

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.02.008

从废旧太阳能电池板中回收银

黄庆¹, 邓毅², 郁丰善^{3,4}, 朱欣杰⁵, 张承龙¹, 苑文仪¹, 顾卫华¹

- (1. 上海第二工业大学 资源与环境工程学院, 上海 201209;
2. 生态环境部固体废物与化学品管理技术中心, 北京 100029;
3. 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249;
4. 江西省汉氏贵金属有限公司, 江西 上饶 335500;
5. 上海外高桥保税区环保服务有限公司, 上海 200131)

摘要:光伏电站的大力开发同时伴随着大量废旧太阳能电池板的产生,亟需开发环保高效的技术解决废旧太阳能电池板带来的问题。探讨了废旧太阳能电池板预处理技术及其带来的损失情况,再利用正交试验优化了影响废旧太阳能电池板中银高效提取的因素及其影响程度。结果表明,人工拆解和热处理都会造成废旧太阳能电池板质量的损失,且拆解程度越深,损失越大。废旧太阳能电池板中银提取的最佳条件为:甲磺酸浓度 40%、过氧化氢浓度 20%、反应时间 2.5 h、反应温度 70 ℃,银的浸出率可达 97.85%,相对标准偏差为 2.16%。各因素对银浸出率的影响程度大小为:甲磺酸浓度>反应时间>反应温度>过氧化氢浓度。

关键词:废旧太阳能电池板;单因素试验;正交试验;提取;银

中图分类号:TF832

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)02-0048-06

Experimental Study on Silver Recovery from Waste Solar Panels

HUANG Qing¹, DENG Yi², YU Feng-shan^{3,4}, ZHU Xin-jie⁵,
ZHANG Cheng-long¹, YUAN Wen-yi¹, GU Wei-hua¹

- (1. School of Resources and Environmental Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai, 201209, China;
2. Solid Waste and Chemicals Management Center, MEE, Beijing 100029, China;
3. College of New Energy and Materials, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
4. Jiangxi Han's Precious Metals Co., Ltd., Shangrao 335500, Jiangxi, China;
5. ShanghaiWaigaoqiao Free Trade Zone Environmental Protection Service Co., Ltd., Shanghai 200131, China)

Abstract: The vigorous development of photovoltaic power stations is accompanied by generation of a large number of waste solar panels. It is urgent to develop environmentally efficient technologies to solve the problems brought by waste solar panels. Pretreatment technology of waste solar panels and loss caused by it were discussed, and then the factors affecting efficient extraction of silver from waste solar panels and their impact were optimized by orthogonal experiment. The results indicate that both manual disassembly and heat treatment will cause weight loss of waste solar panels, and the more thorough the disassembly, the greater the loss. Silver leaching rate is 97.85 % with RSD of 2.16 % under the optimum conditions for

收稿日期:2021-09-14

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1902303);上海市科委科普项目(21DZ2304300);江西省主要学科学术和技术带头人培养计划项目(20194BCJ22027);江西省首届双千计划培养类高端科技创新人才项目(jxsq2019201113)

作者简介:黄庆(1990-),男,工程师;**通信作者:**郁丰善(1983-),男,教授级高级工程师

silver extraction from waste solar panels including mesylate concentration of 40%, hydrogen peroxide concentration of 20%, reaction time of 2.5 h, and reaction temperature of 70 °C. The influence sequence of each factor on silver leaching rate is mesylate concentration > reaction time > reaction temperature > hydrogen peroxide concentration.

Key words: waste solar panels; single factor experiment; orthogonal experiment; extraction; silver

作为清洁能源,太阳能光伏发电系统(光伏)得到了大力发展。截至2017年底,中国光伏累计装机容量达到了130.25 GW^[1]。光伏组件作为光伏发电系统中的发电装置,其用量随着光伏装机量的增加而快速增加。有研究表明,光伏组件的理论寿命为25年至30年,但室外环境会加速光伏内部组件的老化,导致光伏组件实际使用寿命大大减少^[2]。光伏组件的首次报废高峰期已于2012年开始,废旧太阳能电池板的数量也在逐年增加^[3]。据预测,到2050年,中国废弃的光伏组件将达到2 000万t^[4]。废旧太阳能电池板含有重金属铅、锡、铜、铝等,是废旧光伏组件的重要组成部分,其兼具资源性和危害性双重特性,若处置不当,不仅会危害环境,也会对人体造成不利影响^[5]。早在2012年,欧盟公布修订版WEEE指令中已将太阳能电池板列为电子废物^[6]。此外,太阳能电池板中还含有金属银,具有极高的回收价值^[7]。

当前从废旧太阳能电池板中回收银的研究较多,大多利用强酸、强碱进行浸出。LEE等^[8]利用氢氟酸和硝酸浸出废弃晶体硅太阳能电池板中包括银在内的各种金属组分,发现各类金属组分有很好的浸出效

果,但氢氟酸的使用对操作人员存在潜在的安全风险。SHIN等^[9]使用硝酸和氢氧化钾水溶液溶解电池片正负极上的银和铝,分别获得了高浸出率的银和铝。然而,硝酸的大量使用会对环境造成不良影响。

鉴于此,本研究拟采用有机酸实现废旧太阳能电池板中银的高效浸出。首先对废旧太阳能电池板进行拆解、消解,探讨其组成结构与银含量;其次采用有机酸代替强氧化性酸浸出银,研究不同反应条件下对银的浸出效果。为实现废旧太阳能电池板中银的环境友好、温和和高效回收提供新思路。

1 材料与方法

1.1 样品来源与预处理

废旧太阳能电池板购自上海某固废处置公司。通过人工拆解分离废旧太阳能电池板各组件(图1和图2),同时进行初步的分类回收;记录拆解后的废旧太阳能电池板各部分(电池板、边框、接线盒、硅胶)质量;随后在220 °C左右分离电池背板,在500 °C左右去除玻璃板与硅片之间的EVA,使两者充分分离得到硅片;最后利用球磨机将样品研磨至过60目标准筛,收集备用。

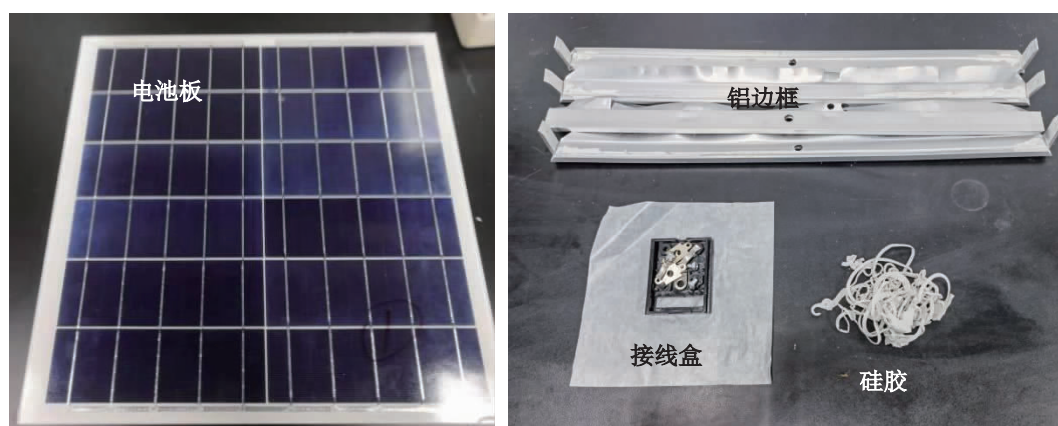


图1 人工拆解后各部件组成

Fig. 1 Components before and after manual disassembly



图2 热处理后各组分

Fig. 2 Components after heat treatment

1.2 试验所用仪器与试剂

仪器:石墨电加热板(DB-3EFS)、马弗炉(SG-XS)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪(iCAP7000)、磁力加热搅拌器(C-MAG HS7)、球磨机(QM-WX04)。

试剂:硝酸(分析纯)、盐酸(分析纯)、银单标(1 000 $\mu\text{g/mL}$)、甲磺酸(分析纯)、过氧化氢(分析纯)。

1.3 银浸出试验

1.3.1 试验设计

利用单因素试验探究甲磺酸浓度、过氧化氢浓度、反应时间、温度对银浸出率的影响,反应条件设置如下。

甲磺酸浓度(g/L):4、6、8、10、12、15;过氧化氢浓度(%):5、10、15、20、25;反应时间(h):3、3.5、4;反应温度($^{\circ}\text{C}$):30、40、50、60、70。

1.3.2 试验步骤

1) 甲磺酸溶液浸出银

分别取4、6、8、10、12、15 mL的甲磺酸加入6个烧杯中,分别在烧杯中配制20%、30%、40%、50%、60%、75%的甲磺酸溶液20 mL,称取6份0.1 g的废旧太阳能电池板粉末样品分别加入6个烧杯中,然后放在磁力加热搅拌器上,控制反应温度在60 $^{\circ}\text{C}$ 反应3~4 h。反应完后冷却,随后用0.45 μm 滤头过滤取样,定容至100 mL容量瓶后,采用ICP-OES测定滤液中银的含量并计算浸出率。

2) 甲磺酸-过氧化氢溶液浸出银

各取8 mL甲磺酸溶液至5个烧杯中,再分别移取2、3、4、5、6 mL过氧化氢溶液加入5个烧杯,分别配置含10%、15%、20%、25%、30%过氧化氢的甲磺酸-过氧化氢溶液20 mL,称取5份0.1 g的废旧太阳能电池板粉末样品分别加入5个烧杯中,然后把烧杯分别放在磁力加热搅拌器上控制反应温

度在60 $^{\circ}\text{C}$ 反应3~4 h。反应完后冷却,随后用0.45 μm 滤头过滤取样,经过稀释定容后用ICP-OES测定滤液中银的含量并计算浸出率。

3) 反应温度试验

各取8 mL的甲磺酸加入5个烧杯中,配置40%甲磺酸溶液,称取5份0.1 g的废旧太阳能电池板粉末样品分别加入5个烧杯中,然后把烧杯分别放在磁力加热搅拌器上,控制反应温度分别在30、40、50、60、70 $^{\circ}\text{C}$,控制反应时间在3~4 h。反应完后冷却,随后用0.45 μm 滤头过滤取样,经过稀释定容后用ICP-OES测定滤液中银的含量并计算浸出率。

4) 正交试验

以甲磺酸浓度、过氧化氢浓度、反应时间以及反应温度为4因素。每种因素取3个水平(甲磺酸浓度取30%、40%、50%;过氧化氢浓度取10%、15%、20%;反应温度取50、60、70 $^{\circ}\text{C}$;反应时间取2、2.5、3 h),共进行9组试验。试验完成后,进行正交分析,确定不同影响因素对银浸出率的影响程度。

1.4 数据分析

利用ICP-OES测定银浓度、使用Excel 2010和Origin2018进行数据分析与制图。

2 结果讨论

2.1 预处理与损失情况

表1为废旧太阳能电池板的人工拆解与记录情况。由表1可知,废旧太阳能电池板主要由电池板、边框、接线盒和硅胶组成,且人工拆解过程会造成废旧太阳能电池板质量的损失。此外,热处理过程也会对废旧太阳能电池板造成质量损失,主要是EVA的失重分解(热处理前电池板质量1 020 g;热处理后:硅片23.48 g、背板20.92 g、汇流带8.20 g、玻璃

870.55 g)。一块完整的废旧太阳能电池板,经拆解处理后,各部分占比为玻璃 75%,边框 9.7%,硅片 2%,背板 1.8%,硅胶 1.2%,接线盒 1%,汇流带 0.7%以及 9.1%的损失,与之前研究结果相似,并且对玻璃的回收较高^[10]。损失的原因可能为:1)在人工拆解时,为贴合马弗炉炉内空间大小,先要将整块废旧太阳能电池板分解为小块,分解过程中会有较多损失;2)电池板经热处理后板内 EVA 失重分解,且同时晶硅电池片也会有磨损。有研究表明,晶硅电池片损失率随着热处理升温速率不同而改变,硅片完整率在 89%~95%^[11]。

表 1 废旧太阳能电池板人工拆解各部件组成

Table 1 Weight of waste solar panel

by manually disassembly /g						
序号	拆解前总质量	电池板	边框	接线盒	硅胶	损失
1	1 160	1 021.0	111.51	10.01	13.96	3.52
2	1 120	989.08	110.55	10.18	9.51	0.68
3	1 120	980.14	111.36	9.95	13.95	4.60

2.2 甲磺酸浸出试验

2.2.1 反应温度对银浸出的影响

如图 3 所示,当甲磺酸浓度为 30%,反应时间为 3 h,未添加过氧化氢的情况下,对银的浸出能力随反应时间增加而提高。当反应温度在 30~50 ℃时,银浸出率较低,仅为 1.26%~15.81%;在 60 ℃时大幅度提升至 39.59%,在 70 ℃时达到 53.18%。可能的原因是,温度低会影响甲磺酸反应活性,而在高温条件下,甲磺酸的反应活性增强^[11]。此外,高温也能促使溶液中反应物的扩散和迁移,使得银的浸出率增加^[12]。

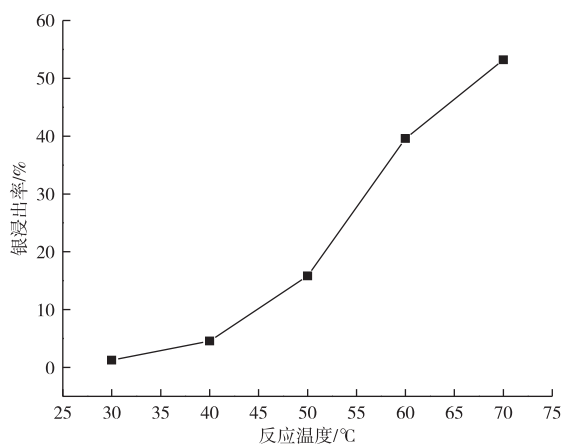


图 3 不同反应温度下银的浸出率

Fig. 3 Silver leaching rates at different reaction temperatures

2.2.2 甲磺酸浓度对银浸出的影响

由图 4 可知,在反应温度为 60 ℃,反应时间为 3 h,未添加过氧化氢的条件下,银浸出率随着甲磺酸浓度的提高表现出先急剧上升后急剧下降的趋势。当甲磺酸浓度为 20%~40%时,银浸出率随甲磺酸浓度增加而提高;当甲磺酸浓度为 40%时,银的浸出率可达 82.96%。之后随着甲磺酸浓度的升高,银浸出率下降,当甲磺酸浓度为 70%时,银浸出率仅为 7.89%。可能的原因,甲磺酸浓度低,溶液中没有足够的磺酸根离子与银反应,而当甲磺酸浓度进一步提高到一定程度后,使浸出液中的甲磺酸-金属配合物溶解度下降,致使浸出率降低^[13]。

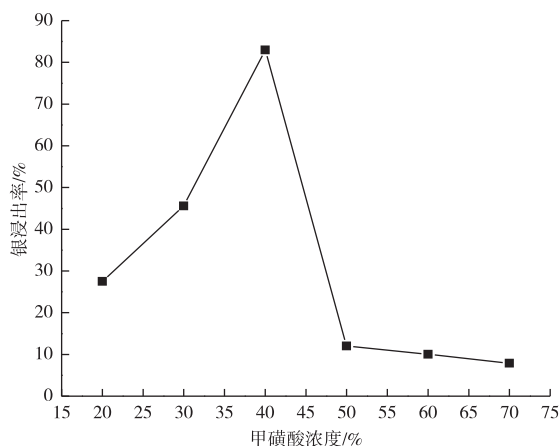
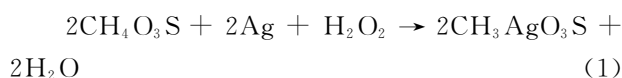


图 4 不同甲磺酸溶液浓度下银的浸出率

Fig. 4 Silver leaching rates at different concentrations of methanesulfonic acid solution

2.2.3 过氧化氢浓度对银浸出的影响

图 5 结果显示,当甲磺酸浓度为 40%,反应时间为 3 h,反应温度为 60 ℃时,银浸出率随着过氧化氢浓度的提高表现出急剧上升后急剧下降的趋势。在过氧化氢浓度为 10%~15%时,银浸出率随过氧化氢浓度增加而上升。当过氧化氢浓度为 15%时,银的浸出率高达 91.89%。当过氧化氢浓度继续增加至 30%时,银浸出率仅有 23.96%。可能的原因,当过氧化氢浓度低时,溶液中的氧化能力不足,对金属银浸出率低。当浓度达到一定程度,体系的氧化能力增强,银浸出率增加。但过氧化氢浓度过高,会与磺酸根反应,生成过氧硫酸,最终导致银浸出率降低^[14]。其潜在的反应式为:



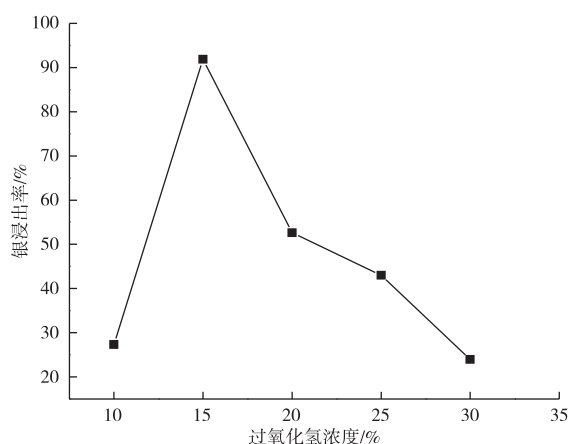


图5 不同过氧化氢浓度下银的浸出率

Fig. 5 Silver leaching rates at different concentrations of hydrogen peroxide

2.3 正交试验分析

表2为正交试验结果。由表2可知,最佳工艺组合为甲磺酸浓度40%,过氧化氢浓度20%,反应时间2.5 h,反应温度70℃。此外,从极差R可以看出,甲磺酸浓度对极差的贡献最大,反应时间次之,过氧化氢浓度对极差的贡献最小,即影响因素由大到小的顺序为:甲磺酸浓度、反应时间、反应温度和过氧化氢浓度。

表3为正交试验的方差分析结果。可知,甲磺酸浓度、反应时间对废旧太阳能电池板提银过程影响显著。

表2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal test

序号	甲磺酸浓度/ %	过氧化氢浓度/ %	反应时间/ h	反应温度/ ℃	银浸出率/ %
1	30	10	2	50	81.35
2	30	15	2.5	60	87.42
3	30	20	3	70	91.28
4	40	10	2.5	70	95.78
5	40	15	3	50	90.64
6	40	20	2	60	86.94
7	50	10	3	60	82.56
8	50	15	2	70	79.57
9	50	20	2.5	50	83.21
均值1	86.68	86.56	82.62	85.07	
均值2	91.12	85.88	88.80	85.64	
均值3	81.78	87.14	88.16	88.88	
极差R	9.34	1.27	6.18	3.81	

验证性试验条件:甲磺酸浓度40%、过氧化氢浓度20%、反应时间2.5 h和反应温度70℃,验证试验结果表明,对废旧太阳能电池板中银的浸出率为97.85%,相对标准偏差为2.16%。造成上述误

差的原因可能为:1)取样时样品粉末中的银含量不均,有一定误差;2)磺酸根与过氧化氢反应,在反应温度提高的情况下,反应活性增强,溶液中磺酸根浓度降低,导致银浸出率降低^[14-15]。

表3 方差分析结果

Table 3 Results of analysis variance

因素	偏差平方和	自由度	F比	F临界值	显著性差异
甲磺酸浓度	130.96	2	54.30	19.000	$P < 0.05$
过氧化氢浓度	2.41	2	1.00	19.000	
反应时间	69.34	2	28.75	19.000	$P < 0.05$
反应温度	25.32	2	10.50	19.000	
误差	2.41	2			

3 结论

1)废旧太阳能电池板预处理方法为人工拆解和热处理。废旧太阳能电池板由75%玻璃、9.7%边框、2%硅片、1.8%背板、1.2%硅胶、1%接线盒、0.7%汇流带组成。

2)甲磺酸-过氧化氢浸出废旧太阳能电池板中银的最佳条件为:甲磺酸浓度40%、过氧化氢浓度20%、反应时间2.5 h、反应温度70℃,银的浸出率可达97.85%。

3)不同因素对银浸出率的影响程度顺序为:甲磺酸浓度>反应时间>反应温度>过氧化氢浓度。

参考文献

- [1] 张立民,李志学.我国新能源经济发展现状分析[J].现代商业,2021(7):25-27.
ZHANG L M, LI Z X. Analysis on the development status of China's new energy economy [J]. Modern Commerce, 2021(7): 25-27.
- [2] 杨迪菲,王景伟,黄庆,等.废旧晶体硅太阳能电池资源化现状[J].环境工程,2019,37(5):191-195.
YANG D F, WANG J W, HUANG Q, et al. Resource utilization status of waste crystalline silicon solar cells [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(5): 191-195.
- [3] 陈小卉,段啸天,周星誉,等.废旧晶硅光伏电池组件的处理及回收[J].能源与环境,2020(2):101-102.
CHEN X H, DUAN X T, ZHOU X Y, et al. Treatment and recycling of waste crystalline silicon photovoltaic cell modules [J]. Energy and Environment, 2020(2): 101-102.
- [4] 邓鑫,邢芸,罗多,等.废旧太阳能电池板回收再利用研究现状回顾及展望[J].绿色建筑,2017(2):47-50.
DENG X, XING Y, LUO D, et al. Review and prospect of research on recycling of waste solar panels [J].

- Green Building, 2017(2):47-50
- [5] 刘芳洋,周哲,孙凯文,等.废旧太阳能电池板回收技术研究进展[J].中南大学学报(自然科学版),2020,51(12):3279-3288.
- LIU F Y, ZHOU Z, SUN K W, et al. Research progress of waste solar panel recycling technology[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51 (12):3279-3288.
- [6] 马春紫.陕西太阳能发电循环经济发展探讨—借鉴日本太阳能电池回收再利用经验[J].财会月刊(理论版),2011(10):95-96.
- MA C Z. Discussion on the development of circular economy of solar power generation in Shaanxi: Learning from the experience of solar cell recycling and reuse in Japan[J]. Monthly Journal of Finance and Accounting, 2011(10):95-96.
- [7] WANG R X, SONG E X, ZHANG C L, et al. Pyrolysis-based separation mechanism for waste crystalline silicon photovoltaic modules by a two-stage heating treatment[J]. RSC Advances, 2019, 9 (32): 18115-18123.
- [8] LEE J K, LEE J S, AHN Y S, et al. Photovoltaic performance of c-Si wafer reclaimed from end-of-life solar cell using various mixing ratios of HF and HNO₃[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 160: 301-306.
- [9] SHIN J, PARK J, PARK N, et al. A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017, 162:1-6.
- [10] 罗付香,彭晓春,吴彦瑜,等.废旧晶硅太阳能电池的回收拆解及进展研究[J].环境科学与管理,2014,39(12):160-163,173.
- LUO F X, PENG X C, WU Y Y, et al. Research on recycling, dismantling and progress of waste crystalline silicon solar cells [J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(12):160-163,173.
- [11] 柳青.太阳能EVA胶膜与玻璃界面粘接力的研究[J].中国胶粘剂,2014,23(3):5-9.
- LIU Q. Study on interfacial adhesion between solar EVA adhesive film and glass [J]. China Adhesive, 2014, 23(3):5-9.
- [12] 杨声海,吴彦增,孙彦伟,等.甲基磺酸体系电沉积铅过程中阳极反应的电化学研究[J].湿法冶金,2018,37(5):356-361,367.
- YANG S H, WU Y Z, SUN Y W, et al. Electrochemical study on anodic reaction during lead electrodeposition in methylsulfonic acid system [J]. Hydrometallurgy, 2018, 37(5):356-361,367.
- [13] 王俊杰,谈定生,丁家杰,等.湿法炼锌渣柠檬酸浸出回收钴、锌和镍[J].矿产保护与利用,2021,41(2):137-143.
- WANG J J, TAN D S, DING J J, et al. Recovery of cobalt, zinc and nickel by citric acid leaching of zinc hydrometallurgy residue [J]. Mineral Protection and Utilization, 2021, 41(2):137-143.
- [14] JAYAPRADHA P, DEBABRATA B, JEEYAUDEEN A, et al. Investigation and separation of waste solar panels[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 37(2): 1753-1756.
- [15] 杨志伟,王伟,谢锋,等.甲基磺酸体系铅电解精炼研究[J].有色金属(冶炼部分),2021(9):12-17.
- YANG Z W, WANG W, XIE F, et al. Study on lead electrolytic refining in methylsulfonic acid system [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(9): 12-17.