

廢棄物類

浮選法回收碳化矽之研究

李珣琦*、陳偉聖**

摘 要

切削矽泥是在晶圓切割過程中所產生的廢棄物，其組成可分為切削油(DEG、PG、PEG)及矽泥(碳化矽、矽及金屬物質)。目前處理方式大多是以掩埋或焚燒為主。如果能回收並再利用矽泥中的碳化矽及矽，就能達成資源循環再利用的目的。

本研究主要是利用浮選法回收高純度碳化矽，在浮選過程中，探討藥劑的添加，是否會影響回收品位、回收率、藥劑使用量及浮選時間。本研究先探討礦粒自浮性的浮選結果，再探討加入藥劑後品位、回收率、藥劑使用量及浮選時間對於浮選的影響。

由本研究的浮選結果可以看出，碳化矽的品位都可達 98% 以上，回收率分析結果極為相近，藥劑使用量減少 34%，浮選時間可以減少 30%。

【關鍵字】浮選法、矽泥分選、碳化矽回收

* 國立成功大學資源工程學系 博士生

** 國立成功大學資源工程學系 助理教授

一、前言

半導體晶圓製程中，會造成很多的研磨漿液，而研磨漿液就是所謂的切削矽泥。切削矽泥目前的處理方式，大多是以焚燒或掩埋為主，因此常常會造成環境影響。台灣目前每季約有 5,000~6,000 公噸的切削矽泥產生(環保署, 2013)，切削矽泥主要的成分，液體為切削油(主要成分為 PEG、DEG 或 PG)，固體部分為矽泥(Surek, 2005)(主要成分為碳化矽、矽與鐵等組成)。由於矽泥中有很多的碳化矽及矽，如果可以有效地回收碳化矽及矽，除了可以減少環境影響，更可以讓資源循環再利用。

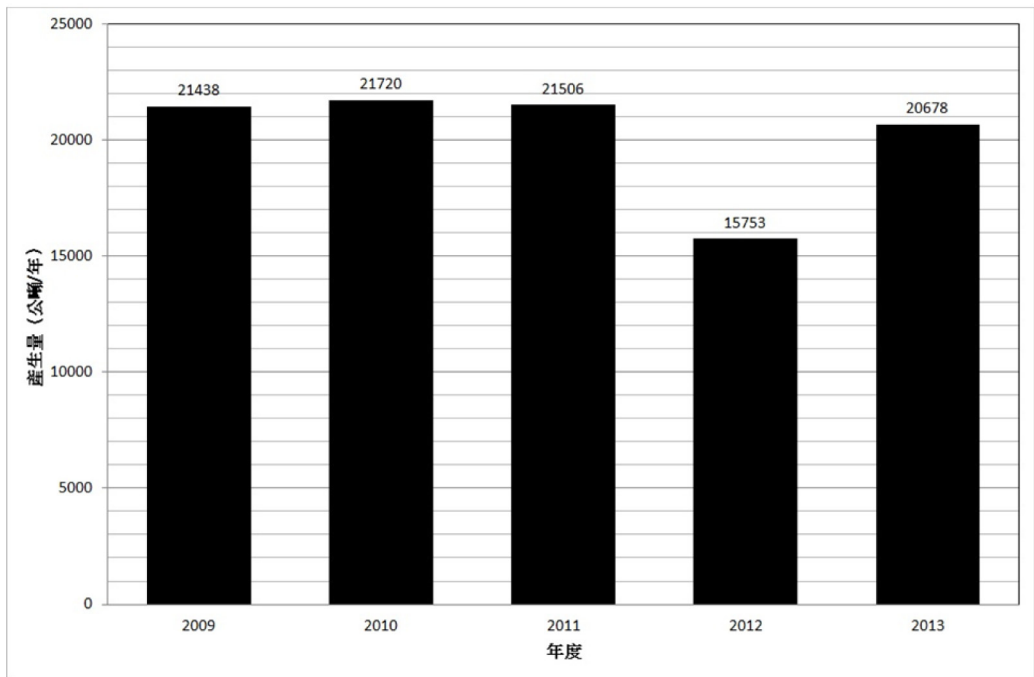


圖 1 切削矽泥產生量 (本研究彙整)

矽泥的分選方法中，李韋皞(2012)與 Hsu 等人(2013)利用濕式渦錐進行矽晶切削矽泥分選之研究，由於碳化矽及矽的比重不同藉由濕式渦錐的離心加速達到分選的結果。在研究中，先以串連濕式渦錐得到最佳的參數。再將濕式渦錐以循環式濕式渦錐進行分選，不但能使中間產物再循環，也可提高碳化矽品位。由實驗結果得知，底流出口產物可使碳化矽品位 95%，回收率為 93%。如果再將底流產物再經過攪拌及沉

降，碳化矽品位可達 98%，且碳化矽回收率為 73%。黃伯涵(2007)利用電泳法及重力法來分離碳化矽及矽，利用對矽泥加入電壓，碳化矽及矽在重力場及電場不同的重力及牽引力之特性，將碳化矽及矽分離。利用此方法可以回收矽泥含量由 25wt% 提升至 80wt%。Sergii A(2014)利用磁選、渦錐及沉降分離廢矽泥，先利用磁選將廢矽泥中的金屬粒子移除，再使用渦錐利用比重差異分選碳化矽及矽，最後再利用沉降法回收底部的碳化矽。由分離結果得知，回收的碳化矽品位為 95%。

Suning Lin(2013)利用離心法及顆粒表面靜電力來分離廢矽泥，研究中先將矽泥放入離心管將礦漿調整成中性，調整成使顆粒表面的靜電力成為互斥，再利用離心法將碳化矽及矽分離。經分離之後，回收的碳化矽品位為 95.2%。Shibata(2006)利用不同的陽離子型界面活性劑於浮選法中來分離碳化矽及矽，在 Shibata 方法中，首先將矽成分利用高溫的方式氧化成二氧化矽，考量在 pH 值、界面活性劑種類、浮選時間及不同礦漿濃度之下，最佳的實驗結果中，可以得到碳化矽純度為 99.7%。

由文獻分析中可以看出，矽泥的分選方法大都以物理分選為主，藉由碳化矽及矽之間的密度差異，在配合離心力等方式，就可以將矽泥中碳化矽及矽分離。以碳化矽的回收來說，物理分選可以將碳化矽的純度提高，但是要提高到 98% 以上，則可能需要配合其他分選方法，才有辦法提高純度。而在 Shibata 浮選方法中，則多了高溫加熱方式將碳化矽分選出來，對於矽泥分選而言，則需多搭配1個分選方法。浮選法主要的控制參數為界面調整劑及礦漿的酸鹼值(李文鐘, 1979)，在本研究中，是直接利用矽泥進行浮選分選。在浮選過程中，利用礦物的自浮性做為分選方法，既可以快速分選碳化矽及矽，也可以回收 98% 以上的碳化矽。

本研究目的主要是回收 98% 以上的高純度碳化矽，先以碳化矽及矽的自浮性做為探討，再加入其他藥劑做為比較，除了探討碳化矽的品位及回收率之外，進一步探討藥劑使用比例及浮選時間，以獲得更快速的方法回收98%高純度碳化矽。

二、分析與步驟

2.1 材料與方法

本研究所獲得的矽泥樣本，是由晶圓廠回收，並且高溫烘乾之後所獲得的矽泥粉末。浮選法是利用界面調整劑、捕集劑及起泡劑，先改變礦物表面的特性，使欲分選的礦物可以成為疏水性，氣泡將礦漿中的疏水性礦粒附著於泡沫層並濃集成為浮礦，而親水性的礦粒則存在於礦漿中，因此可以對具有不同疏水程度的微細礦粒進行有效分選。在本研究中碳化矽會成為親水性的顆粒可以留於礦漿之中成為沉礦，而矽會成為新的顆粒，可以藉由氣泡所形成的泡沫層附著於泡層表面形成浮礦。

浮選機使用的範圍，可用於分離多重礦物及原料，經過粗選、掃選及精選，回收有價礦物(李文鐘, 1979)。本研究所使用的浮選設備型號為 XFD-III 型單槽式浮選機，礦漿容積為3公升，轉速為800rpm~2,800 rpm，溫度控制調整礦漿溫度，刮板轉速為15~30 rpm，由浮選槽自動輸入及輸出礦漿、泥漿。

2.2 實驗條件規劃

本研究進行矽泥分選，矽泥樣本為300公克，礦漿固液比為1：4。第一階段先進行初步測試，主要探討自浮性及藥劑的添加是否會影響碳化矽的回收，因此預計試驗的項目為矽泥的自浮性及加入起泡劑(二乙二醇，純度為 99%，用量為 0.01cc)或捕集劑(煤油，台灣中油公司產品，型號：113F-41000，用量為 0.02cc)。浮選試驗另一個重要的影響因子，就是浮選使用的浮選水。本研究的浮選水為去離子水，在每次的浮選試驗都無重複使用，以確保每次浮選試驗的正確性。

本研究所使用的起泡劑及捕集劑，主要是先以市面上易取得之起泡劑及捕集劑做為選擇方向。而起泡劑與捕集劑的選擇，前者多以醇類為主，以使用二乙二醇為主；後者以碳氫類為主，則先採用煤油。此階段主要目的是為了瞭解加入起泡劑及捕集劑之後，探討是否除了自縛性外，也可藉由加入浮選藥劑，來增加矽泥的分選效益。第二階段則是由第一階段的結果，找出適合的浮選藥劑之後，並與無添加藥劑的方式比

較，探討回收 98% 高純度的碳化矽。此階段的目的，主要是希望找出可以更快速的回收 98% 的高純度碳化矽，除了可以增加碳化矽的產量，亦可降低企業成本。

2.3 實驗分析項目與方法

針對所收集的矽泥樣本，在浮選分選之前，先進行成分分析及品位純度分析。在成分分析中，利用 X-光繞射儀(BRUKER AXS D8A)分析矽泥中的金屬成分比例。在品位純度分析中，利用化學酸溶法分析矽泥中碳化矽品位。化學酸溶的過程中，矽泥經過氫氟酸、硝酸、硫酸及鹽酸，去除矽泥中的矽、金屬成分，即可得到矽泥的碳化矽品位純度(式1)。經浮選分選後，計算碳化矽的純度(式1)、碳化矽回收率(式2)及藥劑使用量(式3)，以探討浮選之成果效益。

$$\text{品位(SiC\%)} = \frac{\text{取樣重(g)} - \text{酸溶殘渣重(g)}}{\text{取樣重(g)}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{回收率(SiC\%)} = \frac{\text{回收碳化矽品位(g)}}{\text{原礦中碳化矽品位(g)}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{藥劑使用率(\%)} = \frac{\text{藥劑使用量(ml)}}{\text{浮選試驗礦重(g)}} * 100 \quad (3)$$

本研究主要回收 98% 高純度的碳化矽，當浮選分選完成之後，先以自浮性(無添加浮選藥劑)的結果，以瞭解回收 98% 高純度的碳化矽的回收率及所需要的藥劑比例及分選時間。當找出適合浮選藥劑後，比較碳化矽品位純度、回收率、藥劑使用量及分選時間，找出更快速的回收 98% 的高純度碳化矽的方法。

三、結果與討論

3.1 矽泥基本性質分析

本研究將矽泥進行成分分析，分析結果如表1，碳化矽含量為 54.3 wt% 及矽含量為 42.2 wt%，其他金屬成分(如鐵)為 3.5 wt%。

表 1 切削矽泥成分分析表

	碳化矽	矽	鐵	鈣	鉀
wt%	54.3	42.2	3.4	0.07	0.03

3.2 矽泥浮選分析

3.2.1 浮選藥劑試驗

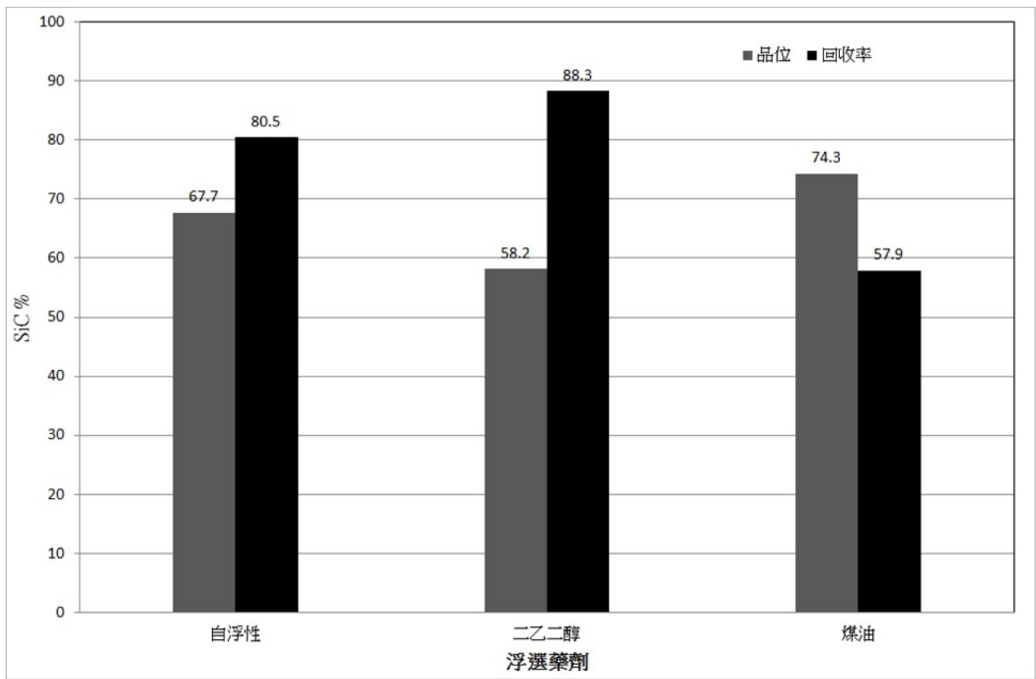


圖 2 浮選藥劑試驗探討

由圖2浮選的結果得知，自浮性試驗結果，碳化矽回收品位 67.7 SiC%，回收率為 80.5 SiC%。起泡劑(二乙二醇)試驗結果，碳化矽回收品位 58.2 SiC%，回收率為 88.3 SiC%。捕集劑(煤油)試驗結果，碳化矽回收品位 74.3 SiC%，回收率為 57.9 SiC%。

3.2.2 矽泥浮選試驗

本研究利用在浮選過程中，加入煤油作為捕集劑，以探討煤油對於浮選的結果的影響。由分選的結果的可以得知(表2)，無加入捕集劑之浮選分選碳化矽的回收率 52.8 SiC%，品位為98.1 SiC%，藥劑使用量為 30.0 wt% 及浮選時間為50分鐘。有加入捕集劑之浮選分選碳化矽的回收率 53.2 SiC%，品位為 98.2 SiC%，藥劑使用量為 20.0 wt% 及浮選時間為35分鐘。

表 2 浮選結果比較表

	碳化矽回收率 (SiC%)	碳化矽品位 (SiC%)	藥劑使用量 (wt%)	時間 (min)	特性/種類
無 捕集劑	52.8	98.1	30.0	50	原始狀態/無
有 捕集劑	53.2	98.2	20.0	35	表面疏水性/煤油

3.2.3 綜合討論

在浮選法中，藥劑的使用如捕集劑，會影響其回收率及品位。而浮選的結果，主要就是以回收碳化矽品位 98% 及回收率作為浮選成果的一個判斷依據。

本研究第一階段浮選試驗進行矽泥分選探討，將自浮性的浮選試驗與二乙二醇浮選試驗及煤油浮選試驗比較。在自浮性的浮選試驗中，就可以看出矽泥分選的結果碳化矽的品位已達到 67.7%，因此，當加入起泡劑及捕集劑做比較時，發現加入捕集劑的結果，碳化矽的回收品位為 74.3%，呈現浮選效果更好。其原因是起泡劑在浮選過程中，由於矽泥的顆粒度較細，因此不需要大量泡層。而煤油做為捕集劑，可以加強顆粒的疏水性，因此，能夠明顯看出碳化矽的回收品位較高。

本研究先以無添加捕集劑浮選進行矽泥分選，在浮選的過程中，主要是利用碳化矽及矽的自浮性及親水性作為分選原理進行分選。再以有添加捕集劑的浮選進行矽泥分選，在浮選的過程中，除了利用碳化矽及矽的自浮性及親水性作為分選原理進行分選之外，加入煤油的主要目的，是為了要加強矽顆粒表面的疏水性，因此，浮選過程

中，將使矽顆粒在粗選過程中，大量成為浮礦而分選出來。

由本研究的矽泥分選結果可以看出，捕集劑的加入，可以讓碳化矽的回收率些微提升，也可以獲得 98% 以上的高純度碳化矽。因此可以看出，捕集劑的加入並不會影響高純度碳化矽回收的結果，反而使效果更好。另外，藥劑的使用量及浮選時間也是浮選的影響因子，因為如果浮選藥劑使用量太大或是浮選時間過長，都會影響浮選的回收率及品位。本研究的浮選結果中可以看出，加入捕集劑之後，可以減少藥劑使用量 34%，也同時減少浮選時間 30%。

除碳化矽的回收之外，浮選過程中所使用的浮選水，也是浮選試驗重要的影響因子之一。以本研究為例，浮選之後的浮選水都需經過廢水處理。但如果可以重複使用，由於浮選水中已經有藥劑成分，因此如果再繼續回用到浮選試驗中，除了可以減少過程中的用水量，也可以減少成本，預期可以提高碳化矽的回收效率及降低企業成本。

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捕集劑煤油來探討捕集劑是否影響回收的品位及回收率。經由本研究的結果，其結論如下：

1. 由碳化矽的品位分析中，其回收的品位都可達 98% 以上，在回收率的分析中，加入捕集劑的結果，可以使回收率些微上升。
2. 在浮選藥劑的分析中，捕集劑的使用，可以使藥劑的使用料減少 34%，浮選時間可以減少 30%。
3. 藉由本研究所使用的浮選法，加入捕集劑煤油的使用，除了維持品位及回收率之外，尚可降低藥劑使用量及浮選時間。
4. 本研究所探討的是高純度碳化矽回收，而浮選過程中所使用的浮選水，本研究建議以回收再利用的方式進行使用，這樣不但使煤油的使用量減少，也可以達到物質循環再利用的目的。

參考文獻

- 行政院環境保護署(2017)，事業廢棄物申報及管理系統，<http://waste.epa.gov.tw/prog/IndexFrame.asp?Func=2>。
- 林祐翔(2012)，含切削油廢矽泥資源回收之研究，大葉大學論文。
- 李文鐘(1979)，選礦學，國立編譯館主編，世界書局印行。
- 李韋皞、許致璋、鄭大偉、林欽山(2012)，利用濕式渦錐進行矽晶圓切割矽泥資源化之研究。中國鑛冶工程學會，第57卷第4期，p84-96。
- 黃柏涵(2007)，以電泳法及重力法進行矽及碳化矽分離之研究，台灣大學論文。
- Hsu C. W., Lee W. H, Cheng T. W(2013), A Study on Recovery of Silicon Carbide from Silicon Sawing Waste byHydrocyclone, The 12th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, p134-138.
- Liu S, Huang K, Zhu(2013), Recovery of powder from silicon wiresawing slurries by tuning the particle potential combined with centrifugation, Separation and purification technology, 118: p448-454.
- Sergii A. Sergiienko, Boris V. Pogorelov and Vladimir B. Daniliuk(2014), Silicon and Silicon carbide powders recycling technology from wire-saw cutting waste in slicing process of silicon ingots. Separation and purification technology, 133: p16-21.
- Shibata J., Murayama N. and Kengo(2006), Flotation separation of SiC from wastes in the silicon wafer slicing process, the Society of Chemical Engineers, 32(1): p93-98.
- Surek, T.(2005), Crystal growth and materials research in photovoltaics: progress and challenges, Journal of Crystal Growth , 275: p292-304.

