doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.006

低温焙烧改性—机械破碎分离回收废弃光伏电池

王红雪,付元鹏,樊玉萍,董宪姝

(太原理工大学 矿业工程学院,太原 030024)

摘要:废弃晶硅太阳能电池中胶膜材料 EVA 的改性是改善黏结体系解离效果、提高有价组分分离和浸出效率的关键。通过焙烧改性弱化 EVA 黏结行为,强化晶硅太阳能电池多组分选择性破碎特性,基于 XRD、TG、SEM、ICP-OES 分析了物料分布规律、EVA 黏结弱化行为、解离效果及金属回收率。结果表明:破碎后背板材料分布在+0.5 mm 粒级中,Al 分布在−0.5+0.25 mm 和−0.045 mm 粒级中,Ag 在−0.045 mm 粒级中富集,Si 分布在−0.5+0.25 mm 和−0.075 mm 粒级,不同组分的粒度分布差异显著。经 300 ℃焙烧 5 h 后 EVA 的黏结程度降低,材料的解离程度增强,强化了破碎效果,破碎后细粒级组分产率提高 15%;酸浸处理实现了不同组分逐级回收,Si、Ag 和 Al 的回收率分别为 83.26、87.11%和 88.61%,研究工作对废弃晶硅太阳能电池高效资源化回收具有指导意义。

关键词:晶硅太阳能电池;焙烧;EVA 黏结弱化;解离;选择性破碎;酸浸

中图分类号:X758　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**1007-7545(2023)09-0051-07

Low Temperature Roasting Modification-Mechanical Crushing Separation and Recycling of Waste Photovoltaic Cells

WANG Hongxue, FU Yuanpeng, FAN Yuping, DONG Xianshu

(School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The modification of EVA in waste crystalline silicon solar cells is the key to improve the dissociation effect of bond system, and separation and leaching efficiency of valuable components. EVA bonding behavior was weakened by roasting modification, and multi-component selective crushing characteristics of crystalline silicon solar cells were strengthened. Material distribution, EVA bonding weakening behavior, dissociation effect and metal recovery rate were analyzed based on XRD, TG, SEM and ICP-OES. The experimental results show that after crushing, the backplane material is distributed in +0.5 mm grain size, Al is in −0.5+0.25 mm and −0.045 mm grain size, Ag is in −0.045 mm grain size, Si is in −0.5+0.25 mm and −0.075 mm grain size, and the particle size distribution of different components is significantly different. After roasting at 300 ℃ for 5 h, the bonding degree of EVA decreases, the dissociation degree of the material increases, and the crushing effect is enhanced. After crushing, the yield of fine fractions rises by 15%. The recovery of Si, Ag and Al is 83.26, 87.11% and 88.61%, respectively. The research has important guiding significance for efficient recycling of waste crystalline silicon solar cells.

Key words: crystalline silicon solar cells; roasting; weakening of EVA bonding; dissociation; selective crushing; acid leaching

收稿日期:2023-03-30

基金项目:山西省基础研究计划资助项目(202103021223045);山西省回国留学人员科研资助项目(2022-062);国家自然科学基金-国际(地区)合作与交流项目(51820105006)

作者简介:王红雪(1995-),男,硕士;**通信作者:**董宪姝(1964-),女,博士,教授

太阳能电池作为一种清洁、高效的能源转化装置,近年来发展迅速。据统计,2019 年我国太阳能电池装机量达到了 129 GW[1-2],其中,晶硅太阳能电池目前的市场占比达到近 90%[3]。在有限的服务年限和更新换代加剧下,随之产生大量的废弃晶硅太阳能电池组件。我国晶硅太阳能电池在 2000 年左右开始得到大规模发展,其使用寿命在 25 年左右。据预测,在 2025 年我国晶硅太阳能电池进入报废期,于 2050 年达到顶峰,其最高报废量可达 60.22 GW,累计报废量可达 673 GW。晶硅太阳能电池通常由光伏玻璃、发电主体、背板材料(PET 材料)和 EVA(乙烯-醋酸乙烯)组成[4-5],其中发电主体部件中 Ag、Si、Al 等金属和非金属材料极具回收价值。此外,太阳能电池中含有铅、镉等重金属元素,背板中的有机材料和 EVA 若不经合理处置,将会对土壤、地下水资源造成破坏,增加生态和环境的负担[6]。

目前对废弃晶硅太阳能电池的处理方法主要是热处理[7-9]、有机溶剂法[10-11]、机械破碎法[12-13]。GRANATA 等[14]对多晶、非晶、碲化镉太阳能电池板回收进行了研究,通过对比双叶片转子破碎后热处理及双叶片转子破碎后锤击处理两种处理方法,并进行 XRF 和 XRD 分析,发现破碎后再锤击得到的+1 mm 组分进行热处理,是最快回收玻璃的方法,对 −0.08 mm 的金属组分进行湿法回收。PAGNANELLI 等[15]对晶硅和碲化镉太阳能电池进行了三重破碎、热处理和化学处理后,对+0.4 mm 组分热处理去除表面的 EVA 有机组分,回收玻璃;−0.4+0.08 mm 组分中主要含有 Fe、Al 和 Zn,−0.08 mm 组分中主要含有 Ag、Ti、Te、Cu 和 Cd 等贵重和危险金属,因为银的市场价值高于其他金属,对银进行沉淀处理和离子交换回收。

在物理破碎的方法基础上,通过破碎、破碎后热处理、多级破碎后热处理等方法,对太阳能电池板中的硅、玻璃和金属成分进行回收。直接破碎后样品的解离程度低,有机材料对各部分的黏结程度仍然很高,回收主体部分被包覆,回收率低。破碎后热处理和多级破碎后热处理虽然针对粗粒级组分进行了焙烧脱除有机组分,使玻璃得到较高的回收率,但细粒级中仍有 EVA 等有机材料的存在,对硅和金属成分被包覆现象仍然存在,造成了硅和金属成分酸浸效果差,回收率低。

本研究基于废弃晶硅太阳能电池资源属性与工艺矿物学特性,先通过焙烧改性弱 EVA 对各部分材料黏结行为,增大背板材料的脆性,降低各层材料间的黏附性,再通过破碎强化各组分的分离。基于 TG、SEM、XRD 分析 EVA 脱除行为及解离及金属和非金属元素破碎过程的迁移规律。对 Si、Al 和 Ag 进行了酸浸,通过试验设计和优化提高浸出率,降低药剂消耗。

1 试验部分

1.1 试验材料

本研究的材料来自普通回收站退役的废弃单晶硅太阳能电池板,其各个部分均保存完整。初步处理过程中,去除外部的铝合金边框、接线盒,将主体部分裁剪成 1 cm×1 cm 大小的不规则小块。从原样品取出一定量的 EVA 和背板材料,并将背板材料分离出 PET 和 PVF,为后续的热重试验准备好材料。酸浸所采用的化学试剂是硫酸、硝酸和氢氟酸,分别用于铝、银和硅的浸出。

1.2 试验步骤

1.2.1 热重分析

采用 TA 公司热重分析仪对样品的热失重行为进行研究,所有条件:常压下,氮气流量 100 mL/min,升温速率 20 ℃/min,起始温度 50 ℃,升至 600 ℃。为了探明晶硅太阳能电池有机组分的关键热失重温度点,以纯 EVA、PET 和 PVF 三种有机材料为测试样品。

1.2.2 焙烧及破碎试验

粉碎所有前先对样品进行焙烧改性处理,将 50 g 样品放入马弗炉中,设置温度为 300 ℃,焙烧时间为 1~7 h(共 7 组);将焙烧结束后的样品放入粉碎制样机(入料粒度要求<15 mm),设置粉碎时间分别为 10、15、20、25、30、35、40 s,对粉碎后的样品进行筛分试验。试验总流程如图 1 所示,原样品经被烧改性后实现光伏玻璃、发电主体和背板的解离。继而对分离产物进行破碎,不同组分之间在选择性破碎特性下对不同粒度组成进行分离,最终对发电主体中的 Al、Ag、Si 进行酸浸回收。

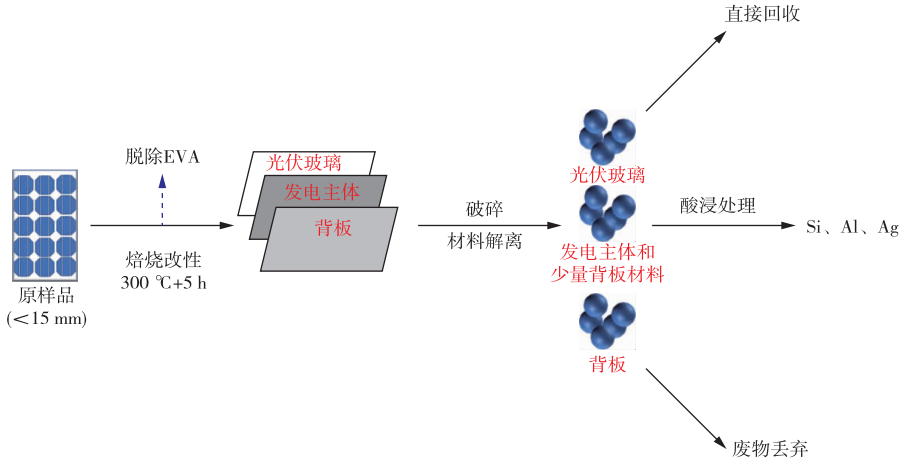


图 1　废弃晶硅太阳能电池板回收示意图

Fig. 1　Sketch map of recycling process of waste crystalline silicon solar panel

1.2.3　Si 和 Ag、Al 的逐级回收

通过破碎和 XRD 分析确定了有价物质分布的粒级组分后，配制 4 mol/L 的氢氟酸对硅进行回收，分别配制 2、3、4、5 mol/L 的硝酸和硫酸，分别对银和铝进行回收。首先使用氢氟酸处理样品，回收单晶硅；因铝在质量浓度大于 10%的硝酸中会发生钝化，在表面形成致密的薄膜(Al_2O_3)，需先过滤，然后再对样品进行硝酸处理，回收金属银；对过滤后的样品进行硫酸处理，回收金属铝。酸浸时间为 10 min，将酸浸后的的滤液进行 ICP 测试。

根据浸出液中 Ag、Al、Si 的质量与浸出前电池中 Ag、Al、Si 的质量计算回收率，评价电池中 Ag、Al 和 Si 的回收效果。

1.3　测试与表征

采用 Cu-Kα 辐射(35 KV 和 30 mA)X 射线衍射(XRD、D8 ADVANCE、Bruker)对破碎后的各部分的硅和金属成分进行了表征。样品以 0.02°步长和 0.2 s/step 扫描速度从 5°到 90°进行扫描。在背散射电子模式下，采用扫描电子显微镜(SEM-EDS、Phenom-ProX、Phenom)分析了目标回收物所在粒级的形貌和表面元素分布。采用热重(TGA)测定了原料中 EVA 和背板材料的失重温度。通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES，iCAP 6000 系列，Thermo Scientific)测定溶液中的金属离子浓度。

2　结果和讨论

2.1　原样性质

对定量废弃晶硅太阳能电池样品高温热处理后称量，损失的质量即 EVA 和背板材料，冷却后手工分拣出玻璃和硅片再次称量出两物质质量，剩余样品称量后即金属成分，具体为(%)：光伏玻璃 78.1、EVA-背板 15.2、硅 5.5、金属 1.2。。对原样进行 XRD 测试，得到样品组成主要为硅、银和铝，如图 2 所示。对金属成分经王水($HCl : HNO_3 = 3 : 1$)消解后的溶液进行 ICP 测试，其金属元素的组成为(%)：Al 0.7、Ag 0.047、Pb 0.136、Cu 0.143、其他 0.174。对破碎后的样品进行筛分，各粒级成分占比为(%)：+1 mm 8.79、−1+0.5 mm 9.14、−0.5+0.25 mm 2.98、−0.2+0.125 mm 12.33、−0.125+0.074 mm 12.97、−0.074+0.045 mm 51.24、−0.045 mm 2.55。

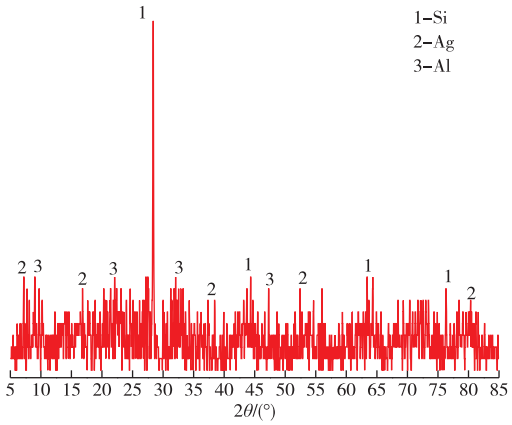


图 2　原样品破碎产物 XRD 谱

Fig. 2　XRD pattern of broken products of original samples

2.2　破碎后物质的分布规律

破碎样品的各粒级组分样品进行了 XRD 测试，结果如图 3 所示，晶硅阳能电池 XRD 谱中背景

中高基线是由玻璃的非晶相所产生的。+0.5 mm 组分 XRD 谱线无明显特征峰,为破碎后有机材料的絮状物;−0.5+0.25 mm 组分中检测出了铝和二氧化钛;−0.25+0.125 mm 组分中检测出氯化铜;−0.125+0.075 mm 组分中检测出氯化铬;−0.075+0.045 mm 组分中检测出硅;−0.045 mm 组分检测出了硅、铝和银。

从上述各粒级组分 XRD 检测出的物相来看:在焙烧破碎后,硅分布在−0.5+0.25 mm 和−0.075+0.045 mm 粒级中;铝主要分布在−0.5+0.25 mm 和−0.045 mm 粒级中;银主要分布在−0.045 mm 粒级中。从有价物质焙烧破碎后在各粒级组分的分布来看,晶硅太阳能电池具有良好的选择性破碎特性,有价物质大部分分布在细粒级产物中。

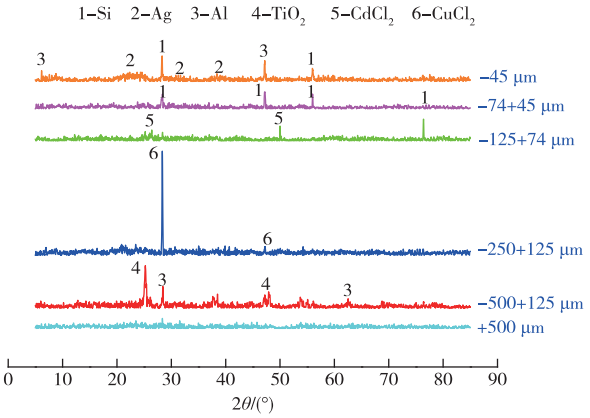


图 3　破碎后各粒级组分 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of particle fractions after crushing

2.2.1　焙烧改性后 EVA 的黏结弱化对物料解离行为的影响

为强化样品的破碎效果,使细粒级产率增加,对材料的解离至关重要。焙烧改性可以弱化 EVA 的黏结行为,增加材料解离效果。通过热重分析太阳能电池板中有机组分的失重现象。由图 4 可知,EVA 失重过程主要分为两个阶段:第一个阶段,300～400 ℃失重是 EVA 侧基的脂键断裂,脱除了乙酸,产生短链的烷烃和烯烃物质;第二阶段在 400～480 ℃。

从样品的 DTG 曲线可以看到,EVA 样品在第一阶段最大失重峰在 330 ℃,第二阶段最大失重峰在 460 ℃。PET 的失重温度在 350～500 ℃,最大失重峰为 430 ℃;PVF 的失重温度在 350～500 ℃,最大失重峰为 420 ℃。

PET 和 PVF 的起始失重温度高于 EVA,为防止 PET 和 PVF 热解产生过多的有害物质,同时防止焙烧加热物质反应胶黏在一起,造成包裹范围更大而难以分离,故将焙烧温度设为 300 ℃,EVA 部分热解后黏结行为得到弱化,冷却后背板材料的脆性也得到增加,更加有利于破碎的进行和物质分离。

图 5 为焙烧前后样品的 SEM 形貌。如图 5(a)所示,常规破碎下,由于晶硅太阳能电池中 EVA 的包覆,有机材料对细颗粒黏结程度严重,造成颗粒团聚程度较高;焙烧后的样品 SEM 图显示,样品的大颗粒数量明显减少,黏结团聚现象明显削弱,EVA 得到有效脱除,背板材料被破碎成絮状物,细颗粒逐渐暴露出来,有利于有价组分回收。图 5(c)、图 5(d)、图 5(e)为不同破碎粒级产品的 SEM 形貌,与焙烧前原样相比,颗粒间的堆叠黏结程度降低,分散程度增大,主体部分得到充分解离,有价组分包覆现象较少。

2.2.2　焙烧改性对破碎行为的强化

从图 6(a)和图 6(b)可知,焙烧改性前+1 mm 组分 25 s 的产率为 24%,改性后产率为 14%;−0.075+0.045 mm 组分的产率从 38%左右增加到 53%,−0.25+0.125 mm、−0.125+0.075 mm 组分产率也下降明显,分别从 17%和 18%左右下降到 7%和 12%。改性后粗粒级产物减少,细粒级产物增加,焙烧改性增强材料的解离程度对晶硅太阳能电池破碎效果有明显的促进作用。

太阳能各部分材料的在焙烧时均会出现幅度不一的膨胀现象,在冷却后脆性增大,有利于太阳能电池板的破碎。但由于各部分材料的性质存在差异,因而焙烧后脆性变化也不一致,因而焙烧时间也至关重要。经测定,焙烧 1、2、3、4、5、6、7 h 样品的重量损失分别为 0.8%、1.3%、4.8%、5.3%、7.1%、7.0%、7.1%。可知,在焙烧时间为 5 h 时,样品重量损失达到恒定,说明 EVA 有效脱除。图 6(c)为在 300 ℃下焙烧 1～7 h 粉碎 25 s 后得到的各个粒级产率的关系,焙烧 5 h 后,太阳电池板粉碎后各粒级和产率的关系趋于稳定,达到最佳的破碎效果。

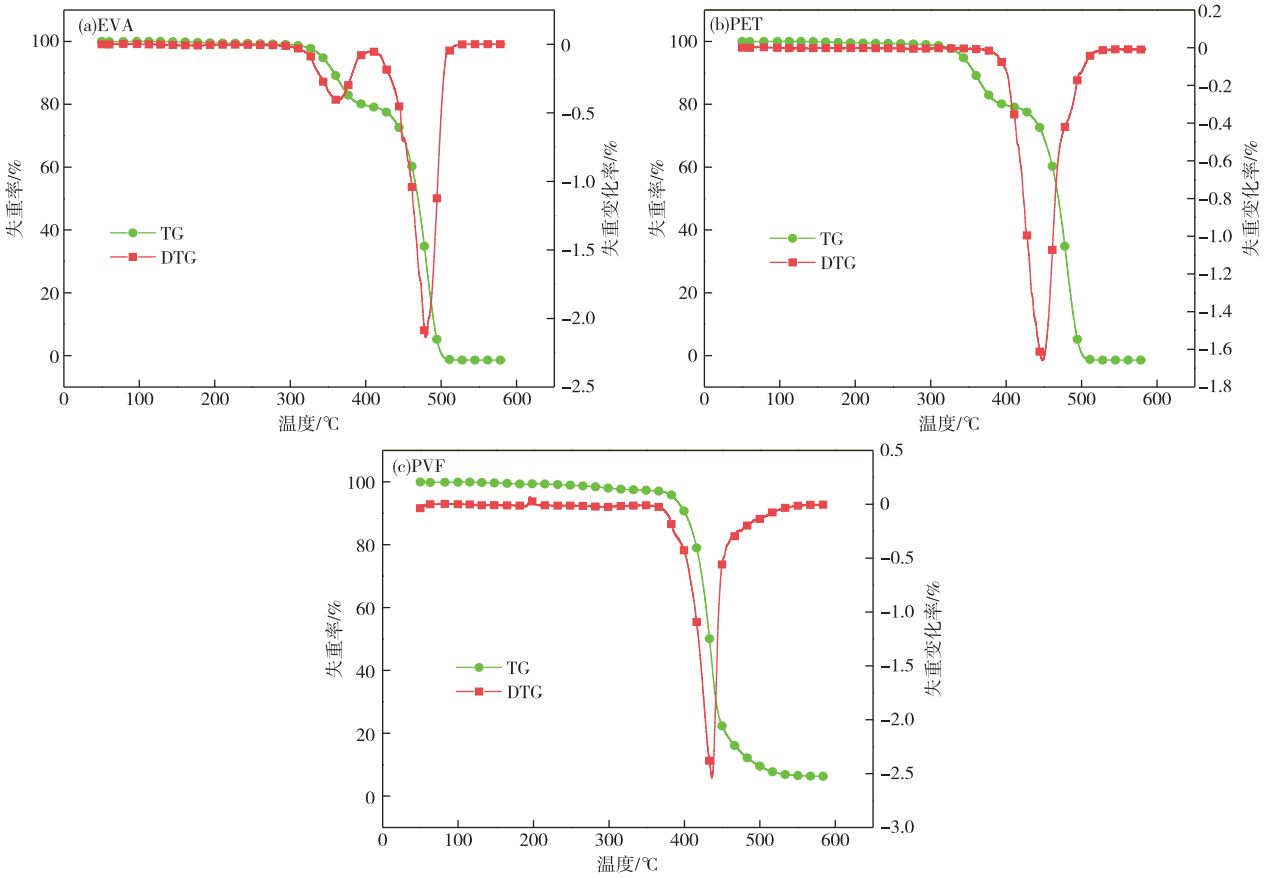
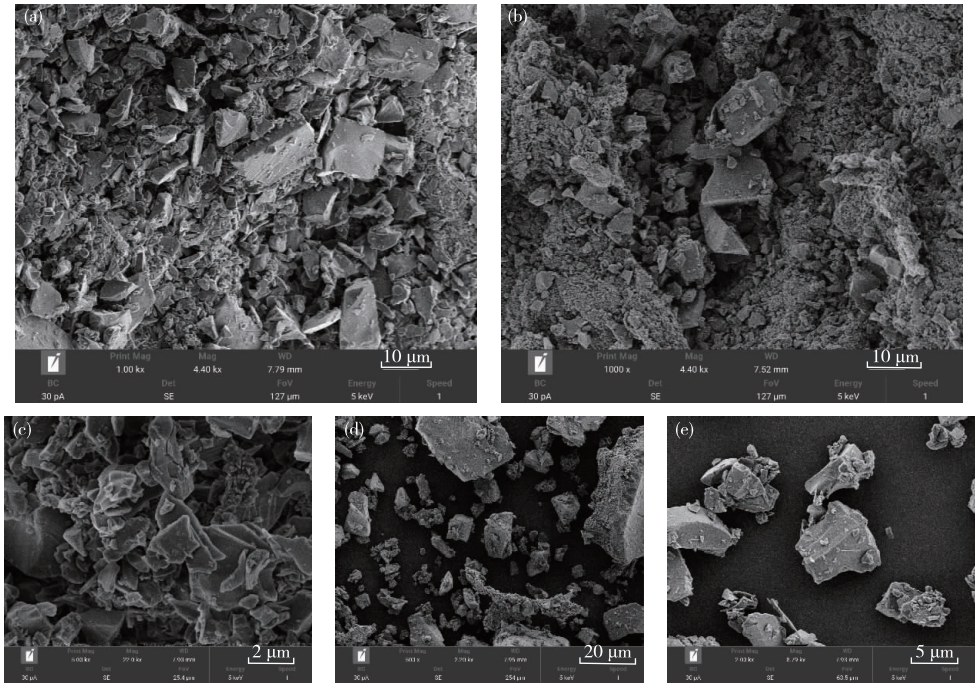


图 4　EVA(a)、PET(b)和 PVF(c)的热重 TG、DTG 曲线

Fig. 4　TG and DTG curves of EVA (a), PET (b) and PVF (c)



(a)原样品;(b)焙烧后样品;(c)焙烧后－0.5＋0.25 mm 样品;
(d)焙烧后－0.075＋0.045 mm 样品;(e)焙烧后－0.045 mm 样品

图 5　样品的 SEM 图像

Fig. 5　SEM images of samples

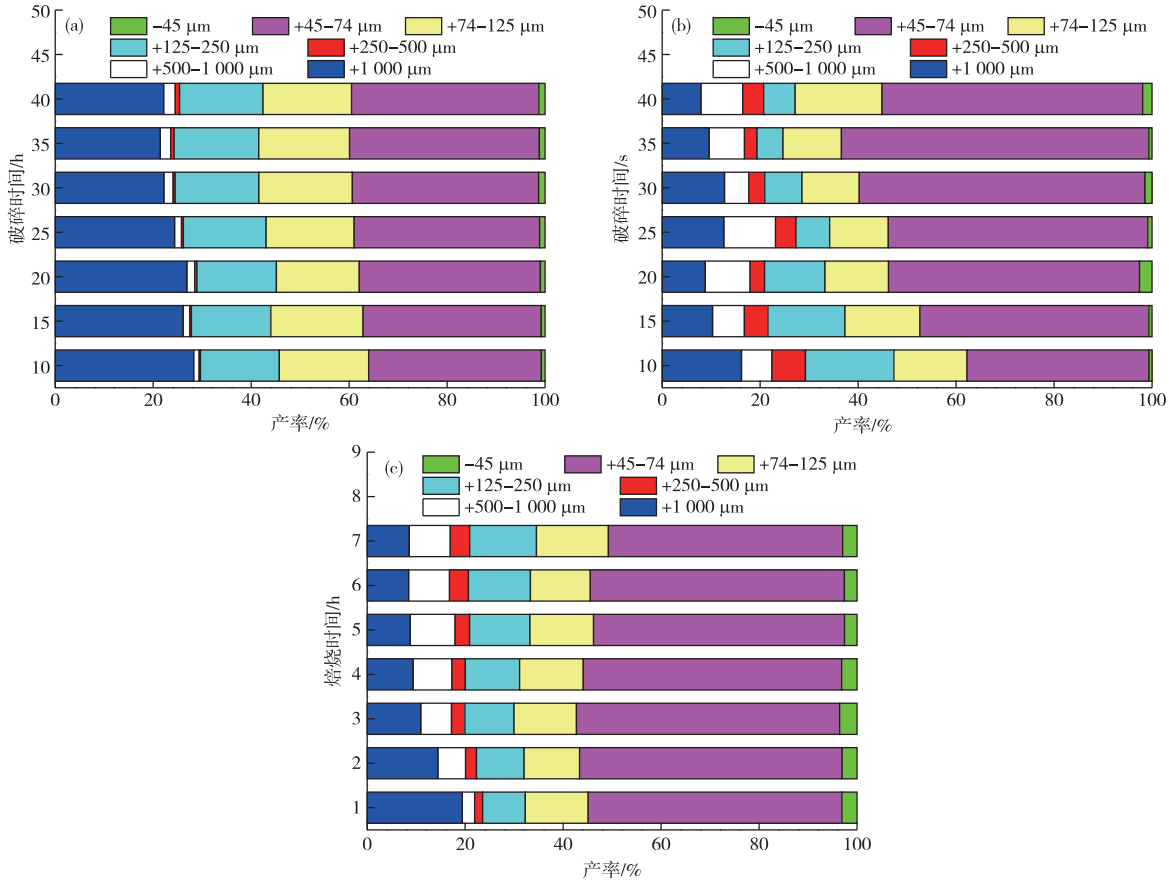


图 6　改性前(a)与改性后(b)各粒级组分产率与破碎时间关系及改性后各粒级组分产率与焙烧时间的关系(c)

Fig. 6　Relationships between yield and crushing time before modification (a) and after modification (b), and relationship between yield and roasting time after modification (c)

2.3　Si、Ag、Al 逐级回收

在通过 XRD 分析确定了有价物质分布的粒级组分后，对焙烧前后 −0.5+0.25 mm、−0.075+0.045 mm、−0.045 mm 混合组分粒级中硅进行了酸浸和 ICP 测试，并计算回收率，结果如图 7 所示，改性前硅的回收率在 20%左右，改性后回收率明显增加，随着破碎时间的增加，在 25 s 时，其回收率达到最大值 83.26%。如图 8 所示，在硝酸浓度为 4 mol/L 时，银的回收率最大，为 87.11%；在硫酸浓度为 4 mol/L 时，铝的回收率最大，回收率为 88.61%。

从硅的回收率可知，焙烧改性对有价物质的化学回收有较大的影响，焙烧后有价物质的回收率大幅上升，同时破碎时间也相当重要，破碎时间太短，物质的解离不彻底，破碎时间太长会使产物泥化，阻碍有价物质与酸的充分反应；从银和铝的回收可知，因本次研究酸浸时间较短，酸浓度对回收铝也有较大影响。当硝酸浓度低时，对铝的钝化作用不明显，会与部分铝发生反应，同时对银的浸出不彻底，导致银和绿的回收率低；当浓度较高时，硫酸与金属反应变慢，会影响铝回收率。

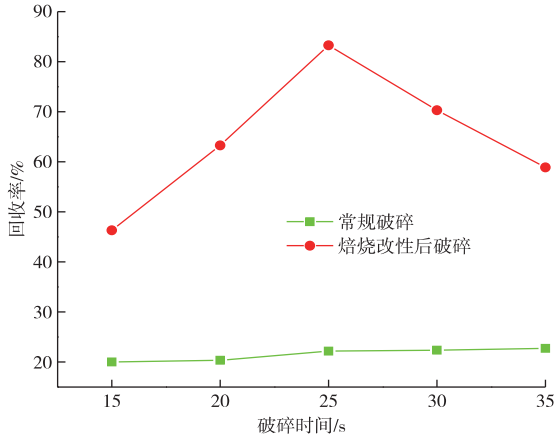


图 7　改性前后−0.075+0.045 mm 组分 Si 回收率与破碎时间关系

Fig. 7　Relationship between recovery of −0.075+0.045 mm component Si and crushing time before and after modification

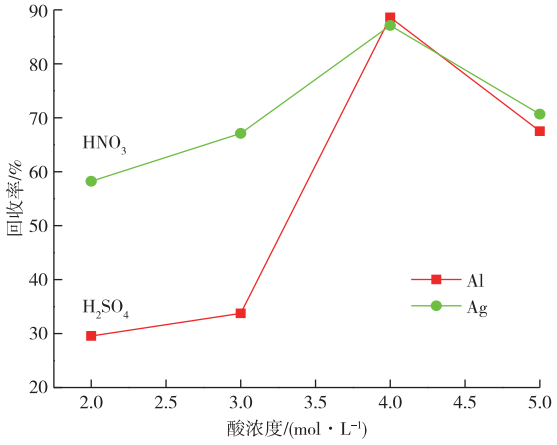


图 8　银、铝的回收率与酸浓度关系

Fig. 8　Recovery rates of silver and aluminum in relation to acid concentration

3　结论

1)晶硅太阳能电池有良好的选择破碎性。破碎后各粒级样品的 XRD 分析发现,硅主要分布在−0.5+0.25 mm和−0.075 mm 粒级中,银主要分布在−0.045 mm 粒级中,铝位于−0.045 mm 和−0.5+0.25 mm粒级中,有价物质主要分布在细粒级中。

2)热重试验表明,焙烧温度为 300 ℃时,背板材料(PET、PVF)未失重,EVA 开始热解失重。焙烧 5 h 后样品质量损失稳定,通过观察原样品和被焙烧后样品的 SEM 形貌可以发现,焙烧后颗粒间黏结聚集较少,材料解离效果良好。

3)焙烧后材料的解离对破碎强化作用明显,细粒级组分产率明显增加,粗粒级产率减少,在焙烧时间 5 h、破碎时间 25 s 时,破碎效果最佳。

4)细粒级组分酸浸处理后,各物质回收率较高,在破碎时间 25 s、酸浓度 4 mol/L 条件下,Si、Ag、Al 回收率最高,分别为 83.26%、88.61%和 87.11%。

参考文献

[1] 郭丹.光伏发电现状及其环境效应分析[D].北京:华北电力大学,2016.
GUO D. Analysis of the status quo of photovoltaic power generation and its environmental effects[D]. Beijing:North China Electric Power University,2016.

[2] BAKHIYI B, LABRECHE F, ZAYED J. The photovoltaic industry on the path to a sustainable future:environmental and occupational health issues[J]. Environment International,2014,73:224-234.

[3] 殷爱鸣.废弃光伏组件回收现状与趋势[J].分布式能源,2021,6(3):76-80.
YIN A M. Current situation and trend of waste photovoltaic module recycling[J]. Distributed Energy, 2021,6(3):76-80.

[4] 孙泽洋.废旧晶体硅光伏组件回收方式浅析[J].太阳能,2021(9):9-12.
SUN Z Y. Analysis of recycling methods of waste crystalline silicon photovoltaic modules [J]. Solar Energy,2021(9):9-12.

[5] 张钦,傅丽芝.中国光伏组件报废量的预测[J].环境工程,2020,38(6):214-220.
ZHANG Q,FU L Z. Prediction of PV module scrap in China[J]. Environmental Engineering, 2020, 38(6): 214-220.

[6] ZHANG L G, XU Z M. Separating and recycling plastic,glass,and gallium from waste solar cell modules by nitrogen pyrolysis and vacuum decomposition [J]. Environmental Science & Technology:2016,50(17): 9242-9250.

[7] 董莉,刘景洋,周潇云,等.废晶体硅光伏组件中乙烯醋酸乙烯共聚物热处理及产物分析[J].环境污染与防治,2016,10(38):61-66.
DONG L,LIU J Y,ZHOU X Y,et al. Heat treatment and product analysis of ethylene vinyl acetate copolymer in waste crystalline silicon photovoltaic modules[J]. Environmental Pollution and Control, 2016,10(38):61-66.

[8] Molecule co-fracture of organics in waste solar cells under different heating rates and the products analysis[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 214: 110573. DOI:10.1016/j.solmat.2020.110573.

[9] 田建军,姜恒,苏婷婷,等.基于 TGA-FTIR 联用技术的 EVA 热解研究[J].分析测试学报,2003,22(5): 100-102.
TIAN J J,JIANG H,SU T T,et al. Study on EVA pyrolysis based on TGA-FTIR combined technology[J]. Journal of Instrumental Analysis,2003,22(5):100-102.

[10] DOI T, UNAGIDA H, MURATA A, et al. Experimental study on PV module recycling with organic solvent method[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2001,67(1/2/3/4):397-403.

[11] KIM Y,LEE J Y. Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2012,98:317-322.

(下转第 88 页)

[9] LIU Y, YU H J, WANG Y, et al. Microwave hydrothermal renovating and reassembling spent lithium cobalt oxide for lithium-ion battery[J]. Waste Management, 2022, 143: 186-194.

[10] 杨云广. 锂离子电池正极材料钴酸锂生产工艺技术研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2015.
YANG Y G. Study on the process technology of lithium ion battery cathode material for cobalt lithium oxide[D]. Ji'nan: Qilu University of Technology, 2015.

[11] SHI Y, CHEN G, CHEN Z. Effective regeneration of $LiCoO_2$ from spent lithium-ion batteries: a direct approach towards high-performance active particles[J]. Green Chemistry, 2018, 20(4): 851-862.

[12] 汤春妮. 四氧化三钴的制备及应用研究进展[J]. 化学与生物工程, 2020, 37(11): 12-19.
TANG C N. Research progress in preparation and application of tricobalt tetroxide[J]. Chemical and Biological Engineering, 2020, 37(11): 12-19.

(上接第 57 页)

[12] 燕阳. 废旧光伏电池板多组分分离[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
YAN Y. Multi-component separation of waste photovoltaic panels[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.

[13] 林伟, 陈萼, 孙韵琳, 等. 旧光伏组件接线盒拆装方式分析[J]. 太阳能技术与产品, 2011(7): 26-29.
LIN W, CHEN Y, SUN Y L, et al. Analysis of disassembly and assembly mode of old photovoltaic module junction box[J]. Solar Energy Technology and Products, 2011(7): 26-29.

[14] GRANATA G, PAGNANELLIA F, MOSCARDINI E, et al. Recycling of photovoltaic panels by physical operations[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 123: 239-248.

[15] PAGNANELLI F, MOSCARDINI E, GRANATA G, et al. Physical and chemical treatment of end of life panels: an integrated automatic approach viable for different photovoltaic technologies[J]. Waste Management, 2017, 59: 422-431.