

试验研究

# 硅晶切割废浆液回收利用工艺研究

陈云根

(浙江省绍兴市上虞区二轻工业总公司, 上虞 312300)

**摘要:**硅晶太阳能电池片切割废浆液中含有绿碳化硅微粉、聚乙二醇、硅粉、金属离子和碳等杂质,采用压滤固液分离液与砂,砂用水力旋流、碱溶、酸浸、洗涤、分级等去除硅粉、金属离子和碳等杂质回收高纯碳化硅磨料。液用多级过滤、物理脱色、离子交换、多效浓缩等回收聚乙二醇,再与新砂、新液配伍后用于硅晶切割。

**关键词:**硅晶切割;废浆液;回收碳化硅;聚乙二醇

中图分类号:TQ340.68 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2015)01-0027-02

## 1 概述

随着光伏产品和新能源的发展,硅晶材料作为太阳能电池的主要材料得到广泛运用,要做成硅电池,必须要把硅棒切成 160~230  $\mu\text{m}$  的硅片,再经清洗封装,作为电池成品。一般硅片是在进口多线切片机上用钢线与切割液(绿碳化硅微粉和聚乙二醇 1:0.96 的混合液)进行切割,切割硅棒的切割液必须有以下性能:

(1)优秀的悬浮能力,可以有效悬浮碳化硅颗粒,提高切割效率,降低切割消耗;(2)良好的分散能,可以使碳化硅颗粒在与切割液混合时分布更均匀;(3)出色的润滑性,可在硅片表面形成保护膜,降低切割阻力,并保证切割出来的成品表面光滑;(4)杰出的冷却性能,可以有效的散发热量,降低切割应力;(5)优良的磨削性能,切削速度快,且表面光洁。

切割时由于硅屑的进入及钢线的磨损,使得切割液中引入了大量的固体硅屑、金属离子和碳等杂质,这些杂质造成切割液的切割效率下降,对切割产品质量造成影响。切割液一般只能切割 3 刀就须更换了,否则就会增加硅片病疵,钢线断裂,出现大量废片。切割废液的主要成份为:35%~38%SiC、42%~45%PEG(聚乙二醇)、8%~12%Si、3~5%Fe、1.5%C、5%水份等,原来由于切割液回收技术不过关,切片厂大量的废砂浆只能堆积起来,制约了光伏行业的发展,近年来由于

关键技术的突破,切割废液已能成功地回用,促进了光伏行业的飞速发展。

回收后的碳化硅磨料(SiC)与聚乙二醇(PEG)必须要达到以下质量指标:

表 1 回收后的碳化硅主要质量、技术标准

规格	粒度分布(微米)				备注
	D <sub>0</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>94</sub>	
1000#	≤32	≤27	11.5±1.0	≥7	电阻法颗粒计数器 (执行日本 JIS 标准)
1200#	≤27	≤23	9.5±0.8	≥5.5	
1500#	≤23	≤20	8.0±0.6	≥4.5	
2000#	≤19	≤17	6.7±0.6	≥4.0	
化学成份/%					
规格	SiC	F.C	Fe2O3	水份	
1000#	≥98.8	≤0.16	≤0.30	≤0.2	
1200#	≥98.7	≤0.18	≤0.30	≤0.2	
1500#	≥98.6	≤0.20	≤0.30	≤0.2	
2000#	≥98.5	≤0.20	≤0.30	≤0.2	

表 2 回收后的 PEG 质量、技术指标

指标	单位	PEG-200	PEG-400
外观(25℃)		透明液体	
pH(5%水溶液)		5.0~7.0	5.0~7.0
粘度(25℃)	Mpa·s	25~45	45~50
密度(20℃)	g/cm <sup>3</sup>	1.115~1.130	1.120~1.135
水份	%	≤0.5%	≤0.5%
电导率(25℃)	μs/cm	≤10(内控标准≤3)	

## 2 废液回收工艺

废浆液回收处理的核心是在混合均匀稳定的废液中分离出碳化硅磨料与聚乙二醇溶液,精制后的产品达到切割用料要求。国内外,回收废浆采用的工艺多种多样,而且相互保密,但过程不外乎

通过固液分离、提纯、脱色、精滤、浓缩、指标调节等工艺技术,但不同的工艺生产出的产品质量及对环境污染程度大不一样,本人针对该切割废液进行不断的摸索实践,通过压滤、水力旋流、化学精制、真空橡胶带滤洗涤过滤、烘干、气流分级、振动筛分等工艺制成合格的绿碳化硅磨料。通过多级脱色过滤,离子交换、多效浓缩蒸发等工艺制成了合格的 PEG 产品,详细的工艺流程如下:

废砂浆→搅拌→压滤→滤饼打浆→水力旋流  
 ↓  
 →带滤洗涤→碱除硅→PEG→脱色压滤→精密过滤→超滤→离交→浓缩→定量包装→带滤洗碱  
 →打浆→酸除铁→带滤洗酸→离心分离→烘干→气流分级→振动筛分→定量包装→入库。

注:水力旋流水循环过滤,除杂回用,循环水定期浓缩回收 PEG,多效蒸发浓缩水套用到前端原料浆稀释打浆。

### 2.1 工艺特点:

(1)根据碳化硅与硅的密度差,采用水力旋流,用纯物理的方法从废浆中分离出粒径小于 5 微米的碳化硅和硅,比用卧螺加碱除硅,削减约 90% 的氢氧化钠,大大减轻了后续污水处理的难度;

(2)水力旋流水闭路循环,定期浓缩回收循环水中的 PEG,废水中的 COD<sub>Cr</sub> 从 16 万 mg/L,缩减为零排放,全流程可削减约 80% 的 PEG 排放量,同时提高 PEG 的回收率 3 个百分点;

(3)橡胶带滤在线连续洗涤及过滤,节水可达 50% 以上;

(4)浓缩蒸发冷凝水循环套用,提高 PEG 的回收率及减少有机废水的排放。

## 3 主要工艺参数的试验及调整

### 3.1 压滤机滤布的选择

废砂浆回收利用的第一步是固液分离,先把 PEG 从砂浆中分离出来,因为碳化硅比较细,平均粒径只有 8 微米,小的 2 微米,加上粘度有 45 Mpa·s 左右,分离比较困难,原来采用卧螺分离,能耗大,机器磨损大,分离物中金属含量高。经过 25 次的小试,在考察同类企业及定性试验的基础上初步选定 105C 及 3927 二种规格型号的布作为压滤机的滤布,用 10 kg 浆料在 300×300 mm,过滤面积 0.36 m<sup>2</sup> 的试验压滤机上选用不同型号规格的滤布及稀释倍数,对试样用蒸馏水稀释进行定量试验,试验结果见表 3。

表 3 滤布及稀释倍数与滤液浊度和过滤速度的关系表

滤布型号	稀释倍数/倍	过滤时间/h	滤液浊度/NUT	备注
3927	0.5	4	15	
105C	0.5	7	12	
3927	0.75	3	12	用气压浆罐在
105C	0.75	5	10	0.6MPa 恒压下恒
3927	1	2.5	18	压进料试验
105C	1	4	15	

最后通过在 4 台 250 m<sup>2</sup> 厢式压滤机上调试,从生产节拍及滤液的清澈度上综合评价,确定选用 3927 滤布作为第一道固液分离的滤布比较经济合理。

### 3.2 水力旋流器的选择

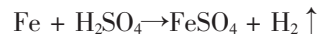
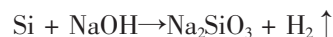
水力旋流器的原理是利用物料的密度差,在离心力的作用下分离出粒径小于 5 微米的碳化硅及硅屑,查阅资料及参考国内外旋流器产品,针对碳化硅的物料性能,材质上宜选用聚氨酯,送浆料到生产厂进行单级旋分离试验,最后选定规格为 φ50 mm,工作压力 0.25 MPa,6 级串联,经大生产线上试用,旋流后半成品各项检测指标见表 4。

表 4 旋流后的碳化硅主要质量指标

规格	粒度分布/微米				备注
	D <sub>0</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>94</sub>	
1200#	≤23	≤18	9.5±0.8	≥5.5	电阻法颗粒计数器 (执行日本 JIS 标准)
1500#	≤17	≤12	8.0±0.6	≥4.5	
化学成份/%					
规格	SiC	F.C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	水份	出旋流后砂浆 槽中取样
1200#	≥97	≤0.30	≤0.80	≤30	
1500#	≥96	≤0.32	≤0.70	≤30	

### 3.3 化学精制

水力旋流后还有少量残留的硅及金属氧化物,硅用氢氧化钠反应去除,金属氧化物用酸浸蚀去除。其精制原理如下:



工艺参数的优化:硅与氢氧化钠在常温量反应缓慢,氢氧化钠不足时硅残留量超标,过多洗涤用水浪费,并浪费氢氧化钠。同理,酸不够,金属及氧化物残留高,过量,浪费洗涤用水。经多次实践试验确定操作工艺参数见表 5。

表 5 主要生产控制工艺参数表

处理单元	反应温度/℃	反应时间/h	控制料液/pH	备注
碱反应槽	85-90	3	≥13	除硅
洗碱带滤	40-45	连续在线洗涤	≤9	除硅酸钠
酸反应槽	50	1.0-1.5	1.5-2	除铁等金属
洗酸带滤	40	连续在线洗涤	≥6	除铁离子

(下转第 64 页)

%双氧水消解;定容时加入 10 %氯化铵 2 ml 和 3 mol/L 盐酸 10 ml。空白使用蒸馏水。

## 2.2 MIBK 萃取法

(1)100 ml 水样(或 A 法消解好水样),用 10 %氢氧化钠调节 pH=3.0(单萃 Pb,pH=2.3 最佳),加入 2 %吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)2 ml,摇匀后加入甲基异丁基酮(MIBK)10 ml,摇 1 min,进有机相。

(2)50 ml 水样(或 A 法消解好水样)加入 1 mol/L 的 KI 溶液 10 ml,摇匀后加入 5 %抗坏血酸 5 ml,摇匀;加入 MIBK 10 ml,摇 1 min,测试有机相。

次前处理方法适用于测定水中总铜、总铅、总镉。样品中含其他强氧化剂会严重干扰测定。萃取温度对结果影响较显著。

## 2.3 Hg 的高锰酸钾—过硫酸钾消解法

(1)100 ml 水样+2.5 ml 硫酸(使得样品中硫酸含量为 0.5 mol/L=2.5 %;9 %=2 mol/L;13.5 %=3 mol/L;38 %=10 mol/L;98 %=36.7 mol/L)+(1+1) 硝酸 2.5 ml + 5 %高锰酸钾 4 ml(保证溶液 15 min 内是紫色,褪去应继续加入,总量少于 30 ml)+ 5 %过硫酸钾溶液 4 ml,水浴 95 °C 保持 1 h 后取下冷却,测定前,摇动加入 20 %盐酸羟胺溶液,使得紫色褪去(无二氧化锰颗粒)后,用 0.2 %重铬酸钾稀释液定容到 100 ml。此前处理方法使用于测汞仪测试水中汞。

(2)10 ml 水样+0.1 ml 浓硫酸+0.1 ml 5 %高锰酸钾(以水样紫红为准),加塞摇匀后再烘箱 105 °C 消解 1 h,冷却后加入 10 %盐酸羟胺溶液摇动使紫色褪去即可测试。此前处理方法适用于测汞仪测水中汞;汞的浓度一般较低,应主要实验用水和试剂的纯度。高锰酸钾溶液加入量应使得溶液呈紫红色,褪色应补加;盐酸羟胺切勿过量,会导致测试结果偏低。

## 2.4 As 的硝酸—高氯酸消解法

(上接第 28 页)

化学精制的原理是利用热碱溶液溶解硅屑,并用热水洗涤去除硅酸钠。用稀硫酸溶解在加工过程中混合的铁等金属杂质,用热水洗涤去除被酸溶解生成的硫酸亚铁等硫酸盐,防止因硫酸亚铁残留而造成制品发黄,影响回收产品的质量。

## 3.4 PEG 精制

PEG 精制主要的核心是用物理的方法去除固液分离后 PEG 中残留的固体微粒、水份,并在加工过程中不好分解变色。PEG 粗品先用粉状活性炭吸附脱色,用压滤分离活性炭,再用精密过滤及超滤去除残留的胶体,澄清液再经阴阳离子交换去除痕量的阴阳离子,控制物料的电导率在 30  $\mu\text{s}/\text{cm}$  以下,精制液再在高真空下三效浓缩蒸发,

50 ml 水样(污水,清洁水无须消解)+(1+1)硝酸—高氯酸 5 ml,电热板消解至冒白烟后冷却,加入 5 ml(1+1)盐酸加热赶除硝酸至黄褐色烟散尽,冷却后定容测试。

此前处理方法适用于原子荧光法测试水中砷。注意测试器皿的清洁和盐酸的空白。

## 2.5 微波消解法

(1)25 ml 水样+4 ml 硝酸+1 ml 盐酸于消解罐中,10 min 升温到 170 摄氏度,保温 10 min。冷却后再电热板上 120 °C 加热 30 min 赶除黄棕色烟雾后冷却,纯水定容至 25 ml,上机测试。此前处理方法适用于一般污水中铜、铅、锌、镉、铬、砷的测定。

(2)25 ml 水样+2 %高锰酸钾溶液 1 ml+浓硫酸 1 ml+5 %草酸溶液 1 ml 于消解罐中,10 Mpa 压力保持 5 min 后冷却,进样即可。此前处理方法适用于一般污水中汞的测定。

## 3 结论

重金属的前处理主要是将样品中对测定有干扰的有机物和悬浮颗粒物分解掉,使待测金属以离子形式进入溶液中,加入的酸和氧化剂要和以后的测定方法不产生干扰,也不导致待测金属的玷污和损失。所以在监测过程中要根据水样的特点和所使用的分析方法来选择合适的前处理方法。

## 参考文献

- [1]孟庆庆,刘蕊.原子吸收法测定废水中重金属前处理方法的选择[J].黑龙江环境通报,2008,12(32).
- [2]刘明辉.水中重金属污染治理综[J].科技创新导报,2011,32.
- [3]刘建利,蔺凯,张沛,王晓岩.不同环境样品中重金属前处理方法探索[J].广东化工,2013,18(40).
- [4]卢露,吴卫国.原子吸收光谱分析食品内重金属前处理技术进展[J].粮食与油脂,2014,9(27).

防止 PEG 在浓缩过程中因氧化而变质,当水份小于 0.35 %后,降温出料,称重包装入库。

## 4 结论

该工艺已成功用于浙江硅晶材料有限公司的硅晶切割废浆回收生产线中,年处理废砂浆 2 万吨,处理后产品质量优于表 1、表 2,达到生产回用要求,排放污水 COD<sub>Cr</sub> 小于 1 500 mg/L,经混凝沉淀及生化处理后 COD<sub>Cr</sub> 小于 250mg/L,能稳定达标排放。吨浆耗水小于 5 t,碳化硅回收率 30 %,PEG 回收率 42 %,在同类企业中属高效低耗生产线。硅晶切割废浆液的成功回收利用大大节约了宝贵的绿碳化硅及 PEG,实现资源综合利用,具有广泛的社会效益。