

废硅提纯与回收利用研究现状及发展趋势

解志涵, 荣大宝, 宋波, 王海娟*

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 随着光伏与半导体产业的持续扩张, 高纯硅需求不断攀升, 而硅片切割、工业硅冶炼及组件退役过程中产生的大量废硅资源则亟待高效回收与再利用。综合分析了光伏切割废料(SCW)、冶炼副产渣(MGSRS)及退役光伏组件(EoL-PV)的组成特征及杂质分布规律, 系统综述了其在冶金级硅、光伏级硅、电子级硅、硅化物、有机硅化工及功能化硅材料等方面的研究进展。重点讨论了酸浸、熔渣精炼、真空精炼、区熔、等离子体处理、微波强化及电子束熔炼等技术的作用机理、工艺要点与应用效果。前人研究表明, 废硅在降低能耗与碳排放、减少固废堆存和替代原生硅方面展现出显著优势, 但仍存在成分波动、深度提纯难度大及产业化体系不完善等问题。未来研究应聚焦杂质去除与相变机理, 构建多工艺协同及多废协同的集成流程, 并推动标准规范与政策体系的建立, 以实现废硅资源化利用的规模化、绿色化与高值化发展。

关键词: 废硅; 回收; 提纯; 光伏级硅; 电子级硅

中图分类号: X705

文献标识码: A

Current Status and Future Trends in Recycling and Purifying Silicon Waste

XIE Zhihan, RONG Dabao, SONG Bo, WANG Haijuan*

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The rapid growth of the photovoltaic and semiconductor industries has dramatically increased the demand for high-purity silicon while generating large amounts of silicon waste during wafer slicing, metallurgical refining, and module decommissioning. Efficient recycling of waste silicon can mitigate environmental pressure and provide a sustainable raw material source for silicon-based industries. This work systematically reviews the purification, recovery, and reuse technologies of waste silicon, focusing on three major categories: silicon cutting waste (SCW), metallurgical-grade silicon refining slag (MGSRS), and end-of-life photovoltaic modules (EoL-PV). The physicochemical characteristics of these wastes, including phase composition, impurity distribution, and structural morphology, are analyzed to establish the relationship between their origins and corresponding purification strategies. Experimental and industrial results reported in recent literature are compared to identify the optimal parameters for impurity removal. For SCW, acid leaching with HF-HCl or HNO₃-HF mixtures achieved Fe, Al, and Ca removal efficiencies exceeding 95% under temperatures of 50–60 °C and moderate acid concentrations. In MGSRS refining, CaO-SiO₂-Al₂O₃ or Fe₂O₃-SiO₂-based slags effectively removed Ti, C, and Ca impurities through oxidation and selective slagging reactions, yielding silicon purities above 99.8%. Vacuum refining and zone melting are further demonstrated to remove low-volatility impurities such as B and P, with segregation coefficients below 10⁻³. Emerging

收稿日期: 2025-10-10

修回日期: 2025-11-26

接受日期: 2025-11-29

DOI: 10.20078/j.eep.20251202

基金项目: 生态环境部重大项目(2025ZD1206100); 宝钢低碳冶金创新项目(BWLCF202310)

第一作者: 解志涵(2000—), 男, 安徽六安人, 博士研究生, 主要研究方向为硅系铁合金精炼原理及技术。E-mail: D202410128@xs.ustb.edu.cn

*通讯作者: 王海娟(1982—), 女, 内蒙古赤峰人, 教授, 主要研究方向为铁合金及合金渣的综合利用。E-mail: wanghaijuan@ustb.edu.cn

physical purification methods, including plasma, microwave, and electron-beam treatments, are discussed in terms of heat transfer behavior, impurity volatilization kinetics, and energy consumption. The synergistic combination of chemical and physical refining routes has been shown to markedly improve purification efficiency, shorten processing time, and reduce reagent use. The thermodynamic feasibility and kinetic constraints of impurity reactions are summarized to provide theoretical guidance for multi-step integration. Regarding reutilization, purified silicon waste can be converted into metallurgical-grade, solar-grade, or electronic-grade silicon depending on purity requirements. In addition, secondary utilization pathways include the synthesis of SiC and Si₃N₄ ceramics, Si-C composite anodes for lithium-ion batteries, and porous silicon for energy storage and photothermal conversion. Life-cycle analyses indicate that recycling 1 t of silicon waste saves approximately 8–10 MW·h of energy and reduces CO₂ emissions by more than 5 t compared with primary silicon production. Overall, waste silicon recycling offers substantial environmental and economic benefits, but large-scale industrial implementation is still limited by impurity variability, lack of standardized process control, and the high cost of deep purification. Future work should focus on elucidating the thermodynamic and kinetic mechanisms of impurity removal, optimizing multi-process coupling between refining and solidification, and developing modularized refining–functionalization systems. Establishing unified evaluation criteria and techno-economic models will be key to achieving sustainable, high-value recycling of waste silicon materials.

Keywords: Waste silicon; Recycling; Purification; Solar-grade silicon; Electronic-grade silicon

0 引 言

随着全球光伏发电和半导体产业的快速发展,高纯度硅作为关键基础材料,其需求量持续攀升。在硅材料生产与加工过程中,会产生大量废硅副产物。据统计,全球每年光伏切割废料和退役组件中产生的可回收硅资源总量已达到数百万吨^[1]。这些废硅主要以单晶硅、多晶硅颗粒或粉末形式存在,含有一定比例的金属杂质(如 Fe、Al、Ca、Ni 等)和非金属杂质(如 B、P 等),部分杂质会严重影响再生硅的纯度与性能,若处置不当,还可能对生态环境和人类健康造成潜在威胁^[2]。

当前,废硅的处置方式仍以直接填埋或低值化利用为主,不仅造成高纯硅资源的浪费,也存在切削液、重金属等随渗滤液进入土壤和地下水的风险^[3]。因此,实现废硅的资源化、高值化利用不仅是缓解固废压力的有效途径,也是推动光伏与半导体行业绿色低碳转型的重要环节^[4]。近年来,研究者围绕废硅的回收与提纯在冶金与化工原料^[5](冶金级硅、硅化物、有机硅等)、高纯硅材料^[6](光伏级硅、电子级硅)及功能化硅产品(硅–碳复合负极、纳米硅粉、陶瓷材料等)等方向开展了大量研究,提出了一系列具有应用潜力的技术路线。

本文将围绕废硅的来源、成分特性、回收提

纯技术方法与再利用展开综述,旨在为后续工艺优化与产业化应用提供理论参考与技术支撑。

1 典型废硅来源及成分特性

废硅的来源主要包括光伏产业链的硅片切割废料、工业硅冶炼过程的副产渣以及退役光伏组件等。不同来源废硅在物理形态、化学组成、杂质种类与含量方面差异明显。这些特性直接影响其再利用的技术路径与提纯工艺的选择。

光伏硅片切割废料(Silicon Cutting Waste, SCW)是目前废硅的主要来源之一。在单晶硅或多晶硅棒切割成硅片的过程中,金刚线切割会产生大量微细硅颗粒(粒径一般为 1~20 μm),并与切削液混合形成浆料。企业生产硅片的过程中约 30% 的高纯硅成为切割废硅粉,如图 1 所示^[7]。废硅粉典型成分为 Si(80%~85%)、SiO₂(10%~15%),同时伴有切削液残留(C 含量约 1%~3%)及微量金属杂质(如 Fe、Ni、Cu 等)。由于颗粒细小且比表面积大,SCW 在储存过程中容易被氧化,增加后续提纯难度。BLÖMEKE 等^[4]研究表明硅切削废料回收不仅在资源再利用上具有潜力,而且在减少温室气体排放方面优势显著;PREET 等^[5]提出了 SCW 回收技术的全景式评估,为后续工艺选择提供了系统框架。近年来国内针对光伏切割废

料的回收与高值化利用已有系统梳理,郑英杰等^[8]的研究明确了复熔配合分离、净化与杂质控制的关键工序及其技术瓶颈,为工艺放大提供了参考框架。值得注意的是,李小明等^[9]发现线切割废料中 SiC 磨料与游离金属颗粒会影响后续酸浸除杂效率,需在预处理阶段通过物理分选与表面去污工艺降低杂质含量。

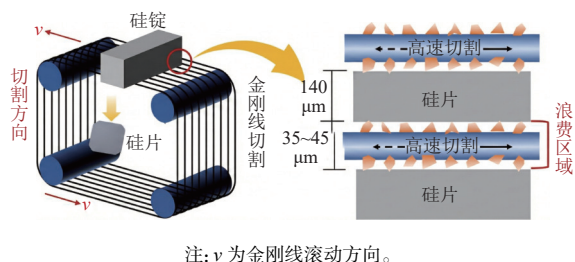


图 1 金刚线切割硅片流程^[7]

Fig. 1 Diamond wire cutting process for silicon wafers^[7]

工业硅冶炼副产渣(Metallurgical-Grade Silicon Slag, MGSRs)是碳热还原法制备冶金级硅过程中产生的一类含硅固体副产物,其硅含量通常为 40%~65%,并伴随一定比例的 SiC、Fe、CaO 和 Al₂O₃ 等成分^[10]。其中,自由态硅多以 1~5 mm 的大颗粒形式存在,易通过机械方法分离,而被玻璃质渣相包裹的细小硅颗粒则需借助破碎、热处理或化学手段才能释放。尽管 MGSRs 中杂质含量较高,但其硅元素赋存形态多样,因此在回收具有较高的回收潜力。

退役光伏组件(End-of-Life Photovoltaic Modules, EoL-PV)是另一类关键的废硅来源。晶硅电池片通常由高纯单晶或多晶硅制备,纯度可达 6N(99.999 9%)以上,其表面覆有抗反射膜(氮化硅)并设有银、铝电极,整体通过乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)胶膜层压于玻璃板和背板之间^[11]。硅片在组件总质量中的占比约为 3%~5%。退役组件中的硅保持较高的结构完整性,但在拆解过程中必须去除封装膜和电极,工艺复杂且需避免物理破损和杂质二次污染。国际可再生能源署(IRENA)在 2016 年的光伏报废管理报告中指出,截至当年底,全球累计光伏废弃物约为 4.35 万~25.00 万 t。该报告采用了 2 种寿命情景模型进行预测:(1)常规损失情景(Regular-loss scenario)假设光伏组件按设计寿命(约 30 年)逐步报废,对应废弃量约 4.35 万 t;(2)提前损失情景(Early-loss scenario)考虑因制造缺陷、运输损伤、安装失效及极端气候等因素导致的提前退役,对应废弃量约 25.00 万 t。这一区间反映了在不同使用寿命分布

假设下全球废弃物量的上下限。若以当时全球已安装组件总质量(约 400 万 t)粗略计算,2 种情景下的废弃量仅占 1%~6%。如图 2 所示,预计到 2030 年,退役组件产生的废弃物将增至 170 万~1 000 万 t,2050 年可能高达 6 000 万~7 800 万 t^[12]。由此可见,未来 20 年内光伏组件的退役量将呈指数式增长,其回收与再利用已成为亟须应对的重要课题。

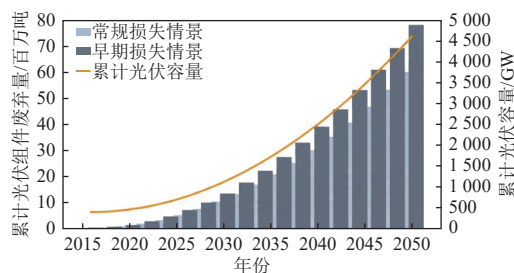


图 2 废弃光伏板回收规模及增长趋势^[12]

Fig. 2 Scale and growth trends of waste PV panel recycling^[12]

综上,SCW 粒径小、杂质含量相对较低,适合通过化学浸出与冶金精炼获得高纯硅;MGSRs 杂质含量较高,自由硅颗粒较大,可通过机械分选和后续热化学方法回收;EoL-PV 中硅纯度高、结构完整,是制备高端硅材料的优质原料,但解封及去除表面电极和封装物的过程复杂,对工艺条件要求高。图 3 为不同来源废硅的典型成分与特性,这些差异决定了不同来源废硅在回收提纯路径上的选择与工艺设计重点^[13]。

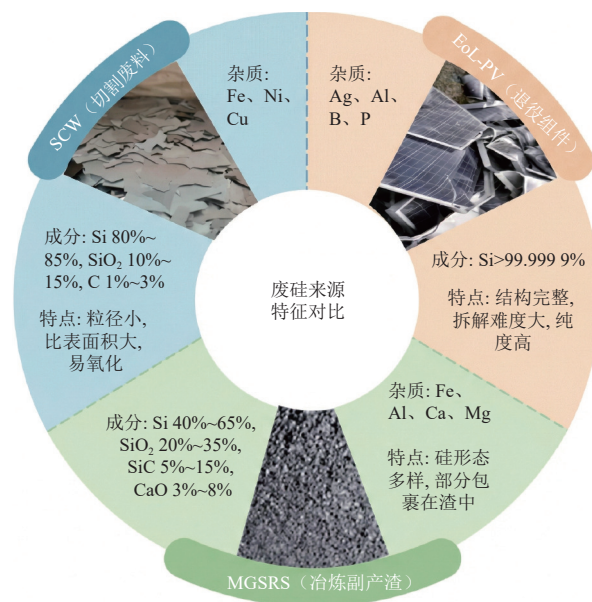


图 3 不同来源废硅的典型成分与特性

Fig. 3 Typical composition and characteristics of waste silicon from different sources

相比于天然石英矿,废硅虽具有更高的硅含量及晶体结构优势,但其表面常覆盖氧化膜、金属电极或有机残留物。在储存和加工过程中,硅颗粒易发生氧化,而杂质也可能迁移或重新沉积,这些因素不仅削弱材料纯度,还增加了后续提纯的能耗与难度。因此,深入解析不同类型废硅的组成特征及杂质赋存方式,对于制定高效且有针对性的回收与提纯工艺具有重要意义。

2 典型废硅回收与提纯技术

2.1 废硅回收与提纯的主要技术方法

废硅的处理应遵循“先按来源分类、再按杂质类型选择工艺、最后依据纯度需求组合优化”的原则。光伏切割废料硅纯度较高、颗粒细小、主要含 Fe、Al、Ca 等金属杂质,宜采用化学浸出与热精炼联合的净化路径;冶炼副产渣中硅含量较低且伴生 SiC、CaO、FeO 等复杂相,通常需经机械分选后配合熔渣精炼或真空精炼进行回收;退役光伏组件中硅纯度高但结构复杂,需要先进行解封装与电极去除,再结合高温再熔、区熔(FZ)或化学气相沉积(CVD)等深度提纯工艺。基于不同废硅类型的成分与杂质特征,酸浸、熔渣精炼、真空精炼及新兴工艺构成了从预处理到深度提纯的关键单元技术。通过根据废硅来源、杂质类型与目标纯度对这些方法进行模块化组合,可形成适用于多种废硅资源的高效回收与提纯体系。

以下将分别介绍酸浸去杂、熔渣精炼、真空精炼及新兴强化方法的工艺原理与应用特点,以阐明各技术在废硅回收提纯过程中的作用与适用范围。

2.1.1 酸浸去杂

酸浸以溶解金属氧化物/氢氧化物和表面污染层为主,优先清除 Fe、Al、Ca、Na/K 等易溶杂质;为降低扩散限制与时间成本,常采用微波/超声强化。KONG 等^[14]报道:以 12% 稀硫酸对切割废硅粉进行酸浸,在 60 °C、固液比 10 mL/g、搅拌转速 200 r/min 条件下,Fe 去除率达 94.34%(图 4)。HOU 等^[15]采用微波辅助盐酸浸出工艺处理金刚线切割废浆,在优化条件下可获得约 99.57% 的硅产品,并显著缩短浸出时间、降低酸耗。针对先去金属/氧化壳、后高温净化的提纯思路,ZHANG 等^[16]证实无压烧结+CaO-SiO₂渣处理工艺能有效消减表面 SiO₂壳层,并显著降低硼含量。此外,多篇综述指出酸浸宜作为高温精炼前的预处理单

元,既可减轻渣/真空段负荷,又可降低总体环境代价^[17-18]。

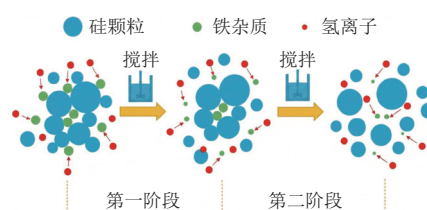


图 4 酸浸除铁两阶段示意图^[14]

Fig. 4 Schematic diagram of the two-stage acid leaching for iron removal^[14]

在冶金级硅及其副产物的酸浸处理中,单一酸体系往往难以彻底去除 Fe、Al、Ca 等杂质。多项研究与工程实践表明,HCl-HF 或 HNO₃-HF 混酸可通过氧化-络合-氟化协同作用溶解除杂相与表面氧化层,从而提升提纯效率。李佳艳等^[19]在切割废浆回收硅粉的工艺中采用 HF 浸蚀-沉降路径,显著降低了样品中 Fe、Al、Ca 的背景含量;而 KIM 等^[20]在冶金级硅再纯化研究中也指出,混酸酸洗相较单一酸对多种金属杂质具有更好的综合去除效果。采用 HF+HCl 等混酸进行酸洗,以进一步清除表面氧化层与金属夹杂,体现了混酸在实际流程中的可操作性与优势。

在酸浸过程中产生的含氟及含金属离子的废酸液,若直接排放将引发酸性污染与氟化物环境风险。该废酸液典型组成为 HF/HNO₃ 体系,并与硅反应后,氟主要以氟硅酸(H₂SiF₆)形式富集。为有效控制环境风险与运行成本,需构建闭路回收与资源化系统,集成酸再生/回用(蒸发或膜分离等)、分质收集与除氟中和等单元。工艺分析与实测结果表明,酸液中 HF、HNO₃ 不断消耗,而 H₂SiF₆ 逐渐累积,因比对三者实施在线/周期监测成为闭环管理的关键;相关方法学与检测参数已在光伏行业酸液体系中得到验证^[21]。此外,王俊杰等^[22]研究表明,含氟废水及其处理污泥可转化为氟硅酸盐(如 Na₂SiF₆、K₂SiF₆)或高纯 CaF₂ 等资源化产物,通过构建回用-富集-提纯工艺链,有助于降低酸消耗、削减外排总量,从而兼顾环境合规性与经济性。

2.1.2 熔渣精炼

熔渣精炼是在高温下使熔硅与碱性渣(典型为 CaO-SiO₂ 及其改性体系)接触,借助渣中氧势与硼/磷氧配位结构稳定化实现 B、P 向渣相迁移^[23]。TEIXEIRA 等^[24]通过基础研究,系统阐明

了 CaO-SiO₂ 渣中硼的化学形态与分配规律, 并指出适度提高碱度、优化渣黏度与氧势可提升去硼效率; 而在工艺上, WEI 等^[25] 则通过感应炉实现工业化“熔融-渣化-出锭”, 证实了 SCW 可通过渣精炼回收为硅锭, 并给出回收率与质量指标; 同时, ZHANG 等^[16] 在不添加 CaF₂ 条件下, 控制碱度可获得较高降硼效率, 并表明 CaF₂ 虽可降低渣熔体黏度, 但过量添加会降低渣中氧势而抑制除硼。此外, 在 PUTERA 等^[26] 的实验中采用多阶段熔渣处理(Multistage Slag Treatment), 将原始硼含量连阶段降至非常低水平(降幅约 95%~98%)。由图 5 可知, 硼去除可分为 3 个阶段: (I) 硼由熔融硅向渣/渣界面迁移; (II) 硼在界面处发生氧化反应; (III) 生成的硼氧化物由界面向渣相扩散^[27]。WEI 等^[28] 使用 Si-Cu 溶剂精炼+CaO-CaF₂-CaCl₂ 熔渣取得较高的 P 去除效率; ZHONG 等^[29] 在 Si-Fe+SiO₂-TiO₂-CaO-CaF₂ 熔渣组合中也实现约 96.8% 的 P 去除率。

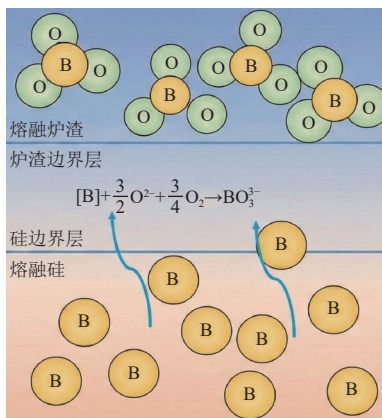


图 5 硼去除界面反应示意图^[27]

Fig. 5 Schematic diagram of the interfacial reaction for boron removal^[27]

2.1.3 真空精炼与区熔

真空精炼(VIR/IVR)是利用 P、Al、Ca、Mg 等元素在高温低压下相对 S 具有更高平衡蒸气压, 使杂质元素从自熔体表面挥发去除。SAFARIAN 与 TANGSTAD^[30] 提出的热力学-传质模型明确了“温度>压强>熔体几何/对流”的影响顺序, 对深度脱磷尤其有效; 对于以单向凝固-分配系数为核心机理的区熔(FZ/水平区熔), 研究指出多数金属与 P(分配系数 $k_0 \approx 0.35$) 可有效迁移至硅锭尾端, 而 B 的 k_0 接近 1(约 0.8), 故该法对 B 的净化有限, 实际常与熔渣或等离子/电子束联用以实现深度降硼^[25, 30]。超高温真空感应精炼(UHT-VIR)可

采用多种工艺, HOSEINPUR 等^[31] 展示了 2 种可行的技术方案(图 6)。一种方式是通过电磁力或其他技术对整个熔体进行加热和搅拌; 另一种方式是在体积加热(感应或电阻加热)基础上, 结合表面加热技术。

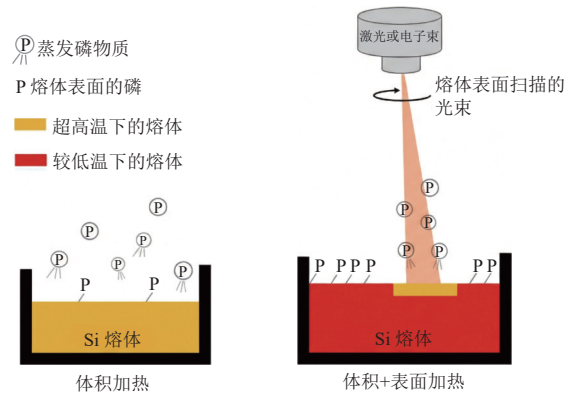


图 6 大规模实施真空感应精炼的 2 种典型方法^[31]

Fig. 6 Two typical methods for large-scale vacuum induction refining^[31]

真空精炼虽对设备真空度与材料纯度要求较高(真空度须达到 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa), 但其提纯效率高、操作周期短, 对 B、P、Al、Ca 等低挥发杂质的去除率可达 80%~95%。在 1 550~1 650 °C 条件下运行 3~5 h, 即可获得纯度 99.999% 的硅产品。根据 ZHENG 等^[32] 的实验结果和经济评估, 100~500 kg 级真空提纯装置的能耗约为 2.5~3.2 kW·h/kg Si, 设备投资约占总成本的 25%~30%, 但产品纯度提升带来的附加值约为能耗投入的 3~5 倍, 投资回收周期约为 1.5~2 年, 具备较好的经济可行性。

2.1.4 新兴工艺

EUM 等^[33] 研究表明, 高温等离子体处理法对 Zr、Y、P 的去除效果显著, 但对 Al、B 去除效果有限, 需结合其他工艺单元协同处理。电子束熔炼(EBM)凭借其超高真空环境与定向表面加热特性, 对 P 展现出优异的去除效果。SHI 等^[34] 通过实验与动力学分析, 证实 EBM 可将原料中的 P 质量分数从 10^{-3} 级降至 10^{-5} 级; GAO 等^[35] 进一步提出 EBM 中引入 Na₂O 作为添加剂, 可实现 P 与 B 的同步高效去除, 并系统量化了硅损失与去除效率之间的平衡关系。此外, 微波辅助酸浸作为一种绿色高效的预处理方式, 已被广泛验证其在缩时、降耗与选择性的显著优势。LU 等^[36] 提出利用激光造粒辅助熔炼的方法, 有效克服了废硅粉熔化难题, 并提升了硅的回收效率。在 SCW 氧化过程中, BHARATHWAJ 等^[37] 发现声波

辅助酸浸能显著提升 Fe、Ni 等杂质的去除率,表明物理辅助(如声波、超声、微波等)在酸浸阶段可作为强化手段。

2.1.5 工艺对比与综合评价

各类废硅提纯技术在杂质去除对象、适用原料范围、工艺优势与局限性方面存在显著差异。酸浸法主要针对 Fe、Al、Ca 等金属杂质,常作为预处理环节使用,但对 B 和 P 的去除效果有限;熔渣精炼可有效降低 B、P 含量,促进其向渣相迁移,但存在高能耗和一定的硅损失等不足;真空精炼在深度脱磷方面表现优异,然而设备投入与能耗较高,处理规模受限;区熔法是实现 6N~9N 超高纯硅的关键步骤,适用于制备电子级硅,但工艺吞吐量较低且成本较高;新兴工艺(如等离子体、

电子束、微波等)在强化 B、P 去除和降低能耗方面展现出潜力,但其工程化与产业化仍有待进一步推进^[38]。

单一工艺往往难以兼顾杂质去除效率、能耗水平和工业适用性,因此实际应用中通常采用多工艺协同组合。例如,“酸浸预处理→熔渣或真空深度净化→区熔终抛光”工艺在保证产品纯度的同时实现了成本与效率的平衡^[18,25]。MUBAIWA 等^[39]在酸浸与高温熔炼结合实验中,实现了 Ni、Fe、P 等主要杂质的去除率分别达 90%~99%。对比传统单一处理路线优势明显;而 XIONG 等^[18]的钴线锯切割锯泥回收综述也指出酸浸+热处理是目前去除金属杂质的较优路径。不同工艺的差异性对比见表 1。

表 1 不同废硅提纯工艺的比较

Table 1 Comparison of different waste silicon purification processes

工艺	酸浸	熔渣精炼	真空精炼	区熔	等离子体/电子束/微波
去除杂质	Fe、Al、Ca	B、P	P、部分金属	B、P、部分金属	B、P、部分金属
适用废硅来源	SCW	SCW、MGSRS	SCW	EoL-PV	SCW、MGSRS
优势	低成本、操作简单	脱B/P效果显著、工艺成熟	深度脱磷效率高	高纯适合电子级硅	脱B/P效率高、节能环保
局限性	对B、P作用有限	能耗高、硅损失	投资大、能耗高	吞吐量低、成本高	产业化程度低

2.2 废硅在冶金与化工原料方面的再利用

废硅的回收与提纯研究主要集中在 2 个方面:(1)作为冶金与化工原料的再利用,即将废硅直接或经简单处理后应用于冶金级硅生产、硅化物合成及有机硅化工等领域;(2)作为高纯及功能化硅材料的再利用,通过精细化提纯获得光伏级、电子级硅,或制备高附加值硅基功能材料^[40]。

2.2.1 废硅制备冶金级硅

冶金级硅(Metallurgical-Grade Silicon, MG-Si)是铝合金、有机硅以及硅钢等领域的关键原料,其传统制备方式主要依赖天然石英矿在矿热炉中经碳热还原反应获得。然而,随着光伏与半导体产业的快速发展,SCW 和 MGSRS 逐渐被视为具有利用潜力的替代硅源。将废硅资源化用于 MG-Si 生产,不仅有助于降低生产成本,还可减少对高品位石英矿的依赖,从而缓解能源消耗并减轻环境压力^[41]。

近年来,学者尝试通过 SCW 与精炼渣的协同处理实现硅的回收。WEI 等^[17]在实验室及工业试验中系统研究了以 CaO 为主的渣系对 SCW 的精炼效果。结果显示,当 CaO 添加量为 8%、精炼时间为 50 min 时,硅的回收率可达 59.6%,产品纯

度为 99.56%;在进一步的工业化验证中,硅的回收率亦能稳定维持在约 60%。机理分析表明,Fe、Al、Ca 等杂质主要以氧化物形式进入渣相,而 B、P 则通过与 CaO 反应生成低熔点硼酸盐和磷酸盐,从而实现有效去除。

针对 MGSRS 中大颗粒自由硅,研究表明机械分选与复熔工艺联合应用是一种高效可行的回收途径。复熔过程在回收大粒径硅颗粒的同时,降低能耗并显著提升硅品位。相较于直接利用未经处理的渣料,该工艺能源利用效率也得到改善^[42]。进一步研究表明,在复熔过程中引入电磁分离手段,可增强渣-硅分离效果,从而进一步提高硅的回收率。

在复熔工艺的基础上,引入酸浸预处理+二次精炼工艺,以进一步提高锭体纯度与渣-硅分离效率:酸浸(如 HF/HNO₃ 或 HF/H₂O₂ 体系)能优先去除 Fe、Al、Ca 等金属杂质,为后续高温处理提供更低的初始杂质水平^[43];随后采用以 CaO-SiO₂-Al₂O₃(或少量含 CaF₂ 的 CaO-SiO₂-CaF₂)为基础的造渣/溶剂精炼,在合适碱度与黏度窗口下促进 B 等轻元素向渣相迁移^[44];进一步结合真空或定向凝固作用,利用杂质元素在多相体系中的分配

差异,即借助真空下 P 等杂质的高挥发性使其进入气相,或利用分凝效应迫使液相中的 B、P 等杂质富集于剩余硅熔体中,从而使硅纯度达到更高等级^[45]。

值得注意的是, MGSRS 中普遍存在的 SiC 杂质在高温下与 SiO₂ 反应生成硅,但同时也会显著增加渣的黏度,削弱杂质迁移与渣-硅分离效率,因此需要通过调整渣系组分(如提高碱度)改善其流动性^[15]。此外,废硅中较高的 MgO 含量也会导致渣系液相区缩小、黏度升高。因此需要优化渣系组成,在保证渣流动性的同时维持较高的硅回收率与纯度^[46]。梁金山等^[47]研究表明,采用以 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 为主体的造渣体系,可在高温下有效去除 B、P 等杂质元素,并在 2 073 K 下实现稳定的硅锭纯度提升。该体系具有良好的热稳定性与可调节的黏度特征,通过优化 CaO/SiO₂ 质量比可显著改善渣的流动性和杂质迁移效率,为冶金级硅提纯及渣料循环利用提供了可行的工程化途径。

SCW 与 MGSRS 在适当的渣系调控与工艺条件下,均展现出可观的冶金级硅回收潜力。然而,不同来源废硅在杂质种类、粒度分布及伴生相结构上存在显著差异,仍需针对性地优化工艺参数,以实现回收率、产品纯度与能耗三者之间的平衡。

2.2.2 废硅制备硅化物和化工原料

硅化物作为重要的结构与功能材料,在耐磨陶瓷、耐火材料、半导体基片以及化工催化剂等领域应用广泛。其中, SiC 和 Si₃N₄ 是 2 类最成熟的硅基无机材料,具有高硬度、高热导率、低热膨胀和优良的化学稳定性^[48]。此外,回收硅也可作为有机硅单体生产的原料,用于制备硅油、硅橡胶等高附加值产品。由于多数硅化物对原料硅的纯度要求相对较低(通常>95%),因此如 SCW 与 MGSRS 等废硅资源,经适当预处理即可作为替代硅源直接用于合成,从而在降低生产成本的同时,实现固废资源化利用^[49]。

在碳化硅制备方面, HOSSAIN 等^[50]采用切割废浆与碳源按不同质量比混合,经 1 550 °C、Ar 气氛下热处理合成 SiC。在 Si:C=1:1.4 条件下获得以 β-SiC 为主的高结晶度产物,并通过后续空气氧化去除残碳完成纯化,验证了回收硅制备 SiC 的可行性与较高的反应活性。类似地, GUO 等^[51]报道了通过利用有机硅工艺副产含硅污泥,经可控热处理获得高产率的 SiC 颗粒,展示了工

业副产物到 SiC 的可拓展路径与环境收益潜力。

在氮化硅制备方面, LUO 等^[52]采用光伏废硅粉为原料,在微波加热条件下通入氮气,合成了高相纯度的 Si₃N₄,所得 α-Si₃N₄ 含量 85%~90%,平均粒径在 1 μm 以下。研究发现,预处理阶段去除 Fe、Ca 等金属杂质有助于减少液相生成,从而形成细小均匀的氮化硅颗粒。面向规模化, RAJU 等^[53]通过以硅废料为原料的直接氮化制备高结晶度 Si₃N₄ 粉体,强调了控制氧含量与颗粒粒度分布对相组成与显微结构的影响,为回收硅制备氮化硅提供了工艺窗口与参数范围。

此外,不同氧化物杂质/添加剂(如 CaO、MgO、Al₂O₃)会改变硅的氮化过程中的液相形成与 α/β 相转变动力学,从而影响晶粒形貌与力学性能。这在多项对比研究中均得到验证,提示在原料预处理与助剂配方上需定制化优化^[49]。

在有机硅单体生产方面,回收硅粉经过机械分选和酸洗去除杂质后,可作为原料直接参与反应:在 280~300 °C 下,硅粉与氯甲烷(CH₃Cl)、铜催化剂反应,生成甲基氯硅烷(CH₃SiCl₃、(CH₃)₂SiCl₂ 等),再经水解、缩聚制得硅油、硅橡胶等有机硅产品^[54]。CAI 等^[55]针对有机硅单体合成过程中产生的废硅粉提出了高效纯化工艺,显著降低了杂质含量,证明了经适当纯化后的回收硅粉可重新作为有机硅单体合成过程中的可行原料^[54]。综上,废硅在制备 SiC、Si₃N₄ 以及有机硅单体等方面均展现出可行的资源化途径,其典型工艺路径与产品如图 7 所示。

由此可知,利用废硅制备硅化物及化工原料具有工艺简便、成本较低和资源利用率高等优势。然而,不同来源废硅在杂质种类和含量上的差异会对最终产品性能产生直接影响。在工业化应用中,应结合废硅原料的成分特征,选择合适的预处理方法与反应条件,以确保产品质量的稳定性并提升整体经济效益^[55]。

2.3 废硅在高纯硅材料方面的再利用

2.3.1 废硅制备光伏级硅

光伏级硅(Solar-grade silicon, SoG-Si)是晶硅太阳能电池的核心原料,其纯度要求通常不低于 6N(99.999 9%),对杂质元素尤其是 B 和 P 的含量有严格限制(一般需控制在 0.1 μg/g 以下)^[56]。与冶金级硅相比, SoG-Si 制备不仅要求去除金属杂质(Fe、Al、Ca、Ti 等),还需有效降低难挥发的非金属杂质含量。因此,废硅制备 SoG-Si 的关键在

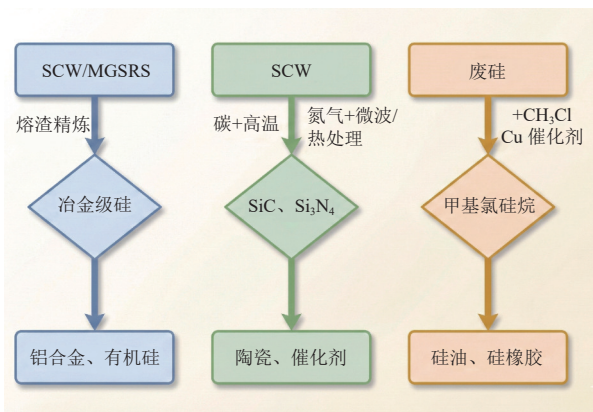


图 7 废硅回收产品及其应用示意图

Fig. 7 Schematic diagram of recycled waste silicon products and their applications

于构建多步骤、针对性强的精炼工艺链条^[57]。

为此, 现行工艺普遍采用湿法预处理-火法深度精炼的耦合策略。该路线利用酸浸环节大幅减少金属杂质, 进而通过熔渣精炼与真空/区熔技术的协同作用, 实现对 B、P 的深度去除。例如在这一耦合流程的前端, HOU 等^[58]以光伏切割废料为原料, 采用微波辅助酸浸技术, 在 HCl 溶液中通入 700 W 微波, 使废料浸出时间由传统的 45 min 缩短至 20 min, 酸耗减少约 30%, 硅纯度由 97%~98% 提升至 99.6%, 显著改善了后续熔炼效率。针对核心的深度脱硼需求, ZHANG 等^[16]则提出“无压烧结+CaO-SiO₂ 渣处理”的组合工艺, 先通过烧结降低废硅中表面氧化膜和氧含量, 再在 1 600 °C 左右与 CaO-SiO₂ 渣作用, B 含量明显下降, 所得硅纯度可达到低硼硅标准, 能够用于多晶硅铸锭。

在非金属杂质去除方面, TEIXEIRA 等^[24]通过 CaO-SiO₂-CaF₂ 渣精炼发现, 加入 5%~10% 的 CaF₂ 可以显著降低渣黏度并提高硼在渣中的分配比(由 3.5 提升至 7.8), 在 1 650 °C、40 min 的条件下, 硼含量降至 0.1 μg/g 以下。同时, 适量的 MgO 加入(5%~8%)能够促进磷的氧化去除, 但过量会形成高熔点相从而影响渣的流动性。真空精炼对磷去除尤其有效, ZHENG 等^[56]在感应真空精炼实验中指出, 1 500~1 600 °C、真空度<1 Pa 条件下, 磷去除率可超过 90%, 残余含量可降至 0.1 μg/g 量级。HOSEINPUR 等^[31]进一步研究表明, 在 1 900 °C 超高温真空环境下, 磷的挥发速率显著提升, 适合与区熔等后续精炼工艺配合, 以获得更高纯度的 SoG-Si。

在工业化实践方面, 2024 国际硅材料会议报道了多项企业试验结果, 显示通过酸浸-熔渣精炼-

真空精炼的组合工艺, 单炉处理规模可达数百千克, 所得产品纯度稳定保持在 6N 以上, 能耗较传统西门子法降低约 40%, 生命周期碳排放亦减少超过 60%^[31]。这表明, 经合理工艺净化的再生废硅完全具备进入光伏级硅产业链的潜力。

目前废硅制备光伏级硅的技术路线已较为成熟, 但不同来源的废硅成分差异较大, 需依据杂质种类和含量优化酸浸条件及精炼渣系。此外, 在实现高杂质去除率的同时降低能耗与药耗, 仍是未来工艺优化的核心问题。LEI 等^[59]展示废硅及低品位硅制备 SoG-Si 的整体工艺链条, 涵盖熔渣精炼、溶剂精炼与真空定向凝固, 体现了杂质逐步去除的系统化思路。

2.3.2 废硅制备电子级硅

电子级硅(Electronic-Grade Silicon, EG-Si)是集成电路、功率器件和高端传感器等半导体元件的核心原料, 对纯度要求极高, 通常需达到 9N(99.999 999 9%)以上^[30]。除金属杂质(Fe、Al、Ca、Ti 等)需降至亚 ng/g 级外, 非金属杂质尤其是 B 和 P 必须低于 0.01 μg/g, 以避免影响半导体器件的电性能。相比 SoG-Si, EG-Si 对杂质控制更为苛刻, 因此直接利用废硅生产 EG-Si 需要多轮次提纯, 并引入高端精炼手段。

目前废硅制备 EG-Si 的主流路线是以 SoG-Si 为原料进行二次提纯, 常用工艺组合包括区熔法、化学气相沉积和气-固转化精炼。区熔法通过单向凝固使杂质在固-液界面迁移和富集, 依赖杂质在液相中的高分配系数使其被逐步排出, 能够实现极高纯化效果。CIFTJA 等^[60]报道, 利用 6N 级再生硅为原料, 经直拉单晶(CZ)拉制后进行多次区熔, B 与 P 的含量均降至 0.005 μg/g 以下, 总杂质水平低于 0.1 ng/g, 所制单晶满足 12 英寸晶圆的电子级硅要求, 其少子寿命与市售 EG-Si 相当, 验证了废硅升级为半导体原料的可行性。

在产业化方面, 信越化学工业株式会社(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)和瓦克化学股份有限公司(Wacker Chemie AG)等公司已建立了较为完善的废硅闭环再生体系, 将半导体制造中的切割边角料、不合格晶圆和废晶棒回收, 经酸浸、区熔与 CVD 联合工艺再生产 EG-Si。在 CVD 环节中, 三氯氢硅(SiHCl₃)在高温下分解沉积超高纯多晶硅, 纯度可稳定达到 11N 以上, 用于 300 mm 大尺寸单晶拉制^[61]。

除传统工艺外, 新兴方法也被提出以降低能

耗与工序复杂度。HAAPAMÄKI 等^[62]提出结合等离子体精炼的废硅提纯方案,将酸浸预处理后的硅在高频等离子体中熔化,并通入氢气-氩气混合气氛,使 B 和 P 在等离子体化学作用下迅速挥发去除。在 1 800 °C、20 min 条件下, B 去除率达到 98% 以上, P 去除率超过 99%, 硅纯度由 6N 提升至约 8N, 且能耗比传统区熔法低约 25%。

尽管废硅制备 EG-Si 在实验室和部分产业环节已取得进展,但仍存在以下挑战:一是不同批次废硅成分差异大,需要精准分选与预处理;二是多轮提纯设备投资与能耗高,成本控制困难;三是工艺环境洁净度要求极高,微量金属污染可能导致整个批次产品失效^[63]。未来应在保证纯度的前提下优化多工序协同、降低能耗,并探索绿色能源和低环境负荷的新型提纯路线。

2.3.3 废硅制备功能化硅材料

功能化利用被认为是废硅高值化的重要途径。与直接再生至高纯硅相比,该方向对原料纯度要求相对宽松,但通过合理的结构调控与表面改性,仍可获得显著的附加值。典型应用包括锂离子电池用硅-碳负极材料、纳米硅粉以及硅基陶瓷或复合材料等。其中,硅的理论比容量约为 4 200 mA·h/g,显著高于石墨(约 372 mA·h/g)。然而硅在充放电过程中体积膨胀可达 300%,易导致电极结构破坏,这是硅基负极材料实现工程化的关键瓶颈。王云飞等^[64]研究表明,通过纳米化以及碳包覆或复合等策略,可有效缓解硅在充放电过程中的体积膨胀问题,提升电极的电子导电性并改善循环稳定性。

以光伏切割废料或制造环节产生的硅粉为硅源,经适度预处理与碳包覆即可得到电化学性能稳定的硅-碳负极。HUANG 等^[65]利用光伏切割废硅与聚吡咯(PPy)原位碳化构筑 Si@C 复合材料,在 0.1 A/g 下容量达 1 436 mA·h/g,1.0 A/g 下仍有 607 mA·h/g,且 100 圈循环后保持约 460 mA·h/g,显著优于未经包覆的对照组,证明碳层可有效缓解粉化并提升倍率性能。进一步地,JIN 等^[66]采用转移弧热等离子体直接将光伏制造过程中的硅边角料转化为<100 nm 的硅纳米颗粒(Si-NPs),所制负极在 0.1 A/g 下首圈放电容量约 2 920 mA·h/g,在 0.4 A/g 下为 2 167 mA·h/g,显示出废硅经等离子体工艺快速获得高活性纳米硅并用于高性能负极的可行性。结合相关综述,针对废硅来源复杂、粒径与杂质波动大的特点,目前工程化路线多采

用“分选/酸洗→纳米化→碳包覆→与石墨复配”的组合模式,在兼顾成本与性能之间取得较好平衡。

纳米硅粉亦是废硅重要的功能化利用产品,在储能、光热及光催化等领域有潜在用途。JIN 等^[66]的研究表明,来自光伏工艺的废硅屑可经等离子体蒸发-快速冷凝直接转化为粒径<100 nm 的高纯 Si-NPs,所得粉体纯度高、团聚可控,并已在锂离子电池中验证高容量输出,表明废硅向纳米硅粉的闭环利用具备规模化可行性。

在无机功能材料方面,废硅与含铝体系共烧可制备高强度、耐高温的结构陶瓷。LIU 与 XIANG^[67]以光伏硅废料为硅源,通过低温反应烧结(起始温度约 900 °C)制备出多孔莫来石陶瓷,表现出高孔隙率和良好的热稳定性;部分研究还扩展到 SiC-莫来石复合陶瓷体系,获得较高的抗弯强度与气体渗透性,显示出废硅在高性能陶瓷中的应用潜力。

综上,废硅在制备功能化材料方面具有多重优势:原料成本低且供应充足;通过纳米化和复合策略能够显著提升材料性能;对原料纯度要求相对宽松,便于实现规模化应用。然而,该过程仍面临诸如原料批次差异以及微量杂质对电化学性能和高温性能影响放大的问题。未来的研究应进一步加强前端分选与预处理(如去除 Fe、Ca、Ni 等金属杂质及表面氧化层)^[68],并在复合工艺与界面结构设计方面进行优化,以获得更高的一致性与稳定性,从而推动其大规模应用^[69]。

在废硅的高值化利用研究中,不同来源的废硅(如光伏切割废料、工业硅副产渣及退役光伏组件)因杂质类型和含量差异,在酸浸、熔渣精炼、真空精炼、区熔以及等离子体等工艺环节中表现各异。其杂质去除效率、能耗水平及最终可获得的产品纯度差别显著,决定了废硅适用范围。表 2 对主要废硅类型、典型工艺方法、产品及代表性文献进行了总结。同时,图 8 从整体上概括了废硅资源的利用路径与产品去向,展示了从废硅预处理到 SoG-Si、EG-Si 及功能化硅材料的全流程框架,明确了当前废硅资源化的主要技术路线,也为后续工艺优化与产业化发展提供了参考^[11]。

3 结论与展望

废硅作为一种富含高纯硅并含有少量金属、非金属杂质的工业固废,具有突出的循环利用潜力。结合其物理化学性质与杂质分布特征,本文

表 2 废硅资源的主要应用路径及代表性研究

Table 2 Representative studies and main application routes on waste silicon resources

废硅类型	工艺方法	去除/转化对象	产品/应用	代表性研究
SCW	酸浸/微波辅助酸浸	Fe、Al、Ca	高纯硅粉→光伏硅料或进一步提纯	[58]
SCW/MGSRS	熔渣精炼/真空精炼	B、P	低硼硅→SoG-Si 铸锭	[56]
EoL-PV	区熔/高温精炼	B、P、金属杂质	9N电子级硅锭→半导体硅片	[60]
SCW/MGSRS	等离子体精炼	B、P、Fe、Al	8N高纯硅锭→光伏/电子应用	[62]
光伏硅粉、硅锯屑	碳包覆/球磨/热处理	硅粉/硅表面	Si-C复合负极材料→锂离子电池	[66]
废硅粉/工业残渣	高温反应(Si+C/N)	Si转化	纳米硅粉、SiC陶瓷、Si ₃ N ₄ 复合材料	[52]
EoL-PV/SCW	氯化-蒸馏-CVD	全面去除杂质	多晶硅(EG-Si原料)	[61]

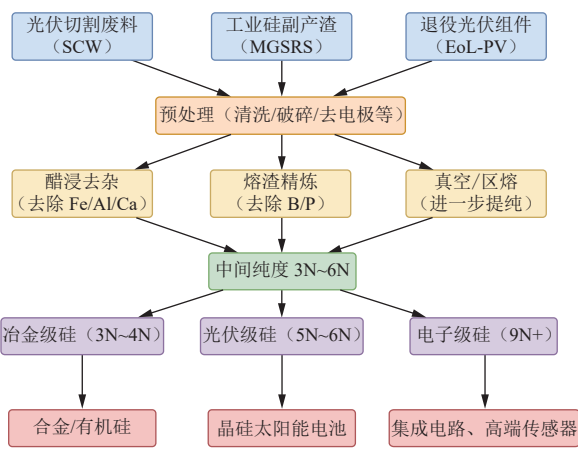


图 8 废硅资源利用与产品去向示意图

Fig. 8 Schematic diagram of waste silicon utilization and corresponding products

综述了废硅在冶金级硅、硅化物与有机硅化工、光伏级硅、电子级硅及多种功能化材料制备等方面的研究进展,归纳出以下主要结论。

(1)资源价值突出:废硅具备硅含量高、回收难度适中等优势,尤其光伏切割废料和退役组件中硅的纯度与结构完整度较好,可直接作为高纯硅或功能材料生产的优质原料。

(2)应用方向多元:通过适宜的精炼、纯化及结构性工艺,废硅可转化为硅-碳复合负极、纳米硅粉、硅基陶瓷等高附加值产品,满足新能源、电化学储能和高温结构材料等领域的应用需求。

(3)环境与经济效益明显:相比原生硅生产,废硅再生可显著降低碳排放与能耗,同时减少固废填埋风险,实现资源利用与环境保护的双赢。

尽管相关研究已取得阶段性成果,但废硅的大规模、高附加值利用仍面临一定技术与产业化瓶颈。未来可从以下方面开展深入研究。

(1)工艺与机理研究深化:未来需要加强废硅

回收与提纯在酸浸、熔渣精炼、真空提纯、纳米化与烧结等环节的动力学与热力学机理研究,重点揭示杂质(Fe、Al、Ca、B、P等)的去除途径与速率控制步骤,明确相变机制及微结构演化规律。这将为工艺优化和产品性能提升提供理论支撑,并为降低能耗与药耗提供数据依据。

(2)多废协同资源化路径探索:单一废硅回收利用往往存在能耗高、产物附加值有限等问题。未来可考虑与粉煤灰、冶炼渣、废玻璃等其他固废进行热化学协同反应或复合造粒、联合热处理,不仅有助于降低单一体系的处理成本,还可开发多功能复合材料,实现“以废治废”和多固废协同高值化利用。

(3)多技术协同与流程体系构建:针对废硅中杂质复杂、来源多样的特征,应探索酸浸-熔渣精炼-真空区熔-纳米化制备等多工序协同的组合工艺,形成可扩展的流程体系。通过工艺链条的优化组合,实现不同纯度需求下的差异化利用路径,例如冶金级硅、光伏级硅、电子级硅和功能化硅材料的分级利用。

(4)标准与政策体系建设:废硅资源化利用不仅是技术层面的挑战,还涉及标准化与产业化环节。未来亟需建立面向废硅回收、提纯及产品应用的质量标准和检测规范,以推动统一回收利用体系的形成。同时,应完善配套政策与市场机制,降低企业应用门槛,从而加速废硅回收产业的规模化、绿色化与高值化发展。

参考文献 (References):

[1] HEINTZ M C, GRINS J, JAWORSKI A, et al. Photo-voltaic wafering silicon kerf loss as raw material: Example of negative electrode for lithium-ion battery[J]. *ChemElectroChem*, 2023, 10(19): e202300331.

- [2] DIEZ SUAREZ A M, MARTÍNEZ BENAVIDES M, MANTECA DONADO C, et al. Recycling of silicon-based photovoltaic modules: Mediterranean Region insight[J]. *Energies*, 2024, 17(23): 6015.
- [3] CUCCHIELLA F, D'ADAMO I, ROSA P. End-of-life of used photovoltaic modules: A financial analysis[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 47: 552–561.
- [4] BLÖMEKE S, ARAFAT R, YANG Jianpeng, et al. Environmental assessment of silicon kerf recycling and its benefits for applications in solar cells and Li-ion batteries[J]. *Procedia CIRP*, 2023, 116: 179–184.
- [5] PREET S, THOR SMITH S. A comprehensive review on the recycling technology of silicon based photovoltaic solar panels: Challenges and future outlook[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 448: 141661.
- [6] RAHMAN M M, MATETI S, SULTANA I, et al. End-of-life photovoltaic recycled silicon: A sustainable circular materials source for electronic industries[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021, 2(11) : 2100081.
- [7] SIM Y, TAY Y B, ANKIT, et al. Simplified silicon recovery from photovoltaic waste enables high performance, sustainable lithium-ion batteries[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, 257: 112394.
- [8] 郑英杰, 王钰, 庄开源, 等. 光伏晶硅切割废料中硅资源回收及高值化利用进展 [J/OL]. *工程科学学报*: 1–13 [2025-10-09]. <https://cje.ustb.edu.cn/article/doi/10.13374/j.issn2095-9389.2025.07.02.003>.
ZHENG Yingjie, WANG Yu, ZHUANG Kaiyuan, et al. Progress in silicon resource recovery and high-value utilization from photovoltaic silicon cutting waste[J/OL]. *Chinese Journal of Engineering*: 1–13 [2025-10-09]. <https://cje.ustb.edu.cn/article/doi/10.13374/j.issn2095-9389.2025.07.02.003>.
- [9] 李小明, 阮锦榜, 臧旭媛, 等. 晶体硅金刚石线切割废料资源化利用研究进展 [J]. *材料导报*, 2021, 35(23): 23229–23234.
LI Xiaoming, RUAN Jinbang, ZANG Xuyuan, et al. Research progress on resource utilization of crystal silicon diamond-wire cutting waste[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(23): 23229–23234.
- [10] LONG Xiao, LUO Wenbo, LU Guohong, et al. Iron removal from metallurgical grade silicon melts using synthetic slags and oxygen injection[J]. *Materials*, 2022, 15(17): 6042.
- [11] CHEN Pinhan, CHEN Weisheng, LEE C H, et al. Comprehensive review of crystalline silicon solar panel recycling: From historical context to advanced techniques[J]. *Sustainability*, 2024, 16(1): 60.
- [12] STEPHANIE W, ANDREAS W, GARVIN H. End-of-life management: Solar photovoltaic panels[R]. Masdar, International Renewable Energy Agency, International Energy Agency Photovoltaic Power Systems, 2016.
- [13] DIAS P, SCHMIDT L, GOMES L B, et al. Recycling waste crystalline silicon photovoltaic modules by electrostatic separation[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2018, 4(2): 176–186.
- [14] KONG Jian, JIN Xing, LIU Yang, et al. Study on the kinetics of iron removal from silicon diamond-wire saw cutting waste: Comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 221: 261–268.
- [15] HOU Yong, ZHANG Guohua, CHOU K C. Reaction behavior of SiC with CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag[J]. *ISIJ International*, 2021, 61(3): 745–752.
- [16] ZHANG Yaohao, SHENG Wang, HUANG Liuqing, et al. Preparation of low-boron silicon from diamond wire sawing waste by pressure-less sintering and CaO-SiO₂ slag treatment[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(31): 11755–11763.
- [17] WEI Kuixian, YANG Shicong, WAN Xiaohan, et al. Review of silicon recovery and purification from saw silicon powder[J]. *JOM*, 2020, 72(7): 2633–2647.
- [18] XIONG Baoshan, HAN Shifeng, YANG Shicong, et al. Review of silicon recovery from diamond wire saw silicon powder waste based on hydrometallurgical process[J]. *Molecules*, 2024, 29(23): 5645.
- [19] 李佳艳, 王浩洋, 谭毅, 等. 采用 HF 酸浸蚀沉降的方法从单晶硅切割废浆料中回收硅粉 [J]. *功能材料*, 2012, 43(11): 1479–1481+1485.
LI Jiayan, WANG Haoyang, TAN Yi, et al. Recycling of silicon powder from cutting slurry waste using HF etching sedimentation method[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(11): 1479–1481+1485.
- [20] KIM J, NO J, CHOI S, et al. Effects of a new acid mixture on extraction of the main impurities from metallurgical grade silicon[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 234–238.
- [21] BÜCKER S, ACKER J. Spectrometric analysis of process etching solutions of the photovoltaic industry—Determination of HNO₃, HF, and H₂SiF₆ using high-resolution continuum source absorption spectrometry of diatomic molecules and atoms[J]. *Talanta*, 2012, 94: 335–341.
- [22] 王俊杰, 赵娇娇, 孟旭超, 等. 光伏光电行业含氟废水及污泥利用处置研究现状及展望 [J]. *环境工程技术学报*, 2018, 8(3): 333–342.
WANG Junjie, ZHAO Jiaojiao, MENG Xuchao, et al. Research status and prospect of fluorinated wastewater and sludge utilization in photovoltaic industry[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, 8(3) : 333–342.
- [23] NISHIMOTO H, KANG Y, YOSHIKAWA T, et al. The rate of boron removal from molten silicon by CaO-SiO₂ slag and Cl₂ treatment[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 31(4–5): 471–477.
- [24] TEIXEIRA L A V, TOKUDA Y, YOKO T, et al. Behav-

- ior and state of boron in CaO-SiO₂ slags during refining of solar grade silicon[J]. *ISIJ International*, 2009, 49(6): 777–782.
- [25] WEI Donghui, KONG Jian, ZHANG Zhaoyang, et al. Study on recycling Si from silicon diamond-wire saw cutting waste by a slag refining process in industrial scale[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 398: 136557.
- [26] PUTERA A D P, AVARMAA K L, PETRUS H T B M, et al. Multistage refining of silicon using CaO-SiO₂-Al₂O₃ and CaO-SiO₂-MgO slags[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2025, 11(2): 895–907.
- [27] CHEN Hui, MORITA K, MA Xiaodong, et al. Boron removal for solar-grade silicon production by metallurgical route: A review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 203: 110169.
- [28] WEI Xinlin, ZHAO Qing, LI Juncheng, et al. Enhanced phosphorus removal from metallurgical grade silicon by the combined process of Si-Cu solvent refining and CaO-CaF₂-CaCl₂ slag treatment[J]. *Materials*, 2025, 18(11): 2502.
- [29] ZHONG Yi, ZHAO Qing, LI Juncheng. Phosphorus removal in metallurgical-grade silicon via a combined approach of Si-Fe solvent refining and SiO₂-TiO₂-CaO-CaF₂ slag refining[J]. *Metals*, 2025, 15(6): 668.
- [30] SAFARIAN J, TANGSTAD M. Vacuum refining of molten silicon[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2012, 43(6): 1427–1445.
- [31] HOSEINPUR A, SAFARIAN J. Vacuum refining of silicon at ultra-high temperatures[J]. *Vacuum*, 2021, 184: 109924.
- [32] ZHENG Songsheng, JAFAR S, SEONGHO S, et al. Elimination of phosphorus vaporizing from molten silicon at finite reduced pressure[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(3): 697–702.
- [33] EUM J H, NAHM S, HWANG K T, et al. Purification of metallurgical grade silicon by plasma torch and E-beam treatment[J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2010, 47(6): 618–622.
- [34] SHI Shuang, DONG Wei, PENG Xu, et al. Evaporation and removal mechanism of phosphorus from the surface of silicon melt during electron beam melting[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 266: 344–349.
- [35] GAO Yuan, TAN Yi, QI Wenliang, et al. Simultaneous removal of phosphorus and boron from silicon *via* Na₂O assisted by intensified temperature field in electron beam melting[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2025, 288: 113628.
- [36] LU Tong, TAN Yi, LI Jiayan, et al. Recycling of silicon powder waste cut by a diamond-wire saw through laser-assisted vacuum smelting[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 203: 574–584.
- [37] BHARATHWAJ M, KARUPPASAMY P, RAMASAMY P. Enhancing metal impurity removal in diamond wire-sawing silicon kerf-loss through sonifier-assisted acid leaching process[J]. *Silicon*, 2024, 16(10): 4415–4426.
- [38] NORDSTRAND E F, TANGSTAD M. Removal of boron from silicon by moist hydrogen gas[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2012, 43(4): 814–822.
- [39] MUBAIWA T, GARSHOL A, AZAROV A, et al. Silicon kerf recovery via acid leaching followed by melting at elevated temperatures[J]. *Recycling*, 2024, 9(4): 66.
- [40] MALLAH A R, SAEVARSDOTTIR G, HEUER M, et al. Advancing sustainability in solar-grade silicon production: Enhanced boron and phosphorus removal via silicon refining from Al-Si melt[J]. *JOM*, 2025, 77(4): 2512–2526.
- [41] ZHU Yunyang, WU Jijun, WEI Kuixian, et al. Recovery and purification of silicon from diamond wire saw wasted silicon powder by a technique of induction smelting followed by directional solidification[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2022, 53(4): 2704–2711.
- [42] HAN Shifeng, TAN Ning, WEI Kuixian, et al. Electromagnetic separation of silicon from metallurgical-grade silicon refined slag during the remelting process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119815.
- [43] WANG Fanmao, WU Jijun, MA Wenhui, et al. Removal of impurities from metallurgical grade silicon by addition of ZnO to calcium silicate slag[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 170: 248–255.
- [44] CAI Jing, LI Jintang, CHEN Wenhui, et al. Boron removal from metallurgical silicon using CaO-SiO₂-CaF₂ slags[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(6): 1402–1406.
- [45] HE Yunfei, MA Wenhui, XING Aimin, et al. A review of the process on the purification of metallurgical grade silicon by solvent refining[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 141: 106438.
- [46] PEREIRA A L, MORALES PEREIRA J A, BIELEFELDT W V, et al. Thermodynamic evaluation of viscosity behavior for CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slag systems examined at the temperatures range from 1 500 to 1 700 °C[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 16274.
- [47] 梁金山, 叶宇融, 吴昊天, 等. 冶金硅造渣精炼制备太阳级硅研究进展 [J]. *中国有色金属学报*, 2023, 33(2): 504–520.
- LIANG Jinshan, YE Yurong, WU Haotian, et al. Progress of preparing solar grade silicon by metallurgical silicon slag refining[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023, 33(2): 504–520.
- [48] HEIMANN R B. Silicon nitride ceramics: Structure, synthesis, properties, and biomedical applications[J]. *Materials*, 2023, 16(14): 5142.
- [49] KIM H S, KIM Y W. Thermal conductivity of liquid-phase sintered silicon carbide ceramics: A review[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(9): 3855–3874.
- [50] HOSSAIN S T, JOHRA F T, JUNG W G. Fabrication of

- silicon carbide from recycled silicon wafer cutting sludge and its purification[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(10): 1841.
- [51] GUO Xiaolin, ZHANG Zhaoyang, SONG Ailin, et al. Sustainable synthesis of silicon carbide from sludge waste generated in organosilane industry[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22): 36181–36188.
- [52] LUO Tong, XU Lei, PENG Jinhui, et al. Efficient preparation of Si_3N_4 by microwave treatment of solar-grade waste silicon powder[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(11): 5834–5843.
- [53] RAJU K, MOON S, KIM M, et al. Cost-effective preparation of high-quality silicon nitride powders from silicon scrap through direct nitridation[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22): 34872–34879.
- [54] ZHANG Pan, ZHANG Dan, DONG Jipeng, et al. Direct synthesis of methylchlorosilanes: Catalysts, mechanisms, reaction conditions, and reactor designs[J]. *Organic Process Research & Development*, 2022, 26(8): 2270–2280.
- [55] CAI Xinyue, WU Jijun, WEI Kuixian, et al. Study on the purification process of waste silicon powder in the synthesis process of organosilicon monomer[J]. *Silicon*, 2024, 16: 821–829.
- [56] ZHENG Songsheng, ABEL ENGH T, TANGSTAD M, et al. Separation of phosphorus from silicon by induction vacuum refining[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 82: 128–137.
- [57] MÉNDEZ L, FORNIÉS E, GARRAIN D, et al. Upgraded metallurgical grade silicon and polysilicon for solar electricity production: A comparative life cycle assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 789: 147969.
- [58] HOU Siyi, TIE Shengnian, JIANG Minqiang, et al. Microwave-assisted acid leaching for recovery of silicon from diamond-wire cutting waste slurry[J]. *JOM*, 2020, 72(7): 2656–2662.
- [59] LEI Yun, MA Xiaodong, WANG Ye, et al. Recent progress in upgrading metallurgical-grade silicon to solar-grade silicon via pyrometallurgical routes[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, 29(4): 767–782.
- [60] CIFTJA A, ENGH T A, TANGSTAD M. Refining and recycling of silicon: A review[R]. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2008.
- [61] LIEBISCHEV S, WEIDHAUS D, WEISS T. Integrated loops: a prerequisite for sustainable and environmentally friendly polysilicon production[J]. *Photovoltaics International Journal*, 2010: 44–51.
- [62] HAAPAMÄKI V. Silicon lifecycle and recycling in the semiconductor industry[D]. Espoo: Aalto University, 2025: 23–27.
- [63] URBINA A. Production of PV modules[M]//Sustainable Solar Electricity. Cham: Springer International Publishing, 2022: 85–130.
- [64] 王云飞. 硅/碳纳米纤维复合材料的制备及电化学性能研究[J]. *材料科学*, 2025, 15(5): 1131–1140.
WANG Yunfei. Preparation and electrochemical properties of silicon/carbon nanofiber composite materials[J]. *Material Sciences*, 2025, 15(5): 1131–1140.
- [65] HUANG Jinning, LI Jun, YE Lanxin, et al. Synthesis of Si/C composites by silicon waste recycling and carbon coating for high-capacity lithium-ion storage[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(14): 2142.
- [66] JIN E M, KIM M S, KIM T Y, et al. Upcycling of silicon scrap collected from photovoltaic cell manufacturing process for lithium-ion batteries *via* transferred arc thermal plasma[J]. *Energy*, 2023, 262: 125447.
- [67] LIU Ruipeng, XIANG Daoping. Recycling photovoltaic silicon waste for fabricating porous mullite ceramics by low-temperature reaction sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(12): 5957–5966.
- [68] CHEVALLIER M, ANTOINE J B, MARCHITTO F, et al. Recovery of silicon kerf through oxidative cleaning and drying process[J]. *SiliconPV Conference Proceedings*, 2025, 2(1): 1–10.
- [69] SØILAND A K, DE MEATZA I, MUGURUZA A, et al. Silicon kerf loss as a potential anode material for lithium-ion batteries[J]. *Frontiers in Photonics*, 2024, 5: 1332830.