

УДК: 661.632:658.691:541.127

І.М. Астрелін, О.І. Янушевська, О.В. Іванюк

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

**РЕГЕНЕРАЦІЯ SiC КИСЛОТНОЮ ОБРОБКОЮ ШЛАМУ РІЗАННЯ
МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ ТА РЕАГЕНТНО-ФЛОКУЛЯЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ
УТВОРЕНИХ ПРОМИВНИХ ВОД**

Досліджено процес регенерації SiC зі шламу різання монокристалічного кремнію кислотною обробкою, утворених при цьому SiC-шламів. Встановлено вміст важких металів (Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)) в кремнійвмісному шламі. Розглянуто оптимальні умови вилигування важких металів хлороводневою кислотою. Визначено дисперсний склад регенованого шламу. Запропоновано метод реагентно-флокуляційного очищення промивної води методом осаження іонів важких металів у вигляді гідроксидів з використанням полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) в якості флокулянту.

Ключові слова: різання монокристалічного кремнію, важкі метали, кислотне вилигування, полігексаметиленгуанідин, очищення води.

І.М. Astrelin, O.I. Yanushevska, O.V. Ivanyuk**THE ACID SiC REGENERATION TREATMENT FOR SINGLE-CRYSTAL SILICON
CUTTING SLARRY AND REAGENT AND FLOCCULANT FORMED WASH WASTE
CLEANING**

The process of SiC recovery from sludge cutting with single-crystal silicon acid treatment is determined. Heavy metals (Fe (III), Pb (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II)) containment in the sludge containing silicon estimated. We paid attention to the optimal conditions of heavy metals' leaching with hydrochloric acid. The disperse composition of recovered sludge determined. A method of wash water's treating with the reagent deposition of heavy metals help as hydroxides and flocculation, using polyhexamethyleneguanidine (PHMG) as a flocculant.

Keywords: monocrystalline silicon cutting, heavy metals, acid leaching, polyhexamethyleneguanidine, water purification.

И.М. Астрелин, Е.И. Янушевская, Е.В. Иванюк**РЕГЕНЕРАЦИЯ SiC КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ ШЛАМА РЕЗКИ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И РЕАГЕНТНО-ФЛОКУЛЯЦИОННАЯ
ОЧИСТКА ПОЛУЧЕННЫХ ПРОМЫВНЫХ ВОД**

Исследован процесс регенерации SiC из шлама резки монокристаллического кремния кислотной обработкой, образующихся при этом SiC-шламов. Определено содержание тяжелых металлов (Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)) в кремнийсодержащем шламе. Рассмотрены оптимальные условия выщелачивания тяжелых металлов соляной кислотой. Определен дисперсный состав регенерированного шлама. Предложен метод реагентно-флокуляционной очистки промывной воды методом осаждения ионов тяжелых металлов в виде гидроксидов с использованием полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) в качестве флокулянта.

Ключевые слова: резка монокристаллического кремния, тяжелые металлы, кислотное выщелачивание, полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), очистка воды.

Постановка проблеми. Карбід кремнію (карборунд) – SiC з його унікальними властивостями (надтвердість, напівпровідність, вогнестійкість тощо) знаходять широке застосування в порошковій металургії, у виробництві вогнетривів, абразивів, силітових стержнів печей, випрямлюючих напівпровідних діодів і фотодіодів. Проте високі енергоємність і собівартість штучного синтезу SiC (прожарюванням суміші SiO₂ і коксу за температури 2000°C) гальмує розвиток масштабного промислового виробництва матеріалів і виробів на його основі, що повинні експлуатуватись в умовах високих температур, агресивних середовищ, змінних навантажень [1]. В той же час, існує ряд технологій і операцій, в яких SiC утворюється як відхід. До таких операцій слід віднести й високоточне різання монокристалів кремнію (основи сонячних батарей), де SiC є витратним матеріалом і переходить до складу SiC-вмісного шламу – багатокомпонентної [2] системи з чисельними поллютантами.

Отже, дослідження процесів регенерації SiC зі шламових відходів різання монокристалів кремнію та знешкодження утворених промивних вод є актуальними.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Інформації щодо наявності екологічно обґрунтованих «мокрих» методів утилізаційної переробки кремнійвмісних шламів кремнієвого виробництва в літературі не знайдено. В процесі струнного різання заготовок монокристалічного

кремнію в середовищі поліетиленгліколю утворюються кремнійвмісні відходи, які являють собою густу суспензію (шлам) темно-сірого кольору, в складі якої є: поліетиленгліколь, ультрадисперсний кремній (7-12%), SiC (більш ніж 80%) і металеві домішки: Fe, Pb, Cd, Cu, Zn – в суміші до 2% [2].

При розробці методів одержання кондиційного SiC з сировинних і викидних матеріалів різного генезису, рекомендується [3,4] орієнтуватись на стандартизовані вимоги до хімічного складу і до дисперсійних обмежень часток цільового продукту (табл. 1).

Таблиця 1

Вимоги до хімічного складу карбіду кремнію

Назва	Вимоги за технічними умовами, стандартами та інше)	Вміст SiC, %	Вміст Fe, %	Дисперсійний склад часток SiC
SiC для металургійного виробництва	ТУ 3989-026-00220931-01	не менше 88	(0,3÷2) (в перерах. на Fe ₂ O ₃)	(1÷500) мкм не більше 50% (500 мкм ÷ 10 мм) не більше 40% 10 мм не більше 10%
Матеріали шліфувальні із SiC	ГОСТ 26327 – 84 ГОСТ 3647– 80	не менше (96÷99)	не більше (0,1÷0,7)	(3÷2000) мкм
SiC для виготовлення керамічних виробів методами реакційного спікання та гарячого пресування	[3] [4]	(88÷85)	не більше (0,1÷0,7)	45 нм ÷ 400 мкм

Постановка завдань. Метою даної роботи є розробка і обґрунтування науково-технічних засад регенерації SiC і очищення від іонів важких металів промивних вод, що утворюються в результаті їх кислотного вилуговування зі шламових відходів різання монокристалічного кремнію.

Викладення основного матеріалу. В роботі запропоновано і досліджено процес регенерації SiC кислотним методом з SiC-вмісного шламу – відходу високоточного різання кремнієвих пластин та процес очищення утворених при цьому промивних вод від іонів перехідних і важких металів (Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)).

Вихідний кремнійвмісний шлам після ретельного промивання дистильованою водою і сушіння за $t = 200$ °C обробляли хлорводневою кислотою ($C(HCl) = 16,5\%$) протягом 2-х годин. Після вилуговування перехідних і важких металів зі складу SiC-вмісного шламу тверді залишки відділяли від промивної води вакуум-фільтруванням, просушували за $t = 100$ °C протягом 1 години і аналізували на вміст SiC і важких металів методами рентгенофлуоресцентного і рентгеноструктурного аналізів (вміст SiC і Si) з кількісною обробкою даних методом RIR (Reference Intensity Ratio). Результати аналізів представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

Вміст компонентів кремнійвмісного шламу до і після вилуговування

Компонент	SiC	Si	Fe	Cu	Zn	Pb	Cd
Вміст у вихідному зразку, мас. %	87,3	6,8	5,8 ÷ 9,6	0,22	0,27	0,029	0,038
Вміст у зразку після вилуговування, мас. %	92,6	7,35	0,02	0,008	0,009	сліди	сліди

Розміри частинок регенованого SiC та їх розподілення за дисперсійним складом визначались на лазерному дифракційному аналізаторі Malvern Mastersizer 2000 (табл. 3). З даних таблиці 3 слідує, що біля 82 % сухого залишку з регенованим SiC складають частинки розміром від 1 мкм до 60 мкм.

Таблиця 3

Розмір часток SiC в шламi після вилуговування

Розмір часток, мкм	0,2÷0,9	1÷5	6÷10	11÷20	21÷60	61÷120
Мас. %	7,2	17	26,8	27,7	18	3,3

Аналіз даних рентгеноструктурного, рентгенофлуоресцентного та лазерного дифракційного аналізів, свідчить про те, що хімічний, фазовий і дисперсний склади регенованого SiC і залишковий вміст металів в ньому відповідають нормативам технологічного застосування кремнієвих відходів у металургійному виробництві, для одержання керамічних виробів та в якості абразивного матеріалу.

Промивні води, що утворюються після вилучення важких металів з первинного шламу хлорводневою кислотою перед скиданням у каналізацію потребують очищення та нейтралізації. Для нейтралізації і переведення іонів металів у гідроксиди використовувалось вапняне молоко ($C(Ca(OH)_2 = 1 \text{ моль/дм}^3)$). Попередні дослідження авторів [5, 6] довели, що для ефективного зв'язування вищезгаданих політантів і подальшого їх видалення з промивної води доцільно використовувати флокулюючі та комплексоутворюючі властивості ПГМГ (полігексаметиленгуанідин) за присутності у розчині гідролізованої форми іонів металів.

ПГМГ – високомолекулярний катіонний поліелектроліт (ТУ У 24.1.25274537-005-2003 і Зміни № 1 до них), якому притаманні властивості органічної основи. Відомо, що гуанідинові сполуки є високоефективними і набагато менш токсичними для людини в порівнянні з іншими біоцидними препаратами. ПГМГ (рис.1) має великий поверхневий позитивний заряд, що надає йому властивості катіонного поліелектроліту, флокулянту та поверхнево-активної речовини, а також високу реакційну здатність. Одною з переваг ПГМГ в порівнянні з іншими флокулянтами є його здатність зменшувати дозу коагулянтів в 2-4 рази, які використовуються у технологіях очищення води, а в деяких випадках – зовсім відмовитись від них [7].

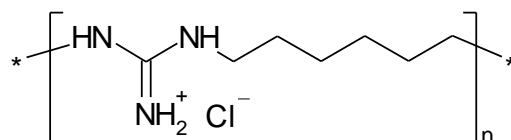


Рис. 1. - Структура ПГМГ.

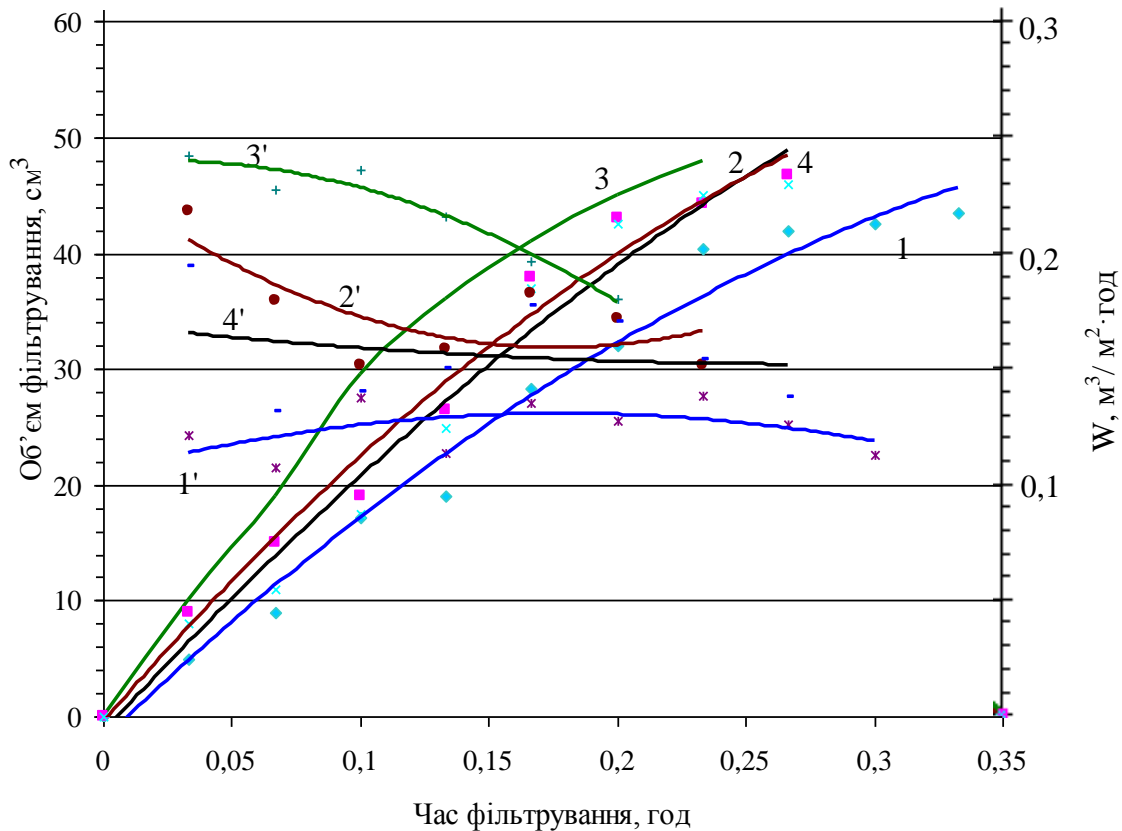
Для виявлення оптимальних умов очищення промивної води від іонів металів проведено досліді з варіюванням концентрації ПГМГ в межах $(0 \div 21) \text{ мг/дм}^3$, орієнтуючись на максимальне підвищення швидкості фільтрування осадів. Вміст іонів металевих забруднювачів в розчині промивної води після кислотного вилуговування з первинного SiC-шламу складає (мг-екв/дм³): Fe(III) – 2892; Cu(II) 113,1; Zn(II) – 42,46; Pb(II) – 0,58 ; Cd(II) – сліди.

Вивчення процесу фільтрування суспензії (50 см^3) гідроксидів металів проводилося на вакуум-фільтраційній установці при постійному розрядженні $0,2 \text{ кгс/см}^2$ (20,2 кПа).

Дослідження показали, що оптимальною концентрацією ПГМГ, при якій час седиментації скорочується з 24 хвилин до 16 хвилини, відповідає $9,8 \text{ мг/дм}^3$, ступень видалення іонів металів при цьому сягає 99 %.

При збільшенні дози поліелектроліту до 21 мг/дм^3 час осадження часток суспензії зростає до 18 хвилин, у розчині з'являється дрібні завислі часточки, що пояснюється згортанням молекули ПГМГ у розчині в «клубок» [8], що перешкоджає агрегації часток гідроксидів.

На рисунку 2 представлено залежність швидкості фільтрування W_{ϕ} ($\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год.})$) та об'єму фільтрату від концентрації ПГМГ в суспензії.



Концентрація ПГМГ, мг/дм³: 1 – 0; 2 – 5,2; 3 – 9,8; 4 – 21;
 криві залежності об'єму фільтрування (см³) від часу (год): 1,2,3,4;
 криві залежності швидкості фільтрування (м³/м²·год) від часу (год): 1', 2', 3', 4'.

Рис. 2. - Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування осадженої суміші гідроксидів металів (Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II)), утворених при реагентно-флокуляційному очищенні промивної води.

З рисунку 2 видно, що в присутності ПГМГ суттєво збільшується швидкість фільтрування. При концентрації ПГМГ 9,8 мг/дм³ середня швидкість фільтрування складає 0,2 (м³/м²·год), що в 1,7 рази більше, аніж швидкість фільтрування без додавання флокулянту. Збільшення швидкості фільтрування можна пояснити послабленням зв'язків оклюдованої води з осадом, в тому числі, і за рахунок наявності у ПГМГ гідрофобних метиленових груп [8]. Подальше зростання кількості поліелектроліту веде до зменшення швидкості фільтрування, що пов'язано зі згортанням молекули ПГМГ в «клубок» при збільшенні його концентрації в розчині [9].

Вищенаведені дані дозволяють класифікувати флокулюючі властивості ПГМГ, як ефективні і прийнятні для використання ПГМГ в якості флокулянту і створення конкурентноздатної технології очищення промивних вод процесу регенерації кремнійвмісного шламу.

Методом термографічного аналізу визначали вологоємність осаджених з використанням ПГМГ та без нього осадів гідроксидів. Встановлено, що втрати маси осаду у присутності ПГМГ відбувається за температури 80 °С на відміну від 110 °С для зразку, що одержано без введення в розчин ПГМГ. Введення ПГМГ в отримані суспензії гідроксидів металів сприяє збільшенню об'єму фільтрату і зниженню зволоженості відфільтрованого осаду з 92% до 78,6% завдяки зменшенню маси оклюдованої флокулами води, які мають здатність більш щільно «упаковуватися» у присутності ПГМГ.

Таким чином, враховуючи результати проведених досліджень, можна стверджувати, що при реагентно-флокуляційному осадженні іонів важких металів з додаванням ПГМГ в якості флокулянту та комплексоутворювача, відбувається взаємодія ПГМГ з гідролізованими іонами

Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), що значно прискорює процес седиментації, фільтрування та зменшує вологоємність отриманого осаду.

Висновки.

1. Розроблено метод регенерації кондиційного SiC із кремнійвмісних відходів (шламів) струнного різання заготовок монокристалічного кремнію в середовищі поліетиленгліколю кислотним вилуговуванням з них металевих домішок.

2. Обґрунтовано ефективність вилучення металів-полютантів із промивних розчинів кислотного вилуговування шламів реагентно-флокуляційним способом з використанням в якості осаджувача «вапняного молока» ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) і, в якості флокулянту, ПГМГ.

3. Виявлено вплив ПГМГ на збільшення швидкості осадження гідроксидів металів, що вказує на його високу флокулюючу здатність.

4. Підтверджено методом термогравиметрії, що використання ПГМГ суттєво зменшує вологоємність осадів.

Список використаних джерел:

1. Макаров В.П., Касмамытов Н.К., Возможности утилизации шламовых отходов кремния методом порошковой металлургии // Вестник Кыргызско-Российского славянского университета. – 2009. – т.9. – №11. – С. 161 – 164.
2. Касмамытов Н.К. Морфология и технологические свойства шламовых отходов кремния // Вестник Кыргызско-Российского славянского университета. – 2009. т. 9, №11. – С. 157 – 161.
3. Майстренко А.Л., Кулич В.Г., Ткач В.Н. Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния // Сверхтвердые материалы, – 2009. – № 1. – С. 18 – 35.
4. Житнюк С.В., Евтеев А.А., Полатов Г.В., Макаров Н.А. Керамические материалы на основе карбида кремния, модифицированные добавками эвтектических составов // Успехи химии и химической технологии, , – 2014. – № 8. – С. 110 – 112.
5. Янушевська О. І., Супрунчук В. І., Букет О. І., Іванюк О. В. Особливості утворення та ідентифікації важкорозчинних та комплексних сполук полігексаметиленгуанідину з Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) у водних розчинах // Східно-Європейський журнал передових технологій . – 2016. – 3/6 (81). – С. 4 – 8.
6. Янушевська О.І., Супрунчук В.І., Іванюк О.В. Вплив полігексаметиленгуанідину на ефективність фільтрування гідроксидів Pb(II) та Cd(II) з водних розчинів // Химия и технология воды. – 2016. – 38, №5. – С. 497 – 507.
7. Мариевский В.Ф. Повышение химической безвредности питьевой воды / В.Ф. Мариевский, Т.В.Стрикаленко, Ю.В.Нижник, А.И.Баранова, Т.Ю. Нижник // Міжнар. конгрес «ЕТЕВК-2009»: зб. доповідей. – К.: ТОВ «Гнозіс». – 2009. – С. 93 – 96.
8. Нижник В.В., Нижник Т.Ю. Фізична хімія полімерів. Підручник. // Київ.: – Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.
9. Чмиленко Т.С., Галимбиевская Е.А., Чмиленко Ф.А. Образование бромфеноловым красным ионных ассоциатов и их взаимодействие с полигексаметиленгуанидином в водных растворах // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – т. 5. – № 1. – С. 19 – 28.

Стаття надійшла до редакції 03.03.2017