуры пика, так и по энthalпии дегидратации.

Устойчивость гелей к термолизу находится в качественном соответствии с устойчивостью к кислотному разложению: максимальной устойчивостью обладают гели, синтезированные при $n=0,06, 0,07$ моля, $pH 9,25, 9,35$; снижение устойчивости для других условий синтеза происходит симбатно.

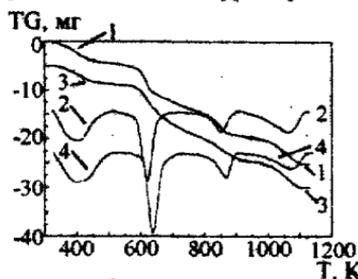


Рис. 1. Характерная термограмма образца, синтезированного по методу 1

не достаточно для достижения воздушно-сухого состояния) значение k в интервале $275...282$ моль H_2O /моль La_2O_3 . Через 3-3,5 месяца подобные гели в течение нескольких дней теряли воду до значения $k = 15...16$. Схема разложения оксигидратов лантана, синтезированных по методу 2 имеет 8 ступеней, которые можно условно разделить на четыре этапа.

На рис. 2 представлены дериватограммы образца, синтезированного данным методом, высушенного в течение 3 и 6 месяцев. Цифрами 1 и 3 обозначены DTA и TG геля, имеющего возраст 3 месяца; 2 - участок кривой 3 выше температуры 508 K в масштабе 1:23 по отношению к исходной; кривые 4 и 5 - соответственно TG и DTA того же образца, состаренного в течение 6 месяцев. Энтальпия отщепления воды при низких температурах, характеризующая удаление "неструктурной воды", у образца, высушенного в течение трёх месяцев, сравнима с аналогичным показателем у образцов, синтезированных по методу 1. Однако количество воды в образце таково, что доля оксида лантана - $6...7$ масс. %, при этом 96 масс. % всей воды удаляется до температуры 473 K. Это вещество по химическому составу и внешнему виду близко ко льду. Однако, оно является оксигидратным гелем, устойчивым в течение нескольких месяцев при комнатной температуре. Для объяснения данных явлений проведена аналогия между данными образцами и структурами клатратов, описанными, например в работе [7]. Подтверждением данной гипотезы являются несколько фактов: 1. Измеренная плотность подобных гелей даёт значение $8 \cdot 10^2 \pm 0,5 \cdot 10^2$ кг/м³, что хорошо согласуется с данными работы [7], согласно которым клатраты, как правило, имеют плотность около $7,5 \cdot 10^2$ кг/м³. 2. Характер разрушения образцов при сушке: гели устойчивы длительное время, затем быстро разрушаются, причём образцы, хранящиеся на воздухе, просто уменьшаются в объёме, в закрытой посуде оксигид-

В третьей главе анализируются приведённые значения термогравиметрических параметров исходных образцов и "состаренных" гелей. Делается вывод, что со временем (до двух лет выдержки в воздушно-сухих условиях) устойчивость образцов при синтезе данным методом увеличивается, что можно трактовать как возрастание степени полимеризации.

Необычные результаты получены при синтезе гелей по методу 2. Образцы, имели после трёх месяцев сушки (чего обычно вполне достаточно для достижения воздушно-сухого состояния) значение k в интер-

рат разделяется на две фазы – твёрдую и жидкую. Эти явления можно объяснить следующим. В свежесозданном геле идут процессы полимеризации, однако клатратная сетка препятствует этому, изолируя структурные фрагменты друг от друга. С течением времени процессы структурирования приводят к тому, что часть молекул воды, образующих клатратную сетку, включается в полимерную цепь геля. При этом клатратные образования теряют устойчивость и разрушаются. На воздухе вода, выделившаяся при разрушении клатратов, испаряется, в закрытой посуде – выталкивается из структуры оксигидрата. Дериватограммы оксигидратов, выдержанных на воздухе и в закрытой ёмкости не имеют отличий; гель, высушенный в течение длительного времени преобладает по структурно-морфологическим характеристикам по отношению к гелю, находящемуся в “клатратном” состоянии (рис. 2); кривые ДТА образцов разного возраста выше

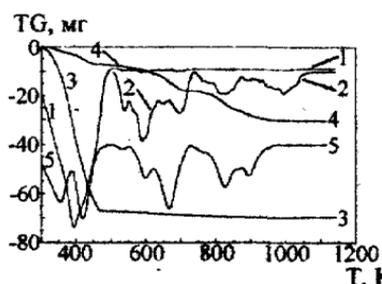


Рис. 2. Характерная термограмма образца, синтезированного по методу 2

температуры 508 К подобны друг другу, но у образца, высушенного в течение шести месяцев, по отношению к образцу, высушенному в течение трёх месяцев, пики смещены в более высокие области температур, что можно объяснить как увеличение прочности структурных гелевых единиц при сушке, вследствие полимеризационных процессов.

Анализируя результаты исследования оксигидратов лантана, синтезированных различными методами, мы пришли к следующему выводу: аморфный оксигидрат лантана не склонен образовывать тригидроксид и разлагаться при нагревании по классической схеме. Для оксигидрата лантана в целом термодинамически более выгодной формой, является тригидроксид. Но для аморфного оксигидрата видимо существует потенциальный барьер перестройки структуры в кристалл: кристаллический оксигидрат лантана образуется только при высоких температуре и давлении, и концентрации щёлочи 7-8 моль/л в течение нескольких часов. А аморфный тригидроксид, даже в мелкодисперсном состоянии, в присутствии влаги, “проходит” через брутто-состав, соответствующий $\text{La}(\text{OH})_3$, но снижает количество брутто-воды до величины $k \approx 2,98 \text{ моль } \text{H}_2\text{O} / \text{моль } \text{La}_2\text{O}_3$, что согласуется с литературными данными. В отличие от оксигидратов других металлов, таких как Zr, Nb, Ti, Sn, Sb, Y [1] полное термическое разложение оксигидрата лантана заканчивается при высокой температуре – около 1150...1200 К. Причина образования устойчивых во времени, при нагревании и кислотном разложении образцов аморфного оксигидрата лантана, на наш взгляд, в образовании полимерных цепей, имеющих высокую степень полимеризации.

Сравнение структурно-морфологических характеристик образцов, синте-

зированных разными методами, и изменение этих характеристик во времени позволяет высказать мысль о преимуществах строения оксигидратных гелевых систем. Другими словами, наблюдающееся структурно-морфологическое разнообразие, на наш взгляд, объясняется не большим числом типов структурных единиц, а взаимной организацией этих типов, число которых не велико.

Четвертая глава посвящена исследованию кинетики растворения оксигидратов лантана в азотной кислоте. Характерный вид трёхмерных изображений поверхностей зависимостей скорости растворения от времени при варьировании параметров синтеза pH и n представлен соответственно на рис. 3 и 4. Рассмотрен химизм взаимодействия кислоты с оксигидратной матрицей, приведены уравнения возможных реакций. При контакте с кислотой геля оксигидрата лантана наблюдается дисперсия скоростей растворения, связанная с разнородностью структурных фрагментов образца. При однородном строении образца и отсутствии в нём полимерной шивки кривая зависимости скорости растворения от времени будет являться прямой, параллельной оси абсцисс. Наличие периодической волнообразно-затухающей зависимости, согласно авторам работ [1, 2] говорит о полимерном строении образцов. Данные зависимости для исследованных гелей имеют три-четыре максимума.

Образец оксигидрата лантана можно представить составленным из набор

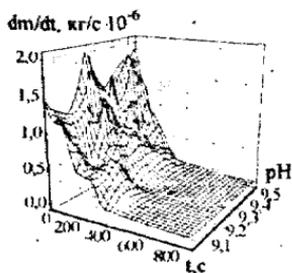


Рис. 3. Зависимость скорости растворения (dm/dt) геля от времени контакта с кислотой (t) при изменении количества исходной соли при синтезе (n)

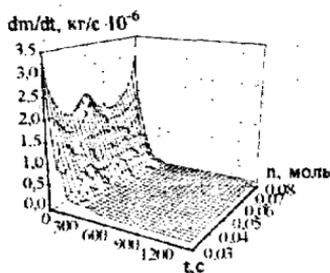


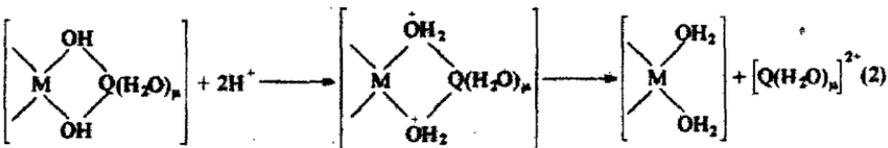
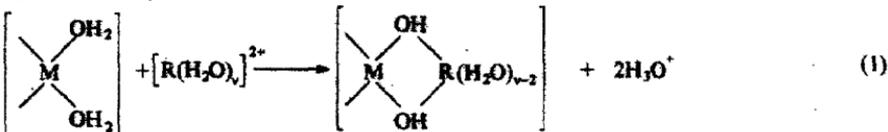
Рис. 4. Зависимость скорости растворения (dm/dt) геля от времени контакта с кислотой (t) при изменении pH синтеза

ра полимерных фрагментов. Химическая устойчивость последних к действию кислоты симпатно изменяется при варьировании условий синтеза, что говорит о подобию их химического строения. Действие кислоты на образцы

более подробно рассмотрено в шестой главе вместе с результатами других исследований.

В пятой главе представлены результаты исследования зависимости сорбционных свойств оксигидрата лантана от концентрации сорбата. Изотермические концентрационные кривые для оксигидрата лантана не описываются известными уравнениями изотерм сорбции, к тому же для необработанного ки-

слотой воздушно-сухого оксигидрата лантана более характерна пептизация в растворах собственной соли. На рис. 5 и 6 представлены трёхмерные изображения зависимостей сорбции от равновесной концентрации, полученные при изменении параметров синтеза $\Gamma=f(C_p, n)$ и $\Gamma=f(C_p, pH)$. Данные зависимости имеют периодический характер, что обусловлено протеканием в системе "гель-сорбат" процессов сорбции и пептизации:



где М - оксигидратная матрица, R и Q - её активные звенья (в том числе гидратированный ион металла).

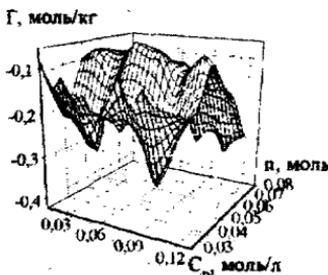
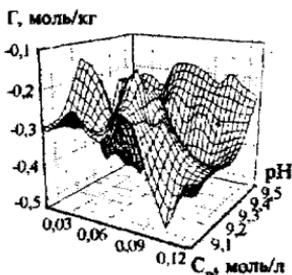
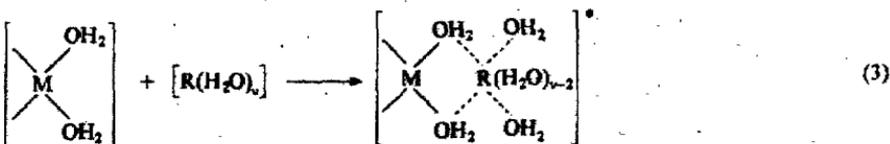


Рис. 5 Зависимость сорбционных свойств геля равновесной концентрации сорбата при изменении количества исходной соли при синтезе (n).

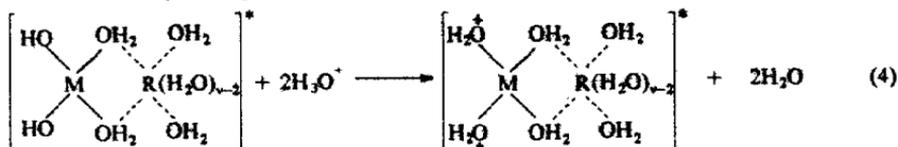
Рис. 6 Зависимость сорбционных свойств геля равновесной концентрации сорбата при изменении pH

Процессы, описываемые уравнениями (1) и (2) трактуются зачастую как равновесные. Для традиционно применяемых оксигидратных сорбентов на основе таких металлов как Fe, Zr, Sn, Ti, Nb, Sb и т. д. [1] периодичность процессов сорбции-пептизации,

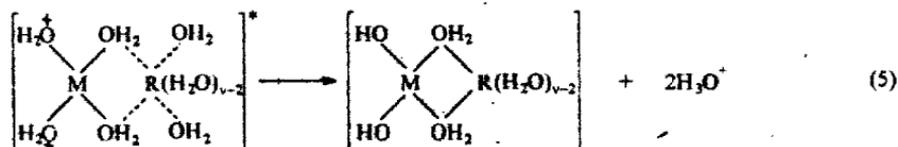
ввиду своей незначительности, либо не обнаружена, либо принимается за погрешность определения. Присоединение фрагмента $\text{R}(\text{H}_2\text{O})_n$ в реакции (1) может идти через образование адсорбционного активного комплекса (ААК):



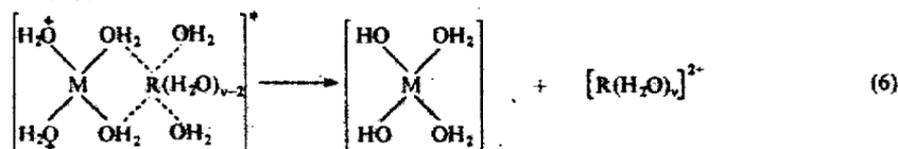
(где ААК обозначен знаком *, образование или разрушение возможных связей - пунктиром). Протон, даже в нейтральной среде, способен мигрировать по полимерной цепи (туннелировать), присоединяясь к ω - или α -группе матрицы. Следовательно ААК может аккумулировать (сорбировать) из раствора протоны, выделенные при гетерогенной реакции (1):



В силу того, что концевые (внешние) ионы лантана гелевой матрицы в растворе должны быть координационно насыщены, она и далее может присоединять активные фрагменты (по оловому механизму) и поглощать протоны, являясь, таким образом своеобразной ловушкой для них, что снижает вероятность протекания реакции (2). Когда ААК переполняется ионами H^+ , происходит его разрушение, при этом активные фрагменты и матрица сополимеризуются с выбросом протонов в раствор:



Процесс (5) способствует прохождению реакции (2), которая в этом случае будет ограничиваться образованием ААК, ведущим к протеканию реакции (1). Выделяющиеся протоны могут быть поглощены новым ААК, что снова способствует ходу реакции (1) и т. д. В системе в данном случае будет наблюдаться преимущественная сорбция. В зависимости от внешних условий, в частности от концентрации сорбата, разрушение ААК может происходить и с выделением в раствор фрагментов R:



В этом случае в системе наблюдаться увеличение концентрации сорбата, обусловленное пептизацией. Другим экспериментальным подтверждением возникновения ААК является периодический характер кинетических сорбционных изотерм, что рассмотрено в седьмой главе.

Шестая глава посвящена изучению процесса кислотного разложения оксигидрата лантана методами термогравиметрии и рентгеноструктурного анализа с использованием результатов экспериментов, описанных в главах 3...5. Интерпретация экспериментальных данных проводится на основании анализа во-

первых, зависимостей от времени: скорости растворения $dm/dt = f(t)$, сорбционных характеристик $\Gamma = f(t)$, координационного числа $N = f(t)$, брутто-состава $k = f(t)$, а также функций радиального распределения электронной плотности и термогравиметрических параметров T_i , k_i , ΔH_i , E_i для аддуктов, контактировавших с кислотой в течении определённого времени, во-вторых зависимостей от равновесной концентрации: сорбционных свойств $\Gamma = f(C_p)$, координационного числа $N = f(C_p)$, брутто-состава $k = f(C_p)$, функций радиального распределения и тех же термогравиметрических параметров T_i , k_i , ΔH_i , E_i для аддуктов, контактировавших с сорбатом различной концентрации в течение 24 часов. При этом сравнивали данные для образцов, синтезированных при высоких (9,45, 9,55) и низких (9,05, 9,15) pH.

Результаты исследования аддуктов взаимодействия оксигидрата лантана с кислотой и растворами собственных солей позволяют выдвинуть следующую гипотезу. Оксигидрат лантана состоит из нескольких полимерных фракций, различающихся степенью полимеризации. При растворении протекают процессы вымывания низкомолекулярных, а также разрушение высокомолекулярных полимерных фрагментов с образованием низкомолекулярных и последующим переходом их в раствор. Разрушение высокомолекулярных фрагментов идёт как через разрыв ол-связей и образование низкомолекулярных "осколков", содержащих преимущественно ол-, ОН- и аква-группы, так и через процессы оксоляции ол- и ОН-групп, в результате которых в качестве промежуточных продуктов возможно образование фрагментов, содержащих большое количество оксо-связей и имеющих каркасные структурные участки, в которых атомы лантана соединены оксо-связями. Дальнейшее разрушение подобных фрагментов может привести к образованию как мелких каркасных фрагментов, содержащих большое количество оксо-связей, так и низкомолекулярных "осколков", соединённых преимущественно ол-связями, что увеличивает структурно-морфологическое разнообразие соответствующих аддуктов. Процессы оксоляции могут приводить также к частичному укрупнению полимерных фрагментов за счёт образования оксо-связи при отрыве молекулы воды от двух ОН-групп, принадлежащих различным полимерным участкам. Вероятность протекания процессов оксоляции увеличивается с ростом степени полимеризации. Процессы деструкции высокомолекулярных полимерных цепей, вымывания низкомолекулярных фрагментов и оксоляции протекают с разными скоростями, что делает возможным нахождение условий для кислотной обработки геля, которая позволит модифицировать его структурно-морфологические характеристики и повысить сорбционные свойства.

При контакте с сорбатом наблюдается протекание процессов сорбции и пептизации, в результате которых происходит перераспределение материала образца и увеличение степени полимеризации участков оксигидратной матрицы. Процессы пептизации обусловлены переходом в раствор низкомолекулярных

полимерных фрагментов. Процессы сорбции могут протекать как с присоединением ионов лантана сорбата, так и с вторичной полимеризацией перешедших в раствор низкомолекулярных фрагментов. Механизм сорбционно-пептизационных процессов вероятно осуществляется через образование ААК, разрушение которого может протекать как в направлении полимеризации присоединённых активных звеньев, так и в направлении их выброса в раствор. Величина образующегося ААК зависит и от степени полимеризации гелевых фрагментов (возрастает при увеличении последней), и от концентрации сорбата (зависит периодически). При разрушении активного комплекса происходит выделение протонов, которое локально понижает рН раствора. Последнее обстоятельство может вызвать протекание процессов оксোলации, вероятность которых также возрастает с увеличением степени полимеризации фрагментов геля. В результате контакта геля с сорбатом возможно изменение конформации высокомолекулярных полимерных цепей, участки которых могут частично освобождаться за счёт пептизации окружающих их полимерных фрагментов, а также "срастания" полимерных цепей, за счёт присоединения активных звеньев несколькими полимерными цепями и образование новых полимерных участков. Одним из факторов, вызывающих протекание сорбционно-пептизационных процессов, вероятно является увеличение термодинамической устойчивости полимерных фрагментов с ростом их упорядоченности и степени полимеризации.

При сравнении образцов, синтезированных при высоких (9,45, 9,55) и низких (9,05, 9,15) рН и неизменном количестве исходной соли при синтезе и мы пришли к выводу, что степень полимеризации, химическая (к действию кислоты) и термическая устойчивость выше в образцах, синтезированных при высоких рН. Это различие изменило ход процессов, протекающих при контакте гелей с кислотой и сорбатом, в соответствии с обнаруженными нами тенденциями, наблюдающимися при увеличении степени полимеризации.

В седьмой главе представлена кинетика сорбционно-пептизационных процессов, протекающих в системах "оксигидрат лантана - растворы собственной соли". При взаимодействии геля с раствором собственной соли как при статическом, так и при динамическом (колоночном) режиме сорбции наблюдаются колебания концентрации сорбата, обусловленные протеканием процессов сорбции и пептизации; их амплитуда и частота медленно уменьшается во времени. Эти процессы вызывают структурно-морфологические изменения оксигидратной матрицы, глубина которых зависит как от концентрации сорбата, так и от исходных структурно-морфологических характеристик оксигидрата лантана, что установлено на основании термогравиметрических исследований аддуктов геля, контактировавших с сорбатом определённое время. Процессы сорбции и пептизации определяются параметрами синтеза гелей. Эволюция в системах "оксигидрат лантана - раствор собственной соли" происходит в направлении увеличения устойчивости к термическому разложению оксигидратной матрицы, а, следовательно, возрастания степени полимеризации образца.

Оксигидрат лантана представляет собой неравновесную систему, в которой наблюдаются непрерывные процессы структурно-морфологических преобразований. На воздухе эти преобразования могут происходить в результате обмена молекулами воды как между полимерными цепями, так и между образцом и воздухом. В водной среде, наряду с обменом молекулами воды, протекают процессы сорбции-пептизации активных звеньев (образующихся при диссоциации на уровне ПР слабосшитых участков), которые усиливаются при помещении образца оксигидрата в раствор собственной соли из-за возрастания концентрации активных звеньев (ионов лантана и полигидроксиокомплексных частиц, участвующих в процессах сорбции-пептизации).

Концентрационная изотерма сорбции в системах "оксигидрат лантана - сорбат" в широком концентрационном интервале представляет собой сумму изотерм Генри для небольших участков изменения концентрации сорбата. Ширина данных участков определяется сорбционно-пептизационными свойствами оксигидрата лантана, которые зависят от его структурно-морфологических характеристик. В концентрационном интервале, формируемом изменением равновесной концентрации сорбата при взаимодействии его с гелем оксигидрата лантана, величина сорбции-пептизации прямо пропорциональна равновесной концентрации, то есть выполняется уравнение Генри. Процессы сорбции-пептизации, определяющие направление эволюционного преобразования оксигидратной матрицы, зависят от процессов образования и разрушения ААК, которые в свою очередь являются функцией времени и концентрации. В следствие этого значение величины сорбции-пептизации Γ определяется не только концентрацией сорбата, но и временем контакта геля с раствором собственной соли, что обуславливает обнаруженный экспериментально периодический характер концентрационной изотермы $\Gamma = f(C_p)$.

Процессы, протекающие при созревании оксигидратной матрицы в маточном растворе и при контакте образца с сорбатом подобны, так как в обоих случаях протекает обмен между фазой геля и фазой раствора активными звеньями. Учитывая неравновесную природу данных систем, для объяснения наблюдаемых явлений логично применить гипотезу автоволнового механизма образования и эволюционирования полимерной матрицы оксигидрата лантана. Степень полимеризации и термическая устойчивость при эволюционном преобразовании оксигидратной матрицы со временем повышаются, следовательно возрастает степень порядка в системе, то есть может снижаться величина энтропии. Это говорит о термодинамической открытости данных систем и автоволновом механизме процессов их самоорганизации.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Аморфный оксигидрат лантана, в отличие от кристаллического не склонен образовывать тригидроксид и разлагаться при нагревании по классической схе-

ме. Для оксигидрата лантана в целом термодинамически более выгодной формой является тригидроксид. Но для аморфных образцов видимо существует потенциальный барьер перестройки структуры в кристалл. Аморфные оксигидраты, даже в мелкодисперсном состоянии, в присутствии влаги, "проходят" через брутто-состав, соответствующий $\text{La}(\text{OH})_3$, но снижают количество брутто-воды до величины $k \approx 2,98$ моль H_2O / моль La_2O_3 . В отличие от оксигидратов таких металлов как Zr, Nb, Ti, Sn, Sb, Y [1] полное термическое разложение оксигидрата лантана заканчивается при высокой температуре - около 1150...1200 К. Причина образования устойчивых во времени, при нагревании и кислотном разложении образцов аморфного оксигидрата лантана, на наш взгляд, в образовании полимерных цепей, имеющих высокую степень полимеризации. Подобные цепи могут состоять из атомов лантана, соединённых оксо-оловыми и аква-связями [2]. Между полимерными цепями также могут возникать ол- и аква-связи, цис- или транс-положение которых увеличивает число возможных конформаций оксигидратной матрицы. Энергия отщепления молекул воды, входящей в разные конформационные цепи будет различаться. Все эти факторы предполагают большое структурно-морфологическое разнообразие оксигидратных гелей.

2. При растворении гелей оксигидрата лантана в азотной кислоте наблюдается дисперсия скоростей растворения, что говорит о существовании структурно-морфологических неоднородностей во внутренней организации образца. Оксигидрат лантана состоит из нескольких полимерных фракций, различающихся степенью полимеризации. Химическая устойчивость данных областей к действию кислоты симбатно изменяется при варьировании условий синтеза, что говорит о подобии их строения. При растворении протекают процессы вымывания низкомолекулярных, а также разрушение высокомолекулярных полимерных фрагментов с образованием низкомолекулярных и последующим переходом их в раствор. Процессы деструкции высокомолекулярных полимерных цепей, вымывания низкомолекулярных фрагментов и оксоляции протекают с разными скоростями, что делает возможным нахождение условий для кислотной обработки геля, которая позволит модифицировать его структурно-морфологические характеристики и повысить сорбционные свойства.

3. Изотермы сорбции в координатах "сорбция - равновесная концентрация" имеют волнообразный характер. При контакте с сорбатом наблюдается протекание процессов сорбции и пептизации, в результате которых происходит перераспределение материала образца и увеличение степени полимеризации участков оксигидратной матрицы. Процессы пептизации обусловлены переходом в раствор низкомолекулярных полимерных фрагментов. Процессы сорбции могут протекать как с присоединением ионов лантана сорбата, так и с вторичной полимеризацией перешедших в раствор низкомолекулярных фрагментов. Механизм данных процессов вероятно осуществляется через образование адсорбционного активного комплекса, разрушение которого может протекать как в на-

правлении полимеризации с активными звеньями, так и в направлении их выброса в раствор. При этом также происходит выделение протонов, что может локально понизить pH раствора и вызвать протекание процессов окисления. В результате контакта геля с сорбатом возможно изменение конформации высокомолекулярных полимерных цепей, участки которых могут частично освобождаться за счёт пептизации окружающих их полимерных фрагментов, а также "срастания" полимерных цепей, за счёт присоединения активных звеньев несколькими полимерными цепями и образование новых полимерных участков. Одним из факторов, вызывающих протекание сорбционно-пептизационных процессов, вероятно, является увеличение термодинамической устойчивости полимерных фрагментов с ростом их упорядоченности и степени полимеризации. Исследования кинетики взаимодействия геля с раствором собственной соли показали, что как при статическом, так и при динамическом (колоночном) режиме сорбции наблюдаются колебания концентрации сорбата, обусловленные протеканием сорбционно-пептизационных процессов; их амплитуда и частота медленно уменьшается во времени. Эти процессы вызывают структурно-морфологические изменения оксигидратной матрицы, глубина которых зависит как от концентрации сорбата, так и от исходных структурно-морфологических характеристик оксигидрата лантана. Последние определяются параметрами синтеза гелей. Эволюция в системах "оксигидрат лантана - раствор собственной соли" происходит в направлении увеличения устойчивости к термическому разложению оксигидратной матрицы, а следовательно возрастания степени полимеризации образца.

4. Оксигидрат лантана представляет собой неравновесную систему, в которой наблюдаются непрерывные процессы структурно-морфологических преобразований. На воздухе эти преобразования могут происходить в результате обмена молекулами воды как между полимерными цепями, так и между образцом и воздухом. В водной среде, наряду с обменом молекулами воды, протекают процессы сорбции-пептизации активных звеньев. Все обменные процессы имеют колебательный характер и вызывают периодическое изменение структурно-морфологических свойств образца. Последние усиливаются при помещении образца оксигидрата в водную среду и особенно в раствор собственной соли, так как в этом случае, из-за возрастания концентрации активных звеньев в растворе (ионов лантана и полигидроксокомплексных частиц, участвующих в процессах сорбции-пептизации), увеличивается возможность образования адсорбционного активного комплекса. Неравновесный характер оксигидратных систем позволяет применить гипотезу автоволнового механизма образования и эволюции полимерной матрицы оксигидрата лантана. Степень полимеризации и термическая устойчивость при эволюционном преобразовании оксигидратной матрицы со временем повышаются, следовательно возрастает степень порядка в системе, то есть может снижаться величина энтропии.

5. Концентрационная изотерма сорбции в системах “оксигидрат лантана – сорбат” в широком концентрационном интервале представляет собой сумму изотерм Генри для небольших участков изменения концентрации сорбата. Ширина данных участков определяется сорбционно-пептизационными свойствами оксигидрата лантана, которые зависят от его структурно-морфологическими характеристиками. В концентрационном интервале, формируемом изменением равновесной концентрации сорбата при взаимодействии его с гелем оксигидрата лантана, величина сорбции-пептизации прямо пропорциональна равновесной концентрации, то есть выполняется уравнение Генри. Процессы сорбции-пептизации, определяющие направление эволюционного преобразования оксигидратной матрицы, зависят от процессов образования и разрушения адсорбционного активного комплекса, которые в свою очередь являются функцией времени и концентрации. В следствие этого значение величины сорбции-пептизации Γ определяется не только концентрацией сорбата, но и временем контакта геля с раствором собственной соли, что обуславливает обнаруженный экспериментально периодический характер концентрационной изотермы $\Gamma = f(C_p)$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Авдин В.В. Сорбирующие оксигидраты редкоземельных элементов (РЗЭ) в системе защиты окружающей среды // Региональные проблемы непрерывного экологического образования: 2 научно-практическая конф. 20-21 дек., 1995: Тез. докл. – Челябинск, 1995. – С. 2-3.
2. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Методы синтеза сорбционно-селективных гелей оксигидрата лантана как полупродуктов производства для очистки РЗЭ-содержащих технологических растворов // Перспективные химические технологии и материалы: Междунар. науч.-техн. конф. 25-30 мая, 1997: Тез. докл. – Пермь, 1997. – С. 153.
3. Исследования систем “оксигидрат лантана – раствор собственной соли” в изотермических условиях / Сухарев Ю.И., Авдин В.В.; Челяб. гос. техн. ун-т. – Челябинск, 1997. – 10 с.: 5 ил. – библиогр. 9 названий. – Рус. Деп. в ВИНТИ. 17.07.97, №2442 – В 97
4. Изучение морфологии (формообразования) гелей оксигидрата лантана / Сухарев Ю.И., Авдин В.В.; Челяб. гос. техн. ун-т. – Челябинск, 1997. – 14с.; 7ил. – библиогр. 9 назв. – Рус. – Деп. в ВИНТИ. 04.08.97, № 2581 – В 97
5. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и модификация сорбционных характеристик аморфного оксигидрата лантана как полупродукта производства // Чистая вода России – 97: Междунар. симпози. 25-28 нояб., 1997: Тез. докл. – Екатеринбург, 1997. – С. 164-165.
6. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Оксигидрат лантана как перспективный сорбент для извлечения РЗЭ из технологических растворов // Безопасность биосферы – 97: Всерос. науч. молод. симпози. 18-20 дек., 1997: Тез. докл. – Екатеринбург, 1997. – С. 77-78.

7. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Сорбционно-морфологические свойства оксигидрата лантана как перспективного неорганического сорбента // Перспективные химические технологии и материалы: Сб. статей Международной научно-технической конференции. – Пермь: изд-во ПермГТУ, 1998. – С. 82-85.
8. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Морфологические особенности гелей оксигидрата лантана // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. – 1998. – №1. – С. 47-52.
9. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Сорбционно-пептизационный характер взаимодействия оксигидрата лантана с раствором собственной соли // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. – 1998. – №1. – С. 53-59.
10. Периодичность морфологических и сорбционно-пептизационных свойств аморфного оксигидрата лантана / Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Потёмкин В.А., Южно-Ур. гос. ун-т. – Челябинск, 1998. – 9 с.; – библиогр. 9 названий. – Рус. Деп. в ВИНТИ. 15.04.98, №1152 – В 98
11. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Новые сорбционные материалы для очистки промышленных стоков на основе оксигидрата лантана // Десятилетие природоохранной службы Российской Федерации. Проблемы. Решения. Перспективы: Науч.-практ. конф. 22-23 апр., 1998: Тез. докл. – Челябинск, 1998. – Ч.1. – С. 67-68.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 120 с.
2. Лепп Я.Н. Периодический характер и воспроизводимость морфологических и сорбционных характеристик оксигидратов иттрия и гадолиния / Дисс. ... канд. хим. наук. Челябинск: ЮУрГУ, 1998. – 230 с.
3. Уэллсланд У.У. Термические методы анализа / Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – С. 194-195.
4. Скрыщевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высш. шк., 1980. – 328 с.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
6. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев – М.: Металлургия, 1982. – 631с.
7. Габуда С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы. – Новосибирск: Наука, 1982. – 160 с.



Авдин Вячеслав Викторович

**ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ
АМОРФНОГО ОКСИГИДРАТА ЛАНТАНА**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

**Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

ЛР № 020364 от 10.04.97. Подписано в печать 10.12.98. Формат
60×84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1.
Тираж 80 экз. Заказ 305 / 460.

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