

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

КАЛАШНИКОВА АНАСТАСІЯ МИКОЛАЇВНА



УДК 661.882 - 66.097.3

**КАТАЛІЗАТОРИ ФОТОІНДУКОВАНОГО ОКИСНЕННЯ
НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ZnO-TiO₂**

спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2012

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин та екології Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Півоваров Олександр Андрійович,
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний
університет», м. Дніпропетровськ,
завідувач кафедрою технології неорганічних
речовин та екології

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Панасенко Володимир Олексійович,
Державний науково-дослідний і проектний
інститут основної хімії, м. Харків,
начальник відділу науково-технічної інформації

кандидат технічних наук, доцент
Жуковський Тимофій Федорович,
Український науково-дослідний інститут
екологічних проблем, м. Харків,
завідуючий лабораторією

Захист відбудеться "26" квітня 2012 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий "23" березня 2012 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Каталітичні процеси, індуковані світлом на поверхні напівпровідників (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , SrTiO_3 , WO_3 і ін.), інтенсивно досліджуються в багатьох лабораторіях світу у зв'язку з багатообіцяючими перспективами фотокаталітичних технологій очищення і знезаражування води і повітря, а також одержання самоочисних покриттів різного функціонального призначення. Очевидно, що розвиток фотокаталітичних технологій лімітується наявністю промислово вироблених фотокаталізаторів і чим ширше їх асортимент, тим вище можливість їхнього практичного застосування.

Одним із ефективних способів розробки нових фотокаталізаторів є спосіб фізичного або хімічного змішування різних напівпровідникових матеріалів. У першому випадку одержують композитні (гетероструктурні) матеріали, у яких на поверхні одного напівпровідника перебувають мікрочастинки іншого напівпровідника. У другому випадку одержують складні оксиди із власною кристалічною структурою і новим комплексом фізичних і фізико-хімічних властивостей. До таких каталітичних систем відносяться титанати металів. Титанати складу ZnO-TiO_2 знайшли практичне застосування як пігменти, матеріали для радіоелектронних виробів, фотоелектрохімічних комірок і газових сенсорів. Разом з тим експериментальні дослідження показують їх високу фотокаталітичну активність, обумовлену синергетичним ефектом змішування двох напівпровідникових матеріалів.

Питання розробки способу синтезу, визначення оптимальних умов і технологічної схеми виробництва титанатів цинку до тепер не отримали належного теоретичного і експериментального обґрунтування. Тому розробка технології одержання титанатів цинку є своєчасною і актуальною задачею, що і визначило напрям досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин та екології Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет” у рамках завдань фундаментальних держбюджетних НДР МОНмолодьспорту України “Моделювання і інтенсифікація хімічних, гідродинамічних масо- і теплообмінних процесів” (ДР № 0106U006271) і “Розробка складу, способів синтезу і технології виробництва оксидних і метал-оксидних каталізаторів парціального і повного окислювання органічних речовин” (ДР № 0110U002619), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей процесів осадження і термічного оброблення сумішей гідроксидів цинку і титану(IV) і розробка на їх основі технологічних параметрів одержання титанатів цинку як перспективних каталізаторів фотоіндукованого окиснення.

Для досягнення поставленої мети визначені наступні завдання:

- теоретично і експериментально дослідити процеси осадження гідроксидів цинку і титану(IV) і визначити умови їх сумісного осадження, що забезпечують найбільший ступінь однорідності складу їх суміші.
- провести термодинамічний аналіз і визначити кінетичні параметри хімічних і фазових перетворень у системі ZnO-TiO_2 .
- експериментально дослідити вплив складу складних оксидів системи ZnO-TiO_2 на їх каталітичну активність в реакціях фотоіндукованого окиснення органічних речовин.
- розробити технологічну схему промислового одержання високодисперсних порошків титанатів цинку.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні процеси сумісного осадження і термічного оброблення гідроксидів цинку і титану(IV).

Предмет дослідження – умови одержання каталізаторів фотоіндукованого окиснення на

основі системи ZnO-TiO₂.

Методи дослідження – термодинамічні і кінетичні розрахунки, математичне моделювання (визначення фізико-хімічних умов синтезу титанатів цинку); хімічний аналіз і рентгенографічні дослідження (визначення фазового складу титанатів цинку); дериватографічні і диференційно-термічні дослідження (реєстрація фазових перетворень і дослідження їх параметрів); скануюча електронна мікроскопія і електронно-зондовий мікроаналіз (дослідження мікроструктури титанатів цинку і елементного складу їх поверхні); метод БЕТ (визначення питомої поверхні); потенціометричні методи аналізу (дослідження процесів осадження гідроксидів); седиментаційний аналіз (визначення розміру часток порошоків); високоефективна рідинна хроматографія і абсорбційна спектроскопія (визначення складів реакційних сумішей); дослідження кінетики фотоіндукованого окиснення парів органічних сполук у проточному модельному фотореакторі (визначення каталітичної активності титанатів цинку).

Наукова новизна отриманих результатів:

– вперше доведено, що ступінь гомогенності складу осадів сумісно осаджених гідроксидів цинку та титану за інших рівних умов процесу осадження значною мірою залежить від ступеня полімеризації гідросокомплексів титану у його вихідних розчинах;

– визначені температурні діапазони і кінетичні параметри основних стадій процесу термічного оброблення системи ZnO-TiO₂. Знайдено, що лімітуючою стадією твердофазної взаємодії оксидів цинку і титану є тривимірна одностороння дифузія іонів цинку та кисню з уявною енергією активації ~19 кДж/моль;

– встановлено, що спостережувані константи швидкості утворення титанатів цинку змінюються пропорційно стехіометричному співвідношенню Zn/Ti, тоді як величини їх енергій активації не залежать від складу титанатів і приблизно однакові;

– встановлено, що константи швидкості фотоіндукованого окиснення органічних сполук лінійно корелюють з їх адсорбційними константами і змінюються в рядах: ZnTiO₃ > TiO₂ >> ZnO та ZnTiO₃ > Zn₂Ti₃O₈ > Zn₂TiO₄.

Практичне значення отриманих результатів для галузі технології неорганічних речовин полягає у розробці перспективного і економічного способу одержання високодисперсних порошоків титанатів цинку. Розроблені наукові основи технології одержання високодисперсних порошоків складних оксидів системи ZnO-TiO₂ були використані при одержанні дослідної партії фотокаталізаторів. В умовах ТОВ «Формувальні смоли України» (м. Горлівка) виконані успішні промислові випробування з застосування титанатів цинку для фотоіндукованого окиснення пари органічних забруднювачів у повітрі приміщень.

Особистий внесок здобувача полягає в систематизації патентної і науково-технічної літератури за темою дисертаційної роботи, плануванні і виконанні експериментальних і теоретичних досліджень, аналізі отриманих результатів і формулюванні висновків, а також у здійсненні промислових випробувань розроблених каталізаторів. Постановка задачі, вибір об'єктів дослідження, інтерпретація і узагальнення отриманих результатів здійснювалися разом з науковими керівниками професорами Мельниковим Б.І. і Півоваровим О.А.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на: XI науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2007» (Львів, 2007); XI Польсько-Українському симпозиумі «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications» (Красноброд – Польща, 2007); IX Всеукраїнській конференції студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2008); IV Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2009); X Всеукраїнській конференції студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2009); «III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної

технології» (Київ, 2010); Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (Харків, 2010); XII Польсько-Українському симпозиумі «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications» (Амелювка - Польща, 2010); V Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2011).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 17 робіт, серед яких: 8 статей у наукових фахових виданнях України та отримано 1 патент на корисну модель України.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаної літератури і 1 додатка. Загальний обсяг дисертації становить 166 сторінок; з них 49 рисунків по тексту; 19 таблиць по тексту; списку використаних літературних джерел з 201 найменувань на 21 сторінках; 1 додатка на 2 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, визначені мета і задача досліджень, наукова новизна і практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі наведений аналіз патентної і науково-технічної літератури, у якому розглянуті сучасні уявлення про каталізатори фотоіндукованого окиснення, способи їх синтезу і підвищення каталітичної активності. Докладно розглянуті фізико-хімічні основи і методи синтезу титанатів цинку. Показано переваги синтезу складноокисних матеріалів способом сумісного осадження гідроксидів металів. Зроблено висновок, що успішне застосування методу сумісного осадження для одержання високодисперсних порошків титанатів цинку можливо при проведенні досліджень, спрямованих на вивчення закономірностей процесів осадження гідроксидів, умов їх дегідратації і процесів фазоутворення в системі ZnO-TiO₂.

У другому розділі наведена характеристика використаних реактивів, описані методики приготування їх розчинів і методи аналізу вихідних і синтезованих сполук. Описані експериментальні установки для вивчення процесів осадження суміші гідроксидів і модельного фотореактора,

Дослідження фазового складу зразків оксидів здійснювали із застосуванням рентгенівських дифрактометрів ДРОН-2.0 та X'Pert Powder. Якісний і кількісний склад їх поверхонь визначали за допомогою скануючого електронного мікроскопа Selmі з системою рентгенівського мікроаналізатора РЕММА 102-02. Питому поверхню зразків порошків визначали методом БЕТ на аналізаторі питомої поверхні і пористості TriStar-3000 (Micromeritics, USA) за низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Термічні дослідження виконані на дериватографах Паулік-Паулік-Ердеї Q-1500D, SDT Q600 і установці для ДТА "Термоскан-2". Низка досліджень фізичних властивостей зразків титанатів цинку виконані в Лабораторії оксидів і фторидів Технічного університету міста Ман (Франція).

У третьому розділі викладені результати термодинамічних і експериментальних досліджень процесів осадження сумішей гідроксидів цинку і титану. Наведені дані з підготовки розчинів і вивчення впливу їх складу на ступінь гомогенізації суміші гідроксидів. Досліджено питання визначення раціональних умов промивання і дегідратації гідроксидів.

Як сировину для одержання титанатів цинку запропоновано використовувати метатитанову кислоту (напівпродукт виробництва пігментного діоксиду титану сульфатним методом з ільменитового концентрату) і оксид цинку. Показано, що для інтенсифікації процесу розчинення метатитанової кислоти в сірчаній кислоті необхідно використовувати розчини пероксиду водню. Також пероксид водню запропоновано використовувати в якості деполімеризуючої добавки, що руйнує поліядерні гідроксикомплекси титану і забезпечує тим самим максимальну гомогенізацію суміші солей титану і цинку на атомно-молекулярному рівні.

Показано, що застосування H_2O_2 при синтезі титанатів дозволяє знизити температуру кристалізації складних оксидів. Пояснення цього ефекту можливе на основі припущення, що у присутності пероксиду водню збільшується ступінь гомогенізації суміші осадів цинку і титану. Очевидно, ентропійний фактор у цьому випадку має визначальне значення для зменшення енергії активації процесу формування кристалічної структури титанатів металів. Експериментально встановлено (рис.1), що отримані у присутності пероксиду водню зразки титанатів цинку характеризуються більш високими швидкостями процесів їх кристалізації, ніж зразки, які одержували без додавання деполімеризуючої добавки.

На рис.2 надані результати досліджень з визначення оптимальної кількості пероксиду водню, необхідного для одержання високогомогенованої суміші гідроксидів цинку і титану. Встановлено, що приріст швидкості кристалізації титанату цинку після досягнення еквімолярного співвідношення між вмістом титану і пероксиду водню помітно знижується.

У якості додаткового технологічного параметра процесу осадження суміші гідроксидів металів розглядали температуру маточного розчину. Здійснені дослідження з осадження гідроксидів при температурах 50, 70 і 90 $^\circ$ С. Встановлено, що зі зростанням температури пероксид водню швидко розкладається. Оскільки зниження його вмісту, згідно з даними рис.2, зменшує ефект прискорення процесу кристалізації титану цинку, був зроблений висновок про недоцільність підвищення температури розчинів при осадженні гідроксидів.

Отримані дані дозволяють пояснити відомі факти поліпшення показників процесу синтезу складних оксидів при осадження суміші металів у вигляді карбонатів, оксалатів або солей лимонної кислоти. Очевидно, що ці сполуки, також як і пероксид водню, здатні руйнувати поліядерні гідросокомплекси металів, що значно впливає на ступінь змішування компонентів осаду і визначає швидкість формування кристалічної структури складнооксидних матеріалів.

Термодинамічний аналіз процесів осадження суміші гідроксидів цинку і титану виконували на підставі зіставлення їх діаграм розчинності (рис.3). Розчинність гідроксидів розраховували з величин їх термодинамічних добуток розчинності з урахуванням процесів утворення гідросокомплексів цинку і титану. Розчинність оксигідроксиду титану в

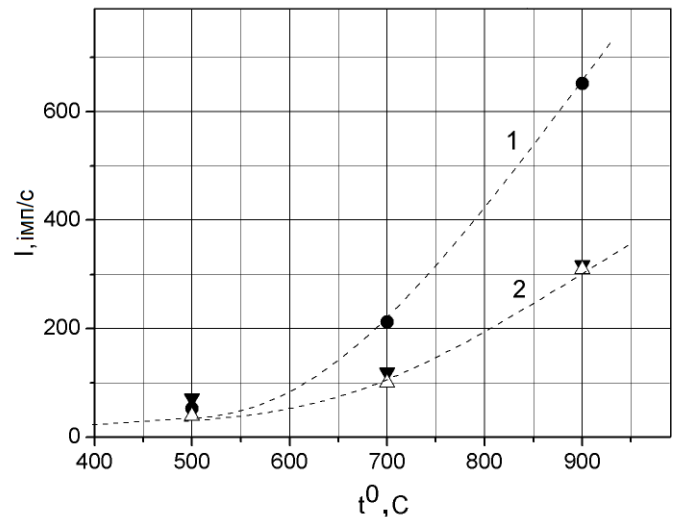


Рис.1. Зміна інтенсивностей домінуючого рефлексу ($2\theta=35,3^\circ$) рентгенограм зразків титанатів цинку в процесі їх термічного оброблення (1 – зразок отриманий з додаванням еквімолярної кількості H_2O_2 ; 2 – зразки отримані без додавання H_2O_2)

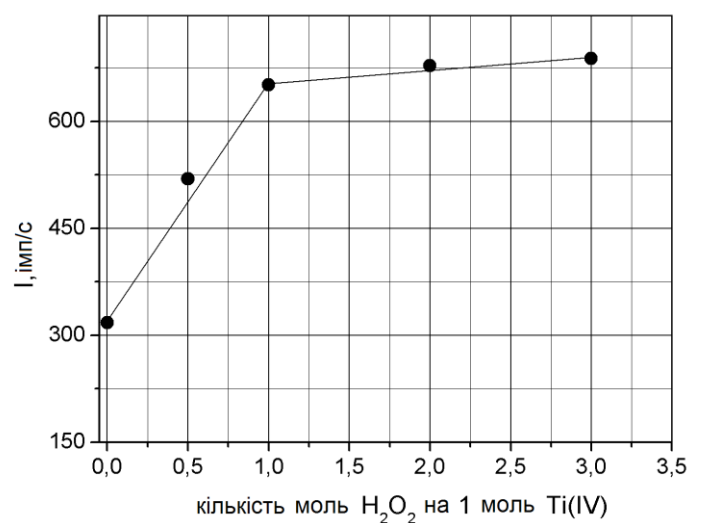


Рис.2. Вплив добавок пероксиду водню на швидкість кристалізації титанату цинку

присутності H_2O_2 досліджували експериментально (крива 3 на рис.3). При дослідженні його складу було встановлено, що осад являє собою пероксигідроксид титану.

Виконані розрахунки показали, що спостережуване зміщення кривої розчинності пероксигідроксиду титану не може бути обумовлене тільки зміною величини його добутку розчинності. Основною причиною настільки сильної зміни розчинності є процеси комплексоутворення. Із цього погляду можливо пояснити і спостережуване явище розчинності осаду пероксигідроксиду титану в лужному середовищі при $\text{pH} > 8$. Очевидно, розчинність обумовлена підвищенням стійкості пероксидних комплексів титану через іонізацію лігандів H_2O_2 до HO_2^- і O_2^{2-} .

Згідно з отриманими даними, найбільш повне осадження іонів титану в присутності пероксиду водню досягається при $\text{pH} 6 \div 8$. Таке значення pH не можна вважати оптимальним, оскільки згідно з термодинамічними даними, при $\text{pH} < 8$ не досягається повне осадження іонів цинку.

Вплив пероксиду водню на розчинність гідроксиду цинку не встановлено. Разом з тим експерименти з сумісного осадження іонів титану і цинку показали, що концентрація цинку в розчині після осадження пероксигідроксиду титану значно зменшується (крива 4 на рис.3). Оскільки при $\text{pH} < 6,5$ з $0,01 \text{ M}$ розчинів цинку осад $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не утвориться, то отримані дані можна пояснити протіканням процесу співосадження. Очевидно, що причина такого явища обумовлена кінетичними властивостями системи, коли через дифузійне гальмування її стан термодинамічної рівноваги практично не досягається. Однак при $\text{pH} \geq \text{pH}_3$ стає можливим утворення власної твердої фази гідроксиду цинку.

Таким чином, при досягненні pH_K осад буде складатися із двох окремих фаз: пероксигідроксиду титану із співосадженими іонами цинку і гідроксиду цинку. Виконаний аналіз термодинамічної рівноваги і отриманих експериментальних даних показує, що оптимальні умови сумісного осадження гідроксидів титану і цинку визначаються не тільки їх термодинамічними властивостями, але і кінетичними параметрами процесу осадження. Тому було поставлене завдання визначити умови осадження суміші гідроксидів металів, при яких забезпечувався б найбільший ступінь їх змішування.

Відомим способом сумісного осадження сумішей гідроксидів є, так зване, «зворотне» осадження, коли розчин суміші солей металів додають до розчину лугу. Однак у сильнолужних середовищах гідроксид цинку розчиняється через утворення аніонних гідроксокомплексів. Тому використовувати для осадження концентровані розчини лугу неприйнятно. Зроблений висновок про необхідність реалізації одночасного змішування розчинів суміші солей металів і лугу. Таке осадження дозволяє легко контролювати зміну ступеня пересичення маткового розчину.

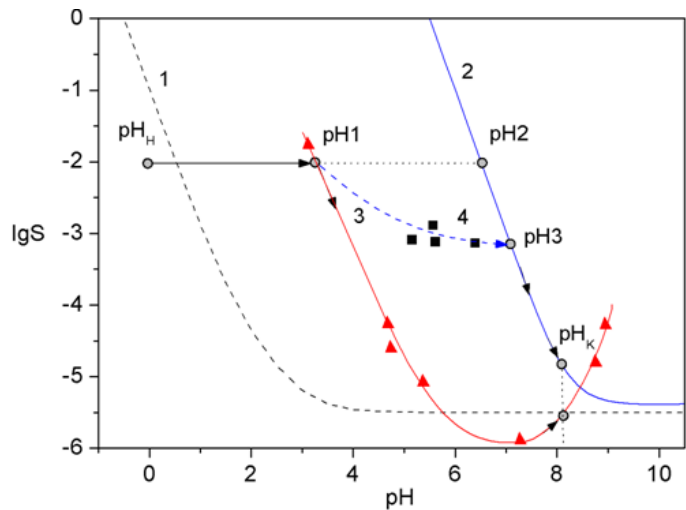


Рис.3. Діаграми розчинності гідроксидів титану (1), цинку (2) і пероксигідроксиду титану (3). Крива (4) – співосадження іонів цинку при $\text{Ti}:\text{Zn}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1:1$

Відомо, що в більшості випадків, реалізованих у модельних і промислових умовах синтезу, спостережувана швидкість процесу осадження гідроксидів визначається швидкістю процесів масоперенесення, тому що швидкість стадії доставки реагентів у зону реакції значно нижче швидкості хімічної реакції. Збільшити швидкість змішування двох рідких реагентів можливо за допомогою збільшення швидкості обертання мішалки і(або) зменшенням об'єму реакційної зони. Здійснені дослідження показали, що збільшення швидкості обертання лопатевої мішалки практично не впливає на процес синтезу титанатів цинку. Справа в тому, що частки гідроксиду, що формуються, переміщуються разом з потоком розчину і тому відносна швидкість руху реагентів у досить малому ступені змінюється зі збільшенням швидкості обертання мішалки. Зроблено висновок, що при змішуванні повинна забезпечуватися ефективна турбулізація потоків реагентів.

Результати експериментальних досліджень впливу об'єму реакційної зони на швидкість формування фази титанату цинку надані на рис.4. Досліди виконували при постійній швидкості обертання лопатевої мішалки (300 об./хв). У процесі осадження підтримували постійне значення кислотності маточного розчину при $pH=9\div 10$ шляхом одночасного додавання розчину КОН.

Встановлено, що інтенсивності домінуючого рефлексу рентгенівських дифрактограм вивчених зразків обернено пропорційні радіусу крапель розчину суміші іонів металів. Відповідно до математичної моделі гетерогенного процесу, лінійна залежність між ступенем перетворення і зворотним розміром реакційної зони свідчить про протікання процесу з лімітуючою стадією зовнішньої дифузії, тобто дифузії реагентів з ядра потоку до зовнішньої поверхні частки гідроксиду. Очевидно, дифузія іонів водню і(або) гідроксид-іонів через шар твердої фази гідроксиду, що формується, в обраних експериментальних умовах досить висока, що можна пояснити високою рухливістю цих іонів внаслідок естафетного механізму перенесення протонів у водних розчинах, малою товщиною шару гідроксиду і його відносно великою пористістю. Таким чином, отримані експериментальні дані вірогідно підтверджують висновок про значний вплив на якість цільового продукту такого технологічного параметра, як об'єм реакційної зони. Чим менше її розміри, тим швидше кислотність розчину зміниться від pH_n до pH_k і тим більший ступінь гомогенності суміші двох гідроксидів буде досягнута вже на стадії хімічного осадження.

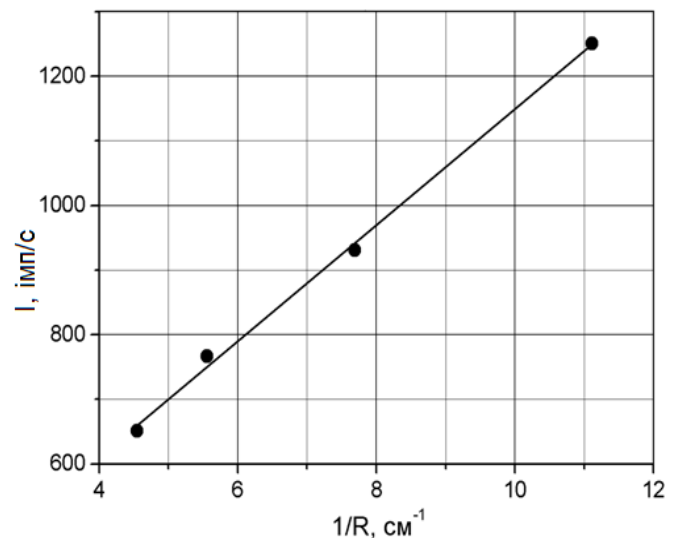


Рис.4. Зіставлення інтенсивностей рефлексу дифрактограм при $2\theta = 35,30^\circ$ зразків титанатів цинку зі зворотним радіусом крапель розчинів реагентів

Не менш важливе значення в процесі одержання високодисперсних порошків титанатів мають питання промивання осадів гідроксидів від іонів супутніх електролітів і їх дегідратації. Здійснені експериментальні дослідження показали, що для промивання і зневоднювання осадів без істотного зменшення досягнутого ступеня дисперсності їх первинних часток доцільно застосовувати комплексне оброблення гідроксидів надлишковою кількістю слабколужного розчину із рН~8, а потім полярними органічними розчинниками: ізопропиловим і аміловим спиртами. Застосування ізопропилового спирту дозволяє швидко екстрагувати більшу частину води з осаду, а також відмити осад від залишкової домішки лугу. Наступну заміну ізопропанолу на аміловий спирт виконували для запобігання агрегування часток гідроксиду при його дегідратації. Висока температура кипіння амілового спирту (138⁰С) дозволяє здійснити азеотропний відгін води і виділити її більшу частину ще до повного висушування осаду. Застосування амілового спирту дозволяє змінити напрям дії капілярних сил у порах осаду гідроксиду при його висушуванні і тим самим запобігти його необоротному агрегуванню.

На рис.5 надані результати визначення розмірів часток висушених осадів гідроксидів цинку і титану, промитих двома способами: водою і за запропонованою методикою комплексного промивання. Встановлено, що після азеотропної дистиляції осадів гідроксидів ступінь полідисперсності одержуваних порошків значно більше, ніж при звичайному сушінні.

Таким чином, здійсненні дослідження показали, що ключовими параметрами процесу сумісного осадження гідроксидів цинку і титану є: ступінь полімеризації їх гідроксокомплексів, розмір реакційної зони, порядок змішування розчинів, кислотність маточного розчину, умови промивання і дегідратації гідроксидів.

Четвертий розділ присвячений дослідженням процесів фазоутворення в системі ZnO-TiO₂. Методами термодинамічного аналізу, кінетичних досліджень і математичного моделювання встановлені раціональні умови термічної обробки високоомогеної суміші гідроксидів цинку і титану.

При складанні схеми хімічних і фазових перетворень у системі ZnO-TiO₂ враховували можливість утворення трьох сполук: Zn₂TiO₄, Zn₂Ti₃O₈ і ZnTiO₃. Утворення висококонцентрованих твердих розчинів ZnO в TiO₂ експериментально не встановлено, що свідчить про можливість формування фаз титанатів вже при малих перенасиченнях їхніх твердих розчинів.

Для визначення вірогідності реалізації реакцій синтезу і розкладання титанатів цинку були розраховані зміни стандартних енергій Гібса ΔG^0_T у інтервалі температур 300–1300 К. Розрахунки температурних залежностей $\Delta G^0(T)$ виконували за формулою Гьомкіна-Шварцмана. Як приклад на рис.6 наведені результати розрахунків температурних залежностей зміни стандартних енергій Гібса для реакцій синтезу титанату цинку з анатазу і рутилу і реакції його розкладу на Zn₂TiO₄ і TiO₂.

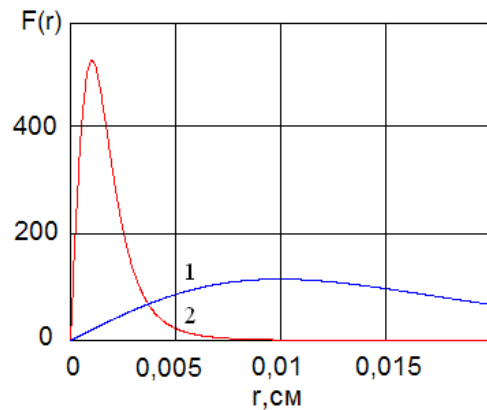


Рис.5. Криві розподілу розмірів часток висушених осадів гідроксидів після їх промивання водою (1) і за методикою комплексного промивання з наступною азеотропною дистиляцією (2)

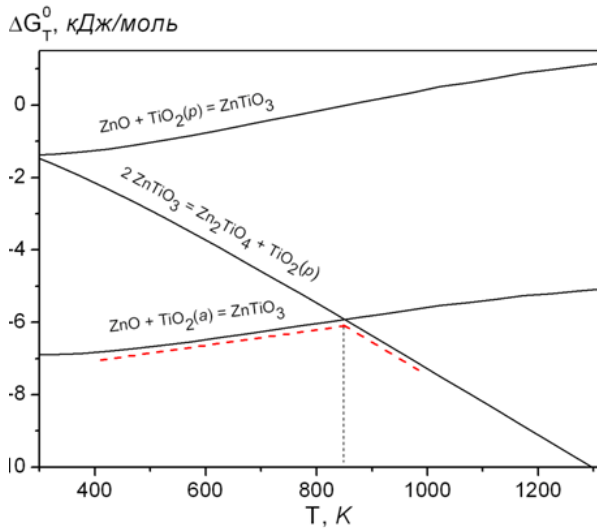


Рис.6. Зіставлення залежностей $\Delta G_T^0(T)$ для процесів синтезу і розкладання $ZnTiO_3$

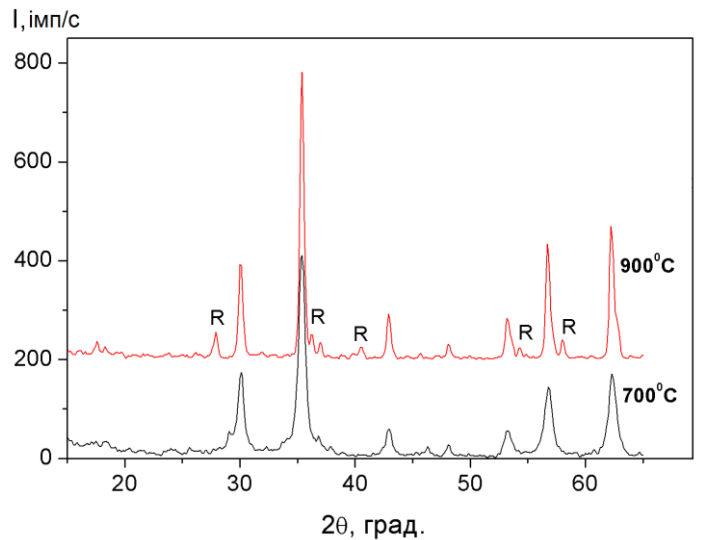


Рис.7. Рентгенограма титанату цинку зі співвідношенням $Zn/Ti=1:1$, отриманого в результаті прожарювання при 973 і 1173 К. (Буквою R позначено рутил)

Згідно з цими даними, зроблений висновок, що синтез $ZnTiO_3$ на основі рутилу є безперспективним, тому що вже при кімнатних температурах термодинамічно вигідно утворення фази ортотитанату цинку Zn_2TiO_4 . Перетинання кривих залежностей $\Delta G_T^0(T)$ для реакцій синтезу і розкладу $ZnTiO_3$ при $T=850$ К можливо розглядати як температурну межу його термодинамічного існування. Експериментальне підтвердження розкладу $ZnTiO_3$ показано на рис.7

Якщо на рентгенограмі зразка, отриманого при відпалі еквімолярної суміші гідроксидів титану і цинку при 973 К, присутні рефлекси тільки однієї кристалічної фази – $\alpha-ZnTiO_3$, то після прожарювання при 1173 К спостерігаються рефлекси двох нових фаз: $\alpha-Zn_2TiO_4$ (JCPDS № 77-0014) і рутилу (JCPDS № 86-0147).

Методом електронно-зондового мікроаналізу встановлено, що в процесі розкладу $ZnTiO_3$ рутил у виді колоїдної дисперсії рівномірно розподіляється по об'єму ортотитанату цинку. Дослідження складу і динаміки процесів фазоутворення титану виконані методами термічного, хімічного і рентгенофазового аналізу. Встановлено, що в процесі відпалу можливо виділити такі стадії, як дегідратація гідроксидів, руйнування координаційно-зв'язаного з $Ti(IV)$ пероксиду, утворення аморфного титанату цинку, його кристалізація і розклад. У табл.1 наведені експериментально знайдені кінетичні параметри для цих стадій.

Уявні енергії активації і передекспоненціальні множники рівняння Арреніуса для процесів термічного розкладу еквімолярної суміші гідроксидів цинку і титану(IV)

Стадії процесу	Розрахункові формули	$k_0, \text{хв}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
Дегідратація	$\ln \frac{1-C^{1-n}}{1-n} = \frac{E_a}{RT_m^2} \theta,$ $\ln(1-X_m) = \frac{1}{1-n} \ln n$	$2,55 \cdot 10^4$	37,8
Руйнування пероксиду	$\ln \frac{F}{T_m^2} = K - \frac{E_a}{RT_m}$	0,19	8,8
Кристалізація титанату цинку	$\ln D = -\frac{E_a}{RT} + A$	3,67	22,9
Твердофазна реакція утворення титанату цинку	$G_{ГБ} = 1 - \frac{2}{3} X - (1-X)^{\frac{2}{3}} = kt$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	18,5

Для визначення механізму взаємодії оксидів цинку і титану були здійснені кінетичні дослідження в ізотермічних умовах в інтервалі температур 350–500⁰С. Статистична обробка кінетичних залежностей “ступінь перетворення (X) – час ізотермічної взаємодії з дисперсійного співвідношення Фішера при рівні значимості 0,05 показала, що гіпотеза лінійності може бути прийнята для всіх рівнянь, однак коефіцієнти кореляції при апроксимації експериментально встановлених залежностей X(t) за допомогою кінетичних рівнянь істотно різняться. Найкращі результати отримані при описі швидкості взаємодії компонентів рівняннями Яндера і Гінстлінга-Броунштейна. Ці рівняння описують твердофазну взаємодію як дифузійно-контрольований процес із постійними параметрами процесу дифузії. У найбільш широкому діапазоні ступенів перетворення прямолінійність графіків у лінеаризованих координатах спостерігалася при використанні рівняння Гінстлінга-Броунштейна.

На підставі експериментальних даних залежності швидкості перетворення від часу взаємодії були розраховані константи швидкості процесу фазоутворення для всіх вивчених температур синтезу. Величини останніх використовували для визначення енергій активації процесів формування титанатів цинку і передекспоненціальних множників у рівнянні Арреніуса (табл.2).

Згідно з отриманими даними, уявні енергії активації процесу синтезу титанатів незалежно від їх стехіометричного складу приблизно однакові ($E_{cp}=18,9$ кДж/моль), що свідчить про подібність механізмів фазоутворення для всіх вивчених зразків. Разом з тим, спостережувані константи швидкості у вивченому інтервалі температур змінюються симбатно стехіометричним

співвідношенням Zn/Ti: чим воно більше, тим вище константи швидкості. Таку закономірність можна пояснити залежністю площі поверхні контакту між мікрочастинками ZnO і TiO₂ від їх відносного вмісту в суміші. Справді, у наближенні рівності розмірів мікрочастинок обох оксидів на одну частку ZnO у вивчених зразках повинно приходиться від 1,5 до 0,5 часток TiO₂.

Таблиця 2

Температурні залежності констант швидкості твердофазних взаємодій у системі ZnO-TiO₂ (n = 5, P = 0,95, S_r = 0,2%)

Сполука	Рівняння Арреніуса
Zn ₂ Ti ₃ O ₈	$k=0,0051 \cdot \exp(-18600/RT)$
ZnTiO ₃	$k=0,0090 \cdot \exp(-18500/RT)$
Zn ₂ TiO ₄	$k=0,0210 \cdot \exp(-19600/RT)$

Очевидно, що чим більша площа зіткнення оксидних часток, тим ефективніша дифузія іонів реагентів Рівність активаційних бар'єрів процесів утворення аморфних фаз $Zn_2Ti_3O_8$, $ZnTiO_3$ і Zn_2TiO_4 і їх відносно мала величина свідчить про поступове (не стрибкоподібне) формування фаз титанатів внаслідок дифузійного переміщення найбільш рухливих іонів цинку у фазу TiO_2 до її насичення відповідно до заданого стехіометричного співвідношення.

Такий механізм процесу відповідає дифузійній моделі фазоутворення Гінстлінга-Броунштейна, у якій утворення нової фази розглядається як результат однобічної дифузії одного з реагентів у сферичне зерно другого реагенту реакції.

На підставі даних про кінетичні параметри стадій термічного розкладання розроблена математична модель процесу синтезу титанатів цинку:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) C_A^{2.3};$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) C_A^{2.3} - k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) C_B;$$

$$\frac{dC_{ZnO}}{dt} = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) C_B - \frac{\frac{3}{2} k_{03} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)}{(C_{ZnO}^{-\frac{1}{3}}) - 1};$$

$$\frac{dC_{TiO_2}}{dt} = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) C_B - \frac{\frac{3}{2} k_{03} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)}{(C_{TiO_2}^{-\frac{1}{3}}) - 1} + \frac{1}{2} k_{05} \exp\left(-\frac{E_5}{RT}\right) C_{ZnTiO_3(\text{кубіч})};$$

$$\frac{dC_{ZnTiO_3(\text{аморф})}}{dt} = \frac{\frac{3}{2} k_{03} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)}{(C_{TiO_2}^{-\frac{1}{3}}) - 1} - k_{04} \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) C_{ZnTiO_3(\text{аморф})};$$

$$\frac{dC_{ZnTiO_3(\text{кубіч})}}{dt} = k_{04} \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) C_{ZnTiO_3(\text{аморф})} - k_{05} \exp\left(-\frac{E_5}{RT}\right) C_{ZnTiO_3(\text{кубіч})};$$

$$\frac{dC_{Zn_2TiO_4}}{dt} = \frac{1}{2} k_{05} \exp\left(-\frac{E_5}{RT}\right) C_{ZnTiO_3(\text{кубіч})},$$

де буквами A і B позначені $[Zn(OH)_2 \cdot TiO(H_2O)_x(OH)_2 \cdot (n+m)H_2O]$ і $[Zn(OH)_2 \cdot TiO(H_2O)_x(OH)_2]$; при $t=0$: $C_A=C_0$, $C_i=0$.

На рис.8 і 9 надані результати розрахунків кривих $C(t)$ при відпалі суміші гідроксидів у неізотермічних і ізотермічних умовах. Згідно з отриманими даними, при температурі 500°C повне перетворення суміші оксидів досягається приблизно через 650 хв, а при температурі 700°C – через 360 хв. Слід зазначити, що прискорити процес перетворення шляхом подальшого підвищення температури не можливо через розкладання кристалічного титанату цинку на Zn_2TiO_4 і рутил.

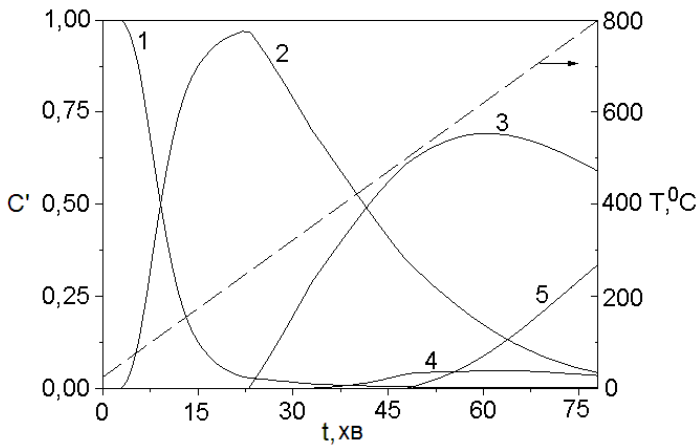


Рис.8. Розподіл мольних часток компонентів реакційної суміші при швидкості нагрівання зразка $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$:

1– $[\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_2 \cdot n_2\text{O}]$, 2– $[\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_2]$, 3– ZnO і TiO_2 , 4– $\text{ZnTiO}_3(\text{ам.})$, 5– $\text{ZnTiO}_3(\text{кр.})$

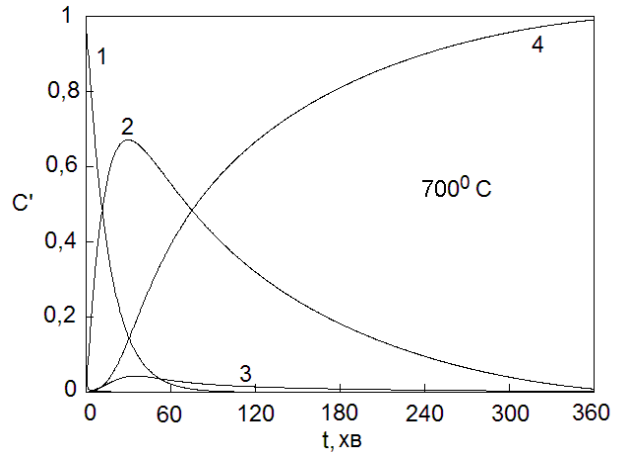


Рис.9. Розподіл мольних часток компонентів реакційної суміші при температурі 700°C :

1– $[\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_2]$, 2– ZnO і TiO_2 , 3– $\text{ZnTiO}_3(\text{ам.})$, 4– $\text{ZnTiO}_3(\text{кр.})$

Результати розрахунків зіставлені з даними рентгенофазового аналізу зразків, прожарених при різних температурах. Знайдено, що після прожарювання еквімолярної суміші гідроксидів цинку і титану протягом 2 год при 500°C зразки залишаються рентгеноаморфними. Разом з тим, відповідно до проведених розрахунків, у таких умовах повинно формуватися до 50% кристалічного титанату цинку. Відсутність на рентгенограмах рефлексів кристалічної фази титанату цинку обумовлена малими розмірами кристалітів титанату цинку, що утворюються. Для перевірки цього припущення вивчені рентгенограми зразків, прожарених при 500°C протягом 10 год. Знайдено, що в цих умовах формується кристалічна фаза $\alpha\text{-ZnTiO}_3$.

Дослідження з визначення дисперсного складу порошків титанатів цинку після їх відпалу показали, що $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ має найменший середній розмір часток і найменший розмір кристалітів (табл.3), що можна пояснити його аморфним станом. Навпаки, порошок кристалічного $\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ характеризується відносно більшими значеннями середнього розміру часток і розмірами кристалітів. Аналогічні закономірності спостерігаються також для зміни ступеня полідисперсності порошків титанатів цинку і їх питомих поверхонь: чим вища температура прожарювання, тим більша полідисперсність і менша питома поверхня одержуваних порошків. Згідно з даними табл.3, протягом шестигодинного прожарювання значного спікання часток титанатів цинку не спостерігається. Порошки, які одержували, характеризуються відносно високою питомою поверхнею і малим ступенем полідисперсності.

Таким чином, здійснені дослідження показують, що синтез титанатів цинку при термічному обробленні суміші гідроксидів є результатом

дифузійного переміщення найбільш рухливих іонів цинку у фазу TiO_2 до її насичення в стехіометричному співвідношенні $\text{Ti}/\text{Zn} = 0,5, 1$ і $1,5$. Повне перетворення високогомогенізованої еквімолярної суміші гідроксидів цинку і титану в кристалічний ZnTiO_3 реалізується за 6 год її термооброблення при температурі 970 K .

У п'ятому розділі викладені результати дослідження фотокаталітичної активності титанатів цинку в реакціях окиснення низки ароматичних і гетероциклічних сполук, а також формальдегіду.

Таблиця 3
Характеристика дисперсного складу титанатів цинку

Параметри порошків	ZnTiO_3	Zn_2TiO_4	$\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$
Середній розмір часток, мкм	33,2	36,1	21,9
Ступінь полідисперсності	14,1	18,5	11,2
Розмір кристалітів, нм	24	53	4,5
Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	26,8	21,3	37,5

Дослідження здійснювали в модельній установці, основною частиною якої був проточний фотореактор з УФ-лампю TLD18W/08 класу UVA, потужністю 18 Вт і максимумом смуги випромінювання 370 нм.

Визначення складу газових сумішей показало, що швидкості процесів окиснення вивчених сполук задовільно описуються кінетичними рівняннями першого порядку. Встановлено, що константи швидкостей окиснення органічних сполук на поверхнях TiO_2 і ZnTiO_3 змінюються симбатно, що свідчить про однакову природу окисних процесів для обох оксидів. Показано, що у наближенні моделі Ленгмюра-Хіншенвульда процес фотоокиснення може мати псевдоперший порядок за концентрацією органічної речовини в об'ємі газової фази:

$$w = kSC_{Ox}^S C_{OB}^S = kSC_{Ox}^S (k_A C_{OB}^0) = K_H C_{OB}^0,$$

де k – константа швидкості хімічної взаємодії; k_A – адсорбційна константа; K_H – спостережувана константа швидкості; S – поверхня каталізатора.

Справедливість зроблених допущень добре підтверджується кореляцією між спостережуваними константами швидкості парціального фотоокиснення низки органічних сполук на поверхні рутилу і їх адсорбційними константами (рис.10). Зроблено висновок, що така кореляція є наслідком існування лінійної залежності між вільною енергією активації для реакцій гетерогенного фотоокиснення і стандартною вільною енергією адсорбції реагуючих сполук на поверхні каталізатора. Відповідно до принципу лінійності вільних енергій, таке співвідношення вказує на спорідненість розглянутих реакцій, закономірності протікання яких визначаються не тільки близькістю електронної будови їхніх молекул, але і тотожністю механізму їх перетворення.

Встановлено, що каталітична активність вивчених оксидів в реакції фотоіндукованого окиснення пари формальдегіду змінюється в рядах (в лапках вказані значення уявних енергій активації в кДж/моль): $\text{ZnTiO}_3(5,3) > \text{TiO}_2(9,6) > \text{ZnO}(18,9)$ і $\text{ZnTiO}_3(5,3) > \text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8(7,1) > \text{Zn}_2\text{TiO}_4(15,3)$.

Таким чином, встановлена відносно висока фотокаталітична активність титанату цинку може свідчити про синергізм каталітичної активності суміші оксидів титану і цинку.

У шостому розділі розглянуті питання розробки технологічної схеми одержання титанатів цинку. На підставі розглянутих стадій синтезу титанатів цинку розроблена технологічна схема (рис.11), що дозволяє одержати продукт із заданими властивостями, виконати стадію осадження з одержанням суміші гідроксидів цинку і титану з високим ступенем однорідності їх складу, попередити агломерацію цільового продукту на стадіях сушіння і термічного оброблення.

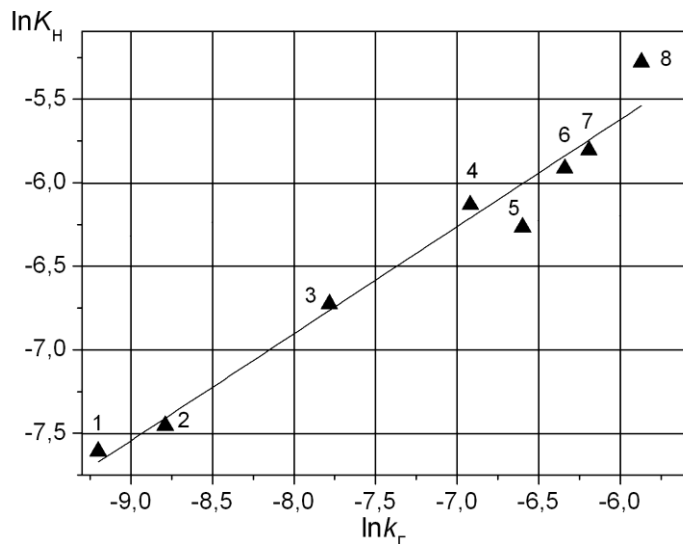


Рис.10. Зіставлення спостережуваних констант швидкості фотоіндукованого окиснення органічних сполук з їх адсорбційними константами (1– піридин, 2– бензальдегід, 3– хінолін, 4– анілін, 5– 1-метилнафталін, 6– N, N-диметиланілін, 7– м-толуїдин, 8– 1-нафтиламін)

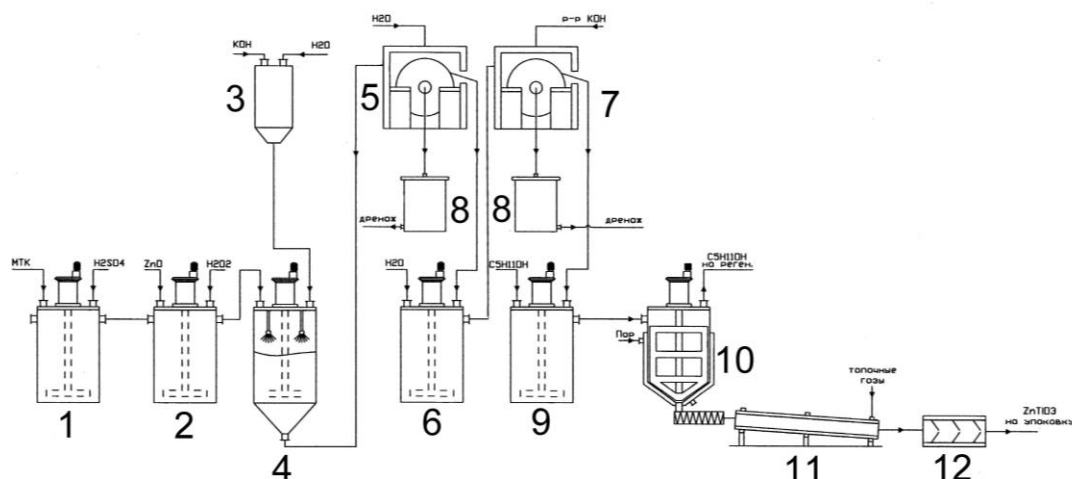


Рис.11. Технологічна схема процесу одержання сумісно осаджених гідроксидів цинку і титану: 1 – реактор розчинення МТК; 2 – реактор приготування розчину солей; 3 – ємність для приготування розчину осаджувача; 4 – реактор осадження; 5,7 – барабанний вакуум фільтр із наливним шаром; 6 – репульпатор; 8 – дренажні ємності; 9 – азеотропний репульпатор; 10 – апарат азеотропного зневоднювання; 11 – барабанна піч; 12 – охолоджувач-подрібнювач

У додатку наведені результати випробувань титанатів цинку як каталізаторів для фотоіндукованого окиснення фенолу і формальдегіду в повітрі виробничих приміщень в умовах ТОВ «Формувальні смоли України». Показано, що титанати цинку є більш селективними за фотокаталітичним окисненням пари фенолу, ніж комерційний фотокаталізатор марки Degussa P25, і показують аналогічні з ним результати за фотокаталітичним окисненням пари формальдегіду.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичне завдання створення технології одержання складних оксидів системи $ZnO-TiO_2$ як перспективних каталізаторів фотоіндукованого окиснення органічних речовин.

1. На підставі термодинамічного аналізу можливостей реакцій синтезу і розкладання титанатів цинку встановлено, що в якості сировини для одержання $ZnTiO_3$ необхідно використовувати діоксид титану у формі анатазу. Синтез $ZnTiO_3$ на основі рутилу є безперспективним у зв'язку з переважною реалізацією конкуруючого процесу розкладання $ZnTiO_3$.

2. Експериментально доведено, що ступінь гомогенності складу осадів сумісно осаджених гідроксидів цинку та титану за інших рівних умов процесу осадження значною мірою залежить від ступеня полімеризації гідроксокомплексів титану у його вихідних розчинах. Максимальна гомогенізація суміші гідроксидів дозволяє знизити витрати на стадіях подрібнювання та високотемпературного оброблення і тим самим зменшити собівартість цільового продукту.

3. Визначені температурні діапазони і кінетичні параметри основних стадій процесу термічного оброблення системи $ZnO-TiO_2$. Встановлено, що температура процесу прожарювання суміші оксидів обмежується процесом розкладання $ZnTiO_3$, а його тривалість визначається швидкістю твердофазної взаємодії оксидів цинку та титану. Показано, що для повного перетворення високогомогенізованої суміші оксидів цинку і титану в кристалічний $ZnTiO_3$ потрібно не менш 6 год її термооброблення при температурі $700^{\circ}C$.

4. Досліджено вплив складу титанатів цинку на ефективність процесу парціального та повного окиснення пари низки органічних сполук. Встановлено, що константи швидкості фотоіндукованого окиснення органічних сполук лінійно корелюють з їх адсорбційними константами і змінюються в рядах: $ZnTiO_3 > TiO_2 \gg ZnO$ та $ZnTiO_3 > Zn_2Ti_3O_8 > Zn_2TiO_4$.

Отримані дані свідчать про синергізм фотокаталітичної активності суміші оксидів титану і цинку.

5. Визначені основні технологічні параметри процесу синтезу титанату цинку $ZnTiO_3$: осадження необхідно виконувати при температурі 20 ± 10^0 С і рН 8-9 шляхом одночасного введення у реактор суміші 1 М розчинів солей цинку, титану і пероксиду водню та 10%-ного розчину гідроксиду натрію; промивання осаду необхідно виконувати розбавленим розчином лугу з рН 8-9; сушіння осаду доцільно виконувати шляхом азеотропної дистиляції в середовищі амілового спирту; прожарювання осаду необхідно виконувати при температурі 700^0 С впродовж 6 год.

6. Розроблена технологічна схема одержання високодисперсних порошків титанату цинку. В умовах ТОВ “Формувальні смоли України” (м. Горлівка) успішно виконані промислові випробування титанатів цинку як каталізаторів для фотоіндукованого окиснення фенолу і формальдегіду в повітрі виробничих приміщень.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНИЙ У РОБОТАХ:

1. Ніколенко¹ А.М. Фотокаталітичне окиснення парів формальдегіду у проточному реакторі / Б.І. Мельников, А.М. Ніколенко // Вопросы химии и химической технологи. – 2009. – № 1. – С. 92–96. *Здобувачем розроблена методика дослідження процесів фотоіндукованого окиснення, здійснені експериментальні дослідження, розроблена математична модель процесу фотоіндукованого окиснення формальдегіду.*

2. Ніколенко А.М. Photocatalytic oxidation of formaldehyde vapour using amorphous titanium dioxide / А. Nikolenko, В. Melnykov // Chemistry and chemical technology. – 2010. – V.4. – № 4. – P.311–315. *Здобувачем виконано синтез аморфного діоксиду титану, здійснені експериментальні дослідження кінетики фотоіндукованого окиснення формальдегіду, виконано обробку та аналіз отриманих даних.*

3. Николенко А.Н. Синтез и исследование свойств рутил-анатазного композитного фотокатализатора / А.Н. Николенко, Е.В. Чабан, Б.И. Мельников // Вопросы химии и химической технологи. – 2010. – № 2. – С. 105–114. *Здобувачем досліджені закономірності осадження гідроксиду титану, запропонована методика синтезу композитного фотокатализатора та досліджені його каталітичні властивості.*

4. Николенко А.Н. Влияние технологических параметров на скорость формирования кристаллической фазы титаната цинка и исследование его фотокаталитических свойств / А.Н. Николенко, Б.И. Мельников // Вопросы химии и химической технологи. – 2010. – № 4. – С. 131–139. *Здобувачем здійснені експериментальні дослідження щодо отримання титанату цинку, встановлені закономірності сумісного осадження гідроксидів цинку та титану, зроблено основні висновки.*

5. Николенко А.Н. Кинетика и механизм фазообразования в системе $ZnO-TiO_2$ / А.Н. Николенко, А.А. Пасенко, А.А. Пивоваров, Б.И. Мельников // Вопросы химии и химической технологи. – 2010. – № 5. – С. 102–109. *Здобувачем експериментально досліджено механізм фазоутворення титанатів цинку, виконані розрахунки кінетичних параметрів основних стадій процесу, виконано обробку та аналіз отриманих даних.*

6. Ніколенко А.М. Adsorptive and photocatalytic properties of cubic zinc titanate / А.Н. Nikolenko, V.V. Zemtsov, А.А. Pivovarov // Вопросы химии и химической технологи. – 2010. – №6. – С. 106–109. *Здобувачем отримані експериментальні зразки титанату цинку, визначені їх фотокаталітичні та адсорбційні властивості, встановлена кореляція між спостережуваними константами швидкості фотоіндукованого окиснення органічних речовин та їх адсорбційними константами.*

7. Николенко А.Н. Математическое моделирование процессов термического разложения

¹ Ніколенко – дівоче прізвище Калашникової А.М.

совместно осажденных гидроксидов цинка и титана(IV) / А.Н. Николенко, А.А. Пивоваров // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №1. – С. 124–128. *Здобувачем розроблена математична модель процесу прожарювання суміші гідроксидів, виконані розрахунки і встановлені оптимальні технологічні параметри здійснення процесу синтезу титанатів цинку.*

8. Николенко А.Н. Термодинамический анализ процессов фазообразования в системе $ZnO-TiO_2$ / А.Н. Николенко, А.О. Костынюк, А.А. Пивоваров // Вопросы химии и химической технологии. – 2011 – №.2 – С.– 106-110. *Здобувачем виконані термодинамічні розрахунки процесів синтезу та розкладання титанатів цинку, отримані зразки титанатів цинку різного складу, проаналізовані результати рентгенофазового аналізу.*

9. Пат. 7611/ЗУ/11 Україна, МПК⁷ С 01 G 1/00, 23/00. Спосіб одержання титанатів цинку / Ніколенко А.М., Пивоваров О.А., Костинюк А.О.; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № u201013683; заявл. 18.11.2010; опубл. 26.04.2011, Бюл. № 410. *Здобувачем здійснено патентний пошук, сформульована формула винаходу, виконані дослідження властивостей синтезованого титанату цинку.*

10. Ніколенко А.М. Adsorption properties of titanium dioxide / А. Nikolenko, V. Homyuk // XI наукова конференція “Львівські хімічні читання - 2007”, 30 травня – 1 червня 2007 р. : тези доп. - Львів, 2007. – С. Т30. *Здобувачем отримані експериментальні зразки діоксиду титану та визначені їх адсорбційні властивості.*

11. Ніколенко А.М. Comparison of the adsorption properties of zirconium and titanium dioxides / N.V. Nikolenko, V.G. Vereshchak, A.N. Nikolenko // XI Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications" (Krasnobrod - Poland) . Aug. 22-26. 2007. – P.243. *Здобувачем експериментально досліджені адсорбційні властивості оксидів титану і цирконію.*

12. Ніколенко А.М. Фотокаталітичне окиснення формальдегіду / А.М. Ніколенко // ІХ всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. Київ, 14-16 травня 2008 р. – С. 142. *Здобувачем розроблена установка для дослідження процесів фотоіндукованого окиснення та здійснені експериментальні дослідження процесу окиснення формальдегіду.*

13. Николенко А.Н. Фотокаталитическое окисление ароматических и гетероциклических соединений в проточном реакторе / А.Н. Николенко, Д.В. Лисогоря // IV Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія і сучасні технології". – Дніпропетровськ. – 2009. – С.66. *Здобувачем здійснені експериментальні дослідження фотокаталітичного окиснення ароматичних та гетероциклічних сполук, виконано теоретичну обробку отриманих даних.*

14. Ніколенко А.М. Фотокаталітична деструкція органічних сполук на поверхні TiO_2 / А.М. Ніколенко, Д.В. Лисогоря // X Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". – Київ. – 2009. – С.130. *Здобувачем здійснені експериментальні дослідження фотокаталітичного окиснення органічних сполук, здійснено зіставлення кінетичних та адсорбційних даних.*

15. Николенко А.Н. Синтез рутил-анатазного композитного фотокатализатора / А.Н. Николенко, Е.В. Чабан, Б.И. Мельников // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології”. Тез. допов., Київ, 2010, с.31. *Здобувачем досліджені умови осадження оксигідроксиду титану та встановлені раціональні умови синтезу композитного фотокатализатора.*

16. Ніколенко А.М. Preparation and photocatalytic properties of the rutile-anatase composites / А.М. Nikolenko, O.V. Chaban, B.I. Melnikov // XII Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications" (Ameliowka - Poland). Aug. 24-28. 2010.– P.83. *Здобувачем виконано синтез композитного фотокатализатора та дослідженні його каталітичні властивості, проаналізовані результати досліджень зразків*

каталізаторів методом скануючої електронної мікроскопії та мікрозондового аналізу.

17. Ніколенко А.М. Математична модель процесу фотокаталітичного окиснення формальдегіду у проточному реакторі / А.М. Ніколенко // Міжнародна науково-технічна конференція “Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій”. – Харків: НТУ ХПІ, 2010. – с.137-138. *Здобувачем розроблена математична модель процесу фотокаталітичного окиснення.*

18. Ніколенко А.Н. Получение титаната цинка методом совместного осаждения гидроксидов цинка и титана / А.Н. Ніколенко // V Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія і сучасні технології". – Дніпропетровськ. – 2011. – С.85. *Здобувачем досліджені умови сумісного осадження цинку і титану, встановлені раціональні умови синтезу титанатів цинку.*

АНОТАЦІЯ

Калашникова А.М. Каталізатори фотоіндукованого окиснення на основі системи ZnO-TiO₂. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2012 р.

Дисертаційна робота присвячена питанням встановлення закономірностей процесів осадження і термічного оброблення сумішей гідроксидів цинку і титану(IV) і розробка на їх основі технологічних параметрів одержання титанатів цинку як перспективних каталізаторів фотоіндукованого окиснення. Теоретично і експериментально досліджені процеси осадження гідроксидів цинку і титану(IV) і визначені умови їх сумісного осадження, що забезпечують найбільший ступінь однорідності складу їх суміші. Виконано термодинамічний аналіз і визначено кінетичні параметри хімічних і фазових перетворень у системі ZnO-TiO₂. Встановлено, що температура процесу прожарювання суміші оксидів обмежується процесом розкладання ZnTiO₃, а його тривалість визначається швидкістю твердофазної взаємодії оксидів цинку та титану. Експериментально досліджено вплив складу складних оксидів системи ZnO-TiO₂ на їх каталітичну активність в реакціях фотоіндукованого окиснення органічних речовин. Розроблено технологічну схему промислового одержання високодисперсних порошків титанатів цинку.

Ключові слова: каталізатори, технологія, складні оксиди, титанат цинку, каталітична активність, синтез, фотоіндуковане окиснення.

АННОТАЦИЯ

Калашникова А.Н. Катализаторы фотоиндуцированного окисления на основе системы ZnO-TiO₂. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2012 г.

Диссертация посвящена разработке научных основ технологии получения сложных оксидов системы ZnO-TiO₂ как перспективных катализаторов фотоиндуцированного окисления органических веществ. Установлено, что при осаждении ионов цинка и титана(IV) раствором щелочи в присутствии пероксида водорода образуется смесь двух твердых фаз: пероксигидроксида титана с соосажденными ионами цинка и гидроксида цинка. Наименьшая растворимость осадка пероксигидроксида титана при эквимольном содержании Ti(IV) и H₂O₂ достигается при pH = 7,0 и составляет 10⁻⁶ моль/л. Повышение его растворимости в щелочной

среде обусловлено ростом устойчивости пероксидных комплексов титана по причине ионизации лигандов H_2O_2 в координационной сфере катиона Ti(IV) .

На основании термодинамического анализа вероятностей реакций синтеза и разложения титанатов цинка доказано, что в качестве сырья для получения ZnTiO_3 следует использовать диоксид титана в форме анатаза. Температурная граница термодинамического существования ZnTiO_3 составляет 850 К. Чистая фаза $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ образуется после отжига смеси гидроксидов с соотношением $\text{Zn/Ti}=1:0,5$ при температуре более 1073 К. При меньших температурах установлено образование фазы кубического ZnTiO_3 . Для полного превращения высокоомогенизированной смеси оксидов цинка и титана в кристаллический ZnTiO_3 требуется не менее 6 ч. ее термообработки при температуре 973 К.

Наблюдаемые константы скоростей образования титанатов изменяются в ряду: $\text{Zn}_2\text{TiO}_4 > \text{ZnTiO}_3 > \text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$, тогда как величины их кажущихся энергий активации не зависят от состава титанатов и примерно одинаковы (~ 19 кДж/моль). Эти закономерности обусловлены различием в размерах площади контакта между микрочастицами ZnO и TiO_2 и постепенным (не скачкообразным) формированием фаз титанатов вследствие диффузионного перемещения наиболее подвижных ионов цинка в фазу TiO_2 до ее насыщения до заданного стехиометрического соотношения. Такой механизм процесса синтеза титаната цинка хорошо соответствует модели Гинстлинга-Броунштейна.

Степень гомогенности состава совместно осажденных гидроксидов зависит от величины объема реакционной зоны и степени полимеризации полиядерных гидроксокомплексов металлов. Максимальная гомогенизация состава смеси гидроксидов при их осаждении позволяет снизить затраты на стадиях измельчения и высокотемпературной обработки и тем самым уменьшить себестоимость целевого продукта. Для титаната цинка и диоксида титана установлены линейные корреляции между константами скорости фотоиндуцированного окисления и адсорбционными константами ароматических и гетероциклических соединений. Показано, что в реакции фотоиндуцированного окисления паров формальдегида каталитическая активность изученных оксидов изменяется в рядах (в скобках указаны значения кажущихся энергий активации в кДж/моль): $\text{ZnTiO}_3(5,3) > \text{TiO}_2(9,6) > \text{ZnO}(18,9)$ и $\text{ZnTiO}_3(5,3) > \text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8(7,1) > \text{Zn}_2\text{TiO}_4(15,3)$. Полученные данные свидетельствуют о синергизме каталитической активности смеси оксидов титана и цинка. В результате проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема получения высокодисперсных порошков титаната цинка.

Ключевые слова: катализаторы, технология, сложные оксиды, титанат цинка, каталитическая активность, синтез, фотоиндуцированное окисление.

ANNOTATION

Kalashnikova A.N. Catalysts of photoinduced oxidation based on ZnO-TiO₂ system. – Manuscript.

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.01 – technology of inorganic materials. - National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2012.

In this thesis was studied scientific base and new way of obtaining composite catalyst based on ZnO - TiO₂ system as promising catalyst of photoinduced oxidation.

New way of obtaining ensures faster and more efficient obtaining high disperses powders of zinc titanate. This achieved by depolymerization of polynuclear hydroxocomplex of titanium, decreasing reaction zone volume, azeotrope distillation and thermal treatment of high disperses oxide compound powders. Increasing of extent homogenization oxide compound in the stage of precipitation reduces the value of disintegration stage and stage of thermal treatment and as a consequence cost price of product.

Key words: catalysts, technology, complex oxides, zinc titanate, catalytic activity, synthesis, photoinduced oxidation.

ctuf =