

制定《硅片切割废液处理处置方法》化工行业标准编制说明

(征求意见稿)

一、任务来源

根据工业和信息化部办公厅关于印发 2018 年第三批行业标准制修订和英文版项目计划的通知[工信厅科(2018)54号]要求,全国废弃化学品处置标准化技术委员会于 2020 年完成《硅片切割废液处理处置方法》化工行业标准,计划编号 2018-1417T-HG。本标准由嘉兴市环科环保新材料科技有限公司、协鑫(集团)控股有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司等共同负责起草,由全国废弃化学品处置标准化技术委员负责技术归口。

二、目的和意义

随着太阳能光伏产业和半导体产业的不断发展,对单、多晶硅的使用量不断增加,尤其是近年来太阳能行业对大面积薄硅片的需求量不断增加,并且要求硅片的质量要求不断提高。碳化硅粉体由于化学性质稳定、硬度高、耐磨性能好等优点,在太阳能级大直径单晶硅棒多线切割中广泛应用。工业上主要是利用游离碳化硅磨料并采用聚乙二醇(分子量 200-400)液体作为分散液,按照一定比例混合配制成砂浆,进行多线切割硅棒,进而获得薄硅晶片。多线切割中使用的是切割液和碳化硅混合成游离态稳定悬浮剂砂浆,其在切割过程中起主要作用。砂浆是被切割线的往复运动带到切割区域,碳化硅颗粒在切割线高速运动下,通过滚压、镶嵌,刮擦过程,完成切割。这种砂浆理论上是可以循环使用的,但由于切割摩擦作用,会有产生少量硅粉和金属碎屑,并混入砂浆,使得砂浆的粘度增加、流动性变差、导热性能降低,这不但极大的降低了砂浆的切削能力,还导致切割后的硅片受体系温度升高的影响而发生翘曲以及其表面被细碎颗粒过度研磨光洁度变差使得硅晶片产品质量下降,从而限制了砂浆的再循环使用次数。因此在硅晶棒的切割过程中,需要不断的补充或更换新砂浆,进而产生了大量的硅晶圆线切割废砂浆。在切割过程中碳化硅颗粒会很少量不同程度的磨损和破碎,但绝大多数的碳化硅粉,可以通过回收后继续利用。在硅晶圆棒的切割过程中碳化硅颗粒的有效切割粒径为 5~16 μm 。因此,只需对 5 μm 以下的颗粒做分离处理即可达到目的,这对于碳化硅资源的节约及有效利用有着突出的贡献。

制定《硅片切割废液处理处置方法》化工行业标准迫在眉睫,有效地处理硅片切割砂浆,再生利用其中宝贵的有价资源,控制甚至消除负面污染因素具有非常重要的现实意义,同时对于国内相关企业的生产管理具有指导性意义。

三、标准简要编制过程

1 制定标准调研阶段

接到上级部门下达的制定《硅片切割废液处理处置方法》化工行业标准的工作计划后,首先查阅了国内外标准及有关技术资料,并向相关单位发函,对《硅片切割废液处理处置方法》化工行业标准的相关问题及情况进行调查,并广泛征求对制定标准工作的意见,在此基础上提出了文献小结。

2 制定标准工作方案会阶段

2018 年 11 月在天津市召开了制定《硅片切割废液处理处置方法》化工行业标准工作方案会,会上与会代表经过讨论初步确定了相应的试验方法等内容。根据讨论结果,制标工作小组提出了工作方案及工作进度,标准起草小组协商确定了标准的相关内容和试验方法。

3 制定标准起草阶段

工作方案会后，有关企业根据会议纪要的安排作了验证试验工作。2016年5月技术归口单位汇总了资料，并对资料进行了分析，确定了处理处置方法。在此基础上提出标准征求意见稿。

四、硅片切割废液处理现状

硅片切割废液（废砂浆）的形态为液体，主要成份为聚乙二醇、碳化硅和硅粉，已列入国家危险废物名录，危险特性为毒性（T），废物类别为有机溶剂废物，废物代码为261-005-06。

硅片切割废液处理处置方法的工艺流程为：

1) 搅拌废砂浆，加入降黏剂，其中降黏剂和废砂浆体积比为 3.5: 1~4.5: 1，而后进行一级固液分离，得到一级悬浮液和一级固体颗粒；

2) 搅拌一级悬浮液，添加质量为一级悬浮液质量分数的万分之二到万分之五的助滤剂，而后通过板框过滤，得二级悬浮液和二级固体颗粒；

3) 二级悬浮液依次通过孔径为 0.18~0.26 微米的微孔膜过滤、中空纤维膜超滤，而后通过强酸强碱型离子交换树脂去除离子，得到三级悬浮液，最后进入真空蒸馏装置，蒸馏得到可循环使用的聚乙二醇和蒸馏液；

4) 收集一级、二级固体颗粒，在碱洗池中使用质量分数为 3~5% 的氢氧化钠水溶液碱反应清洗 4~5 个小时，其中氢氧化钠水溶液和固体颗粒的体积比为 3.5: 1~4.5: 1，而后进入水洗塔水洗至 pH 值为 6.5~7.5 时，分离固体颗粒；然后在酸洗池中使用质量分数为 26~31% 的盐酸水溶液酸反应清洗 4~5 个小时，其中固体颗粒与盐酸的体积比为 0.9: 1~1.2: 1，而后进入水洗塔水洗至 pH 值为 6.5~7.5 时，分离固体颗粒；最后，烘干固体颗粒，采用干法分级筛选满足线切割粒径分布要求的固体颗粒，即得可循环使用的碳化硅颗粒。

目前该处理工艺技术成熟，是硅片切割废液（废砂浆）处理处置的首选方法。

据不完全统计，目前国内太阳能光伏产业和半导体产业所需的硅片加工处理过程中产生切割废液（废砂浆）约几十万吨，仅江苏一家规模较大的企业就建有年处理量 5 万吨太阳能硅片切割废液处理工程。

通过对硅片切割废液处理加工，使废砂浆主要成份（聚乙二醇、碳化硅和硅粉）得到充分回收利用，处理后得到的聚乙二醇、碳化硅可再利用，硅粉可用于水泥及耐火材料生产。硅片线切割砂浆处理处置方法具有工艺技术成熟、切割废液具有主要成份回收利用率高、处理过程中产生的二次污染物少的优点。

五、标准编制原则

标准起草单位通过成立标准制定起草小组，查阅国内外相关资料，完成制定《硅片切割废液处理处置方法》化工行业标准（草案）和编制说明。标准编制过程中本着以与实际相结合，促进技术进步，资源综合利用及科学性、规范性的制订原则。本标准按照 GB/T1.1-2009 的要求编写。

1) 符合性

太阳能硅片切割废液（通常称废砂浆）中主要含有聚乙二醇碳化硅微粉单晶硅微粉、水和组成切割液的其他物质、铁及不锈钢粉、有机胶粒和二氧化硅等杂质。废砂浆废弃后及生产过程中产生的废弃材料的处置成为一个必须面对的问题，特别是近年来用于太阳能领域的硅片需求量已达高峰期，回收利用硅片切割废液已成为可能，再有国家把清洁生产、节能降耗、环保排放已经提到了相当的高度。因此，无论是从经济效益、社会效益还是从资源循环利用上讲，硅片切割废液具有较高地回收价值。

本标准的制定符合国家产业政策导向，满足国内回收硅片切割废液的生产企业的需求。

2) 先进性

通过本标准的制定，规范了硅片切割废液处理处置方法，这对规范行业生产，维护行业稳定，促进硅片切割废液处理处置具有重要的作用。

3) 实用性

标准的内容便于实施，并且易于被国内同行业所引用和借鉴。

六、本标准包括的主要内容

1) 标准的范围

本标准适用于硅片切割生产线产生的切割废液的处理处置。本标准规定了硅片切割主要工艺流程、硅片切割废液的组成、处理处置方法、环保排放要求。

2) 硅片切割简要工艺流程

标准中给出了内目前硅片切割的简要工艺流程，使用对切割废液来源进行了解。

3) 硅片切割废液的组成

给出了硅片切割废液中所包含的主要可回收利用物质比例。

4) 硅片切割废液处理处置

本部分是标准的重点，该章节中给出了二种切割废液的处理处置的方法提要、工艺流程及工艺流程图、工艺控制要求、主要设备及处理效果等内容。主要包括：离线砂浆处理处置的方法、在线砂浆处理处置的方法。其中离线砂浆处理处置的方法中确定聚乙二醇、碳化硅及微硅粉的回收处理；在线砂浆处理处置的方法只回收聚乙二醇，微硅粉（含少或微量碳化硅）统一收集后。经消除反应特性后转化为矿物性废物（一般性工业废物），可供水泥、耐火材料生产企业作为原料，综合利用。

（1）离线砂浆处理处置的方法

切方后的切割废液（离线废浆料）经压滤分离，得到聚乙二醇（高浓度）。滤饼（砂料）加入后道工序产生液体调制成浆，进行四道压滤，得到聚乙二醇（浓度约40%）和含微硅粉的碳化硅。再经处理后得到成品聚乙二醇和碳化硅，可再利用。

（2）在线砂浆处理处置的方法

切割废液先分离出规定粒度的碳化硅，收集回用。不符合要求的砂浆再经压滤得到聚乙二醇及在线废砂浆。在线废砂浆经固液分离，液相经蒸馏、汽提后得到成品聚乙二醇。固相统一收集后，经消除反应特性后转化为矿物性废物（一般性工业废物）。

5) 在环保要求中，结合硅片切割废液处理处置方法，对处理处置过程中可能产生废弃物（固体、液体）给出相关要求。以确保废弃物（固体、液体）处理处置及排放达到国家环保标准的规定。

七、标准属性

本标准建议为推荐性标准。

八、标准水平分析

由于国内外尚未针对硅片切割废液处理处置过程的处理方法制定统一的标准，本标准的制定参考了国内相关领域处理工艺，根据各种生产工艺及生产过程中的实际情况，确定了硅片切割废液处理处置方法的处理条件及工艺流程、工艺控制要求及环保要求，为规范化企业生产提供了指导，标准总体水平达到了国内先进水平。