

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ОШСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д. 02.12.004

**На правах рукописи
УДК: 661.183.7:546.28(575.2)(043.3)**

БАРПЫБАЕВ ТУРДУМАМБЕТ РЫСБЕКОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ ИЗ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КРЕМНИЯ**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бишкек - 2013

Работа выполнена на кафедре химии и естественнонаучных дисциплин Жалал-Абадского Государственного университета Министерства образования и науки Кыргызской Республики

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сатывалдиев Абдураим

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Токтомаматов Абдибали Токтомаматович

кандидат химических наук, доцент
Байдинов Туратбек

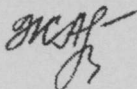
Ведущая организация: факультет химии и химической технологии
Казахского Национального университета
им. Аль-Фараби

Защита диссертации состоится « 06 » декабря 2013 года в 10⁰⁰ часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д.02.12.004 при Институте химии и химической технологии НАН КР (соучредители: Ошский государственный университет и Ошский технологический университет МОиН КР) по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке НАН КР по адресу: г. Бишкек, проспект Чуй, 265-а

Автореферат разослан « 01 » ноября 2013г.

Ученый секретарь межведомственного диссертационного совета,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник



Ахматова Ж.Т.

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации. Современное развитие различных отраслей химической промышленности связано с широким применением адсорбентов и катализаторов на носителях. Особое место среди адсорбентов и носителей принадлежит силикагелю, который по масштабу применения существенно превосходит активный оксид алюминия и цеолиты [Чукин Г.Д., 2008г., Айрапетян С.С., 2003г.]. Практическое использование силикагеля в промышленности с каждым годом все более и более увеличивается. Силикагель выгодно отличается от других адсорбентов прежде всего большой механической прочностью и термической устойчивостью. Такие свойства силикагеля как химическая инертность, высокая термостойкость, легкость регулирования пористой структуры дает возможность использовать силикагель в качестве носителя каталитически активных веществ.

Для получения силикагеля в промышленности широко используется золь-гель метод, основанный на взаимодействии силиката натрия и кислоты [Симонова Л.Г., 1996г.]. Силикат натрия получают сплавлением оксида кремния в виде кварца с гидроксидом или карбонатом натрия. В этом плане определенный интерес представляет расширение сырьевой базы получения силикагеля с использованием твердых отходов производства полупроводникового кремния, которые до 60% состоят из элементарного кремния.

Цель работы: разработка физико-химических основ получения силикагеля из твердых отходов производства полупроводникового кремния и изучение его свойств.

Задачи исследования:

- разработать методику получения силикагеля из твердых отходов производства полупроводникового кремния;
- идентифицировать синтезированный силикагель;
- изучить адсорбционные свойства синтезированного силикагеля;
- изучить возможности осаждения ультрадисперсных металлов на силикагеле методом химического восстановления из жидкой фазы;
- изучить каталитические свойства ультрадисперсных металлов, осажденных на силикагеле.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ. Данная работа выполнена на кафедре естественнонаучных дисциплин Таш-Кумырского инженерно-педагогического института Жалалабадского государственного университета (ЖАГУ) в соответствии с госбюджетной темой «Разработка физико-химических основ переработки твердых отходов производства полупроводникового кремния» в период с 2002 по 2012гг.

Научная новизна полученных результатов. Впервые систематически изучены возможности получения силикагеля из твердых отходов производства полупроводникового кремния. Определена удельная поверхность и рассчитаны средние радиусы пор полученных силикагелей. Изучена адсорбция органического катиона и аминокислотных ионов меди, никеля и кобальта на силикагеле,

рассчитаны константы их адсорбционного равновесия. Изучены возможности осаждения ультрадисперсной меди, никеля и серебра на силикагеле методом химического восстановления. Показано, что ультрадисперсные металлы, осажденные на силикагеле, проявляют каталитическую активность для реакций разложения пероксида водорода и окисления-восстановления иода.

Практическая значимость полученных результатов. Разработаны физико-химические основы синтеза силикагеля из твердых отходов производства полупроводникового кремния. Полученные ультрадисперсные металлы на силикагеле, можно использовать в качестве катализатора на носителях.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

-методика получения силикагеля из твердых отходов производства полупроводникового кремния;

-результаты идентификации синтезированного силикагеля;

-закономерности адсорбции метиленового синего и аминоксидных катионов меди, никеля и кобальта на силикагеле;

-закономерности осаждения ультрадисперсных металлов на силикагеле методом химического восстановления из жидкой фазы;

-результаты изучения каталитической активности ультрадисперсных металлов, осажденных на силикагеле.

Личный вклад соискателя. Автором проведен анализ литературы, посвященной методам получения, строению и адсорбционным свойствам силикагеля. Проведены эксперименты по получению силикагеля, по изучению его адсорбционных свойств, а также по осаждению ультрадисперсных металлов на силикагеле и изучению их каталитической активности. Обсуждены результаты эксперимента и сделаны выводы.

Апробация результатов исследования. Основные результаты исследования доложены на: международной научно-практической конференции «Экологическая безопасность и современные проблемы сохранения биоразнообразия» (Бишкек, 2005); международной конференции «Проблемы сохранения и восстановления особо охраняемых природных территорий Центральной Азии» (Жалал-Абад, 2006); научном семинаре кафедры химии и технологии ее обучения КГУ им. И. Арабаева (Бишкек, 2011); научно-практической конференции молодых ученых факультета биологии и химии КГУ им. И. Арабаева (Бишкек, 2013).

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. По результатам исследования опубликованы 9 научных статей, в журналах Известия ВУЗов, Наука и новые технологии, Вестник ОшГУ, Вестник ЖАГУ, Вестник КГУ им. И.Арабаева.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, изложенных на 117 страницах компьютерного текста, включая 17 таблиц и 53 рисунка, библиографию из 138 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованной литературы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, научная новизна и практическая ценность работы, сформулирована цель работы и излагаются выносимые на защиту положения.

В первой главе приведен литературный обзор по получению, строению и физико-химическим свойствам силикагеля. Результаты анализа литературных данных показывают, что существуют различные методы получения силикагеля в промышленных условиях. Силикагель характеризуется высокой адсорбционной способностью для различных классов химических соединений, поэтому поиск дополнительных источников получения силикагеля представляет определенный интерес, а изучение физико-химических свойств силикагеля позволяет расширить области его применения.

В экспериментальной части приведены методика получения силикагеля из твердых отходов производства полупроводникового кремния и методы его исследования. Удельная поверхность силикагеля определена методом БЭТ и адсорбцией из раствора. Синтезированный силикагель идентифицирован методами дериватографического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии. Адсорбция ионов на силикагеле изучена спектроскопическим методом. Фазовый состав, количественное содержание и дисперсность металлов, осажденных на силикагеле, определены методами рентгенофазового анализа с использованием дифрактометров ДРОН-2 и X.Pert MPD PRO (Panalytical), растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490 LA с рентгеновским микроанализатором, спектрографа ИСП-28. Каталитическая активность ультрадисперсных металлов, осажденных на силикагеле, изучена на реакциях разложения пероксида водорода газометрическим методом и окисления-восстановления иода спектрофотометрическим методом.

Результаты исследования

Методика получения силикагеля из отходов производства полупроводникового кремния. Твердые отходы производства полупроводникового кремния представляют собой многокомпонентную систему, состоящую из кремния и его диоксида, хлорида железа, алюминия, кальция и хлористого водорода. Среднее содержание кремния в составе нерастворимой в воде части отходов составляет до 85%.

Получение силикагеля из отходов производства полупроводникового кремния состоит из следующих стадий:

1. Отделение кремния от других компонентов отходов.
2. Получение силиката натрия из свободного кремния.
3. Осаждение кремниевой кислоты.
4. Получение силикагеля.

Кремний и его диоксид легко отделяются от других компонентов при

растворении отходов в воде. Практически полное отделение их происходит при 4-х кратном избытке воды. Для получения силиката натрия кремний с примесью диоксида кремния растворяется в 20-% растворе щелочи при 60°C. При этих условиях происходит растворение кремния с достаточно высокой скоростью с образованием концентрированного раствора силиката натрия. Осаждение кремниевой кислоты проводилось с помощью 2н раствора HCl. Основными стадиями получения силикагеля в золь-гель методе являются: получение золя кремниевых кислот, превращение золя в гель, созревание геля, промывка и сушка геля. Поэтому полученный коллоидный раствор кремниевой кислоты оставлялся на сутки для созревания геля. Затем твердая фаза отделяется от жидкой фазы декантацией, промывается разбавленным раствором соляной кислоты и после этого горячей водой, до отрицательной реакции на ионы хлора. Промытый гель высушивается сначала при температуре 100°C, а потом при 170-200°C. Выход силикагеля в среднем составляет 97%.

Идентификация силикагеля. Силикагель образуется в результате последовательной химической конденсации низкомолекулярных кремниевых кислот и может удерживать большое количество воды. Поэтому были сняты дериватограммы силикагеля, высушенного при температурах 100°C и 200°C (рис.1).

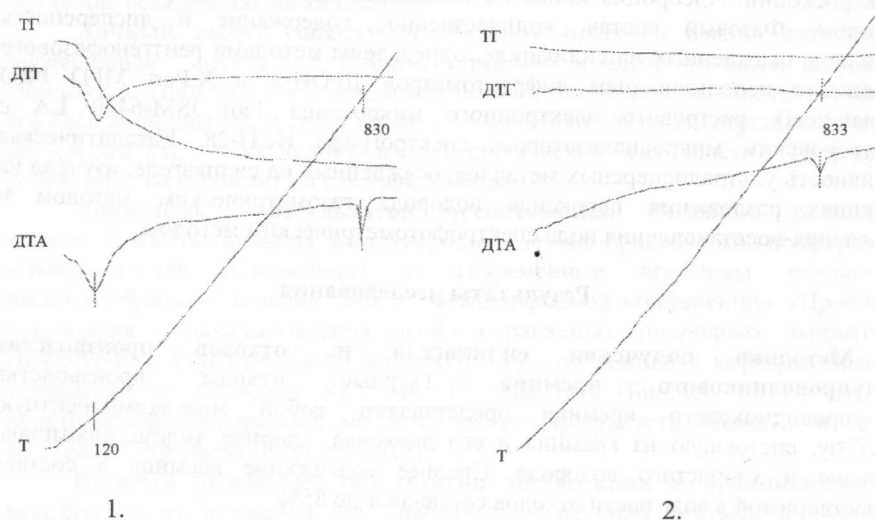


Рис.1. Дериватограммы силикагеля высушенного при 100°C (1) и 200°C (2).

Анализ дериватограмм показывает, что на кривой ДТА силикагеля, высушенного при 100°C, имеется интенсивный эндотермический эффект при 120°C, который соответствует испарению влаги. Это указывает на то, что в составе силикагеля, высушенного при 100°C, содержится достаточно большое

количество воды. Поэтому полученный силикагель высушивался при 200°C в течение 2 часов. На дериватограмме силикагеля, высушенного при этих условиях, отсутствует эндоэффект, соответствующий испарению влаги (рис.1). На обеих дериватограммах имеется эндоэффект при 830°C. При этой температуре каких-то изменений на кривых ТГ и ДТГ не наблюдается. Можно предположить, что при этих условиях, возможно, протекают структурные изменения в силикагеле.

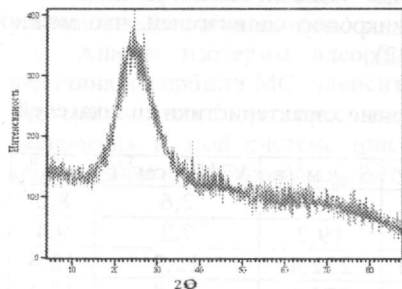


Рис.2. Дифрактограмма силикагеля

На ИК-спектре силикагеля имеются полосы, характерные для силикагеля.

Удельная поверхность силикагелей. Адсорбционные свойства силикагеля зависят от его удельной поверхности, пористости и распределения пор по размерам. Для определения удельной поверхности нами получены силикагели двух типов: порошкообразные и сферические. Для определения удельной поверхности силикагеля использованы методы Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и адсорбция толуола из раствора.

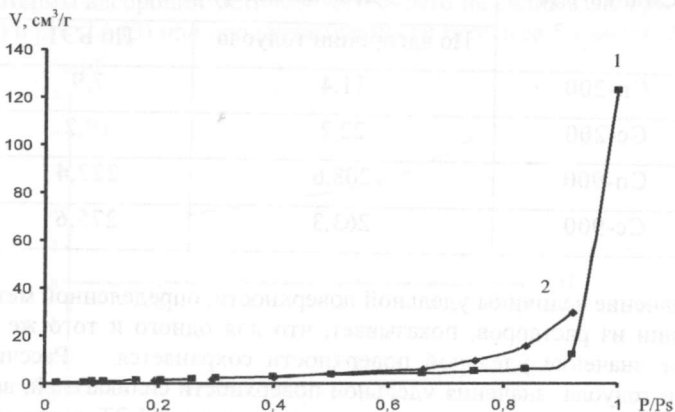


Рис.3. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота на порошкообразном силикагеле, высушенном при 200°C.

Изотермы адсорбции и десорбции азота на порошкообразном силикагеле, полученном из отхода производства кремния, представлены на рис.3.

Порошкообразный силикагель имеет меньшую удельную поверхность по сравнению с сферическим силикагелем. Известно, что условия гелеобразования, старения и высушивания геля влияют на структуру силикагеля. При прокаливании значительно увеличивается удельная поверхность и средние радиусы микропор силикагелей, что можно объяснить структурными изменениями (табл.2).

Таблица 2 - Удельная поверхность и структурные характеристики силикагелей

Силикагель*	$X_m \cdot 10^4$, моль/г	C	$S_{уд}$, м ² /г	$V_n 10^3$, см ³ /г	Γ_n, A^0
Сп-200	1,56	9,2	7,9	2,6	8,2
Сс-200	2,68	13,7	19,2	7,2	9,4
Сп-900	11,39	60,4	222,4	12,3	13,4
Сс-900	14,11	67,2	275,6	13,4	13,1

*- Сп-200 - порошкообразный силикагель, высушенный при 200°С; Сс-900 - сферический силикагель, прокаленный при 900°С.

Результаты расчета удельной поверхности силикагелей на основе адсорбции толуола из раствора приведены в табл. 3.

Таблица 3 - Удельная поверхность силикагелей, полученных из отходов производства полупроводникового кремния

Силикагель	Удельная поверхность, м ² /г	
	По адсорбции толуола	По БЭТ
Сп-200	11,4	7,9
Сс-200	22,2	19,2
Сп-900	208,6	222,4
Сс-900	263,3	275,6

Сравнение величины удельной поверхности, определенной методами БЭТ и адсорбции из растворов, показывает, что для одного и того же силикагеля примерное значение удельной поверхности сохраняется. Рассчитанные по адсорбции толуола значения удельной поверхности силикагелей, высушенных при 200°С, более высокие, чем полученные по методу БЭТ, а для силикагелей, прокаленных при 900°С, наоборот, получились более низкие значения. Значения удельной поверхности силикагелей показывают, что они обладают определенными адсорбционными свойствами.

Адсорбция ионов на силикагеле. Широкое применение силикагеля

связано с его адсорбционными свойствами. Поэтому изучена адсорбция катиона метиленового синего (MC^+) и ионов двухвалентных металлов.

В водном растворе метиленовый синий диссоциирует по следующей схеме: $[(CH_3)_2NC_6H_3NS \cdot C_6H_3N(CH_3)_2]^+ \cdot Cl^- \leftrightarrow [(CH_3)_2NC_6H_3NSC_6H_3N(CH_3)_2]^+ + Cl^-$

Количественная оценка адсорбции метиленового синего на силикагеле устанавливалась по изменению концентрации раствора данного красителя.

Анализ изотермы адсорбции метиленового синего показывает, что величина адсорбции MC^+ зависит от значения pH раствора (рис.4). На основе изотермы адсорбции рассчитана кажущаяся константа адсорбционного равновесия в этой системе (рис.5). Чем больше значение pH, тем больше концентрация адсорбированного метиленового синего.

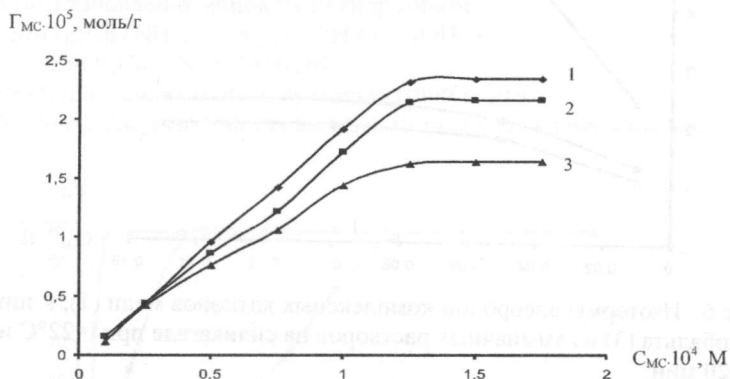


Рис.4. Изотермы адсорбции метиленового синего на силикагеле при pH=8,8 (1), pH=6,8 (2) и pH=2,6 (3) при продолжительности процесса 5 мин и $t=22^\circ C$.

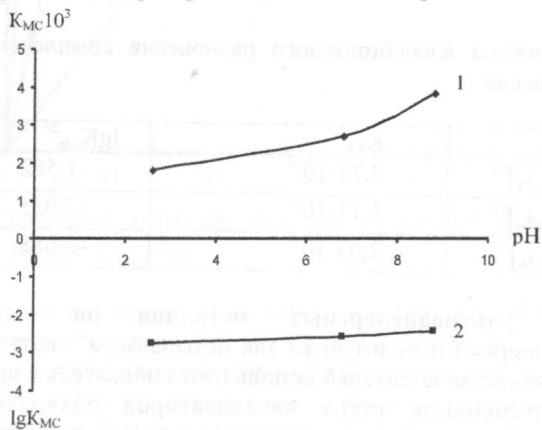


Рис.5. Зависимость K_{MC} (1) и $lg K_{MC}$ (2) от pH раствора.

Из зависимости адсорбции аммиакатных катионов меди, кобальта и никеля на силикагеле от продолжительности процесса адсорбции установлено, что адсорбция достигает предельного значения, независимо от природы катиона, через 20 мин. Изотермы адсорбции комплексных катионов меди, кобальта и никеля показывают, что адсорбция достигает предельного значения при концентрации ионов металлов в растворе 0,1н (рис.6).

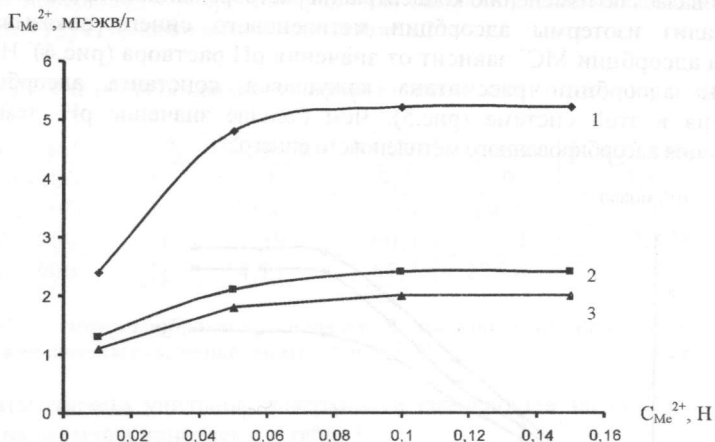


Рис.6. Изотермы адсорбции комплексных катионов меди (1), никеля (2) и кобальта (3) из аммиачных растворов на силикагеле при $t=22^{\circ}C$ и $\tau=20$ мин.

По изотерме адсорбции рассчитана константа адсорбционного равновесия (табл.4).

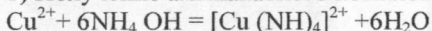
Таблица 4 - Константы адсорбционного равновесия комплексных катионов металлов на силикагеле

Катион	$K_{Me^{2+}}$	$lgK_{Me^{2+}}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2,74 \cdot 10^{-2}$	-1,562
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	-2,955
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	-2,688

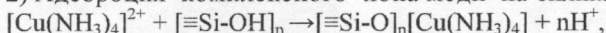
Осаждение ультрадисперсных металлов на силикагеле. В промышленности широко используются так называемые катализаторы на носителях, где в качестве носителей используют силикагель с высокоразвитой поверхностью. Применение таких катализаторов позволяет экономить дорогостоящий катализатор, повышает устойчивость катализатора к температурному воздействию и к отравлению ядами. Носитель препятствует спеканию, повышая срок и температурный интервал действия катализатора. В

промышленности для получения металлических катализаторов на носителях используют метод восстановления соединений металлов, нанесенных на носитель, газообразным водородом до металла при температуре (500-600°C), и этот метод требует сложного оборудования. Поэтому нами разработана методика осаждения ультрадисперсных металлов на силикагеле из водных растворов методом химического восстановления. Получение ультрадисперсной меди на силикагеле состоит из следующих стадий:

1) Получение аммиакатного комплексного иона меди из раствора CuSO_4 :

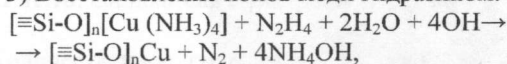


2) Адсорбция комплексного иона меди на силикагеле:



где $[\equiv\text{Si}-\text{OH}]_n$ - силикагель

3) Восстановление ионов меди гидразином:



где $[\equiv\text{Si}-\text{O}]_n\text{Cu}$ - силикагель с нуль валентной медью.

Установлена зависимость выхода металлов от количества восстановителя (рис.7).

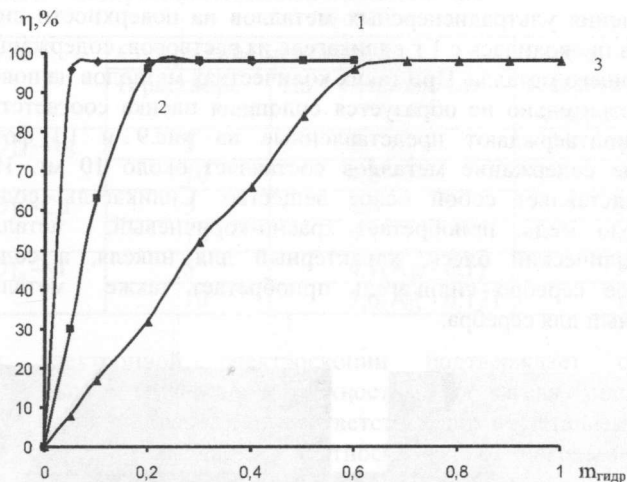


Рис.7. Зависимость выхода металлов от количества гидразина:
1-Ag; 2-Cu; 3-Ni

Ранее установлено, что максимальная адсорбция меди, никеля составляет соответственно 5,2 мг-экв и 2,4 мг-экв на 1 г силикагеля, а при пересчете на мг количество металлов на 1 г сорбента составляет для меди 166,4 мг, никеля - 70,8 мг. Поэтому изучено восстановление различных количеств ионов меди на силикагеле. Для этого проводилась адсорбция из растворов, содержащих ионы меди от 5 мг до 100 мг. При этом было установлено, что при восстановлении ионов, содержащих более 30 мг на поверхности 1 г силикагеля, медь

восстанавливается в виде покрытия металлической меди. На это указывает фотография силикагеля с медью, где содержание меди составляет 50 мг на 1 г силикагеля (рис.8).

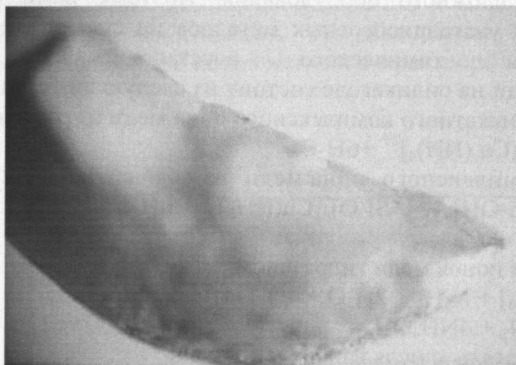
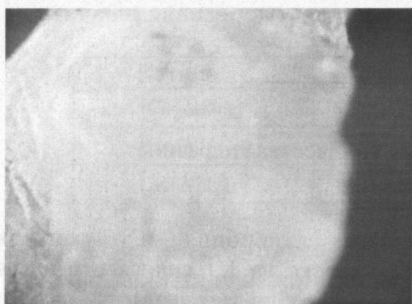
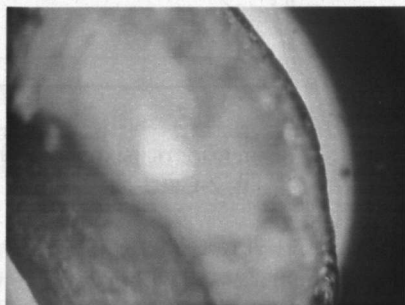


Рис.8. Силикагель с металлическим медным покрытием.

Для получения ультрадисперсных металлов на поверхности силикагеля адсорбция ионов проводилась с 1 г силикагеля из растворов, содержащих 5 и 10 мг соответствующего металла. При таких количествах металлов на поверхности силикагеля действительно не образуется сплошная пленка соответствующего металла. Это подтверждают представленные на рис.9 и 10 фотографии силикагелей, где содержание металлов составляет около 10 мг. Исходный силикагель представляет собой белое вещество. Силикагель, содержащий ультрадисперсную медь, приобретает красно-коричневый, металлический никель - металлический блеск, характерный для никеля, а содержащий ультрадисперсное серебро силикагель приобретает также металлический блеск, характерный для серебра.

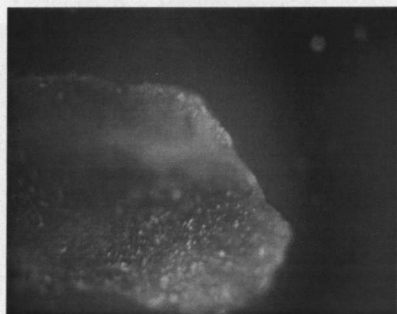


1

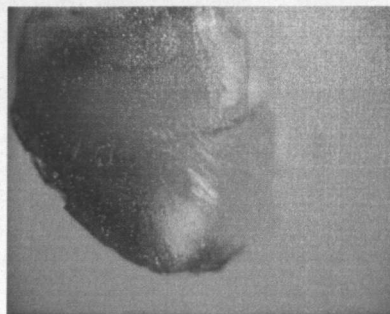


2

Рис.9. Силикагель (1) и силикагель с ультрадисперсной медью (2).



1



2

Рис.10. Силикагель с ультрадисперсными никелем (1) и серебром (2).

Количественное содержание восстановленных металлов на силикагеле, адсорбированных из растворов с содержанием ионов металлов 5 и 10 мг, определяли на основе спектрального анализа (табл.5).

Таблица 5 - Содержание металлов на силикагеле

Система	Содержание металлов, мг		Выход восстановленного металла, %
	В растворе	На 1 г силикагеля	
[≡Si-O] _n -Ag	5	5	98,8
	10	9,8	98
[≡Si-O] _n -Cu	5	4,8	96
	10	9,7	97
[≡Si-O] _n -Ni	5	4,7(Ag - 0,1)	94
	10	9,6(Ag - 0,17)	96

Метод электронной спектроскопии подтверждает существование ультрадисперсных металлов на поверхности силикагеля (рис.11 и 12). На микрофотографиях силикагеля с соответствующими металлами достаточно хорошо видны сферические частицы с относительно одинаковыми размерами.

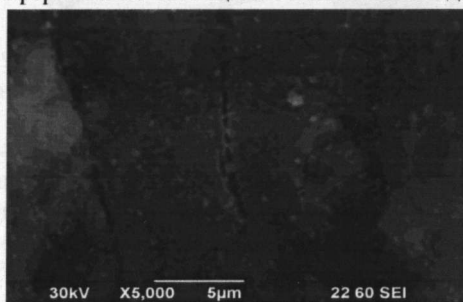
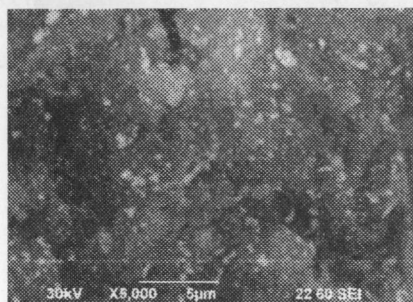
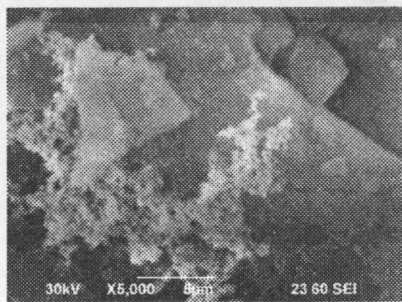


Рис.11. Микрофотография силикагеля с ультрадисперсной медью.



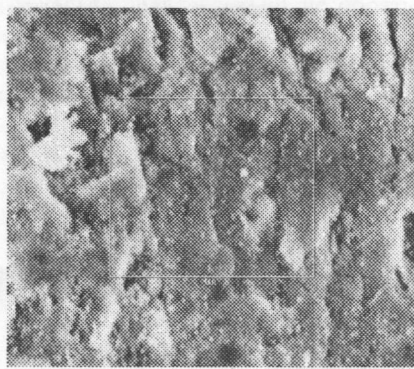
1



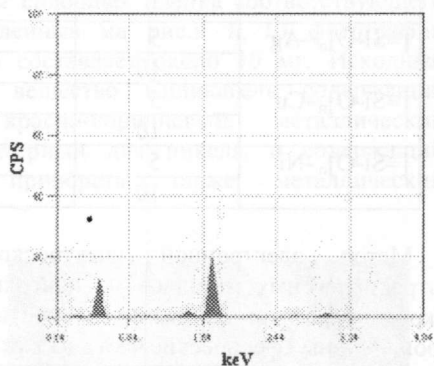
2

Рис.12. Микрофотография силикагеля с ультрадисперсным никелем (1) и серебром (2).

Для определения содержания металлов на поверхности силикагеля нами использован метод рентгеноспектрального микроанализа. На рис.13 представлена фотография микроучастка, где проведено определение содержания меди и спектрограмма соответствующего участка. Микроучасток, где проводился анализ, на фотографии взят в рамку. Результаты микроанализа представлены в табл.6.



1



2

Рис.13. Микрофотография микроучастка силикагеля с содержанием меди (1) и спектрограмма этого участка (2).

Из табл.6 видно, что на поверхности силикагеля содержится определенное количество соответствующего металла. Содержание меди составляет 9,1%, а никеля и серебра соответственно – 11,1% и 21,3%. Как указывалось ранее для восстановления ионов никеля, адсорбированных на силикагеле, вместе с никелем адсорбировали и ионы серебра. Поэтому на

Таблица 6 - Результаты рентгеноспектрального микроанализа поверхности силикагеля с содержанием ультрадисперсных металлов

Элемент	Силикагель с металлом					
	Cu		Ni		Ag	
	keV	% (масс.)	keV	% (масс.)	keV	% (масс.)
Si	1,739	42,5	1,739	41,6	1,739	36,2
O	0,525	48,4	0,525	47,3	0,525	41,3
Cu	1,486	9,1	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	2,983	21,3
Ni	-	-	7,471	11,1	2,983	1,2

спектрограмме участка силикагеля с никелем появилась полоса, характерная и для серебра, количественное содержание которого составляет 1,2%.

Каталитическая активность ультрадисперсных металлов, осажденных на силикагеле, изучена на реакциях разложения пероксида водорода, и окисления-восстановления иода в растворе. Каталитическая активность осажденных на силикагеле металлов зависит от дисперсности силикагеля и природы металла. Более высокой каталитической активностью для реакции разложения пероксида водорода обладает ультрадисперсный никель, осажденный на порошкообразном силикагеле (рис. 14).

Рассчитаны константы скорости реакции разложения пероксида водорода в присутствии ультрадисперсных металлов, осажденных на силикагеле (табл. 7).

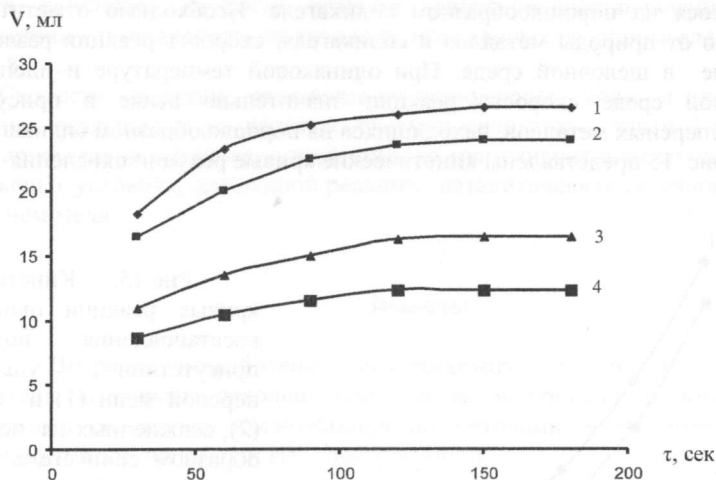


Рис.14. Кинетические кривые реакции разложения H_2O_2 в нейтральной среде в присутствии никеля, осажденного на порошкообразном (1, 2) и гранулированном (3, 4) силикагеле при 313К (2,4) и 323К (1,3).

Таблица 7 - Зависимость константы скорости гетерогеннокаталитического разложения H_2O_2 от условий и природы катализатора

Силикагель	Реакционная среда	k, сек ⁻¹		E, кДж/моль
		313K	323K	
Медь				
Порошкооб.	Нейтральная	0,046	0,084	52,98
	Щелочная	0,075	0,141	50,72
Гранулиров.	Нейтральная	0,025	0,055	66,16
	Щелочная	0,036	0,068	53,43
Никель				
Порошкооб.	Нейтральная	0,061	0,124	49,42
	Щелочная	0,088	0,170	48,19
Гранулиров.	Нейтральная	0,032	0,068	61,83
	Щелочная	0,043	0,091	51,28
Серебро				
Порошкооб.	Нейтральная	0,044	0,087	51,62
	Щелочная	0,068	0,138	50,56
Гранулиров.	Нейтральная	0,026	0,054	65,32
	Щелочная	0,038	0,070	56,24

Анализ данных показывает, что скорость реакции разложения пероксида водорода значительно выше в присутствии ультрадисперсного никеля, находящегося на порошкообразном силикагеле. Необходимо отметить, что, независимо от природы металлов и силикагеля, скорость реакции разложения H_2O_2 выше в щелочной среде. При одинаковой температуре и идентичной реакционной среде скорость реакции значительно выше в присутствии высокодисперсных металлов, находящихся на порошкообразном силикагеле.

На рис. 15 представлены кинетические кривые реакции окисления-

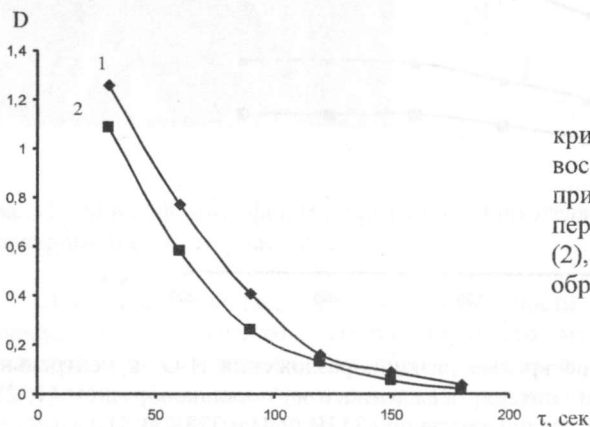


Рис.15. Кинетические кривые реакции окисления-восстановления иода в присутствии ультрадисперсной меди (1) и серебра (2), осажденных на порошкообразном силикагеле.

восстановления иода в присутствии ультрадисперсной меди и серебра, осажденных на силикагеле.

Таблица 8 - Константа скорости реакции окисления-восстановления иода в присутствии меди и серебра, осажденных на силикагеле

№	τ, сек	k, сек ⁻¹			
		Медь		Серебро	
		Гран. сил.	Порош. сил.	Гран. сил.	Порош. сил.
1	30	0,0115	0,0213	0,0147	0,0256
2	60	0,0112	0,0210	0,0152	0,0248
3	90	0,0123	0,0202	0,0143	0,0252
4	120	0,0118	0,0212	0,0140	0,0250
5	150	0,0123	0,0219	0,0146	0,0252
6	180	0,0125	0,0217	0,0148	0,0249
Среднее		0,0119	0,0212	0,0146	0,0251

Каталитическая активность меди и серебра зависит от дисперсности силикагеля. Оба металла, осажденные на порошкообразном силикагеле, проявляют более высокую каталитическую активность для реакции окисления-восстановления иода по сравнению металлами, осажденными на гранулированном силикагеле. При одинаковых условиях каталитическая активность серебра выше, чем каталитическая активность меди. Результаты расчета константы скорости реакции окисления-восстановления иода в присутствии ультрадисперсных металлов, осажденных на силикагеле приведены в табл.8.

Скорости реакции окисления-восстановления иода в присутствии металлов, осажденных на порошкообразном силикагеле, почти 2 раза выше, чем в присутствии металлов, осажденных на гранулированном силикагеле. При одинаковых условиях, для данной реакции, каталитическая активность серебра выше, чем меди.

Выводы

1. Впервые разработаны физико-химические основы получения силикагеля из твердых отходов производства полупроводникового кремния. Полученный силикагель идентифицирован методами дериватографического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии.

2. Определена удельная поверхность силикагелей, полученных из отходов производства полупроводникового кремния, и рассчитаны их средние радиусы пор. Установлено, что структурные характеристики синтезированных силикагелей зависят от условий их получения.

3. Показано, что адсорбция метиленового синего на силикагеле зависит от pH

раствора и максимальная адсорбция ионов MS^+ наблюдается в щелочной среде. На адсорбцию аминокомплексных ионов металлов влияет природа комплексных катионов, и величина адсорбции увеличивается в ряду $[Co(NH_3)_6]^{2+} < [Ni(NH_3)_6]^{2+} < [Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

4. Разработана методика осаждения ультрадисперсных металлов на силикагеле методом химического восстановления из растворов с использованием в качестве восстановителя гидразина. Показано, что выход металлов зависит от их природы и возрастает в ряду $Ni < Cu < Ag$.

5. Установлено, что ультрадисперсные металлы, осажденные на силикагеле обладают достаточно высокой каталитической активностью для реакции разложения пероксида водорода и реакции окисления-восстановления иода. При одинаковых условиях скорость реакции разложения пероксида водорода значительно выше в присутствии ультрадисперсного никеля, а для реакции окисления-восстановления иода, более высокой каталитической активностью обладает серебро.

Практические рекомендации

1. Твердые отходы производства полупроводникового кремния можно использовать в качестве сырья для получения силикагеля, что позволит расширить сырьевую базу синтеза силикагеля и решить экологические проблемы данного производства.

2. Силикагель можно использовать в качестве адсорбента для очистки сточных вод, содержащих аминокомплексные ионы меди. Такие ионы меди содержатся в сточных водах гальванического производства.

3. Ультрадисперсные металлы, находящиеся на силикагеле, можно использовать в качестве катализатора на носителях.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Барпыбаев Т.Р. Адсорбция ионов двухвалентных металлов на силикагеле, полученном из отходов производства полупроводникового кремния [Текст]/ Т.Р.Барпыбаев, А.С.Сатывалдиев, К.А.Эсенкулов, К.А. Мусаева //Вестник КГУ им.И.Арабаева, Бишкек, 2005. - Серия 2. - Вып.4. - С.248-253.

2. Барпыбаев Т.Р. Возможности получения силикагеля из отходов производства полупроводникового кремния [Текст]/ Т.Р.Барпыбаев, А.С.Сатывалдиев, К.А.Эсенкулов //Вестник КГУ им.И.Арабаева, Бишкек, 2005. - Серия 2. - Вып.4. - С.253-257.

3. Барпыбаев Т.Р. Адсорбция органического катиона на силикагеле, полученном из отходов производства полупроводникового кремния [Текст]/ Т.Р.Барпыбаев, А.С.Сатывалдиев, К.А.Эсенкулов //Вестник ЖАГУ, Жалал-Абад, 2006. - С.342-344.

4. Барпыбаев Т.Р. Удельная поверхность силикагелей, полученных из

отходов производства полупроводникового кремния [Текст]/ Т.Р.Барпыбаев, А.С.Сатывалдиев //Вестник ОшГУ, Ош, 2007. - №4. - С.146-150.

5. Барпыбаев Т.Р. Изучение возможности получения металлической меди на силикагеле [Текст] /Т.Р.Барпыбаев //Наука и новые технологии, Бишкек, 2008. - №7-8. - С.32-36.

6. Барпыбаев Т.Р. Получение ультрадисперсных металлов на силикагеле [Текст] /Т.Р.Барпыбаев, А.С.Сатывалдиев //Известия ВУЗов, Бишкек, 2010. - №4. - С.28-31.

7. Барпыбаев Т.Р. Каталитическая активность наноразмерной меди, нанесенной на силикагель [Текст]/ Т.Р.Барпыбаев, А.С.Сатывалдиев //Поиск, Алма-Ата, 2012. - №1.- С.18-24.

8. Барпыбаев Т.Р. Каталитическая активность наноразмерного никеля, осажденного на силикагеле [Текст]/ Т.Р.Барпыбаев // Известия ВУЗов, Бишкек, 2012. - №7. - С.85-87.

9. Барпыбаев Т.Р. Каталитическая активность наноразмерного серебра, осажденного на силикагеле [Текст]/ Т.Р.Барпыбаев // Известия ВУЗов, Бишкек, 2013. - №1. - С.92-95.

Барпыбаев Турдумамбет Рысбековичтин «Жарым өткөргүч кремний өндүрүшүнүн катуу таштандыларынан силикагелди алуу» деген темадагы 02.00.01-органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Түйүндүү сөздөр: силикагель, катуу таштандылар, салыштырмалуу бет, адсорбциялык касиеттер, метилен көгү, металлдардын аминоккомплекстик катиондору, силикагелдеги ультрадисперстүү металлдар, каталитикалык касиеттер.

Изилдөө объектилери: жарым өткөргүч кремний өндүрүшүнүн катуу таштандыларынан алынган силикагель.

Иштин максаты: жарым өткөргүч кремний өндүрүшүнүн катуу таштандыларынан силикагелди алуунун физика – химиялык негиздерин иштеп чыгуу жана анын касиеттерин изилдөө.

Изилдөө ыкмалары: рентгенофазалык анализ, дифференциалдык-термикалык анализ, электрондук микроскопия, ИК-спектроскопия, оптикалык спектроскопия, атомдук спектроскопия, рентгенспектралдык микроанализ, кинетикалык ыкмалар.

Изилдөө аппараттары: ДРОН-2 жана X.Pert MPD PRO (Panalytical) дифрактометрлери, Jeol JSM-6490 LA электрондук микроскобу, ИСП-28 спектрографы, Q-1500 дериватографы, Inprast-420 спектрометри, СФ-46 спектрофотометри.

Алынган жыйынтыктар жана алардын жаңылыгы: Жарым өткөргүч кремний өндүрүшүнүн катуу таштандыларынан силикагелди алуу мүмкүнчүлүгү изилденди. Брунауэр-Эммет-Теллер методу менен силикагелдин салыштырмалуу бети аныкталды жана анын көң-дөйчөлөрүнүн орточо радиусу эсептелди. Силикагелде метилен көгүнүн адсорбцияланышы эритменин рН-нан, ал эми металлдардын аминоккомплекстик иондорунун адсорбцияланышы катиондордун түзүлүшүнөн көз карандылыгы көрсөтүлдү. Химиялык калыбына келтирүү методу менен силикагелге ультрадисперстүү металлдарды отургузуу методикасы иштелип чыкты. Силикагелге отургузулган ультрадисперстүү металлдар суутек пероксидинин ажыроо жана иоддун кычкылдануу-калыбына келүү реакциялары үчүн каталитикалык активдүүлүккө ээ экендиги аныкталды.

Колдонууга сунуштар: жарым өткөргүч кремний өндүрүшүнүн катуу таштандыларын силикагелди алуу үчүн сырьё катары колдонууга болот. Аны менен силикагелди синтездөөнүн сырьелук базасын кенейтүү жана өндүрүштүн экологиялык көйгөйлүү маселелерин чечүү мүмкүнчүлүгү түзүлөт. Силикагелди жездин аминоккомплекстик иондорун камтыган саркынды сууларды тазалоодо адсорбент катары, ал эми силикагелге отургузулган ультрадисперстүү металлдар алып жүрүүчүдө отургузулган катализатор катарында колдонууга болот.

Колдонуу тармагы: беттик жана катализатордук активдүү заттардын технологиясы жана химиясы.

РЕЗЮМЕ

диссертации Барпыбаева Турдумамбета Рысбековича
на тему: «Получение силикагеля из твердых отходов производства
полупроводникового кремния», представленной на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-
неорганическая химия

Ключевые слова: силикагель, твердые отходы, удельная поверхность, адсорбционные свойства, метиленовый синий, аминокомплексные катионы металлов, ультрадисперсные металлы на силикагеле, каталитические свойства.

Объекты исследования: силикагель, полученный из отходов производства полупроводникового кремния.

Цель работы: разработка физико-химических основ получения силикагеля из твердых отходов производства полупроводникового кремния и изучение его свойств.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, оптическая спектроскопия, атомная спектроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, кинетические методы.

Исследовательское оборудование: дифрактометры ДРОН-2 и X.Pert MPD PRO (Panalytical), электронный микроскоп Jeol JSM-6490 LA, спектрограф ИСП-28, дериватограф Q-1500, спектрометр Inpact-420, спектрофотометр СФ-46.

Полученные результаты и их новизна: изучены возможности получения силикагеля из твердых отходов производства полупроводникового кремния. Методом Брунауэра-Эммета-Теллера определена удельная поверхность и рассчитаны средние радиусы пор силикагеля. Показано, что адсорбция метиленового синего на силикагеле зависит от pH раствора, а аминокомплексных ионов металлов - от строения катионов. Разработана методика осаждения ультрадисперсных металлов на силикагеле методом химического восстановления. Установлено, что ультрадисперсные металлы, осажденные на силикагеле обладают каталитической активностью для реакции разложения пероксида водорода и окисления - восстановления иода.

Рекомендации по использованию: Твердые отходы производства полупроводникового кремния можно использовать в качестве сырья для получения силикагеля, что позволит расширить сырьевую базу синтеза силикагеля и решить экологические проблемы данного производства. Силикагель можно использовать в качестве адсорбента для очистки сточных вод, содержащих аминокомплексные ионы меди, а ультрадисперсные металлы, находящиеся на силикагеле, - в качестве катализатора на носителях.

Область применения: химия и технология поверхностно и каталитически активных веществ.

RESUME

of dissertation of Barybaev Turdumambet Rysbekovich "Obtaining silica gel from solid production waste of semiconductor silicon", presented for the degree of Candidate of Chemical Sciences on specialty 02. 00. 01 - inorganic chemistry

Keywords: silica gel, solid wastes, surface area, adsorption properties, methylene blue, amino complex metal cations, ultrafine metals on silica gel, catalytic properties.

The object of study: silica gel obtained from production waste of semiconductor silicon.

The purpose of dissertation: development of physical and chemical bases of obtaining silica gel from solid production waste of semiconductor silicon and study some of its properties.

The methods of the study: X-ray diffraction, differential thermal analysis, electron microscopy, infrared spectroscopy, optical spectroscopy, atomic spectroscopy, X-ray microanalysis, kinetic methods.

Research Equipment: DRON-2 and X.Pert MPD PRO (Panalytical) diffractometers, Jeol JSM-6490 LA electron microscope, ISP-28 spectrograph, Q-1500 derivatograph, Inpact-420 spectrometer, SF-46 spectrophotometer.

Recived results and their novelty: the possibilities of silica gel obtaining from solid waste of semiconductor silicon production were studied. By method of Brunauer-Emmett-Teller specific surface was determined and average pore radius of silica gel was calculated. It was shown that the adsorption of methylene blue on silica gel depends on the solution pH and amino complex metal ions on cations structure. A method of ultrafine metal precipitation on silica gel by chemical reduction was developed. The catalytic activity of ultrafine metals precipitated on silica for decomposition reaction of hydrogen peroxide and the oxidation - reduction of iodine was studied.

Recommendations on using: solid waste of semi-conducting silicium manufacture may be used as raw material for silica gel producing, it allows to widen raw material base of silica gel synthesis and to solve ecological problems of given manufacture. Silica gel may be used as adsorbent for purification of sewage, containing aminecomplexing copper ions, and ultradispersed metals locating on silica gel - as catalyst on carriers.

Field of using: chemistry and technology of surface and catalytical active substances.



Объем 1,25 уч.издл.
Тираж 100 экз. Заказ № 183

Типография ОсОО «Алтын Тамга»
720000, г. Бишкек, ул. Орозбекова, 44
Тел.: (+996 312) 62-13-10
e-mail: altyntamga@mail.ru