

Активная минеральная добавка из отходов производства фотоэлектрических элементов

РЕФЕРАТ. Твердый остаток, извлекаемый из сточных вод производства солнечных батарей, состоит из агломератов наночастиц SiO_2 и CaCO_3 . Этот остаток способен дефлокулировать в водных растворах с образованием индивидуальных наночастиц размерами менее 1000 нм и из-за высокого содержания аморфного SiO_2 потенциально может быть использован в качестве активной минеральной добавки в составе бетонов. В данной работе с помощью физико-химических методов анализа исследованы основные характеристики трех различных партий высококремнеземистого осадка. Данные методы включали в себя сканирующую электронную микроскопию, энергодисперсионный анализ, рентгено-дифракционный анализ, метод низкотемпературной адсорбции азота (удельная поверхность, размер частиц), гелиевую пикнометрию (плотность), анализ распределения частиц по размерам с помощью лазерной гранулометрии и динамического рассеяния света. Кинетику гидратации цементного теста с добавками осадка определяли с помощью изотермического калориметра. Проведены испытания прочности растворов при 7 %-м замещении цемента отходами и определена пуццолановая активность последних. Полученные результаты показывают, что кремнеземистые осадки могут быть использованы в качестве активной минеральной добавки для частичного замещения цемента в растворах.

Ключевые слова: отходы, фотоэлектрические элементы, нанокремнезем, активные минеральные добавки.

Keywords: waste, photovoltaic, nano-silica, SCM, pozzolanic.

Введение

В настоящее время активные минеральные добавки широко используются в технологии бетона — в составе многокомпонентных цементов или в виде самостоятельных компонентов в бетонных смесях [1]. Использование материалов с высоким содержанием кремнезема, таких как доменный шлак, зола-унос, метакаолин, представляет собой перспективное решение при частичном замещении обычного портландцемента. Другим перспективным материалом, который сейчас

активно исследуется во всем мире, является высокодисперсный кремнезем. Он содержит частицы SiO_2 микронных и субмикронных размеров. Примерами этого материала являются микрокремнезем, пирогенный кремнезем и нанокремнезем. Эти продукты получают в результате сложных процессов, и их использование в строительной индустрии не является экономически оправданным с учетом их стоимости и ограниченных объемов производства [2—3]. Еще одним потенциальным источником частиц нано-кремнезема является

твердый остаток, образующийся в технологии полировки панелей для фотоэлектрических солнечных батарей [4]. Этот осадок отделяют при фильтровании составов, используемых для полировки кремниевых пластин [5]. Полировочные составы обычно состоят из стабилизированного коллоидного кремнезема, пирогенного кремнезема, нано- CaCO_3 и других видов суспензий [4—7]. Образующийся осадок способен дефлокулировать в водных растворах с образованием наночастиц размерами менее 1000 нм. Для безопасного захоронения осадка необходимо соблюдать специальные меры.

Помимо необходимости улучшать свойства бетона, важной проблемой в настоящее время является негативное воздействие цементной промышленности на окружающую среду [8]. Сейчас предпочтительны технологии бетона, сопряженные с наименьшим воздействием на окружающую среду. С учетом этих соображений цель данной работы заключалась в исследовании твердых отходов производства солнечных батарей в качестве активной минеральной добавки в составе бетона.

Материалы и экспериментальные методы

Кремнеземсодержащий отход производства солнечных батарей. Три партии отжатого на фильтре осадка были получены от южнокорейской компании DAE Pyung Ceramics Co., Ltd. После высушивания при 105 °С в течение 24 ч (до постоянной массы) содержание воды в осадках составило 33—39 масс. %; материал имел цвет слоновой кости.

В работе использовался портландцемент CEM I 52.5N компании ENCI Cement (Нидерланды) с объемной плотностью 3,15 г/см³ и удельной поверхностью 0,90 м²/г.

Для приготовления растворов использован стандартный песок согласно EN 196—1 [9] с размером частиц 0—2 мм.

Для проведения сравнительных экспериментов использовалась водная дисперсия

Морозоустойчивость

Это то, что сделало ель главным символом Нового года.

Хаски — незаменимыми помощниками покорителей Севера.

Мембрану — важнейшим изобретением текстильной промышленности.



А наши добавки для зимнего бетонирования —
самыми эффективными для строительства в России.

BASF.
Всегда есть что добавить.

ООО «БАСФ Строительные системы»
www.stroysist.ru

Москва +7 (495) 225-64-36
Санкт-Петербург +7 (812) 332-04-12
Казань +7 (843) 212-55-06
Минск +375 (17) 202-24-71

 **BASF**
The Chemical Company

микрокремнезема, производимая промышленностью, с содержанием твердого вещества 50 %.

Определение характеристик исследуемого осадка. Основные характеристики были определены с помощью следующих методов: сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, рентгено-дифракционный анализ, рентгено-флуоресцентный анализ, термический анализ ТГ/ДТА, метод низкотемпературной адсорбции азота (для определения удельной поверхности), гелиевая пикнометрия (для определения плотности), лазерная гранулометрия, динамическое светорассеяние. Их подробное описание приведено в работе [10].

Приготовление дисперсий. Дисперсии приготовлены из высушенных осадков (16,5 масс. %) разных партий. Каждая проба порошкообразного кремнеземистого осадка (200 г) была диспергирована в течение 1 ч в воде (600 г) в приборе Ultramix® при скорости перемешивания 7000 об./мин. Перед этим в шламы были добавлены NH_4OH (15 см³) с содержанием H_2O , равным 30–35 %, и поликарбоксилатный суперпластификатор (4,4 г) для их стабилизации и доведения конечного значения pH до 9,1–9,6. Затем дисперсные системы перемешивались еще в течение 30 мин в специальном диспергаторе, обеспечивающем большие усилия сдвига. Свойства дисперсий приведены в табл. 1. Полученные шламы оставались стабильными в течение продолжительного времени; образование геля наблюдалось примерно лишь через 3 недели.

Таблица 1

Свойства дисперсий

Показатель	Партия		
	1	2	3
Конечное значение pH	9,27	9,58	9,12
Плотность, г/см ³	1,070	1,103	1,102
Содержание твердого вещества, масс. %	16,06	16,48	16,32

Кинетика гидратации цементного теста, содержащего кремнеземистые осадки. Был выполнен калориметрический анализ цементных паст, содержащих дисперсию, приготовленную из кремнеземистого осадка партии 2 при отношении В/Ц, равном 0,5. С этой целью был использован 8-канальный изотермический микрокалориметр TAM® Air компании TA Instruments (США). Анализ проводился для четырех видов цементного теста с содержанием добавки 0, 3, 6 и 9 % массы цемента в течение 72 ч при 20 °С. Цель калориметрического анализа состояла в том, чтобы выяснить, обладают ли частицы осадков ускоряющим эффектом и имеют ли пуццолановую активность. Полученные результаты проанализированы с использованием программы TAM для определения индукционного периода, относительного времени схватывания и времени достижения максимальной скорости гидратации. Индукционный

Таблица 2
Показатели растворных смесей для определения индекса пуццолановой активности

Материал	Стандарт	Партия			Микро-кремнезем
		1	2	3	
CEM I 52.5N, г	450,0	418,5	418,5	418,5	418,5
Дисперсия осадка (16,5 масс. %), г	0	196,9	196,9	196,9	0
Дисперсия микрокремнезема (50 масс. %), г	0	0	0	0	72,3
Вода, г	225,0	59,6	59,6	59,6	184,2
Стандартный песок, г	1350	1350	1350	1350	1350
Суперпластификатор, г	0	2,01	0,93	0,93	1,07
Суперпластификатор, % массы смеси	0	0,68*	0,44*	0,44*	0,24
В/Ц	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Расплыв, мм	176 ± 4	176 ± 3	181 ± 4	180 ± 5	182 ± 7

* С учетом содержания в дисперсии.

период определялся как промежуток времени между самой низкой точкой дифференциальной калориметрической кривой и первой точкой перегиба на основном пике гидратации. Относительное время схватывания определялось как промежуток времени между первой и второй точками перегиба на калориметрической кривой. И, наконец, время достижения максимальной скорости определялось как время между началом индукционного периода (нижняя точка кривой) и достижением максимума на основном пике гидратации.

Определение прочности при сжатии цементного камня и пуццолановой активности. Для определения индекса пуццолановой активности частиц осадков были приготовлены и испытаны различные цементные растворы по методикам, изложенным в NEN-EN 196–1 [9]. На основании методики, изложенной в работе [11], было выбрано 7 %-е замещение массы сухого цемента. Для каждой из смесей, представленных в табл. 2, изготовлено и испытано девять стандартных призм. Содержание суперпластификатора в этих смесях было подобрано таким образом, чтобы получить расправ конуса, равный 175 ± 15 мм (конус Хагермана). Прочность на изгиб и сжатие смесей определяли после выдержки 1, 7 и 28 сут. После этого рассчитывался индекс пуццолановой активности с применением результатов, полученных для контрольного цементного раствора (7 и 28 сут). Для сравнения определяли пуццолановый индекс промышленной суспензии микрокремнезема.

Результаты и обсуждение

Определение характеристик кремнеземосодержащих осадков. На рис. 1 приведены фотографии осадков партий 1–3, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии. Их частицы характеризуются широким диапазоном распределения по размерам (от нано- до микроразмеров). Видно, что частицы в значительной степени агрегированы. Можно различить угловатые и сферические частицы, частицы неправильной формы. Энергодисперсионный

анализ показал, что в частицах осадка партии 1 велико содержание SiO_2 (86–95 %). Среди других обнаруженных элементов — Na, Al и P. Вероятно, эти элементы происходят из стабилизирующих агентов, которые обычно используются в коллоидных кремнеземосодержащих продуктах, а также из химикатов, которыми обрабатывают отработанную воду. В частицах осадка партии 2 присутствуют малоразмерные угловатые и сферические частицы (рис. 1, б). Сферические частицы SiO_2 — это частицы микрокремнезема, обычно используемого в составах для химикомеханического полирования [6]. Кроме того, обнаружены небольшие угловатые частицы с высоким содержанием Ca (по данным энергодисперсионного анализа). Частицы с высоким содержанием кальция представляют собой CaCO_3 (что установлено рентгено-дифракционным и термогравиметрическим анализом), который также используется в составах для полирования [5–7]. Энергодисперсионный анализ показал, что в кремнеземосодержащих осадках партий 2 и 3 содержится меньше SiO_2 (46,79 %) по сравнению с партией 1. Кроме того, идентифицированы элементы C, Na, Cl, Ca, Mg, K, Al. Содержание хлоридов в образцах оказалось существенным (0,56–1,86 масс. %), вероятно всего, вследствие применения при обработке отходов на предприятиях фотоэлектрической промышленности дефлокулянтов или использования хлоратов в качестве окислителей [12]. Известно [12–14], что вода, регенерируемая из осадка, в целях дефлокуляции наночастиц обычно обрабатывается гидроксохлоридами алюминия.

Для более точного определения химического состава осадка использовался количественный рентгено-флуоресцентный анализ, выполненный независимой лабораторией. Его результаты показали высокое содержание CaO (45–52 масс. %) и SiO_2 (41–45 масс. %) в осадках партий 2 и 3. С целью установить наличие кристаллических примесей в осадках проведен также рентгеновский дифракционный анализ. Он показал, что образцы партии 1 состоят преимущественно

Индивидуальный подход в решениях для цементной промышленности



Инжиниринг ■ Компетенция ■ Гибкость ■ Качество ■ Сервис

KEB - надёжный и опытный партнёр в модернизации приводных систем и разработке нестандартных технических решений в соответствии с требованиями заказчика.

Мы предлагаем в области приводной техники:

- Планирование
- Подбор оборудования
- Системы рекуперации
- Системы управления и контроля
- Программирование систем
- Сопровождение проекта
- Изготовление
- Поставку
- Ввод в эксплуатацию
- Качественный сервис
- Обслуживание приводных систем



Дочерние компании и представительства в странах СНГ и Балтии:

Россия ■ Украина ■ Казахстан ■ Узбекистан ■ Эстония ■ Латвия ■ Литва

Московский офис:
ул. Лесная, 30
140091 Дзержинский (МО)
Тел.: +7 495 6320217
Email: info@keb.ru

Киевский офис:
ул. Большая Окружная, 4
03680 Киев
Тел.: +38 044 5372992
Email: dvig@lbu.kiev.ua

Павлодарский офис:
ул. Кленовая, 30
140000 Павлодар
Тел.: +7 7182 644437
abasow@gmail.com

www.keb.de

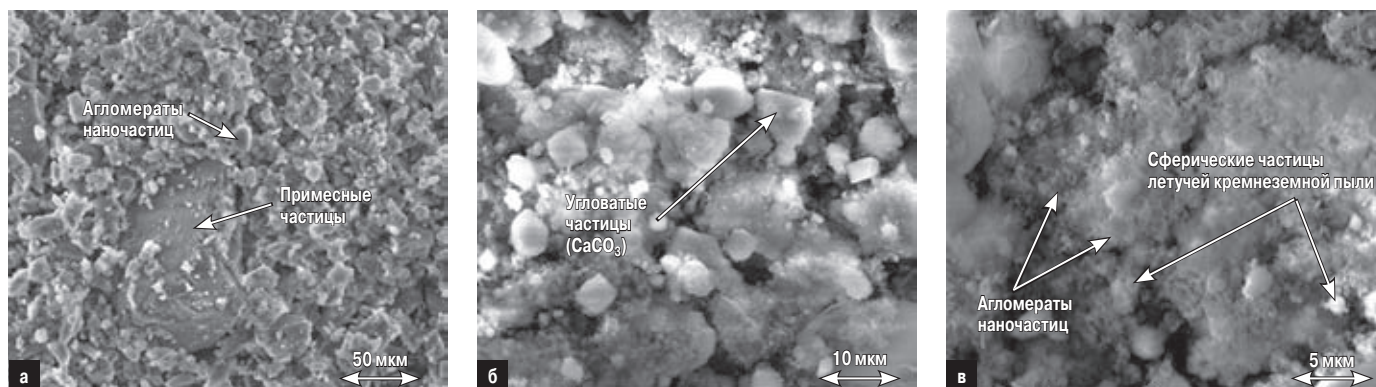


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии кремнеземистых осадков партий 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

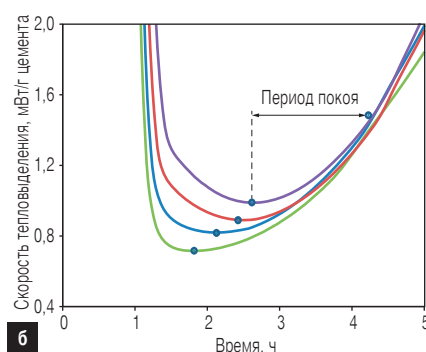
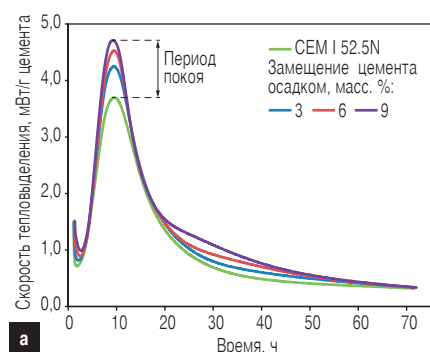


Рис. 2. Дифференциальная кривая тепловыделения цементного теста с различным содержанием осадка партии 2 (а) и ее часть, отвечающая индукционному периоду (б)

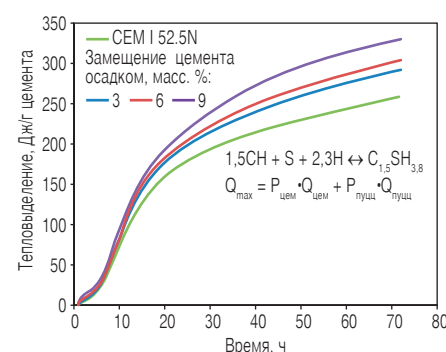


Рис. 3. Интегральные кривые тепловыделения цементного теста при различном содержании осадка партии 2

Характеристики кремнеземистых осадков

Таблица 3

Показатель	Метод	Партия		
		1	2	3
Содержание, масс. %:				
SiO ₂	Рентгено-дифракционный	95,39	37,59	41,20
CaCO ₃	ТГ/ДТА	—	55,99	48,63
Na ₂ O + K ₂ O	Рентгено-флуоресцентный	1,65	2,06	3,81
Cl ⁻	Рентгено-флуоресцентный	0,56	1,86	1,34
Потери при сушке, масс. %	ТГ/ДТА	39,3	33,06	35,26
ППП, масс. %	ТГ/ДТА	3,75	29,11	26,07
Удельная плотность, г/см ³	Гелиевая пикнометрия	2,167	2,451	2,402
pH водного раствора, содержащего 4 масс. % осадка		7,18	8,05	8,08
Удельная поверхность, м ² /г	БЭТ*	178	29	38
Средний размер частиц, нм	БЭТ*	16	84	66
Размер частиц, мкм	Электронная микроскопия	Менее 150	Менее 50	Менее 150
Размер частиц, мкм	Лазерная гранулометрия	0,35—110	0,28—30	—

* Метод низкотемпературной адсорбции азота (метод Брунауэра—Эммета—Тейлора)

но из аморфного материала (более 98 %), а в осадках партий 2 и 3 содержание кристаллических фаз (в основном CaCO₃ и α-кварца) высокое. Результаты термического анализа (ТГ/ДТА) показали, что осадки партии 1 содержат физически адсорбированную воду (42—45 %) и аморфный SiO₂. Содержание воды в осадках партий 2 и 3 ниже, однако для обоих образцов зафиксирована потеря массы в диапазоне 420—750 °С, обусловлен-

ная декарбонизацией карбоната кальция. Согласно расчетам, выполненным на основании этих данных, содержание CaCO₃ в осадках партий 2 и 3 составляет соответственно 55,99 и 48,63 %.

Все полученные данные обобщены в табл. 3.

Кинетика гидратации цементного теста, содержащего кремнеземсодержащие осадки. Согласно полученным калориметрическим кривым (рис. 2), замещение це-

мента осадками не снижает тепловыделения теста. Напротив, тепловой поток увеличился из-за эффектов нуклеации, имеющих место в цементном тесте, и вследствие пуццолановой активности аморфного нанокремнезема, стимулируемой также присутствием частиц CaCO₃. Тем не менее наличие суперпластификатора в дисперсии осадка вызвало увеличение индукционного периода (рис. 2, б и табл. 4). При увеличении дозировки дисперсии соответствующим образом увеличивалось общее содержание суперпластификатора (см. табл. 1). Несмотря на увеличение индукционного периода, относительное время схватывания, а также время достижения максимальной скорости гидратации цементного теста сократились. Пуццолановая активность кремнеземного осадка подтверждается увеличением суммарного количества выделившейся теплоты (рис. 3). Общее количество теплоты включает в себя теплоту гидратации цемента и теплоту пуццолановой реакции частиц нано-SiO₂ и Ca(OH)₂ [15].

Прочность растворов и пуццолановая активность осадка. Результаты испытаний механических свойств растворов приведены на рис. 4. На начальном этапе (1 сут) на прочность при изгибе оказывал влияние суперпластификатор в различных дозировках. В случае осадка партии 1 прочность при изгибе была наименьшей из-за высокого содержания суперпластификатора (0,68 %) и, вероятно, из-за особенностей химического состава и примесей, таких как раствори-

РЕВОЛЮЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ

Инновационное мышление и практический опыт – вот что позволяет Lahti Precision создавать индивидуальные решения для своих заказчиков.

Конструкция установки дает возможность разрабатывать устройства гравитационного типа без винтовых конвейеров. А это – высокая отказоустойчивость и низкие затраты на обслуживание.



Экономически эффективная разгрузка, транспортировка, дозирование цемента, зольной пыли и шлакового порошка без использования винтовых устройств

Компания Lahti Precision осуществляет разработку с учетом всех потребностей заказчика. Объемы проектов варьируются от поставки отдельных единиц оборудования до комплексной модернизации или создания полностью нового предприятия с технологической подготовкой производства.

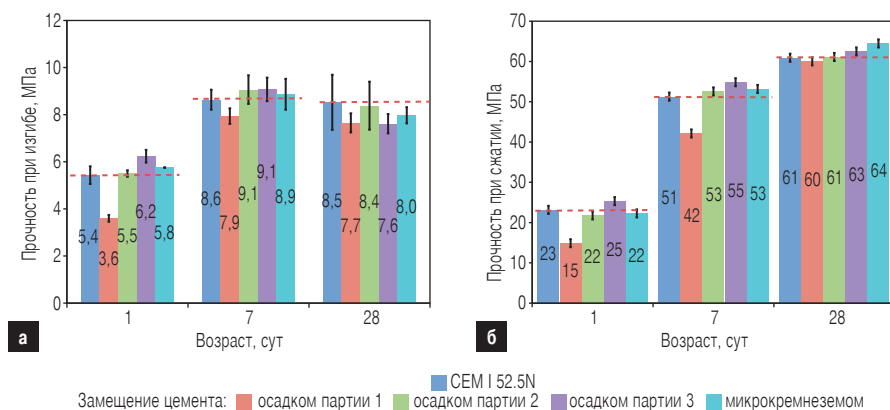


Рис. 4. Прочность при изгибе (а) и сжатии (б) растворов при 7 %-м замещении цемента

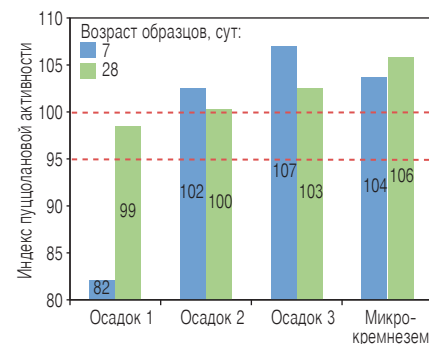


Рис. 5. Пуццолановый индекс для образцов в возрасте 28 сут

мый в воде P_2O_5 . Напротив, осадки партий 2 и 3 уже в первые сутки обеспечили значения прочности при изгибе, сопоставимые с контрольным раствором, и даже более высокие, чем прочность раствора с суспензированным микрокремнеземом (в случае партии 3). К возрасту 7 сут все испытанные растворы имели сравнимые значения прочности при изгибе, за исключением растворов, полученных для партии 1. В 28-суточном возрасте прочность при изгибе растворов с осадком партии 2 соответствовала показателям контрольного раствора.

Что касается прочности при сжатии (рис. 4, б), на образцах 1-суточного возраста можно наблюдать влияние суперпластификатора. В этом возрасте только раствор, приготовленный с использованием осадка партии 2, показал прочность при сжатии несколько выше, чем для стандартного раствора. При использовании осадков партии 1 прочность при сжатии была самой низкой. В возрасте 7 сут при использовании осадков партий 2 и 3, а также микрокремнезема достигнута прочность, сопоставимая с контрольными образцами. Та же тенденция наблюдалась и для 28-суточной прочности при сжатии образцов с осадками партий 2 и 3. Раствор с осадком партии 1 в этом возрасте имел самую низкую прочность при сжатии (60 МПа). Значения прочности при сжатии в возрасте 7 и 28 сут были использованы для определения индекса относительной пуццолановой активности кремнеземистых осадков. Пуццолановый индекс (рис. 5) рассчитан с использованием прочности при сжатии контрольного раствора, принятой за 100 %.

Видно, что кремнеземные осадки обладают пуццолановой активностью, и это подтверждает результаты изотермической калориметрии. Для всех образцов, содержащих кремнеземные осадки, индекс активности находился в диапазоне 82—107. Только в случае осадка партии 1 он был ниже 100. Растворы с осадками партий 2 и 3 в возрасте 28 сут имели индекс пуццолановой активности 100—103. Для микрокремнезема индекс пуццолановой активности, как правило, не

ниже 95 [16]; это означает, что исследованные кремнеземсодержащие осадки можно отнести к пуццолановым материалам.

Выводы

Изученные образцы кремнеземсодержащих осадков состоят из высокоагломерированных нано- и микрочастиц. В них велико содержание аморфных SiO_2 и $CaCO_3$ и присутствуют некоторые примеси, происходящие от исходных полировочных композиций. Агломерированные частицы можно диспергировать до состояния индивидуальных нано-частиц и в виде стабилизированных дисперсий вводить в состав бетона. Механические свойства (прочность при изгибе и сжатии) образцов, содержащих 7 % кремнеземсодержащих осадков, были аналогичны показателям контрольных образцов, а в некоторых случаях — несколько выше. Таким образом, кремнеземсодержащие осадки партий 2 и 3 можно отнести к пуццолановым материалам с индексом активности выше 100. Полученные результаты показывают, что высококремнеземистые отходы производства солнечных батарей можно использовать в качестве активной минеральной добавки для частичного замещения цемента в растворах.

Выражение признательности

Данное исследование выполнено в виде проекта M81.1.09338 в рамках Исследовательской программы по инновационным материалам (www.m2i.nl) и Седьмой программы Европейского Сообщества ProMine: Продукты с использованием наночастиц из новых минеральных ресурсов в Европе, FP7-HMP-2008-LARGE-2 по соглашению о гранте 228559. Авторы также хотели бы выразить свою благодарность П.Р. Спешу за сотрудничество, а также поблагодарить спонсоров исследовательской группы по строительным материалам университета г. Эйндховена.

ЛИТЕРАТУРА

- Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D. Supplementary cementitious materials // *Cement and Concrete Res.* 2011. Vol. 41. P. 1244—1256.

- Dunster A. Silica fume in concrete // Information paper N° IP 5/09, Garston: IHS BRE Press, 2009.
- Quercia G., Brouwers H.J.H. Application of nano-silica (nSi) in concrete mixtures // 8th fib International Ph.D. Symposium in Civil Engineering, Lyngby, Denmark: DTU Byg, 2010. P. 431—436.
- Phylipsen G.J.M., Alsema E.A. Environmental life-cycle assessment of multicrystalline silicon solar cell modules // NOVEM report 95057 (September 2005). Department of Science, Technology and Society, Utrecht University. P. 1—65.
- Yamamoto Y., Yamada T., Satou T., Ishizuka M. et al. Development of polishing technique for silicon wafer // *Advanced Materials and Optoelectronics*, 3rd Technical report, Sumitomo Osaka Cement Co. Ltd, 2002. P. 4—9.
- Min Kim J., Kwan Kim Y. Two possible ways of lowering the production cost of crystalline silicon wafers for solar cells // *J. Ceramic Processing Res.* 2004. Vol. 5, N 3. P. 227—231.
- Morioka Y., Kinoshita M., Haba Sh. An Approach to Slurry Characterization for CMP // Nitta Haas res. paper, PacRim-CMP, 2004. P. 153—155.
- British Cement Association. Emissions factor for cement provided by the British Cement Association, June 2006 (www.bca.org.uk).
- NEN-EN 196—1. Methods of testing cement. Pt 1: Determination of strength. European Commission for Standardization (CEN), 2005. P. 1—36.
- Van der Putten J.J.G. The smart use of waste nano-silica rich sludge from photovoltaic production process as a sustainable cement replacement // Master thesis, Faculty of the Built Environment, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2012. P. 1—115.
- Justnes H., Ostnor T. Pozzolanic, amorphous silica produced from the mineral olivine // Proc. 7th CANMET/ACI Intern. Conf. on Fly ash, Silica fume, Slag, and Natural pozzolans in Concrete. Vol. II. July 22—27, Chennai, India, 2001. P. 769—781.
- Sheng H. Lin, Chung R. Yang. Chemical and physical treatments of chemical mechanical polishing wastewater from semiconductor fabrication // *J. of Hazardous Materials*. 2004. Vol. B108. P. 103—109.
- Dena W., Huang Ch. Electrocoagulation for removal of silica nano-particles from chemical-mechanical-planarization wastewater // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005. Vol. 254. P. 81—89.
- Budiman P.A. Treatment of Chemical Mechanical Polishing Waste Water of Semiconductor Manufacturer // Thesis for Master degree, National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan, April 2006. P. 1—96.
- Bruegel K. van. Simulation of hydration an formation of structure in hardening cement based materials // PhD. Thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 1991. P. 1—305.
- NEN EN 13263—1 A1 Silica fume for concrete — Pt 1: Definitions, requirements and conformity criteria. Netherlands Standardization Institute, 2005. P. 1—29.