

DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218175

## Centrifugal field enhanced oil–water phase separate in Si/SiC separation process of silicon wire-saw waste

Zhankui WANG<sup>1,2</sup>, Dong WANG<sup>2\*</sup>, Zhi WANG<sup>2</sup>, Wenhui MA<sup>1</sup>, Xiaohan WAN<sup>1</sup>

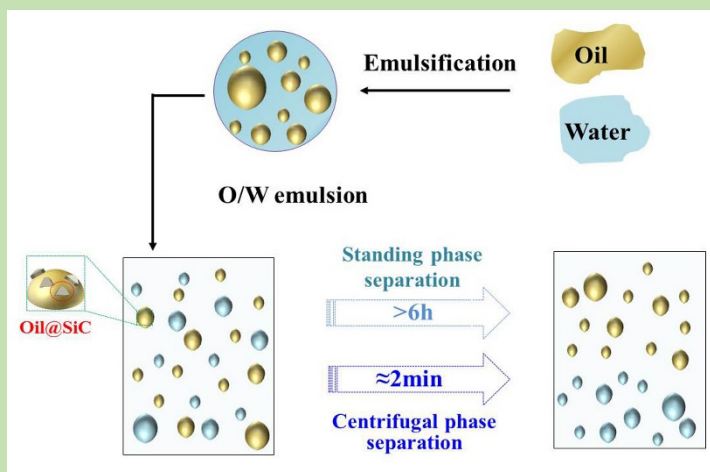
1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China

2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Key Laboratory of Green Process Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract:** An efficient process of separating silicon and SiC in silicon wire-saw waste was studied. According to the different surface properties of Si and SiC in silicon wire-saw waste, SiC was absorbed by emulsified diesel to achieve the goals of separating Si/SiC. Centrifugal force was applied to the emulsified slurry to enhance the separation of oil–water phase during phase separation process, so the time required of oil–water phase separation was shortened. Adjusting pH of the slurry to change zeta potential of particles, and then to control oil drops size. The relationships of Si/SiC separation effect and phase separation time with slurry pH value were studied respectively. The relationship between the apparent density of oil drops with SiC and the diameter of oil drops was found. Stress analysis of SiC on oil drops surface in centrifugal field was studied, and the movement of SiC on the surface of oil drops in centrifugal field was analyzed. The results showed that the smaller size of oil drops, the longer time of phase separation and better results of removal SiC at normal gravity field. The content of SiC in silicon powder was 4.23wt% at the pH of 7. When the oil drops diameter less than 64  $\mu\text{m}$ , the oil droplets could not float in the slurry. Applying centrifugal force with a gravity coefficient of 10, 50, 100, 150, and 200 to the emulsified slurry, the effect of phase separation and Si/SiC separation with 2 min of centrifugal were investigated. When the gravity coefficient was 100 and pH was 7, the content of SiC in silicon powder was 5.47wt%, the separation time decreased from 460 min to 2 min. It was confirmed that the centrifugal force made SiC moved along the surface of the oil drops to the direction of centrifugal force, which resulted in a decreased of adsorption force.

The relationships of Si/SiC separation effect and phase separation time with slurry pH value were studied respectively. The relationship between the apparent density of oil drops with SiC and the diameter of oil drops was found. Stress analysis of SiC on oil drops surface in centrifugal field was studied, and the movement of SiC on the surface of oil drops in centrifugal field was analyzed. The results showed that the smaller size of oil drops, the longer time of phase separation and better results of removal SiC at normal gravity field. The content of SiC in silicon powder was 4.23wt% at the pH of 7. When the oil drops diameter less than 64  $\mu\text{m}$ , the oil droplets could not float in the slurry. Applying centrifugal force with a gravity coefficient of 10, 50, 100, 150, and 200 to the emulsified slurry, the effect of phase separation and Si/SiC separation with 2 min of centrifugal were investigated. When the gravity coefficient was 100 and pH was 7, the content of SiC in silicon powder was 5.47wt%, the separation time decreased from 460 min to 2 min. It was confirmed that the centrifugal force made SiC moved along the surface of the oil drops to the direction of centrifugal force, which resulted in a decreased of adsorption force.

**Key words:** silicon wire-saw waste; Si/SiC separation; centrifugal intensification; phase separation



收稿: 2018-04-12, 修回: 2018-05-15, 网络发表: 2018-08-27, Received: 2018-04-12, Revised: 2018-05-15, Published online: 2018-08-27  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: U1702251; 51604255); 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室开放课题(编号: CNMRCUKF1605)  
作者简介: 王占奎(1991-), 男, 山东省菏泽市人, 硕士研究生, 冶金工程专业; 王东, 通讯联系人, Tel: 010-82544818, E-mail: wangdong@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 王占奎, 王东, 王志, 等. 离心场强化晶硅切割废料 Si/SiC 分离过程油水分相. 过程工程学报, 2019, 19(1): 118–125.

Wang Z K, Wang D, Wang Z, et al. Centrifugal field enhanced oil–water phase separate in Si/SiC separation process of silicon wire-saw waste (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(1): 118–125, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218175.

# 离心场强化晶硅切割废料 Si/SiC 分离过程油水分相

王占奎<sup>1,2</sup>, 王东<sup>2\*</sup>, 王志<sup>2</sup>, 马文会<sup>1</sup>, 万小涵<sup>1</sup>

1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

**摘要:** 对切割料中 Si 和 SiC 的高效分离进行了研究, 利用晶硅切割废料中 Si 和 SiC 表面性质的差异, 向浆料中加入柴油并充分乳化, 使 SiC 吸附在油滴上实现 Si/SiC 分离, 对乳化后的浆料施加离心力强化油水分相, 调节浆料 pH 值改变颗粒表面 Zeta 电位, 调控乳化后的油滴大小, 研究了 Si/SiC 分离效果、分相时间与浆料 pH 的关系及附有 SiC 的油滴表观密度与油滴直径的关系, 对乳化后的浆料分别施加超重力系数为 10, 50, 100, 150 和 200 的离心力, 考察了离心时间 2 min 时的分相效果和 Si/SiC 分离效果。结果表明, 常重力场中, 油滴尺寸越小, 分相时间越长, 但 SiC 去除效果变好, pH=7 时, 水相 SiC 含量为 4.23wt%。油滴直径小于 64  $\mu\text{m}$  时, 油滴在浆料中不可上浮。离心场中, 超重力系数为 100, pH=7 时, 水相中 SiC 含量为 5.47wt%, 分相时间由 460 min 缩短为 2 min。通过对离心场中 SiC 的受力分析解析了离心场中 SiC 在油滴表面的赋存状态, 证实离心场作用下, SiC 沿油滴表面向离心力方向移动使油滴对 SiC 的吸附力减小。

**关键词:** 切割料; Si/SiC 分离; 离心强化; 相分离

**中图分类号:**      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2019)01-0118-08

## 1 前言

太阳能级多晶硅是太阳能电池的核心材料, 是光伏产业发展的关键<sup>[1]</sup>。在太阳能电池制备过程中, 采用多线切割将晶体硅锭或硅棒切割成硅片<sup>[2,3]</sup>。多线切割以 SiC 颗粒为磨料、聚乙二醇为分散剂、水为溶剂, 用金属丝带动磨料 SiC 进行切割, 切割过程中将有 40%以上的高纯硅被磨削成硅粉进入切割料浆<sup>[4,5]</sup>, 不仅降低了 SiC 磨料浆的切割性能, 也造成了晶体硅的浪费<sup>[6]</sup>。目前国内外切割废料多以堆存方式处理, 不仅占用大量土地、污染环境, 同时导致硅资源浪费。因此, 从切割废料中回收硅十分重要。若能对线切割废料中的高纯硅粉进行经济高效分离、提纯回收并再利用, 对资源循环利用、降低成本及减少环境危害具有重大意义<sup>[7]</sup>。

切割废料中的 SiC 为粉料, 只能通过高温熔炼对其中的硅进行再生利用。但切割废料中的 SiC 杂质不仅影响产品纯度, 也会造成炉底上涨和炉壁结疤等。因此, 在对切割废料进行高温熔炼前, 需对 Si 和 SiC 进行有效分离。目前国内外学者对切割料中 Si 和 SiC 物理分离做了大量研究。Sergiienko 等<sup>[8]</sup>通过物理旋流分离技术分离切割料中的 Si 和 SiC, 可分离粗颗粒 SiC, 但与硅粉粒径相近的 SiC 很难除去, 最后仍有超过 10wt%的 SiC 存在于硅粉中。Lin 等<sup>[9]</sup>利用 SiC 和 Si 的密度差, 向切割料浆中加入密度介于二者之间的重液, 采用离心方法分离 Si 和 SiC, 最终获得了纯度 90.8wt%的硅粉, 但该方法所用重液价格昂贵且有毒, 难以工业化推广应

用。为寻求更有效分离细颗粒 SiC 的方法, 黄美玲等<sup>[10]</sup>以对 SiC 表面具有选择性的脂肪酸为捕收剂, 采用泡沫浮选分离方法分离回收 Si 和 SiC, 虽然回收了 95.9wt%的硅粉, 但切割料中硅粉颗粒太细, 浮选过程中硅粉因泡沫夹带损失较多。Hsu 等<sup>[11]</sup>利用 Si 和 SiC 表面润湿性的不同, 以非极性溶剂作捕收剂, 采用相分离方法分离 Si 和 SiC, 硅纯度超过 95wt%, 硅粉收率达到 80%, 但存在水相和有机相分离时间长、分相效率低的问题。油/水分相慢是导致相分离效率低的重要原因, 提高相分离过程中的油/水分相过程对提高 Si/SiC 的分离效率十分重要。

本工作向切割废浆料中添加柴油充分搅拌、乳化, 柴油乳化后吸附 SiC, 油水分相后即可实现 Si/SiC 分离。通过改变 pH 值调节乳化油滴大小, 进而调控油/水界面的吸附面积。由于超细颗粒浮选过程颗粒所受吸附力 ( $10^{-7}$  N) 远大于自身重力 ( $10^{-12}$  N)<sup>[12]</sup>, 因此可通过对乳化体系施加离心力, 在提高油水分相效率的同时保持颗粒与油滴的吸附状态, 在离心力作用下实现油相和水相快速分离, 获得富含 SiC 粉的油相和富含硅粉的水相, 提高 Si 和 SiC 分离效率。考察了不同重力场条件对 Si 和 SiC 分离效果及分相时间的影响, 通过对离心场中油滴表面 SiC 进行受力分析, 研究 SiC 在油滴表面的赋存状态。

## 2 实验

### 2.1 原料与试剂

切割料由河南易成新能源股份有限公司提供,经两级旋流处理, SiC 中位粒径  $d_{0.5}=1.5\ \mu\text{m}$ , SiC 含量为 9.91wt%。

试剂: HCl、氨水和 NaOH、六偏磷酸钠均为分析纯(北京化工厂),去离子水由 CM-230 去离子水机(北京嘉德洋环保科技有限公司)制备(电导率 $<0.1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ),柴油(中石化 0#普通柴油)。

## 2.2 实验装置与分析仪器

干燥用 ZK-1BS 电热真空干燥箱(上海皓庄仪器有限公司),搅拌用 DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器(郑州瑞洋精密仪器),称量用精密电子天平(奥多利斯科学仪器北京有限公司),抽滤用 SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司),离心用 HC-3515 高速离心机(科大创新股份有限公司)。

接触角测量仪(德国 Kruss 公司), CS-344 碳硫分析仪(准确度 $\pm 0.001\%$ , 美国 LECO 公司), 旋转粘度计(RVT, 美国 Brookfield), 粒径分布采用 Nano Measurer V1.2.5 软件计算。

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 重力场相分离

切割料配成浓度 2wt%的矿浆,添加 0.03wt%六偏磷酸钠分散剂,超声分散均匀。调节浆料 pH 值,按水相/油相(W/O)体积比 5:1 的比例添加柴油,1500 r/min 下高速搅拌 30 min 使柴油乳化。静置,利用柴油和水的密度差自然分相。将油相和水相分离,分别检测水相和油相中 SiC 含量。

### 2.3.2 离心场相分离

浆料准备同上,调节 pH 为 7。将浆料转移至 100 mL 离心管中,用离心机快速分相,超重系数  $G=10$ , 50, 100, 150 和 200, 离心时间 2 min。将油相和水相分离,分别检测水相和油相中 SiC 含量。

### 2.3.3 分析方法

SiC 含量分析:切割料和相分离后水相用碳硫仪分析碳含量  $w_c$ 。为防止待测物料中有机碳对分析结果的影响,待测物料测试前在马弗炉中  $750\ ^\circ\text{C}$  下焙烧 2 h,将有机碳去除干净,分别记录焙烧前后物料质量  $m_0$  和  $m_1$ ,用式(1)计算其中 SiC 含量  $W_w$ 。油相中 SiC 含量分析:用 4 mol/L NaOH 溶液碱洗除去硅粉,剩余的 SiC 干燥,准确称重,分别记录碱洗后 SiC 质量  $m_2$  和碱洗前物料质量  $m_3$ ,用式(2)计算其中 SiC 含量  $W_o$ 。

$$W_w = \frac{40.1w_cm_1}{12.01m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$W_o = (m_2/m_3) \times 100\% \quad (2)$$

乳化油滴粒径计算:用 Nano Measurer 软件打开实

验照片,按等比例尺寸设定标尺,标定单个油滴的直径,每次统计 25 个油滴直径,导出油滴粒径的分布图和平均直径。

接触角测量:用高速摄像机记录液滴在 SiC 晶片上的润湿过程,截取液滴稳定时刻的图像冻结图片,利用五点法自动拟合圆,算出接触角。

粘度测量:浆料按体积比 W/O=5:1 添加柴油乳化 30 min,在室温( $25\ ^\circ\text{C}$ )下用旋转粘度计测定混合相粘度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 重力场相分离

柴油乳化受颗粒表面 Zeta 电位影响,油滴表面吸附 SiC(油滴@SiC),通过调节浆料的 pH 值控制表面 Zeta 电位进而调控乳化油滴的粒径<sup>[1]</sup>。pH=3, 5, 7 时油相乳化结果如图 1 所示,可见 pH 增加,乳化油滴尺寸变小。

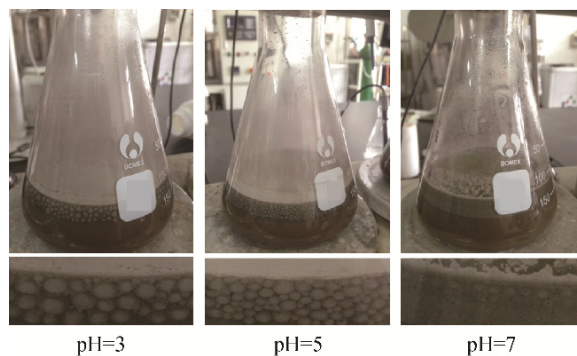


图 1 不同 pH 值下柴油乳化现象  
Fig.1 Diesel emulsification at different pH values

不同 pH 值下 SiC 的去除效果如图 2 所示,随 pH 值增加, SiC 去除效果变好, pH=3, 5, 7 时,水相硅粉 SiC 含量分别为 8.74wt%, 7.56wt% 和 4.23wt%。

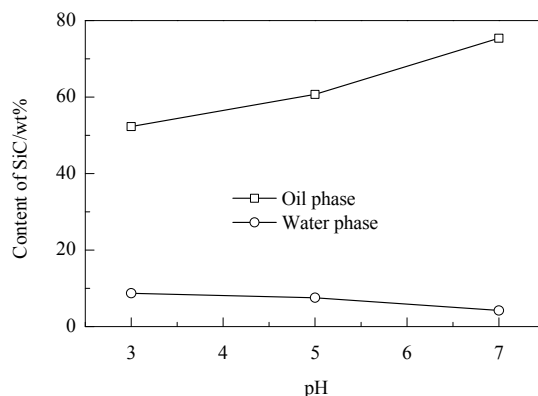


图 2 pH 值对相分离的影响  
Fig.2 Effect of pH value on phase separation

用 Nano Measurer 软件统计乳化后油滴粒径,结果见图 3, pH=3, 5, 7 时乳化后油滴平均直径分别为 2400,

1830 和 240  $\mu\text{m}$ 。油滴直径减小, 单位体积柴油能提供

的吸附面积增加, SiC 去除效果变好。

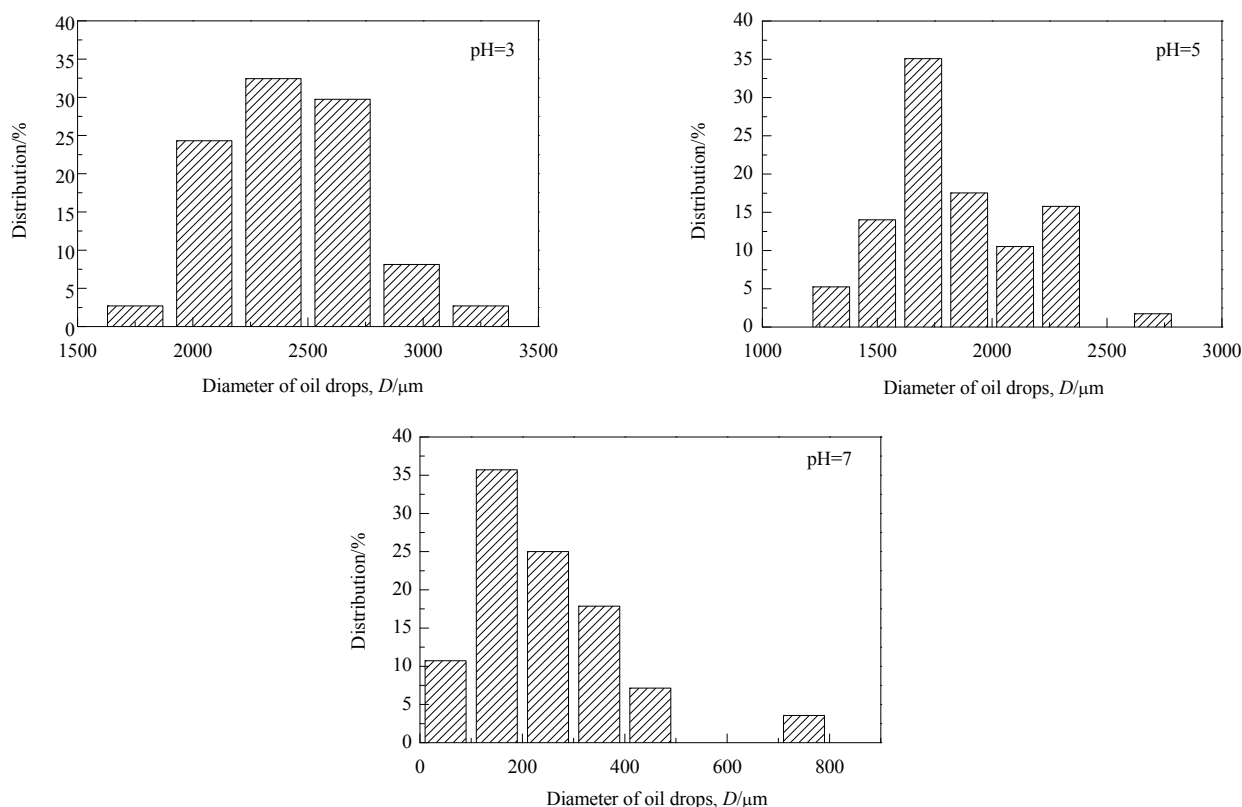


图 3 不同 pH 值下油滴粒径分布

Fig.3 Size distribution of oil drops at different pH values

油滴表面粘上 SiC 后, 表观密度增加, 可浮性变差。假设直径为  $D$  的油滴表面被一层直径为  $d_{\text{SiC}}$  的球形 SiC 完全覆盖, 如图 4 所示, 若将 SiC 看成一层密实的壳体, 其等效厚度  $l=2d_{\text{SiC}}/3$ , 用油滴质量和覆盖在油滴外层的 SiC 总质量除以粘有 SiC 的油滴总体积, 可得油滴@SiC 的表观密度  $\rho_a$ :

$$\rho_a = \frac{(D+2l)^3 \rho_{\text{SiC}} - D^3 (\rho_{\text{SiC}} - \rho_o)}{(D+2l)^3} \quad (3)$$

其中,  $\rho_{\text{SiC}}=3.2 \text{ g/cm}^3$  为 SiC 的密度,  $\rho_o=0.83 \text{ g/cm}^3$  为柴油的密度,  $d_{\text{SiC}}=1.5 \mu\text{m}$ ; 因浆料浓度很低, 近似认为浆料密度  $\rho=1.0 \text{ g/cm}^3=\rho_w$  (水密度)。

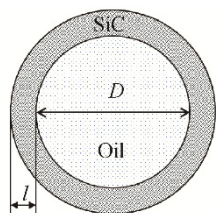


图 4 油滴@SiC 模型

Fig.4 Oil@SiC drops model

根据式(3)计算结果作油滴@SiC 表观密度  $\rho_a$  与油滴直径  $D$  的关系图, 如图 5 所示。

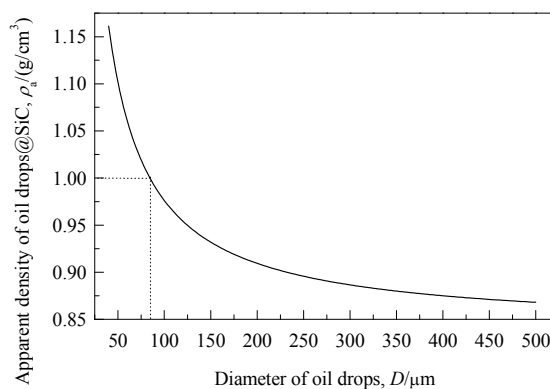


图 5 油滴@SiC 表观密度与油滴直径的关系

Fig.5 Relationship between the apparent density of oil drops@SiC and the diameter of oil drops

根据图 5, 当油滴直径  $D>86 \mu\text{m}$  时,  $\rho_a<\rho$ , 油滴@SiC 可上浮。油滴@SiC 的运动包括加速运动和匀速运动两个阶段, 小颗粒上浮的加速阶段很短, 加速段的距离也很小。因此, 小颗粒上浮的加速阶段可忽略, 近似认为油滴始终匀速运动。在常重力场中油滴的上浮速

度可表示为<sup>[13]</sup>

$$u_g = \frac{g(D+2l)^2(\rho - \rho_a)}{72\mu} \quad (4)$$

其中,  $\mu=3.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  为常温下所测油水混合相的粘度,  $g$  为重力加速度。

以实验所用三角锥形瓶最底部油滴上浮到油水界面的时间为分相时间。浆料为 100 mL 时, 油水界面距锥形瓶底的距离  $L_1=2.5 \text{ cm}$ 。结合式(4), 不同油滴粒径下水水分相时间  $t_g=L_1/u_g$ , 分相时间与油滴直径的关系如图 6 所示。当油滴直径  $D=240 \mu\text{m}$  (pH=7) 时分相耗时 460 min, 油滴直径  $D=1830 \mu\text{m}$  (pH=5) 时分相耗时 5.4 min, 油滴直径  $D=2400 \mu\text{m}$  (pH=3) 时分相耗时 3.1 min。可见油滴尺寸对油水分相时间影响非常大, pH 为 3 和 5 时, 分相时间仅为 3~5 min, 而 pH=7 时, 虽然 Si/SiC 分离效果最好, 但由于乳化后的油滴粒径变小, 理论分相时间长达 460 min。因此, 需在保证 SiC 去除率的前提下, 减小油水分相时间, 提高分离效率。结合上述实验结果, 选择油滴直径为  $240 \mu\text{m}$  (pH=7) 对乳化后浆料施加离心场, 提高分相效率。

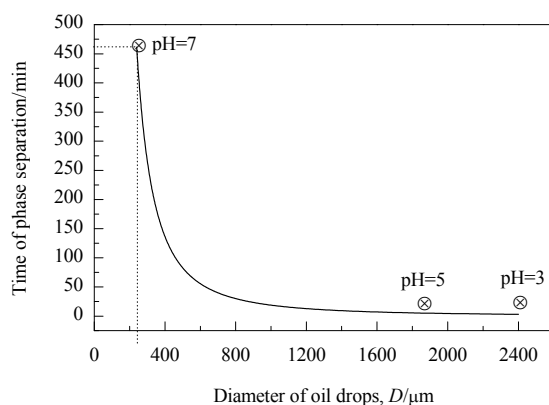


图 6 分相时间与油滴直径的关系

Fig.6 Relationship between phase separation time and oil drops diameter

### 3.2 离心场相分离

选用  $G=10, 50, 100, 150$  和  $200$  对 pH=7 的乳化后浆料进行离心分相, 离心时间 2 min, 结果如图 7 所示。 $G=10$  和  $50$  时, 2 min 时间不足以使油水分相, 油水两相分层不明显。 $G=100$  时油水两相分层显著, 油水分相得到有效强化。 $G=150$  时乳化层上层油相有破乳现象。 $G=200$  时破乳非常严重, 已无乳化的油相层存在。



图 7 不同超重力系数  $G$  下离心分相效果

Fig.7 Phase after separation at different super gravity coefficients,  $G$

在离心场中油滴@SiC 受力与常重力场中类似, 同样认为始终为匀速运动, 其上浮速度为<sup>[13]</sup>

$$u_G = \frac{G(D+2l)^2(\rho - \rho_a)}{72\mu} \quad (5)$$

在离心管内, 最下层油滴上浮到油水界面的距离  $L_2=3.0 \text{ cm}$ 。结合式(5), 不同超重力系数下水理论分相时间  $t_G=L_2/u_G$ , 油水两相分离所需理论时间如图 8 所示。超重力系数为 10, 50, 100, 150 和 200 时油水分相时间分别为 50, 10, 5, 3.4 和 2.5 min。而实验中  $G=100$  时离心 2 min 油水即可分相, 比计算时间 5 min 大大缩短。油滴在上浮过程中距离较近时产生流体间相互作用, 阻力减小, 上浮速度加快, 分相时间缩短<sup>[14]</sup>; 同时离心过程中油滴聚并导致油滴粒径增加, 也会缩短分相时间。 $G=10$  时, 分相时间不足以使油水两相完全分离, 而  $G=200$  时,

油滴聚并严重并完全破乳。

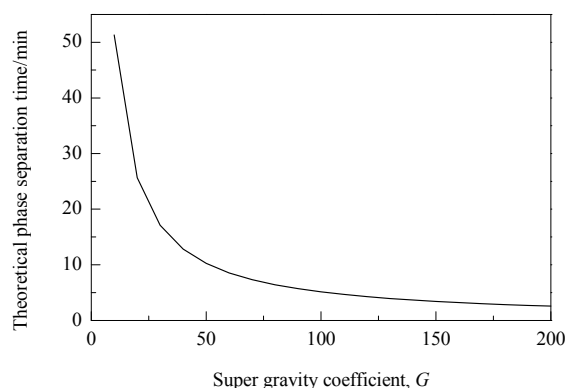


图 8 理论分相时间与超重力系数的关系

Fig.8 Relationship between theoretical phase separation time and super gravity coefficient



图 9 为不同离心力条件下分相后 SiC 含量及离心管底部沉淀硅粉率。 $G=10$  和  $200$  时, 不能从油相分离出 SiC;  $G=100$  时, 水相中 SiC 含量最低, 为  $5.47\text{wt}\%$ , 油相中 SiC 含量最高, 为  $57.2\text{wt}\%$ ;  $G>100$  后, 油滴表面 SiC 可能会部分脱落进入水相, 导致水相中 SiC 含量增加。因密度  $\rho_{\text{SiC}} > \rho_{\text{Si}} > \rho_{\text{w}}$ , 未被吸附的 SiC 受到的离心力最大, 沉入离心管底部, 沉淀中 SiC 含量高于原料中 SiC 含量, 且随离心力增加, 底部沉淀的硅粉损失率上升迅速。综合考虑 SiC 去除效果和硅粉收率, 宜选择  $G=100$  的离心场, 离心时间  $2\text{ min}$ , 结果比常重力场分相节省大量时间, 由  $460\text{ min}$  缩短为  $2\text{ min}$ , 水相中 SiC 含量比常重力场  $\text{pH}=7$  时的  $4.23\text{wt}\%$  升高了  $1.24\%$ , 在促进分相的同时, SiC 含量基本未受影响。

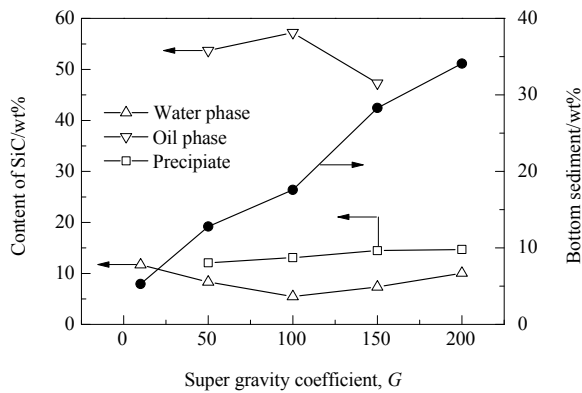


图 9 不同超重力系数下离心分相后 SiC 含量及沉淀损失  
Fig.9 Content of SiC and the amount of precipitation after separation at different super gravity coefficients

### 3.3 离心场中 SiC 受力与赋存状态

$\text{pH}=7$  时乳化油滴直径为  $240\text{ }\mu\text{m}$ , 相对于  $d_{\text{SiC}}=1.5\text{ }\mu\text{m}$ , 油滴直径足够大, 因此可将 SiC 与油滴的接触看成 SiC 颗粒与油平面的接触, 其示意图如图 10 所示, 与泡沫浮选过程中气泡-矿物颗粒-水三相接触模型<sup>[12]</sup>相似。图中  $F_a$  为 SiC 颗粒所受重力和离心力合力,  $F_b$  为浮力

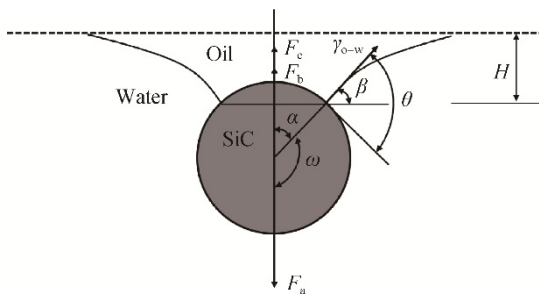


图 10 SiC 与油水界面接触示意图

Fig.10 Diagram of a SiC particle attached to an initially planar oil-water interface

和向心力之和,  $F_c$  为毛细力,  $\theta$  为接触角,  $\alpha$  为中心角(颗粒中心到三相界面的连线与垂直方向的夹角),  $\beta$  为倾斜角,  $\omega$  为三相接触角,  $H$  为三相接触油水弯月面高度,  $\gamma_{\text{o-w}}$  为油水间的表面张力。

将空气介质替换为柴油介质, SiC 颗粒的受力分析如下: 保持 SiC 与油滴吸附最重要的力为毛细力  $F_c$ , 主要受油水界面性质影响。毛细力作用方向为油-水界面与 SiC 接触点的正切方向并倾向于将 SiC 拉入油相, 因此, 毛细力是保持 SiC 稳定附着在油滴表面的作用力。从图 10 可以看出, 毛细力最大值为油水界面表面张力  $\gamma_{\text{o-w}}$  与 SiC 顶部三相界面圆形周长  $2\pi r_{\text{tpc}}$  的乘积( $r_{\text{tpc}}$  为三相界面圆的半径)。毛细力可分解为水平与垂直两个方向的力, 由于水平方向受力对称, 因此作用于三相界面水平方向上的力为 0。毛细力在垂直方向的表达式为

$$F_c = \pi d_{\text{SiC}} \gamma_{\text{o-w}} \sin \alpha \sin(\theta - \alpha) \quad (6)$$

式中,  $\theta$  为将空气替换为柴油后水在 SiC 表面的接触角, 计算原理示意图见图 11, 可得:

$$\gamma_{\text{a-SiC}} = \gamma_{\text{a-w}} \cos \theta_1 + \gamma_{\text{w-SiC}} \quad (7)$$

$$\gamma_{\text{a-SiC}} = \gamma_{\text{a-o}} \cos \theta_2 + \gamma_{\text{o-SiC}} \quad (8)$$

$$\gamma_{\text{o-SiC}} = \gamma_{\text{o-w}} \cos \theta + \gamma_{\text{w-SiC}} \quad (9)$$

式中,  $\gamma_{\text{a-SiC}}$  为空气与 SiC 表面之间的张力,  $\gamma_{\text{o-SiC}}$  为柴油与 SiC 表面之间的张力,  $\gamma_{\text{w-SiC}}$  为水与 SiC 表面之间的张力,  $\gamma_{\text{a-w}}$  为水的表面张力,  $\gamma_{\text{a-o}}$  为柴油的表面张力,  $\theta_1, \theta_2$  分别为水和柴油在 SiC 表面的接触角。

常温下  $\gamma_{\text{a-w}}=72\text{ mN/m}^{[15]}$ ,  $\gamma_{\text{a-o}}=26.8\text{ mN/m}^{[16]}$ ,  $\gamma_{\text{o-w}}=22\text{ mN/m}^{[17]}$ 。水和柴油在 SiC 表面的接触角可由接触角测量仪测量, 如图 11 所示,  $\theta_1=60.12^\circ$ ,  $\theta_2=32.15^\circ$ 。联立式(7)~(9)计算出柴油环境中水在 SiC 上的接触角  $\theta=53.2^\circ$ 。

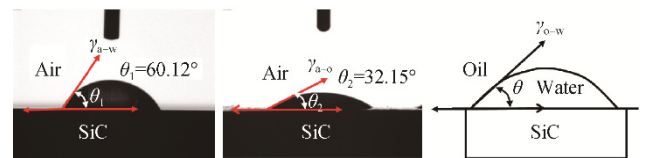


图 11 接触角计算原理示意图

Fig.11 Diagram of calculating contact angle

$F_b$  也是 SiC 颗粒与油滴保持吸附状态的作用力, 严格来讲, 油相和水相中的 SiC 颗粒应分别计算, 但考虑到水相中 SiC 为主, 且油相和水相密度相近( $0.83$  和  $1\text{ g/cm}^3$ ), 因此可近似认为 SiC 所受浮力和向心力之和完全由水提供, 其表达式为

$$F_b = \frac{\pi}{6} d_{\text{SiC}}^3 \rho_{\text{w}} G g \quad (10)$$

导致 SiC 与油滴脱附的作用力有两种：重力和离心力。离心场中，重力和离心力的合力  $F_a$  可表示为

$$F_a = \frac{\pi}{6} d_{\text{SiC}}^3 \rho_{\text{SiC}} G g \quad (11)$$

在上述 SiC 受力分析中，作了以下几点假设：

(1) SiC 颗粒为球形，其粒径为旋流分离后 SiC 中位粒径  $d_{\text{SiC}}=1.5 \mu\text{m}$ 。

(2) SiC 所受浮力和向心力为 SiC 完全被水相包裹时的浮力和向心力。

(3) 忽略了 SiC 在体系中所受的静压力：

$$F_{\text{ad}} = \pi d_{\text{SiC}} \gamma_{\text{a-o}} \sin \alpha \sin(\theta - \alpha) = \frac{\pi}{6} d_{\text{SiC}}^3 (\rho_{\text{SiC}} - \rho_w) G g = F_{\text{dc}} \quad (12)$$

离心场中，SiC 与油滴脱附时，SiC 所受的脱附力  $F_{\text{dc}}$  等于吸附力  $F_{\text{ad}}$  [式(12)]。根据式(12)可得中心角  $\alpha$  与 SiC 粒径  $d_{\text{SiC}}$  的关系，如图 12 所示。 $d_{\text{SiC}}=1.5 \mu\text{m}$  时， $G=100$  和 150 对应的 SiC 与油滴脱附时的中心角分别为  $0.003^\circ$  和  $0.004^\circ$ ，比油滴对 SiC 的吸附处于稳定状态时的中心角  $\alpha_m = \theta/2 = 26.6^\circ$  [12] 小很多。

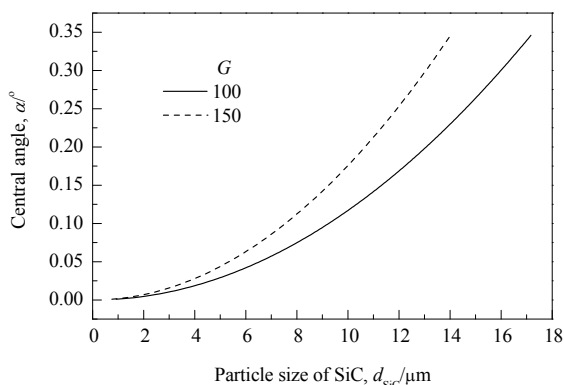


图 12 SiC 从油滴脱附时 SiC 粒径与中心角  $\alpha$  的关系  
Fig.12 Relationship between SiC particle size and central angle  $\alpha$  when SiC desorption from oil drop

在离心场中，油滴及其表面 SiC 受到的离心力和向心力的大小不同。单独对油滴和 SiC 进行受力分析，结合式(10)、(11)可得油滴(粒径为  $d_o$ )受到的合力  $F_o$  和 SiC 受到的合力  $F_{\text{SiC}}$ ：

$$F_o = \frac{\pi}{6} d_o^3 (\rho_o - \rho_w) G g \quad (13)$$

$$F_{\text{SiC}} = \frac{\pi}{6} d_{\text{SiC}}^3 (\rho_{\text{SiC}} - \rho_w) G g \quad (14)$$

因为  $\rho_o - \rho_w < 0$ ,  $\rho_{\text{SiC}} - \rho_w > 0$ ，所以  $F_o$  和  $F_{\text{SiC}}$  方向相反，因此油滴和 SiC 分别具有向心运动和离心运动趋势。常重力场条件下 SiC 在油滴表面均匀嵌入式排布[图

13(a)]，中心角  $\alpha_1$  较大，SiC 脱附所需脱附力很大。施加离心场后，SiC 和油滴发生相对运动，SiC 沿油水界面滑动到油滴底部，SiC 与油滴的接触方式变为点接触[图 13(b)]，中心角  $\alpha_2$  变小，SiC 脱附时所需的脱附力大大降低。其次，离心过程中因部分油滴表面暴露出来，未被 SiC 覆盖的油滴相互接触发生聚并，油滴粒径变大，吸附面积减小，导致部分 SiC 颗粒脱落。当离心力持续增加时，油相乳化严重，上层油相变得澄清。因此在离心条件下 SiC 从油滴表面脱附所需外力比常重力下小很多。

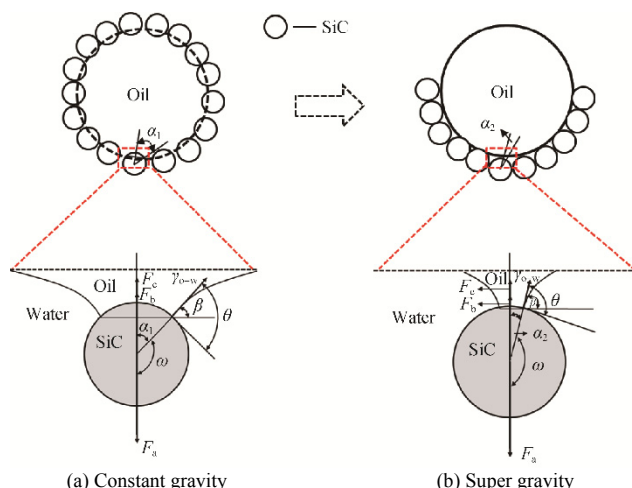


图 13 常重力和超重力环境中 SiC 受力分析示意图

Fig.13 Diagrams of SiC force analysis at different gravity fields

## 4 结论

采用相分离技术，结合离心强化分相手段高效分离晶硅切割料中的 SiC 和 Si，结合理论计算，考察了乳化油滴直径和离心力对相分离的影响，得出如下结论：

(1) 施加离心场可大大缩短分相时间，超重力系数  $G=100$  时，分相时间由常重力场中的 460 min 缩短到 2 min。

(2) pH=7、超重力系数 100 下离心 2 min 时，水相中 SiC 含量为 5.47wt%，较常重力场下的 4.23wt% 升高了 1.24%，促进分相的同时 SiC 含量基本未受影响。

(3) SiC 沿油滴表面向离心力方向移动造成油滴对 SiC 吸附力减小。

## 参考文献

- [1] 于志强, 马文会, 吕国强, 等. 改良西门子法和冶金法生产太阳能级多晶硅对环境负荷影响的比较 [J]. 过程工程学报, 2016, 16(6): 1009-1015.  
Yu Z Q, Ma W H, Lü G Q, et al. A comparison on the effects of modified siemens process and metallurgical route on the environmental load of solar grade multi-crystalline silicon [J]. The

- Chinese Journal of Process Engineering, 2016, 16(6): 1009–1015.
- [2] Gopala K M. Evolution and present status of silicon carbide slurry recovery in silicon wire sawing [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, 104(A): 194–205.
- [3] 邢鹏飞, 赵培余, 郭菁, 等. 太阳能级多晶硅切割废料浆的综合回收 [J]. 材料导报, 2011, 25(1): 75–79.  
Xing P F, Zhao P Y, Guo J, et al. Comprehensive recovery of solar grade polysilicon cutting waste slurry [J]. Materials Review, 2011, 25(1): 75–79.
- [4] Tsai T H, Huang J H. Metal removal from silicon sawing waste using the electrokinetic method [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009, 40(1): 1–5.
- [5] Goetzberger A, Hebling C. Photovoltaic materials, past, present, future [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 62(1): 1–19.
- [6] Schwinde S, Kunert M. New potential for reduction of kerf loss and wire consumption in multi-wire sawing [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 136: 44–47.
- [7] Liedke T, Kuna M. A macroscopic mechanical model of the wire sawing process [J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2011, 51(9): 711–720.
- [8] Sergiienko S A, Pogorelov B V. Silicon and silicon carbide powders recycling technology from wire-saw cutting waste in slicing process of silicon ingots [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 133: 16–21.
- [9] Lin Y C, Wang T Y, Lan C W, et al. Recovery of silicon powder from kerf loss slurry by centrifugation [J]. Powder Technology, 2010, 200(3): 216–223.
- [10] 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.  
Huang M L, Xiong Y H, Wei X Q, et al. Froth flotation technology for separation of Si and SiC powders in wire saw slurry from silicon wafering process [J]. Electronic Components and Materials, 2010, 29(4): 74–77.
- [11] Hsu H P, Huang W P, Yang C F, et al. Silicon recovery from cutting slurry by phase transfer separation [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 133: 1–7.
- [12] Nguyen A V. New method and equations for determining attachment tenacity and particle size limit in flotation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 68(4): 167–182.
- [13] 陈敏恒, 丛德滋, 方图南, 等. 化工原理, 第 3 版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 143–147.
- [14] 程世萌, 邓朝俊, 何雄元, 等. 微液滴制备及其在静止流体中的浮升过程 [J]. 过程工程学报, 2016, 16(3): 388–393.  
Cheng S M, Deng C J, He X Y, et al. Preparation of micro-droplets and their rising process in stagnant liquid [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2016, 16(3): 388–393.
- [15] 汤传义. 水的表面张力与温度的关系 [J]. 安庆师范学院学报 (自然科学版), 2000, 6(1): 73–74.  
Tang C Y. The relationship between water surface tension and temperature [J]. Journal of Anqing Teachers College (Natural Science), 2000, 6(1): 73–74.
- [16] 李玉瑛, 李冰. 影响石油污染物挥发行为的因素 [J]. 生态环境, 2007, (2): 327–331.  
Li Y Y, Li B. Effects of factors on volatilization of petroleum contaminants [J]. Ecology and Environment, 2007, (2): 327–331.
- [17] 马艳飞, 郑西来, 冯雪冬, 等. 油污土壤中柴油去除的影响因素 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(7): 2417–2421.  
Ma Y F, Zheng X L, Feng X D, et al. Factors affecting diesel oil removal from oil-contaminated soil [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(7): 2417–2421.