

Resource Recovery of Cutting Oil Containing Waste Silicon Mud

林祐翔、李清華

E-mail: 386692@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

The main purpose of this study is to recycle silicon and silicon carbide from cutting oil and to refine the cutting oil for further reuse. "Cutting Oil containing Waste Silicon Mud" is obtained during the manufacturing process of Solar cells and was used in this study for the recovery of silicon, silicon carbide and refined cutting oil. For the objectives of this study to be accomplished the following methods were adopted: washing, component analysis, liquid-liquid separation, crystallization and purification.

This study shows that the Cutting Oil containing Waste Silicon Mud exhibited a higher mud filtration rate after the dissolution of the silicon powder contained in the mud. Moreover, liquid-liquid separation resulted in a double layer separation with refined cutting oil forming the less dense layer. Characterization of the refined cutting oil determined the heating value of the refined oil to be 6.893kcal/g and was hence deduced that this refined oil can be reused as an auxiliary fuel. The denser layer contained the crystalline form of the impure sodium-silicate product. The solid remains from the solid-liquid filtration were treated with copper and iron impregnating agents with effectively removed 99% of copper and iron impurities. Purification of the silicon product was conducted in the silicon purification agent to yield high purity crystalline silicon-carbide.

Keywords : Cutting Oil containing Waste Silicon Mud、Cutting oil、Sodium silicate、Silicon carbide、Silicon

Table of Contents

目錄

封面內頁

簽名頁

中文摘要 iii

ABSTRACT iv

致謝 v

目錄 vi

圖目錄 ix

表目錄 xii

第一章 緒論 1

1.1 前言 1

1.2 研究目的 2

第二章 文獻回顧 3

2.1 含切削油廢矽泥之來源 3

2.2 矽之特性 4

2.3 碳化矽特性 4

2.4 切削油特性 4

2.5 含切削油廢矽泥相關回收技術 5

第三章 研究方法與設備 13

3.1 含切削油廢矽泥之收集 13

3.2 含切削油廢矽泥之組成性質分析 13

3.2.1 比重分析 14

3.2.2 切削油含量與熱值分析 15

3.2.3 銅、鐵雜質含量分析 16

3.2.4 矽及碳化矽含量分析 18

3.3 切削油清洗之研究 19

3.4 溶矽與切削油過濾分離之研究 20

3.5 矽酸鈉純化之研究 21

3.6銅、鐵雜質去除之研究	21
3.7溶矽純化碳化矽之研究	22
第四章 結果與討論	30
4.1含切削油廢矽泥之收集	30
4.2含切削油廢矽泥之成份分析結果與討論	30
4.2.1比重分析結果與討論	31
4.2.2切削油含量與熱值分析結果與討論	31
4.2.3銅、鐵雜質含量分析結果與討論	32
4.2.4碳化矽及矽含量分析結果與討論	33
4.3切削油清洗之結果與討論	33
4.3.1清洗劑種類之選擇	34
4.3.2清洗劑溫度之選擇	35
4.3.3超音波震盪清洗時間之選擇	36
4.3.4矽與碳化矽含量分析	37
4.4溶矽與切削油過濾分離之結果與討論	38
4.4.1溶矽劑種類之選擇	38
4.4.2溶矽劑濃度之選擇	42
4.4.3液液比之選擇	44
4.4.4超音波震盪清洗時間之選擇	45
4.5矽酸鈉純化之結果與討論	47
4.6銅、鐵雜質去除之結果與討論	48
4.6.1酸洗劑種類之選擇	49
4.6.2酸洗劑濃度之選擇	49
4.6.3靜置時間之選擇	50
4.6.4過氧化氫添加量之選擇	52
4.7溶矽純化碳化矽之結果與討論	54
4.7.1溶矽時間之選擇	54
4.7.2溶矽溫度之選擇	55
4.8最佳含切削油廢矽泥之資源回收流程	55
第五章 結論與建議	100
5.1結論	100
5.1建議	101
參考文獻	102

圖2-1矽晶棒線鋸切割示意圖8

圖3-1 本研究規劃之實驗流程圖 23

圖3-2本研究所使用之比重計外觀24

圖3-3本研究使用之電子天平24

圖3-4本研究所使用之威爾比重計外觀25

圖3-5本研究所使用之熱卡計外觀25

圖3-6本研究使用之感應耦合電漿原子發射光譜儀26

圖3-7本研究使用之冷凝迴流設備26

圖3-8本研究所使用之多功能掃描式電子顯微鏡27

圖3-9本研究所使用之X光繞射分析儀27

圖4-1本研究所收集之含切削油廢矽泥樣品外觀57

圖4-2含削油廢矽泥比重計測定 57

圖4-3直接抽氣過濾分離後之固體外觀58

圖4-4直接抽氣過濾分離後之切削油外觀58

圖4-5添加不同切削油清洗劑後情形59

圖4-6添加水清洗劑後靜置一天情形59

圖4-7添加丙酮清洗劑後靜置一天情形60

圖4-8添加丁酮清洗劑後靜置一天情形60

圖4-9添加甲醇清洗劑後靜置一天情形61
圖4-10添加乙醇清洗劑後靜置一天情形61
圖4-11添加乙二醇清洗劑後靜置一天情形62
圖4-12添加30 水清洗劑並超音波震盪30分後過濾固體外觀62
圖4-13添加90 水清洗劑並超音波震盪30分後過濾固體外觀63
圖4-14添加90 水清洗劑並超音波震盪60分後過濾固體外觀63
圖4-15水清洗劑除油後乾燥矽泥外觀64
圖4-16水清洗劑除油後乾燥矽泥SEM-EDS分析結果64
圖4-17水清洗劑除油後乾燥矽泥XRD分析結果65
圖4-17氫氟酸溶矽後固體外觀66
圖4-18氫氧化鈉溶矽後固體外觀 66
圖4-19水洗除油乾燥矽泥經氫氟酸溶矽(8hr)後XRD分析結果67
圖4-20水洗除油乾燥矽泥經氫氟酸溶矽(24hr)後XRD分析結果67
圖4-21水洗除油乾燥矽泥經氫氧化鈉溶矽(8hr)後XRD分析結果68
圖4-22水洗除油乾燥矽泥經氫氧化鈉溶矽(24)後XRD分析結果68
圖4-23添加不同溶矽劑後含切削油廢矽泥之過濾速率 69
圖4-24添加不同溶矽劑後上層切削油之熱值 69
圖4-25添加不同濃度氫氧化鈉後含切削油廢矽泥之過濾速率70
圖4-26添加不同濃度氫氧化鈉後上層切削油之熱值70
圖4-27添加不同比例10N氫氧化鈉後含切削油廢矽泥之過濾速率71
圖4-28添加不同比例10N氫氧化鈉後上層切削油之熱值 71
圖4-29在不同超音波震盪時間下含切削油廢矽泥之過濾速率72
圖4-30在不同超音波震盪時間下上層切削油之熱值72
圖4-31含切削油廢矽泥經最佳溶矽除油後固體外觀73
圖4-32含切削油廢矽泥經最佳溶矽除油後固體之XRD結果73
圖4-33含切削油廢矽泥經最佳溶矽除油後固體之SEM-EDS結果74
圖4-34下層含矽濾液晶析後固體外觀75
圖4-35下層含矽濾液晶析後固體之XRD結果 75
圖4-36下層含矽濾液晶析後固體之SEM-EDS結果76
圖4-376N鹽酸與6N硫酸除銅鐵後固體金屬殘留量77
圖4-38添加不同濃度硫酸除銅鐵後固體金屬殘留量77
圖4-39不同靜置時間下6N硫酸除銅鐵後固體金屬殘留量78
圖4-40不同靜置時間下6N硫酸添加10倍過氧化氫除銅鐵後固體金屬殘留量78
圖4-41經最佳除銅、鐵雜質後之固體外觀79
圖4-42經最佳除銅、鐵雜質後固體之XRD結果79
圖4-43經最佳除銅、鐵雜質操作條件後固體之SEM-EDS結果80
圖4-44經最佳溶矽純化碳化矽後之固體外觀 81
圖4-45經最佳溶矽純化碳化矽後固體之XRD結果81
圖4-46經最佳溶矽純化碳化矽後固體之SEM-EDS結果82
圖4-47本研究擬定之最佳含切削油廢矽泥資源回收流程83

表目錄

表2-1矽之特性9
表2-2碳化矽之特性10
表2-3聚乙二醇之特性11
表2-4含切削油廢矽泥相關回收技術12
表3-1各項切削油清洗研究操作變因與操作條件28
表3-2各項溶矽與切削油分離回收研究操作變因與操作條件28
表3-3各項矽酸鈉純化研究操作變因與操作條件28
表3-4各項除銅、鐵金屬雜質研究操作變因與操作條件29
表3-5各項溶矽純化碳化矽研究操作變因與操作條件29
表4-1含切削油廢矽泥組成分析84

- 表4-2固液分離後之切削油熱值分析84
- 表4-3固液分離後乾燥矽泥中銅、鐵雜質含量分析84
- 表4-4添加硫酸溶矽劑進行溶矽與切削油過濾分離實驗結果85
- 表4-5添加鹽酸溶矽劑進行溶矽與切削油過濾分離實驗結果86
- 表4-6添加硝酸溶矽劑進行溶矽與切削油過濾分離實驗結果87
- 表4-7添加氫氧化鈉溶矽劑進行溶矽與切削油過濾分離實驗結果88
- 表4-8添加不同濃度之氫氧化鈉進行溶矽與切削油過濾分離實驗結果89
- 表4-9添加不同比例之氫氧化鈉進行溶矽與切削油過濾分離實驗結果91
- 表4-10在不同超音波震盪時間下進行溶矽與切削油過濾分離實驗結果92
- 表4-11矽酸鈉純化實驗結果93
- 表4-12使用不同種類酸洗劑進行銅、鐵金屬雜質去除實驗結果94
- 表4-13使用不同濃度硫酸進行銅、鐵金屬雜質去除實驗結果95
- 表4-14使用不同靜置時間進行銅、鐵金屬雜質去除實驗結果96
- 表4-15在不同靜置時間下添加過氧化氫進行銅、鐵金屬雜質去除實驗結果97
- 表4-16使用不同靜置時間進行溶矽純化碳化矽實驗結果 98
- 表4-17使用不同靜置溫度進行溶矽純化碳化矽實驗結果 99

REFERENCES

- 何立偉，太陽能光電產業研究，2007年12月25日2.中華太陽能聯誼會，網址：<http://www.solar-i.com/sj1.html>，閱覽於2012年12月16日3.太陽能矽晶圓，網址：http://www.moneydj.com/z/glossary/glexp_5219.asp.htm，閱覽於2012年8月3日4.經濟部工業局，“矽晶圓製造業資源化應用技術手冊”，2007。5.劉佳怡，太陽能光電產業製程與技術發展趨勢，產業特輯，20076.黃榮茂等，“化學化工百科辭典”，曉園出版社，1987，Pages 841。7.張勁燕，“半導體製程設備”，五南出版社，2000。8.陳隆建，“發光二極體之原理與製程”，全華圖書，2006。9.張俊彥，“半導體元健物理與製作技術”，高立圖書，2001。10.林彥志，“矽泥中矽粉之回收”，國立臺灣大學博士論文，2010。11.黃柏涵，“以電泳法及重力法進行矽及碳化矽分離之研究”，國立台灣大學工學院化學工程研究所碩士論文，96年6月。12.張坤森、許偉哲等，“透過混凝與離心分離矽晶圓切削廢棄物之研究”，中華民國環境工程學會2009廢棄物處理技術研討會，2009年。13.張坤森、許偉哲等，“無機及有機混凝劑分離矽晶圓切削廢油之矽粉研究”，中華民國環境工程學會2008廢棄物處理技術研討會，2008年。14.黃榮茂等，“化學化工百科辭典”，曉園出版社，1987，Pages 841。15.黃榮茂等，“化學化工百科辭典”，曉園出版社，1987，Pages.762。16.黃榮茂等，“化學化工百科辭典”，曉園出版社，1987，Pages.319。17.洪崇欽，“砷化鎵廢棄物資源回收之研究”，大葉大學碩士論文，2003。18.蕭孟官，“廢脫硝觸媒資源回收之研究”，大葉大學碩士論文，2004。19.邱太銘，“濕式冶金技術在廢棄物回收之應用”，何英礎工業技術研究院，1990。20.蔡敏行，“提煉冶金概論講義”，國立成功大學資源工程學系，2002。21.矽-元素化學週期表，http://cc2.smhs.hlc.edu.tw/nano/95race_nanoweb/14.htm，閱覽於2013年1月16日22.王琺玉，“矽晶切割廢泥的回收與多晶矽生長在太陽光電之應用研究”，國立臺灣大學化學工程學研究所，2008年23.唐璋雋，“電場促進矽切割廢料中矽與碳化矽之回收”，淡江大學化學工程與材料工程學系碩士班，2009年。24.黃柏涵，“以電泳法及重力法進行矽及碳化矽分離之研究”，國立臺灣大學化學工程學研究所，2007年。25.宋國榮，“太陽電池產業晶柱切割製程廢切削液回收研究”國立中央大學環境工程研究所，2011年。26.簡璋傑，“太陽能電池晶圓切割廢液回收處理技術研究”，明新科技大學化學工程研究所，2010年。27.施郁霽，“自矽泥廢料中回收切割液之研究”，國立臺北科技大學資源工程研究所，2011年。28.環保署環檢所 <http://www.niea.gov.tw/>29.比重計，維基百科，網址：<http://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%AF%94%E9%87%8D%E8%AE%A1>，閱覽於2013年1月28日30.郁仁貽，“冶金學概論”，財團法人徐氏基金會，1997。31.盧宜源、竇萬達，貴金屬冶金學，中南大學出版社，民國93年4月。32.大葉大學電機系，網頁：<http://www.dyu.edu.tw/%7Eee5040/laboratory/h369.htm>，閱覽於2013年2月25日33.李國庭；胡慶福、鮑曉君，噴射吸收製取超矽碳酸鈣新工藝，現代化工(第19卷，第九期)，民國88年。34.Yen-Chih Lin、Clifford Y. Tai，“Recovery of silicon powder from kerfs loss slurry using phase-transfer separation method”，Separation and Purification Technology Volume 74, Issue 2, 17 August 2010, Pages 170 – 177.35.Y.S. Tsuo, J.M. Gee, P. Menna, D.S. Strebkov, A. Pinov, and V. Zadde “Environmentally Benign Silicon Solar Cell Manufacturing”，July 1998 NREL/CP-590-23902.36.Yen-Chih Lin, Teng-Yu Wang, Chung-Wen Lan, Clifford Y. Tai, “Recovery of silicon powder from kerf loss slurry by centrifugation”，Powder Technology, Volume 200, Issue 3, 28 June 2010, Pages 216 – 223.37.Tzu-Hsuan Tsai, “Modified sedimentation system for improving separation of silicon and silicon carbide in recycling of sawing waste”，Separation and Purification Technology, Volume 78, Issue 1, 24 March 2011, Pages 16 – 20.38.Yung-Fu Wu, Yuan-Ming Chen, “Separation of silicon and silicon carbide using an electrical field” Separation and Purification Technology, Volume 68, Issue 1, 30 June 2009, Pages 70 – 74.39.Eric Williams, “Forecasting material and economic flows in the global production chain for silicon” Technological Forecasting and Social Change, Volume 70, Issue 4, May 2003, Pages 341 – 357.40.Dominique Sarti、Roland Einhaus, “Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry” Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 72, Issues 1 – 4, April 2002, Pages 27 – 40.41.T.Y. Wang, Y.C. Lina..., “A novel approach for recycling of kerf loss silicon from cutting slurry waste for solar cell applications” Journal of Crystal Growth, Volume 310, Issue 15, 15 July 2008, Pages 3403 – 3406.