

# 泡沫浮选晶硅切割废砂浆中碳化硅的研究进展

肖建军, 邱祖民\*, 黄伟, 罗春燕, 何维娟, 饶荣  
(南昌大学环境与化学工程学院, 江西 南昌 330031)

**摘要:**介绍了晶硅切割废砂浆中碳化硅的泡沫浮选方法。综述了影响硅与碳化硅泡沫浮选分离的因素,如废砂浆中颗粒粒度、砂浆浓度、捕收剂、起泡剂、pH、氧化形式与氧化程度、搅拌等。

**关键词:**泡沫浮选; 切割废砂浆; 硅; 碳化硅; 影响因素  
**中图分类号:** O647; TQ028.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)03-0037-04

## Research progress of froth flotation for silicon carbide in waste sawing slurry from crystalline silicon

XIAO Jian-jun, QIU Zu-min\*, HUANG Wei, LUO Chun-yan, HE Wei-juan, RAO Rong  
(School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** Froth flotation technology for silicon carbide in waste sawing slurry from crystalline silicon is introduced. The factors that influence the separation of silicon and silicon carbide are summarized, including particle size, density of slurry, collectors, foaming agents, pH, form and degree of oxidization and stirring.

**Key words:** froth flotation; waste sawing slurry; silicon; silicon carbide; influence factors

随着化石能源吃紧、环境污染日趋严重,太阳能光伏电池因其安全、清洁、高效、便利等特点,已然成为世界各国广泛关注并着重发展的战略性新兴产业,高纯晶硅材料也得到了广泛应用,目前有超过90%的太阳能电池以高纯多晶硅或单晶硅为原料<sup>[1-5]</sup>。高纯晶硅的切割通常采用由硬度高、粒度小的碳化硅磨料微粉与聚乙二醇(PEG)等黏性介质混合而成的砂浆配合多线锯完成<sup>[6-10]</sup>。切割时产生的热量及破损的碳化硅微粉、锯屑的混入使切割砂浆性质发生变化,因满足不了切割要求而成为废砂浆<sup>[11]</sup>。就现有晶硅切割废砂浆回收利用技术,较容易分离出黏性介质及大颗粒碳化硅并去除金属杂质,而难以彻底分离粒度分布有重叠且物理化学性质相近的小颗粒碳化硅和硅<sup>[12-13]</sup>。鉴于碳化硅的化学性质更稳定,常以酸法或碱法处理废砂浆除去硅来得到碳化硅,却无法去除碳化硅以回收价值更高的硅<sup>[14-15]</sup>。2004—2005年, Billiet等<sup>[16-17]</sup>提出采用泡沫浮选法以对硅表面有高选择性的有机表面活性剂分选线锯硅屑中的硅和碳化硅,尽管其具体配方和工艺不明,但泡沫浮选技术作为废砂浆中高纯硅与碳化硅的有效分离方法已经引起了人们的重视<sup>[18-21]</sup>。本文中综述了泡沫浮选晶硅切割废砂浆

中碳化硅的影响因素的研究进展,对于晶硅切割废砂浆的资源化处理及碳化硅与硅的回收利用具有指导意义。

## 1 晶硅切割废砂浆中碳化硅的泡沫浮选

经前处理的晶硅切割废砂浆为硅与碳化硅的混合悬浮液,碳化硅的泡沫浮选依靠其与硅表面性质的差异进行分选。高速搅拌使浆料处于湍流状态以保证碳化硅粉悬浮并以一定动能运动,经捕收剂选择性增强表面疏水性的碳化硅粉与浮选体系中弥散的气泡接触碰撞,碳化硅粉和气泡表面的水化膜薄化、破裂,形成三相润湿接触周边,黏附碳化硅粉的气泡形成矿化气泡浮升到液面气泡层,分离油、水相,油相中为浮选碳化硅,表面相对亲水的硅粉则留在砂浆中,分别洗涤回收实现碳化硅与硅的分离<sup>[22]</sup>。

## 2 泡沫浮选碳化硅的影响因素

### 2.1 颗粒粒度

颗粒在浮选过程中气泡在其表面的张力、水的浮力以及自身重力对浮选分层后的状态有明显影响。贺欢欢<sup>[23]</sup>分别研究了颗粒度为1 200、1 500、

收稿日期:2014-09-29

基金项目:国家自然科学基金项目(21276121);江西省自然科学基金项目(20122BAB203021);江西省科技攻关项目(20121BBG70002)

作者简介:肖建军(1988-),男,硕士生;邱祖民(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事固体废物处理与资源化应用、功能材料等相关研究,通讯联系人,0791-83969281, mzqiu@ncu.edu.cn。

2 000 目的废砂浆的浮选情况,发现粒度越大,浮选后分层效果越好,下层越澄清;粒度越小,下层越浑浊。并认为 1 500 目和 2 000 目的碳化硅粒度超出浮选下限,因此浮选效果不如 1 200 目的碳化硅。

侯思懿等<sup>[24]</sup>考察不同粒度对上层浮选碳化硅的回收率及纯度的影响发现,随着粒度的增大,碳化硅的回收率逐渐降低,但其纯度逐渐增加。固体粒度越大,其诱导时间延长,不利于附着在气泡上,附着在气泡上的颗粒因附着力小于脱落力而从气泡上脱落则浮不出,导致其回收率降低;而粒度越细,选择性越差,细粒非选物随气泡-浮选颗粒絮团或矿化泡沫夹带水等形式混入浮选物组分,因此适当增大颗粒粒度可增加浮选物的纯度<sup>[25]</sup>。

## 2.2 砂浆浓度

贺欢欢<sup>[23]</sup>研究不同砂浆浓度对浮选上层碳化硅和下层硅含量的影响,随着砂浆浓度的增加,分选效果先无较大变化,后逐渐降低。在相同条件的浮选体系中,不同固体质量造成浮选药剂相对含量及颗粒分散程度不同,砂浆浓度越大,碳化硅被捕收的几率相对减小,而硅与碳化硅碰撞的几率相对增大,影响浮选效果。

侯思懿等<sup>[24]</sup>还考察了 400 mL 砂浆体系中不同砂粒质量对碳化硅浮选效果影响,也有类似结果。回收碳化硅的纯度随砂粒质量的增加先上升后下

降,在砂粒质量为 3 g 时达到最大值;随着体系中固体质量的加大,碳化硅的回收率开始变化不大,当砂粒质量超过 4 g 后急剧下降。

## 2.3 捕收剂

捕收剂主要在固-液界面发生作用,是最重要的一类浮选药剂,能选择性地提高碳化硅表面的疏水性,增加其可浮性,缩短碳化硅与气泡黏附所需时间,促进附着,增大碳化硅在气泡上的附着力,增强附着的牢固度。

黄美玲等<sup>[26]</sup>研究认为脂肪酸对线锯砂浆中碳化硅表面有选择性,硅粉与碳化硅粉的分选效果显著。非极性脂肪酸类捕收剂以液滴形式分散于砂浆中,随着捕收剂浓度的提高,碳化硅的吸附量增加,分离效果渐好;当脂肪酸浓度为 0.315 mol/L 时,分离效果最好,沉淀硅纯度达到 89.9% (质量分数,下同),浮选碳化硅纯度则有 99.3%;继续提高捕收剂浓度,增加油滴相互碰撞、接触的机会,当发生严重的兼并时,捕收剂的分散度便开始减小,捕收能力进而减弱。

贺欢欢<sup>[23]</sup>分别以 PT、柴油、油酸作为捕收剂浮选碳化硅,实验结果表明,PT 实验组的碳化硅上浮效果最好。侯思懿等<sup>[24]</sup>取煤油、柴油分别与水混合,测量对比两混合液的表面张力,发现煤油较柴油能更好地降低气液表面张力,而浮选时,降低气液表

(上接第 36 页)

[9] Guo Y X, Li Y Y, Cheng F Q, *et al.* Role of additives in improved thermal activation of coal fly ash for alumina extraction [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 110: 114 - 121.

[10] 王金龙, 任瑞晨, 李彩霞, 等. 循环流化床灰中铝的浸出行为及动力学研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31 (2): 266 - 270.

[11] 公明明. 微波强化盐酸浸取粉煤灰工艺过程研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.

[12] Eriksson J, Björkman B. MgO modification of slag from stainless steelmaking [C]. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, 2004: 455 - 459.

[13] Matjie R H, Bunt J R, Heerden J H P. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous south african coal [J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18 (3): 299 - 310.

[14] 赵鹏, 姚彩珍. 蒸压反应—低温煅烧提取粉煤灰中氧化铝的反应机理 [J]. *煤炭工程*, 2009, (5): 82 - 84.

[15] 裴新意, 赵鹏. 粉煤灰低温蒸压煅烧提取氧化铝的试验研究 [J]. *粉煤灰综合利用*, 2009, (1): 3 - 5.

[16] Wu Y S, Xu P, Chen J, *et al.* Effect of temperature on phase and alumin-a extraction efficiency of the product from sintering coal fly ash with ammonium sulfate [J]. *Chinese Journal of Chemical Engi-*

neering, 2014, DOI: 10. 1016/j. cjche. 2014. 09. 008.

[17] Wang R C, Zhai Y C, Ning Z Q. Thermodynamics and kinetics of alumina extraction from fly ash using an ammonium hydrogen sulfate roasting method [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2014, 21 (2): 144 - 149.

[18] Kayser A. Process of separating alumina from silica; US, 708561 [P]. 1902 - 09 - 09.

[19] Bai G H, Teng W, Wang X G, *et al.* Processing and kinetics studies on the alumina enrichment of coal fly ash by fractionating silicon dioxide as nano particles [J]. *Fuel Process Technology*, 2010, 91 (2): 175 - 184.

[20] Bai G H, Teng W, Wang X G, *et al.* Alkali desilicated coal fly ash as substitute of bauxite in lime-soda sintering process for aluminum production [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20 (s1): 169 - 175.

[21] Li H Q, Hui J B, Wang C Y, *et al.* Extraction of alumina from coal fly ash by mixed-alkaline hydrothermal method [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147/148: 183 - 187.

[22] Shemi A, Mpana R N, Ndlovu S, *et al.* Alternative techniques for extracting alumina from coal fly ash [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 34: 30 - 37. ■

面张力有利于捕收剂更好地分散,减小气泡胚形成最小直径,增加气泡生成几率,因此认为煤油相对柴油更适合作捕收剂。利用解吸实验和浮选前后物质的红外光谱分析确定出煤油和碳化硅的吸附形式主要为物理吸附<sup>[27]</sup>。

## 2.4 起泡剂

作为表面活性物质,起泡剂主要作用于气-液界面,降低界面张力,减小砂浆中气泡大小,抑制兼并,促进矿化和上浮过程中气泡的稳定性。

黄美玲等<sup>[26]</sup>研究了不同起泡剂浓度对上浮产物碳化硅与沉淀产物硅纯度的影响,起泡剂的加入及浓度变化对上浮碳化硅纯度影响不大,但对硅的沉淀分离有较明显的影响。适宜的起泡剂浓度有助于捕收剂的分散并充分发挥捕收作用,而过量起泡剂会吸附在碳化硅表面的捕收剂油膜上并露出亲水端增大碳化硅亲水性,降低其可浮性,从而导致沉淀硅纯度降低。贺欢欢<sup>[23]</sup>考察松节油透醇、正乙醇、仲辛醇作为发泡剂对碳化硅浮选的影响,其中松节油透醇最利于碳化硅上浮。

## 2.5 pH

黄美玲等<sup>[26]</sup>以脂肪酸为捕收剂,研究了 pH 2.0~7.5 范围内的泡沫浮选效果,pH 对分选影响较大,随 pH 增大分选效果有明显改善,当 pH 为 4.5 时出现最佳分选效果,随后又显著降低。呈弱酸性的脂肪酸作为一种阴离子捕收剂,随 pH 升高,溶液中解离出高浓度具有捕收效果的有效离子,可改善浮选效果。因吸附水中阴离子而表面带负电荷的碳化硅随 pH 升高电负性增强,将影响碳化硅对阴离子捕收剂的吸附,而不利浮选<sup>[28]</sup>。

在以煤油为捕收剂的浮选体系中,浮选碳化硅的纯度随 pH 增加先显著提高,后略有下降,在 pH 为 6.3 左右时,浮选碳化硅的效果较好,侯思懿等<sup>[24]</sup>认为分选过程中大颗粒碳化硅可浮选至上层,而在等电点小颗粒碳化硅才能团聚形成较大体系上浮。砂浆中 pH 较高时,其中碳化硅表面因吸附 OH<sup>-</sup>,状态发生变化,导致浮选效果有所下降<sup>[29]</sup>。

## 2.6 氧化作用

贺欢欢<sup>[23]</sup>研究了 280℃ 下氧化时间对碳化硅泡沫分选的影响,未氧化碳化硅粉的浮选效果较氧化碳化硅好,经一定时间的氧化处理,随时间的延长,分选效果变化不大。高纯碳化硅表面在氧化前呈疏水性,氧化后生成纳米级氧化层,导致疏水性降低,因此氧化后的碳化硅颗粒的浮选效果相比未氧化碳化硅的要低。另一方面,碳化硅表层形成的氧

化保护薄膜会阻碍氧的进入,进一步的氧化处理对其表面氧化层厚度影响不大,故在 280℃ 下,某一时间点以后,氧化时间的增加对碳化硅的浮选并无明显改变。

刘宇龙<sup>[30]</sup>考察经室温和 80℃ 水氧化后的分选效果,随着在室温水溶液中氧化时间的延长,下层硅的纯度先升高后降低,而其回收率先逐渐升高,后又快速增长。在适宜的水氧化条件下,硅表面形成的 Si—OH 亲水基团对浮选分离时硅在水中的充分分散有利。随着时间延长,硅表面出现 Si—O—Si 终止基团,呈现疏水性,不利分选。还发现,由于氧化方式不同而形成不同硅表面形态在水相中有着不同的表面活泼性,室温或 80℃ 水氧化后的硅因表面的硅-氧结合物较 280℃ 空气氧化形成热氧化膜的硅的活泼性好,而这种表面具有热氧化膜的硅的活泼性又为结构致密的二氧化硅所不及。

在 80℃ 水氧化条件下,随着时间的延长,碳化硅颗粒中氧质量分数基本在 0.1%~0.3%,而硅粉中氧质量分数差不多是碳化硅的 10 倍,不计空气中吸附氧的影响,可忽略碳化硅对总氧含量的贡献<sup>[30]</sup>。因此可以考虑在对硅与碳化硅混合体系进行泡沫浮选前,对其水溶液在 80℃ 下进行一定时间的氧化预处理,明显拉大硅与碳化硅表面亲疏水性差异,以更好分选。

## 2.7 搅拌作用

适当增加搅拌可使碳化硅与浮选药剂均匀分散,为碳化硅与气泡的碰撞和接触创造良好条件,提供与气泡表面水化膜的薄化破裂所必需的能量,促进浮选。然而,过分强烈的搅拌作用将使泡沫层处于不稳定状态,并导致矿化气泡上碳化硅的脱落力增大,增加其脱落几率,降低分选效率。

贺欢欢<sup>[23]</sup>研究了浮选转速对沉淀物质量及其中硅含量的影响。随着浮选转速的提升,沉淀物质量减少,硅含量增加。经剧烈搅拌,颗粒获得远大于自身热运动能的平均碰撞动能,使得颗粒间的接近力大于分散力<sup>[29]</sup>。砂浆中颗粒较细的硅易结合在大颗粒碳化硅上,浮选转速越大对这种有害结合越有利。

## 3 结语与展望

综述了泡沫浮选分离回收晶硅切割废砂浆中硅与碳化硅的方法;总结了影响碳化硅分选效果的主要因素。颗粒粒度和砂浆浓度对分选效果具有一定影响,这与废砂浆初始性质有关。晶硅切割废砂浆

的浮选依靠碳化硅与硅表面润湿性的差异,在相界面实现分离,但仅靠二者间初始的表面性质差异往往不能实现有效分离,因此在浮选过程中必须加入捕收剂、起泡剂、pH 调整剂等浮选药剂来增加碳化硅表面疏水性,提高其可浮性,达到有效分离硅与碳化硅的目的。另外,氧化形式与氧化程度、搅拌等也构成影响浮选的重要因素。

虽然泡沫浮选技术在晶硅切割废砂浆中硅与碳化硅的分离回收颇有前景,且近年来对于泡沫浮选晶硅切割废砂浆中碳化硅的研究取得了较大进展,但处理好以下问题仍是未来努力的目标:①在切割过程中,硅与碳化硅由于剧烈摩擦作用易产生机械黏接,在一定程度上增大了泡沫浮选的难度,考虑对浮选试样做适当的前处理以降低甚至消除不利黏接;②在实际应用中,还应该重点探究捕收剂、起泡剂、pH 调整剂的影响机理和规律,综合考虑主要影响因素,选出最佳的工艺参数和流程;③煤油、柴油等化石原料是研究较多的碳化硅捕收剂,以废弃食用油脂制备成廉价的替代药剂,通过乳化等合理手段降低药耗可望有效减少生产成本,加快推进工业化进程。如果以上问题能得到妥善解决,泡沫浮选技术将在晶硅切割废砂浆中硅与碳化硅的分离回收领域有更加长足的发展。

### 参考文献

[1] Lee A H I, Chen H H, Kang H Y. A model to analyze strategic products for photovoltaic silicon thin-film solar cell power industry [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15 (2): 1271 - 1283.

[2] Sahu S K, Asselin E. Effect of oxidizing agents on the hydrometallurgical purification of metallurgical grade silicon [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 121: 120 - 125.

[3] Kim E, Osseo-Asare K. Dissolution windows for hydrometallurgical purification of metallurgical-grade silicon to solar-grade silicon; Eh-pH diagrams for Fe silicides [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 127: 178 - 186.

[4] Trabelsi A. Internal quantum efficiency improvement of polysilicon solar cells with porous silicon emitter [J]. *Renewable Energy*, 2013, 50: 441 - 448.

[5] Möller H J, Funke C, Rinio M, *et al.* Multicrystalline silicon for solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 487 (1/2): 179 - 187.

[6] 徐冬梅, 全宇. 硅切割废砂浆制备  $\delta$ -层状结晶二硅酸钠的研究 [J]. *现代化工*, 2010, 30 (12): 47 - 49.

[7] Wang H Y, Tan Y, Li J Y, *et al.* Removal of silicon carbide from kerf loss slurry by Al-Si alloying process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 89: 91 - 93.

[8] Möller H J. Basic mechanisms and models of multi-wire sawing [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6 (7): 501 - 513.

[9] 黄美玲, 尹传强, 熊裕华, 等. 太阳能电池硅片线锯砂浆中硅屑的回收技术研究 [J]. *材料导报*, 2010, (s1): 263 - 265.

[10] 李彦林. 超薄级大直径太阳能级硅片线切割工艺及其悬浮液特性研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2007.

[11] 铁生年, 侯思懿, 汪长安, 等. 新能源硅产业碳化硅切割废料回收利用研究进展 [J]. *科技导报*, 2013, 31 (4): 74 - 79.

[12] 侯思懿, 铁生年. 酸浸除铁提纯硅片切割副产物工艺研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32 (9): 1916 - 1920.

[13] Yen-Chih L, Teng-Yu W, Chung-Wen L, *et al.* Recovery of silicon powder from kerf loss slurry by centrifugation [J]. *Powder Technology*, 2010, 200 (3): 216 - 223.

[14] 侯思懿, 铁生年, 汪长安. 硅片切割废砂浆中去除硅和二氧化硅工艺的研究 [J]. *人工晶体学报*, 2013, 42 (7): 1435 - 1439.

[15] 杨荣华, 赵传华, 张春雪, 等. 太阳能硅片切割废砂浆的分离及回收研究 [J]. *无机盐工业*, 2013, 45 (2): 45 - 47.

[16] Billiet R L, Nguyen H T. Photovoltaic cells from silicon kerf; US, 20030041895 [P]. 2004 - 08 - 24.

[17] Billiet R L, Nguyen H T. MEMS and MEMS components from silicon kerf; US, 6838047 [P]. 2005 - 01 - 04.

[18] 安徽苏源光伏科技有限公司. 一种碳化硅浮选剂及其制备方法; CN, 103623936A [P]. 2014 - 03 - 12.

[19] 安徽苏源光伏科技有限公司. 一种高纯碳化硅回收浮选剂及其制备方法; CN, 103623935A [P]. 2014 - 03 - 12.

[20] 铁生年. 硅片切割废液采用泡沫浮选回收分离硅和碳化硅粉体方法; CN, 102765722A [P]. 2012 - 11 - 07.

[21] 浙江大学. 分离硅粉体与碳化硅粉体的泡沫浮选方法; CN, 102600988A [P]. 2012 - 07 - 25.

[22] 沈政昌, 张建一, 杨丽君, 等. 泡沫分选技术现状 [A]. 第五届全国矿山采选技术进展报告会论文集 [C]. 安徽: 《矿业快报》杂志社, 2006.

[23] 贺欢欢. 硅片线锯废砂浆中硅与碳化硅分离技术研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2012.

[24] 侯思懿, 铁生年, 汪长安. 新能源硅产业硅片切割废砂浆中碳化硅的浮选工艺研究 [J]. *人工晶体学报*, 2014, 43 (3): 670 - 675.

[25] 黄波. 煤泥浮选技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.

[26] 黄美玲, 熊裕华, 魏秀琴, 等. 硅片线锯砂浆中硅粉与碳化硅粉的泡沫浮选分离回收 [J]. *电子元件与材料*, 2010, 29 (4): 74 - 77.

[27] 侯思懿, 铁生年. 煤油浮选硅片切割废砂浆中碳化硅的作用机理研究 [J]. *人工晶体学报*, 2014, 43 (5): 1302 - 1305.

[28] Lskra J. Flotation properties of silicon carbide [J]. *Ceramics International*, 1997, 23 (4): 337 - 342.

[29] 龚明光. 泡沫浮选 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.

[30] 刘宇龙. 硅片线锯废料中硅的回收技术研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2013. ■