

## 廢棄物處理

# 利用浮選技術分離矽泥之研究

李珣琦\*、謝雅敏\*\*、陳偉聖\*\*\*、施冠宇\*、申永輝\*

### 摘要

在矽泥的分選中，品位及回收率是 2 個重要的指標。本研究利用浮選法將矽泥中的矽及碳化矽分離，同時參考氧化還原電位作為浮選的影響參數，希望藉由氧化還原電位的控制，可以提高品位及回收率。經由浮選法分離矽泥之結果，在品位的分析結果中，在精礦及尾礦的品位分析，結果都為相近。在回收率的分析結果中，尾礦的回收率，傳統浮選法的結果約為電位浮選法的 5 倍。在精礦的回收率，電位浮選法的結果約為傳統浮選法的 4.5 倍。

【關鍵字】矽泥分選、氧化還原電位、傳統浮選法、電位浮選法

---

\*國立成功大學資源工程學系

\*\*台灣首府大學

\*\*\*國立成功大學資源再生及管理研究中心

# 一、前言

近幾年由於半導體產業及太陽能工業發展迅速，因此廢棄矽泥的產生量也日益增加。在台灣，每年約有 21,000~22,000 公噸的廢棄矽泥產生<sup>[1]</sup>，因此如何有效的將廢棄矽泥再利用，成為一個重要的課題。

廢棄矽泥的來源主要是半導體產業及太陽能工業的製程過程中所產生的研磨漿液，而這些研磨漿液的主要成分為有機溶劑(聚乙二醇, PEG、二乙二醇, DEG)、碳化矽(SiC)、矽(Si) 與微量的鐵等組成<sup>[2]</sup>，以往此漿液多以廢棄物處理，如果能回收矽泥中的碳化矽及矽，就能降低半導體產業及太陽能工業的製程成本。

廢棄矽泥的分選方法可以分為重力法、化學法及浮選法。重力法是利用碳化矽及矽之間比重的不同，利用水作為介質，將碳化矽及矽分離出來。先利用離心法將矽泥中的雜質清除，再利用酸洗劑去除矽泥中的金屬物質，此時矽泥中的主要成分為碳化矽及矽，再加入比重介於碳化矽及矽之間之浮選劑，再經離心力而得到矽及碳化矽<sup>[3]</sup>。

在化學法中，先將廢棄矽泥與酸混合，並利用加熱將矽泥中的固體及液體分離液體部分回收水及醇類，固體部分回收碳化矽及矽之混合矽泥，再利用混合酸液可以得到碳化矽及矽<sup>[4]</sup>。浮選法是一種傳統及快速的方法<sup>[5]</sup>，由於碳化矽及矽在矽泥當中的成分比重相似，因此在浮選當中，可以利用不同的陽離子型界面活性劑將矽泥中的碳化矽及矽分離<sup>[6]</sup>。由於浮選的過程中，浮選的時間、礦漿濃度及不同的界面活性劑都會影響品位及回收率，因此進一步利用矽泥中的碳化矽及矽表面性質不同，藉由氣泡及調整劑的作用使礦漿中的碳化矽及矽分為親水性及疏水性，利用氣泡將礦漿中的疏水性矽礦粒形成泡沫層而濃集，而親水性之碳化矽礦粒則留在礦漿中，而達到碳化矽及矽之分離<sup>[7]</sup>。將電位參數應用在浮選法當中開始於硫化礦物的浮選，利用礦漿中礦物粒子及捕集劑的氧化還原的變化，造成礦物粒子的 zeta 電位不同，使得礦物粒子表面的性質產生改變，可以用來控制礦物的分選<sup>[8]</sup>。

由上述可知，利用重力法雖然可以得到較高的碳化矽或矽，但是需要長時間的沈降才能得到較高的回收率。而酸洗法是近幾年較常用的將碳化矽及矽分離方法，可回收純度較高的碳化矽及矽，但是由於需要等溫度冷卻及配合酸洗，因此回收的

時間會變長，而無法快速的得到分離的碳化矽及矽。浮選法控制參數為礦漿的 pH 值、界面調整劑等參數，但是在浮選藥劑上需要不斷推測。

本研究利用浮選法並加入氧化還原電位成為控制參數，藉由參考礦漿電位的變化，一起控制礦物表面的反應，使其疏水化或親水化，從而達到浮選分離的目的。

## 二、實驗流程

本研究所蒐集之廢棄矽泥先進行物理化學性質(粒徑分佈、化學成分)之分析(表 1)，由物理化學性質分析結果中得知，廢棄矽泥 pH 值為中性、含固量為 70%、矽含量為 25%及碳化矽含量為 75%。然後以浮選方式將矽泥中矽及碳化矽分開，在浮選過程中，藉由探討傳統浮選法及電位浮選法之不同，以瞭解回收品位及回收率之差異(圖 1)。

表 1 物理化學性質分析

	pH	含固量(%)	碳化矽含量(%)	矽含量(%)	平均粒徑( $\mu m$ )
矽泥	7	70	75	25	12.52

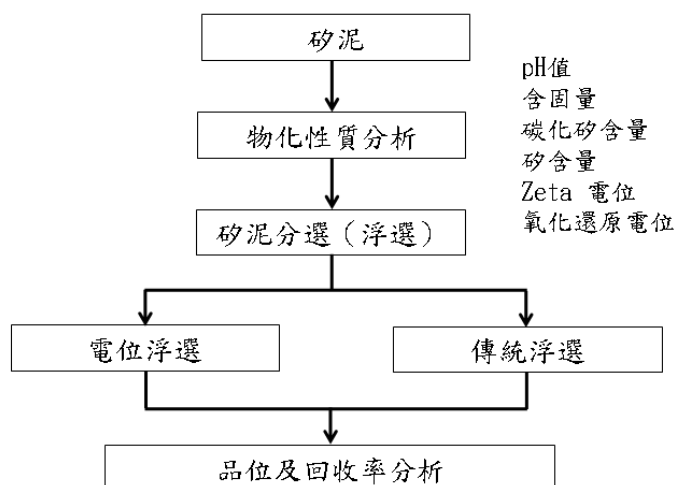


圖 1 實驗流程圖

### 三、結果與討論

#### 3.1 Zeta 電位及氧化還原電位之分析結果

在利用浮選法分離矽與碳化矽粒子之前，先確定二種粒子在不同酸鹼度溶液中，粒子表面所帶的電性，由 Zeta 電位分析結果可以得知(圖 2)(圖 3)，碳化矽的等電點約為 pH 值 2.5，矽的等電點約趨近於 pH 值 1，除碳化矽當 pH 值在 1 及 2 之間表面帶正電荷，碳化矽大於 2 以上及矽二種的粒子表面皆帶負電荷。除了表面電位之外，礦漿中離子濃度也會影響浮選結果，由氧化還原電位分析結果可以得知(圖 2)(圖 3)，碳化矽氧化還原電位在 pH 值小於 10，氧化還原電位皆為正值；pH 值大於 10，氧化還原電位皆為負值。矽氧化還原電位在 pH 值小於 11，氧化還原電位皆為正值，pH 值大於 11，氧化還原電位皆為負值。在酸性的環境當中，氧化性越強，在鹼性的環境當中，則是還原能力越強。

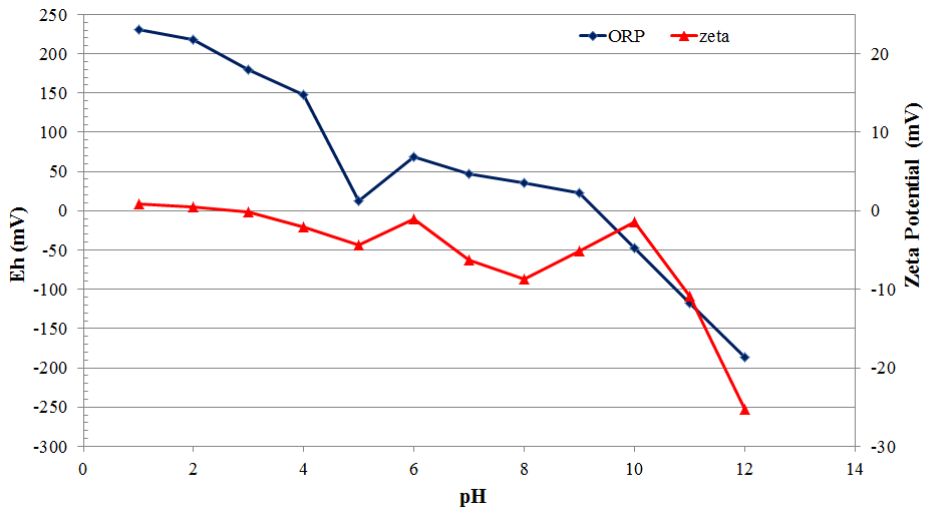


圖 2 碳化矽粒子之 Zeta 電位及氧化還原電位隨 pH 值變化圖

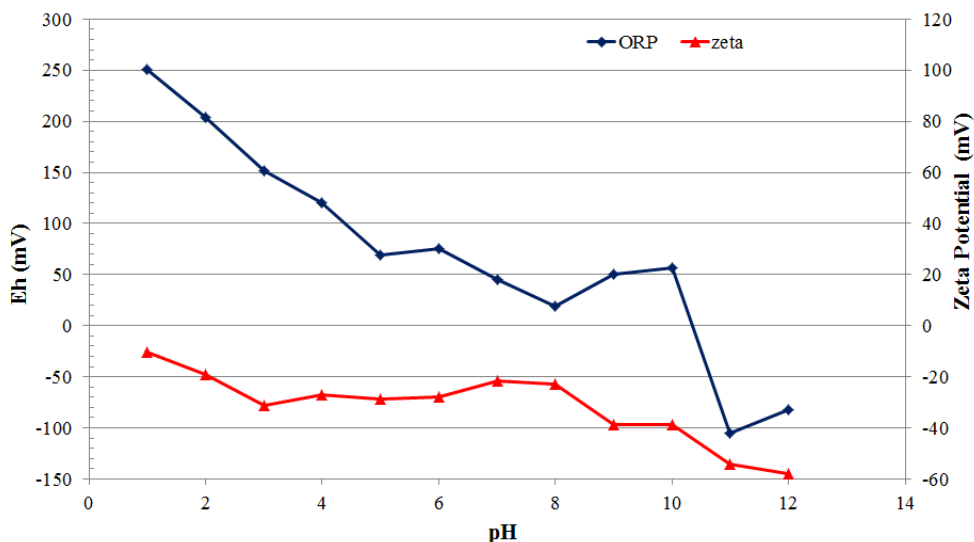


圖 3 矽粒子之 Zeta 電位及氧化還原電位隨 pH 值變化圖

### 3.2 矽泥浮選結果

本研究利用傳統浮選法及電位浮選法將矽泥中之矽及碳化矽進行分選其分析結果如下表所示(表 2)，由傳統浮選法結果可以得知，精礦的品位為 97.8%，回收率為 18.23，尾礦的品位為 52.77%，回收率為 42.93%。電位浮選法結果可以得知，精礦的品位為 98%，回收率為 80.61，尾礦的品位為 51.86%，回收率為 9.54%。

表 2 浮選結果比較表

分析結果 浮選方法	精礦		尾礦	
	品位(%)	回收率(%)	品位(%)	回收率(%)
傳統浮選法	97.8	18.23	52.77	42.93
電位浮選法	98	80.61	51.86	9.54

### 3.3 綜合討論

在選礦的過程中，品位及回收率並無法同時滿足，由傳統浮選結果可以得知，如果要提升精礦的品位，則必須降低減少精礦的回收率，因此在進行浮選時，本研究先進行矽粒子及碳化矽粒子 Zeta 電位與氧化還原電位分析實驗。由圖中可以看出(圖 4)，矽與碳化矽的 Zeta 電位絕對值分別是在 pH=10~12 時最大，在 pH=3~8 時較小(除等位點之外)，由於 Zeta 電位已經有較大的變化因此形成粒子表面的疏水化，造成了雙電層的縮小，使得 Zeta 電位變大，進而有效造成礦漿的穩定性。在本研究當中，氧化還原電位也是浮選的一個重要參數，由圖中可以看出(圖 5)，矽與碳化矽的氧化還原電位在酸性的環境中為氧化能力強，在鹼性的環境中為還原能力強。在浮選的過程中，藉由觀察矽與碳化矽在礦漿中的氧化還原狀況，可以控制調整劑的使用量，除了可以維持精礦的品位外，更可以提高精礦的回收率，因此可以使碳化矽的回收量增加。

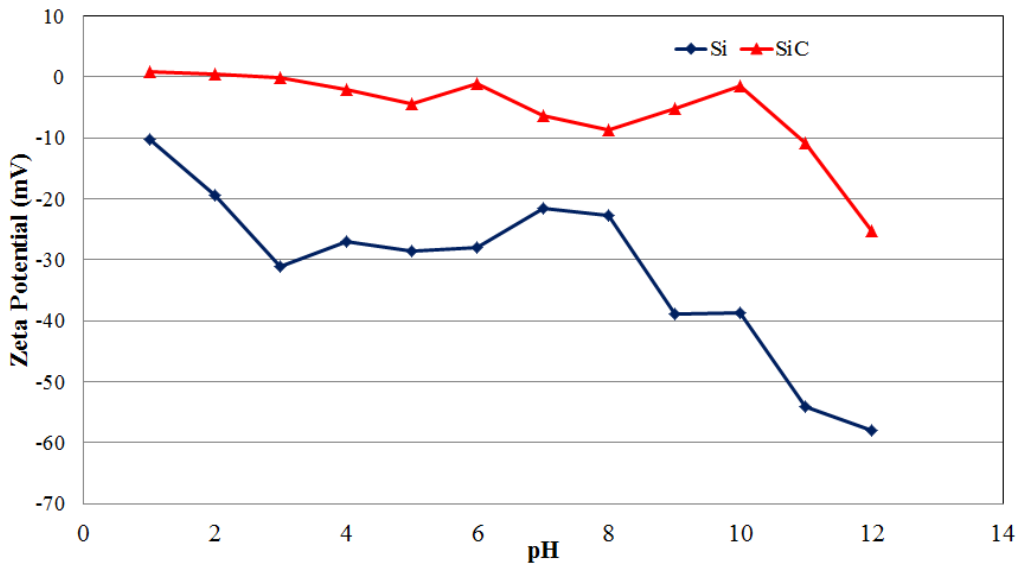


圖 4 Zeta 電位隨 pH 值變化圖

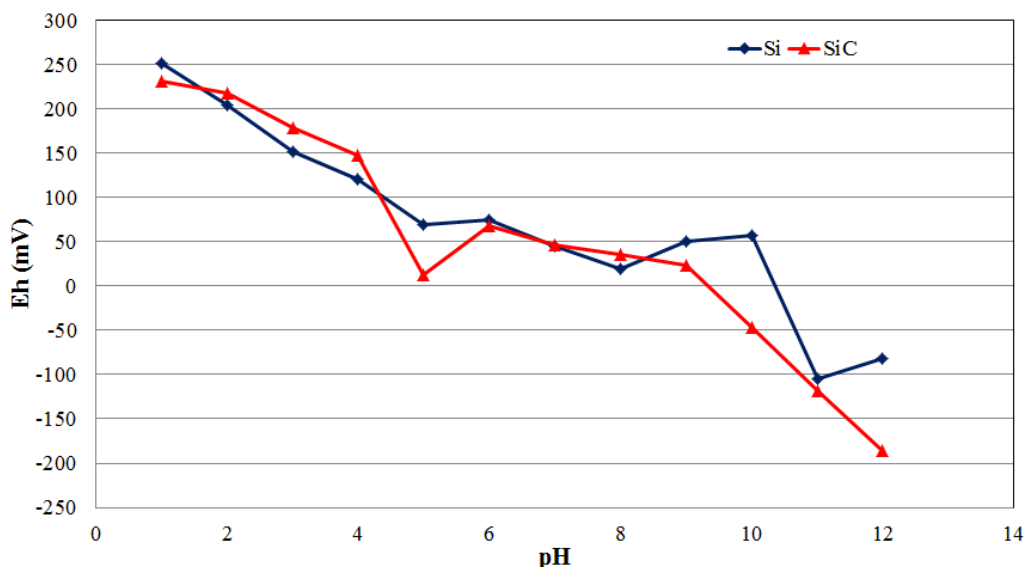


圖 5 氧化還原電位隨 pH 值變化圖

在傳統的浮選法當中，為了提高回收率則必須降低精礦的品位，在謝雅敏<sup>[7]</sup>文中，利用沉降法及浮選法的配合，可以先使矽泥的碳化矽含量由 64.34% 提升到 84.92%，然後在經由浮選法可以將精礦的碳化矽含量提升到 99.0%，回收率為 70%。並沒有參考氧化還原電位，雖然比傳統浮選法提升了品位及回收率，但是回收率的結果仍偏低。而本研究中，藉由氧化還原電位的參考，可以更精確的確認金屬矽的在礦漿中變化，因此可以回收礦漿中的更多碳化矽，更能提高回收率。

## 四、結 論

本研究利用浮選法作為矽泥的分選方法，並在浮選的過程當中加入觀察氧化還原電位的變化，來比較傳統浮選法及電位浮選法品位及回收率。經由本研究的結果，其結論如下：

1. 品位的分析結果，傳統浮選法及電位浮選法在尾礦及精礦的品位分析，結果都相近。

## 24 利用浮選技術分離矽泥之研究

- 2.回收率的分析結果，尾礦的回收率，傳統浮選法的結果約為電位浮選法的 5 倍。在精礦的回收率，電位浮選法的結果約為傳統浮選法的 4.5 倍。
- 3.藉由本研究所使用之電位浮選法，品位的分析結果可以與傳統浮選法相近，但是精礦的回收率較高，因此利用氧化還原電位作為浮選的參數，可以回收礦漿中更多的精礦，更能提高回收率。

## 參考文獻

1. 行政院環境保護署事業廢棄物申報及管理系統：<http://waste.epa.gov.tw/prog/IndexFrame.asp?Func=2>。
2. Surek, T., Crystal growth and materials research in photovoltaics: progress and challenges, *Journal of Crystal Growth*, 275:292-304 2005。
3. 藍崇文、林彥志、王珽玉、戴怡德，回收矽泥之方法，專利編號：I347305，2008。
4. 郭澤煌，單晶矽切割廢液的處理回收方法，專利編號：201226334，2012。
5. 李文鐘，選礦學，國立編譯館主編，世界書局印行，327，1979。
6. Junii Shibata, Norihiro Murayama, Kengo, “Flotation separation of SiC from wastes in the silicon wafer slicing process, the Society of Chemical Engineers, 32(1) :93-98,2006.
7. 謝雅敏、吳梅芳、劉萬禮、陳偉聖、張祖恩，廢切削油底泥之物化性質與資源化技術研究，2013 半導體廢料回收及稀有金屬純化精鍊技術研討會論文集，p.97~104，2013。
8. 羅先平，” 難選鉛鋅硫化礦電位調控浮選機理與應用”，冶金工業出版社，156，2010。