

# 硅切割废砂浆制备 $\delta$ -层状 结晶二硅酸钠的研究

徐冬梅, 全宇

(山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510)

**摘要:**介绍了硅切割废砂浆的来源、组成以及 $\delta$ -层状结晶二硅酸钠作为优异的无磷洗涤助剂的性能和特点。提出在回收废砂浆中的磨料碳化硅粉和切削液聚乙二醇的同时,以废砂浆中的硅粉为硅源,制备 $\delta$ -层状结晶二硅酸钠,并阐述了该方法的基本原理和工艺流程。探讨了该方法中各种因素对产品质量的影响;确定了最佳的工艺条件:①水解反应中,废砂浆干粉和氢氧化钠的质量比1.85:1,反应温度80℃,反应时间210 min;②二硅酸钠晶型转化(S $\rightarrow$  $\delta$ )中,焙烧温度690~710℃,焙烧时间60~70 min,所得产品的最大钙离子交换能力为344 mg/g,最大镁离子交换能力451 mg/g。

**关键词:**废砂浆;硅;层状结晶二硅酸钠;碳化硅

**中图分类号:**TQ127.2

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2010)12-0047-03

## Synthesis of crystalline $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ from drained slurry generated by cutting silicon crystal

XU Dong-mei, TONG Yu

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

**Abstract:** The sources and compositions of drained slurry generated by cutting silicon crystal is introduced in the paper. The performance and characteristics of crystalline  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , as an excellent builder of phosphate-free detergent, is introduced too. A new recovery method of the SiC abrasives and the PEG cutting fluids from drained slurry with synthesis of crystalline  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  from silicon powder in drained slurry is proposed. The basic principles and the technological process are described. The effects of various factors on product quality are investigated and the optimal conditions are determined: ① in the hydrolytic reaction, the mass ratio of dry powder of drained slurry to NaOH is 1.85:1, reaction temperature is 80℃, reaction time is 210 min; ② as crystal transformation of  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (S $\rightarrow$  $\delta$ ), calcination temperature is 690~710℃, calcination time is 60~70 min. Under the optimal conditions, the calcium ion exchange capacity of the product reaches 344 mg  $\text{CaCO}_3/\text{g}$ , and the magnesium ion exchange capacity reaches 451 mg  $\text{MgCO}_3/\text{g}$ .

**Key words:** drained slurry; silicon; crystalline layered sodium disilicate; silicon carbide

在半导体制造工业中,大量的单晶硅和多晶硅用于制造太阳能电池、半导体、液晶显示屏等电子产品,而整体的单质硅体多采用线性切割的方法分割成符合要求的硅片,该生产过程就产生了大量难以处理的废砂浆。废切割砂浆中混有20%~40%(质量分数)的高纯硅粉,若直接排放会造成环境污染和贵重硅材料的浪费。近年来,国内外的许多专利<sup>[1-7]</sup>都报道了硅切割废砂浆的回收技术和工艺;这些专利多是采用气流分选、重液浮选等方法分别回收废砂浆中的碳化硅、硅粉,这些技术往往存在一些弊端与缺陷,主要靠物理方法实现废砂浆中单质硅粉的回收,对于设备要求高,能耗大,不够经济合理。层状结晶二硅酸钠( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )是由硅氧四面体有序排列构成的晶体;其晶型有 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 型<sup>[8]</sup>。 $\delta$

型占主要成分的层状结晶二硅酸钠结合 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的能力极好,层硅可完全替代三聚磷酸钠(STPP)成为绿色环保的洗涤助剂<sup>[9]</sup>。笔者提出在碱性条件下,将硅切割废砂浆中的单质硅粉溶于软水,通过固液分离,实现回收碳化硅粉的同时制备层状结晶二硅酸钠,该工艺能有效地降低废砂浆回收成本,实现了废物利用、产品制备、经济环保三者统一。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

某硅片切割厂废弃的硅切割废砂浆;甲基红(HG/T 3449—1999);EDTA二钠(GB/T 1401—1998);硫酸、氟化钠、氢氧化钠、盐酸、无水氯化钙、氯化镁,均为分析纯。北京瑞利分析仪器公司

收稿日期:2010-07-15

基金项目:山东科技大学“春蕾计划”资助项目(2008BWZ055)

作者简介:徐冬梅(1975-),女,博士,副教授,主要研究方向为化工过程模拟与优化、有机硅及精细化学品,通讯联系人,xudongmei.cn@163.cn;全宇(1987-),男,硕士生,254269829@qq.com。

WFX-310 原子吸收分光光度计。

## 1.2 基本原理与工艺流程

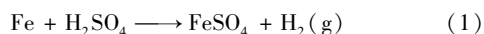
硅切割废砂浆是在线切割机带动钢丝切割单质硅的过程中形成的,其主要成分如表 1 所示。

表 1 硅切割废砂浆的组分

硅切割废砂浆组分	质量分数/%
聚乙二醇(PEG,黏稠液体)	40~50
碳化硅(SiC,固体粉末)	23~33
硅粉(Si,固体粉末)	20~24
铁屑(Fe,固体粉末)	2.5~3.0

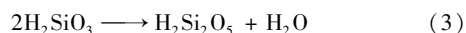
根据硅切割废砂浆中各组分的含量以及各组分的物理、化学性质,硅切割废砂浆制备 $\delta$ -层状结晶二硅酸钠包括以下几个主要的操作步骤:

(1) 除铁。废砂浆中约含质量分数 3% 的铁粉,可采用硫酸酸浸、真空抽滤、洗涤的方法去除;该工艺原理如式(1)所示。

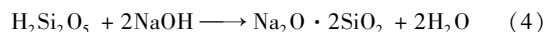


将含有硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4$ )的滤液蒸发干燥,制成粉状硫酸亚铁固体,可用于工业用水、各种工业废水、城市污水等的净化处理。

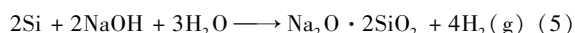
(2) 硅粉水解。以废砂浆中的硅粉作为硅源制备无定形的二硅酸钠;在软水介质中,硅粉在氢氧化钠的催化作用下,发生水解反应,生成硅酸的同时释放出氢气,随着反应的进行水合硅酸单体继续聚合成二元体。如式(2)、式(3)所示。



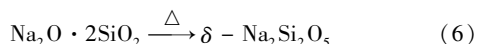
二元硅酸又和过量的 NaOH 反应生成无定形的二硅酸钠,反应原理如式(4)所示。



综上所述,该反应过程可由式(5)表示。



(3) 晶型转化。由无定形的二硅酸钠转变成层状结晶二硅酸钠,该过程是一个结晶过程,关键在于控制结晶化反应;焙烧时间和焙烧温度是合成层状结晶二硅酸钠的决定性因素,要通过适当温度和时间的热处理,将无定形的二硅酸钠转化为层状晶体结构<sup>[10-11]</sup>。如式(6)所示。



该实验中,由硅切割废砂浆制备层状结晶二硅酸钠的工艺采用了如图 1 的流程。

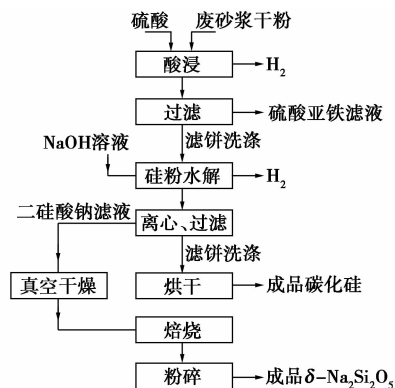


图 1 硅切割废砂浆制备 $\delta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  工艺流程

## 1.3 实验步骤

(1) 原料预处理。取 10.0 g 废砂浆,对其进行水洗、真空抽滤,然后将滤液回收、精馏,得到水溶性的聚乙二醇切削液;然后将滤饼放入稀硫酸中加热至 40℃,恒温至无氢气生成,继续浸泡 48 h。将酸浸后的物料真空抽滤,把含有硫酸亚铁的滤液蒸发干燥,制成粉状硫酸亚铁固体,可用于工业用水、各种工业废水、城市污水等的净化处理;再将滤饼洗涤、真空干燥,可得到碳化硅粉、硅粉的黑色混合砂粉,约 5.8 g。

(2) 硅粉水解制备无定形二硅酸钠。将 5.8 g 由步骤(1)制备的碳化硅、硅混合砂粉置于三口烧瓶中,加入一定量的 NaOH 溶液,在一定温度下进行反应 210 min。反应完成后,对物料进行离心、抽滤,将滤饼多次洗涤、干燥,即可得到 3.6 g 成品碳化硅,按 GB/T 2480—2008 检测碳化硅粉;而滤液即为二硅酸钠溶液。

(3) 无定形二硅酸钠制备层状结晶二硅酸钠。将步骤(2)制备的二硅酸钠溶液进行真空浓缩、蒸发干燥,得到无定形二硅酸钠;再将干燥后的二硅酸钠放于坩埚中,置于箱形电阻炉中,一定温度下加热 70 min,实现晶型由无定形向 $\delta$ 相的转化( $S \rightarrow \delta$ )。最后把层硅冷却、粉碎至 250~300 目即得到成品粉状层状结晶二硅酸钠,约 7.1 g。

(4) 离子交换能力测试。采用 GB/T 19421—2008 的方法对成品层硅进行钙交换能力和镁交换能力测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅粉水解

#### 2.1.1 NaOH 用量的确定

硅酸钠通常表示为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ,其中 $n$ 值为硅酸钠的模数(modulus)。该实验中需要在实验步骤

(2)中控制 NaOH 的用量将生成的无定形硅酸钠的模数较为精确地调节至 2.0。将 5.8 g 混合砂粉置于不同量的 NaOH 溶液中,在 80℃ 下,反应 210 min,反应完成后硅酸钠溶液的模数采用 GB/T 4209—2008(工业硅酸钠)中的方法测定。实验结果如图 2 所示。实验表明,NaOH 用量越大,硅酸钠的模数将会越小,而制备二硅酸钠所用氢氧化钠的最佳质量为 3.14 g,即废砂浆干粉和氢氧化钠的最佳质量比为 1.85:1。

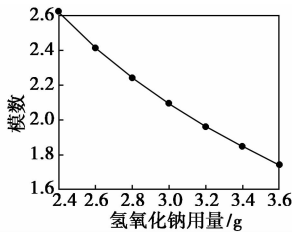
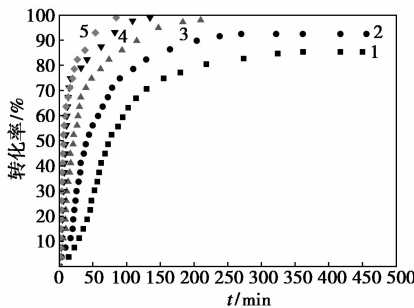


图 2 NaOH 用量与硅酸钠模数的关系

### 2.1.2 水解反应温度、反应时间对硅粉转化率的影响

在不同的温度以及不同的时间段对硅粉的转化率进行了考察,结果如图 3 所示。



1—70℃;2—75℃;3—80℃;4—85℃;5—90℃

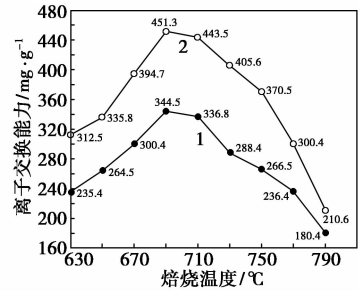
图 3 水解反应温度、反应时间与硅粉转化率的关系

实验结果表明,反应温度在 85℃ 以上时,前期反应过于剧烈而不易于控制,后期反应转化率增长减缓;而反应温度过低时,转化率虽然随着时间进行而增加,但最终的转化率较小,较大程度地影响了碳化硅产品的质量。因此,将硅水解反应的最佳工艺条件选择在 80℃ 下,反应 210 min,转化率可以达到 100%。

## 2.2 晶型转化最佳工艺条件的确定

### 2.2.1 焙烧温度对层硅钙、镁离子交换能力的影响

将样品分别在不同的温度下,焙烧时间 55 min;然后依照 GB/T 19421—2008 对样品层硅进行钙交换能力和镁交换能力的测试,结果如图 4 所示。



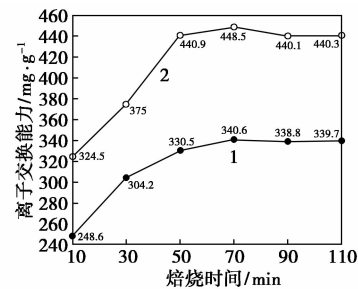
1—CaCO<sub>3</sub>;2—MgCO<sub>3</sub>

图 4 不同焙烧温度下样品的离子交换能力

从图 4 可知,随着温度逐渐升高,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 交换能力不断增强,当温度达到 690℃ 时,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 交换能力最强。焙烧温度继续升高超过 710℃ 时,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 交换能力下降快速;因此烧结温度应控制在 690~700℃。

### 2.2.2 焙烧时间对层硅钙、镁离子交换能力的影响

在焙烧时间内,要能够保证无定形二硅酸钠的晶核产生、充分长大,同时保证其他晶型向  $\delta$  晶型的转变有充分的时间完成。选取焙烧温度 690℃,将焙烧了不同时间的无定形二硅酸钠样品,进行离子交换能力检测,结果如图 5 所示。



1—CaCO<sub>3</sub>;2—MgCO<sub>3</sub>

图 5 不同焙烧时间下样品的离子交换能力

焙烧时间对产品的离子交换能力有很大影响;焙烧时间在 70 min 以内时,离子交换能力增长较快,最大值出现在 60~70 min 之间;当焙烧时间在 70~110 min 时,交换能力增长缓慢,甚至有略微下降的现象。因此,焙烧时间应控制在 60~70 min 为宜。

## 3 结语

笔者研究了一种回收硅切割废砂浆中的磨料碳化硅粉和切削液聚乙二醇的同时,以废砂浆中的硅粉为硅源,制备  $\delta$ -层状结晶二硅酸钠的新工艺。通过实验确定了最佳的工艺条件:将质量比为 1.85:1

(下转第 51 页)

## 1.2 电极的制备

### 1.2.1 钛基的预处理

钛片置于质量分数为18%的盐酸中,加热煮沸10 min,而后冲洗干净表面的盐酸,三次水中再超声清洗15 min,置于盛有三次水的烧杯中备用。

### 1.2.2 Pd/PEG 电极和 Pd/EG 电极

将预处理好的钛片超声15 min,于15 mL水热反应釜中,依次加入10 mL PdCl<sub>2</sub> 溶液(5 mmol/L)、0.5 mL 聚乙二醇 600 (PEG) 或者 0.5 mL 乙二醇 (EG),然后在红外干燥箱中于180℃下反应10 h。反应完成后待冷却至室温,取出钛基体,在70℃下烘干0.5 h,制得 Pd/PEG 电极和 Pd/EG 电极。

### 1.2.3 Pd-EDTA/PEG 电极和 Pd-EDTA/HCHO 电极

超声处理好的钛片置于水热釜中,依次加入10 mL PdCl<sub>2</sub> 溶液(5 mmol/L)(Pd<sup>2+</sup>与EDTA按摩尔比1:1)配合溶液、1 mL 甲醛(10%)或者聚乙二醇 600 (PEG),然后在红外干燥箱中于180℃下反应10 h。反应完成后冷却至室温,取出钛基体,在100℃下烘干0.5 h,制得 Pd-EDTA/PEG 电极和 Pd-EDTA/HCHO 电极。

### 1.2.4 Pd/HCHO 电极

超声处理好的钛片置于水热釜中,然后加入5 mL PdCl<sub>2</sub> 溶液(25 mmol/L)、5 mL 三次水、1 mL 甲醛(10%,质量分数),在红外干燥箱中于180℃下反应10 h。反应完成后冷却至室温,取出钛基体,在

100℃下烘干0.5 h,制得 Pd/HCHO 电极。

## 1.3 电化学性能测试

电化学测试在三电极玻璃电解槽中进行,工作电极为 Pd/PEG、Pd-EDTA/PEG、Pd-EDTA/HCHO、Pd/EG、Pd/HCHO 电极,参比电极为饱和甘汞(SCE),对电极是大面积铂电极。测试前向电解槽内通 N<sub>2</sub> 15 min 以除去溶解氧,测试过程中始终保持 N<sub>2</sub> 通过液面上方,所有测试均在室温(22 ± 2)℃下进行。

## 2 结果与讨论

图1分别是 Pd/PEG (a)、Pd-EDTA/PEG (b)、Pd-EDTA/HCHO (c)、Pd/EG (d) 和 Pd/HCHO (e) 电极的 SEM 图。从图1(a)看出,钯催化剂颗粒大小不均匀,电极表面催化剂颗粒的多孔结构不是很明显,而且颗粒的边角轮廓模糊,整体感觉催化剂颗粒“淹没”在黑暗中。图1(b)中催化剂颗粒明显变小,颗粒之间堆积联接到一起,呈现出较明显的多孔结构,但是还有被“淹没”的痕迹。这是因为 Pd/PEG 和 Pd-EDTA/PEG 电极的制备过程中加入了聚合物 PEG 作还原剂,多余的 PEG 在高温下形成不导电的有机物质残留在电极表面,粘结在催化剂粒子周围,从而形成部分阴影。图1(c)是在 EDTA 存在下制备的钯纳米颗粒 SEM 图,可以看出钯颗粒为大小均匀的球形,粒子直径约为 60 nm,这些微小的钯催化剂颗粒在钛片表面紧密结合,形成了纵横

(上接第49页)

的废砂浆干粉和氢氧化钠,在80℃软水中反应210 min,制备无定形二硅酸钠;再将无定形二硅酸钠在690~710℃下焙烧60~70 min,得到层状结晶二硅酸钠。所得产品碳化硅符合 GB/T 2480—2008 规定,产品层状结晶二硅酸钠的最大钙离子交换能力为344 mg/g,最大镁离子交换能力为451 mg/g。

## 参考文献

- [1] Zavattari C, Fragiaco G. Method for the separation, regeneration and reuse of the exhausted glycol-based slurry; US, 6231628 [P]. 2001-05-15.
- [2] Tsubata T, Nishi T, Miyata T. Method of recovering silicon; JP, 2001278612 [P]. 2001-10-10.
- [3] Fragiaco G. Process and apparatus for treating exhausted slurries for the recovery of their reusable components; WO, 2006/137098A1 [P]. 2006-12-28.
- [4] Zavattari C, Fragiaco G, Portaluppi E. Method for treating an exhausted glycol-based slurry; US, 7223344B2 [P]. 2007-05-29.
- [5] 金柏林, 陈钧, 陈不烈. 单晶硅切割废液的处理回收方法; 中国, 101113029A [P]. 2008-01-30.
- [6] 杨建锋, 高积强, 陈畅, 等. 一种从切割废砂浆中回收硅粉和碳化硅粉的方法; 中国, 101130237A [P]. 2008-02-27.
- [7] 奚西峰, 宋涵. 一种硅晶圆切割废砂浆中聚乙二醇和碳化硅回收利用的方法; 中国, 101474511A [P]. 2009-07-08.
- [8] Subasri R, Nafe H. Phase evolution on heat treatment of sodium silicate water glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354: 896-900.
- [9] 周明义, 乔辉, 焦翠云. 新一代无磷洗衣粉助洗剂—层状结晶二硅酸钠 [J]. 现代化工, 1999, 19(6): 18.
- [10] Lucas A, Rodriguez L, Lobato J, et al. Synthesis of crystalline  $\delta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from sodium silicate solution for use as a builder in detergents [J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57: 479-486.
- [11] Falamaki C. Crystallization of  $\delta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-rich layered silicates from sodium silicate solutions: Seeding and temperature programmed  $\delta$ -phase embryo creation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 697-705. ■