

退役晶硅光伏组件解离与资源化研究进展

王敏¹, 胡中发², 白冰³, 陈佩³, 王贵山⁴, 张乾生³, 薛渊⁵, 张一⁶, 王学斌¹

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049; 2. 苏州大学 能源学院, 江苏 苏州 215006; 3. 中广核环境科技(深圳)有限责任公司, 广东 深圳 518031; 4. 山东诺泰环保科技有限公司, 山东 烟台 265400; 5. 上海交通大学 中英国际低碳学院, 上海 201306; 6. 西安法赫曼智能科技股份有限公司, 陕西 西安 712000)

摘要:近年来, 全球光伏产业蓬勃发展, 光伏装机量快速攀升。光伏发电碳排放较传统化石能源发电仅为10%。然而, 太阳能光伏板的使用寿命仅为20~25 a, 随着首批光伏组件达到其寿命极限, 世界各地将陆续迎来光伏组件的“退役潮”。实现退役光伏组件无害化绿色处置并回收利用光伏组件中的二次能源是光伏产业可持续发展的关键环节。目前主流的晶硅光伏组件主要由光伏玻璃、EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)胶膜、晶硅电池片和含氟背板组成。完整的光伏玻璃和晶硅电池片具有较高的经济价值, 因此如何选择性去除EVA胶膜和含氟背板是退役光伏组件回收再利用的重要步骤。基于此, 首先简要介绍了晶硅光伏组件各部分的结构和用途, 并根据各部分的物理化学特性, 从光伏组件回收完整性的角度详细分析了包括热法处置、物理分离和化学解离在内的各类工艺的优缺点。已有研究表明, 退役晶硅光伏组件回收难点集中在以下3个方面: 高效低污染、低能耗地去除EVA胶膜、背板中含氟物质的无害化处置以及晶硅电池片上热解残碳的脱除。针对上述难点, 展望了未来退役光伏组件回收技术的发展趋势, 并对我国退役光伏组件回收技术研究与设计提出了合理建议。

关键词: 退役光伏组件; EVA去除; 含氟背板; 晶硅电池; 资源回收

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2024)10-4188-15

A review on dissociation and resource utilization of decommissioned crystalline silicon photovoltaic modules

WANG Min¹, HU Zhongfa², BAI Bing³, CHEN Pei³, WANG Guishan⁴, ZHANG Qiansheng³, XUE Yuan⁵, ZHANG Yi⁶, WANG Xuebin¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Energy, Soochow University, Suzhou 215006, China; 3. CGN Environmental Technology Co., Ltd., Shenzhen 518031, China; 4. Shandong Nuotai Environmental Protection Technology Co., Ltd., Yantai 265400, China; 5. China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201306, China; 6. Xi'an Fachmann Intelligent Technology Co., Ltd., Xi'an 712000, China)

Abstract: In recent years, the global photovoltaic industry has been booming, and the installed capacity of photovoltaic has climbed rapidly. The carbon emission of photovoltaic power generation is only 10% compared with that of traditional fossil fuel power generation. However, the service life of solar photovoltaic panels is only 20 to 25 years, and as the first batch of photovoltaic modules reach their life limit, the world will successively usher in the "retirement tide" of photovoltaic modules. To realize the harmless and green disposal of retired photovoltaic modules and recycle the secondary energy

收稿日期: 2024-06-22 修回日期: 2024-09-20 策划编辑: 钱小静 责任编辑: 王晓珍 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.LC24.0713

作者简介: 王敏(2000—), 女, 陕西汉中, 硕士研究生。E-mail: wangmintry@163.com

通讯作者: 王学斌(1984—), 男, 山东昌邑人, 教授, 博士。E-mail: wxb005@mail.xjtu.edu.cn

引用格式: 王敏, 胡中发, 白冰, 等. 退役晶硅光伏组件解离与资源化研究进展[J]. 煤炭学报, 2024, 49(10): 4188-4202.

WANG Min, HU Zhongfa, BAI Bing, et al. A review on dissociation and resource utilization of decommissioned crystalline silicon photovoltaic modules[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(10): 4188-4202.



移动阅读

in photovoltaic modules is the key link of the sustainable development of photovoltaic industry. At present, the mainstream crystalline silicon photovoltaic modules are composed of photovoltaic glass, EVA (ethylene-vinyl acetate copolymer) film, crystalline silicon cell sheet and fluorine backplane. The complete photovoltaic glass and crystalline silicon cell have high economic value, so how to selectively remove EVA film and fluoride backplate is an important step in the recycling of retired photovoltaic modules. Based on this, this paper first introduces the structure and application of each part of crystalline silicon photovoltaic module. Then according to the physicochemical characteristics of each part, the advantages and disadvantages of various processes including thermal disposal, physical separation and chemical dissociation are analyzed in detail from the perspective of the integrity of photovoltaic module recovery. Existing studies have shown that the difficulties in the recovery of retired crystalline silicon photovoltaic modules are mainly in the following three aspects: the removal of EVA film with high efficiency, low pollution and low energy consumption, the harmless disposal of fluorine-containing substances in the backplane, and the removal of pyrolysis carbon residues on crystalline silicon cells. In view of the above difficulties, this paper outlooks the future development trend of recycling technology for decommissioned photovoltaic module, and puts forward some reasonable suggestions on the research and design of recycling technology for decommissioned photovoltaic module in China. This paper will provide an important technical guidance for the efficient green recycling of decommissioned photovoltaic modules.

Key words: decommissioned photovoltaic modules; EVA removal; fluorine-containing backplane; crystalline silicon cell; resource recovery

光伏组件度电碳排放仅为传统化石能源发电的 10%^[1], 光伏大规模装机能显著推动双碳事业的发展。自 1996 年进入中国后, 光伏发电逐步应用于社会生活的各个领域^[2]。尽管光伏组件正常运行发电阶段能够实现近零排放, 但对光伏发电的全生命周期评估也应考虑其报废阶段对环境的影响。在良好的使用环境下, 光伏板的理论使用寿命为 20~25 a。然而, 受安装场地自然环境条件(风沙、极端高温/低温、紫外辐射)的影响, 光伏组件易出现线路老化、封装剂退化、电化学腐蚀等问题, 导致其实际使用寿命缩短至 20 a 左右^[3]。随着早期铺设的光伏组件达到其使用年限, 世界各地将迎来一轮光伏板的“退役潮”。此外, 光伏技术的更新迭代速度加快, 将会促进部分企业采用更高效的组件替换旧有光伏设备, 使得“退役潮”更快地来临^[4]。

全球 2012—2023 年光伏累计装机容量^[5]结果显示, 2012 年起, 中国光伏装机容量一直高居世界首位, 2023 年光伏装机容量占全球的比例为 42.98%, 2013 年至 2023 年平均年增长 42.40%。我国 2009—2023 年累计光伏装机容量及新增光伏装机容量^[6]结果显示, 截至 2023 年底, 我国光伏发电总装机量达 609.49 GW。若以每块光伏组件 300 W、体积 0.066 m³、质量 19 kg 来计算, 仅考虑我国目前已有的装机容量, 当全部光伏电站 25 a 运行期满后, 将产生约 9 700 万 m³、2 800 万 t 的固体废弃物^[7]。据统计^[8], 2030 年全球退役光伏组件预计约为 800 万 t, 该数据在 2050 年将达到 8 000 万 t, 总计约合 43 亿块报废光伏组件。根据中科院电工所

张佳等^[9]的预测, 2034 年我国光伏电站的累计光伏组件报废量将达到 60~70 GW。中国绿色供应链联盟光伏专委会光伏回收产业发展合作中心的最新研究成果表明: 在正常退役情况下, 我国在 2030 年、2040 年和 2050 年累计退役的光伏组件数量分别为 100 万、1 200 万和 5 500 万 t; 在提前退役的情况下, 预计分别达到 400 万、2 300 万和 6 600 万 t^[10]。

市面上常见的光伏组件大致可分为 3 类, 分别是晶体硅光伏电池型、薄膜光伏电池型以及纳米技术新型材料光伏电池型。其中晶体硅(c-Si)光伏组件稳定性较高, 技术最为成熟, 占据约 90% 的市场^[11]。光伏板的第一批报废潮也以晶体硅光伏组件为主^[12]。因此, 笔者将着重关注晶体硅光伏组件的处置回收。目前, 废旧晶硅光伏板的处置方式主要有 3 种: 一是将其降级或修复后再使用; 二是拆除铝边框和接线盒后, 将剩余的光伏组件用作建筑业填料或者焚烧处理; 三是通过物理化学等方法回收利用光伏组件的有价部分。PowerLab 团队提出, 若不计废物处置再利用过程的碳排放, 每全量回收再利用 1 t 退役光伏组件可减少约 5.41 t 的 CO₂ 排放^[13]。回收利用废弃光伏组件是最科学有效的处置方式。光伏组件回收是一个日益重要的新兴领域, 它对于环境保护和资源再利用具有重大意义。目前, 国内外从事光伏组件回收的主要企业和机构主要包括大型企业、专业回收公司、研究机构以及得到政府和行业协会支持的组织。例如, 非盈利性组织 PV-Cycle 在欧盟提供废弃组件回收服务; 新加坡理工学院和南洋理工等研究机构致力于实验

室组件回收技术的研究;光伏企业如 First Solar 和日本 Hamada 提供废旧组件回收服务;而意大利 ECO-EM 和西班牙 Recyclia 等专业回收公司则提供全面的组件回收解决方案。国内企业如隆基、晶科、晶澳等也在积极关注和探索回收技术;上海晶环嘉远、常州瑞赛等公司则提供具体的回收服务。回收技术方案集中于物理分离、化学法和热法处置等。随着技术进步和政策完善,光伏组件的回收技术体系将日趋成熟。退役光伏组件中的玻璃、铝、银、硅、钢等材料均有回收利用价值^[14]。据估算,每兆瓦光伏板退役后可循环利用的铜、铝、塑料等材料达到 60~80 t^[15]。目前,全球仅有 10%~15% 的废旧光伏组件被有效回收利用^[16-17],其余大部分光伏组件都被弃置填埋^[18-19],导致土壤和地下水的重金属污染。学者开展了太阳能电池重金属浸出毒性的研究^[20-22],并在浸出液中检测到含量超过世卫组织饮水标准的镉和铅等有毒重金属^[21-22]。受到场地限制和光伏退役组件数量急剧增加,填埋处置将逐步退出历史舞台。

笔者将综述当前退役光伏组件解离与资源化利用的工艺流程、现状、难点并对未来的发展趋势进行展望,以期为废旧晶体硅光伏组件的高值绿色回收利用提供参考。

1 晶硅光伏组件构成

晶体硅光伏组件主要是由铝边框、光伏玻璃、乙烯-醋酸乙烯共聚物(简称 EVA)、硅电池片、背板、接线盒等组成的复合“三明治”结构构成,如图 1 所示。铝边框是晶硅光伏组件的重要部分,在光伏组件中的

质量占比为 18%^[23],主要起保护玻璃边缘,加强组件密封性能和提高光伏板整体机械强度的作用。光伏玻璃处于光伏组件三明治结构的最外层,通常为厚度在 3.2 mm 左右的钢化玻璃,起到保护电池、透射阳光和减少反射率的作用。EVA 是一种热熔胶黏剂,用于黏合玻璃、电池和背板,封装电池片从而提高硅电池片的电学性能。晶硅电池处于光伏组件的最内层,厚度为 180~200 μm ,起到将太阳能转化为电能的作用,是光伏组件的核心。晶硅电池正极为银质栅线电极,背电极一般为铝涂层^[24]。光伏背板将组件内部与外部环境隔离,对电池片起支撑和保护作用,具有良好的绝缘性、阻水性和抗老化性,使组件能够在户外长时间运行。太阳能电池板的寿命是 20~25 a,其理论寿命主要受光伏背板性能的影响^[25]。晶硅光伏组件各组成部分的材质及作用见表 1。

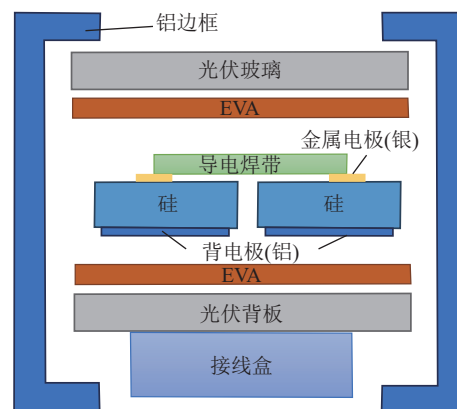


图 1 晶体硅光伏组件结构示意图

Fig.1 Typical structure of crystalline silicon photovoltaic modules

表 1 晶硅光伏组件各组成部分的材质及作用^[23, 26]

Table 1 Materials and functions of various components of crystalline silicon photovoltaic modules^[23, 26]

组成部分	材质	作用
玻璃	钢化玻璃	保护电池和减少反射率
铝边框	铝合金	保护玻璃、加强密封、提供整体强度、便于安装运输
EVA	乙烯-醋酸乙烯共聚物	光伏组件的有机封装层,黏结玻璃、电池和背板,保护硅电池片,延长其使用寿命
晶体硅太阳能电池	硅	光伏组件的核心,厚度为 180~200 μm ,表面为一层金字塔形绒面,并覆有一层可提高电池光电转换效率的氮化硅减反射层
背板	聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、PET	保护太阳能电池和减少反射率
电缆	铜及有机聚合物	传输电力
栅线及铜焊带	铝、铜、银、锡、铅	连接电池

研究表明^[23, 26-28],光伏组件中玻璃含量最高,质量占比约 70%,铝边框占比 18%,EVA 封装介质占比 5.1%,硅材料占比 3.7%,金属约占 1.7%(铝、铜、银、锡等极具回收价值的金属和铅、镉等重金属),背板占

比 1.5%。光伏组件各部分质量占比结果如图 2 所示。

2 晶硅光伏组件回收处置工艺流程

退役光伏组件回收利用既能避免对环境造成污

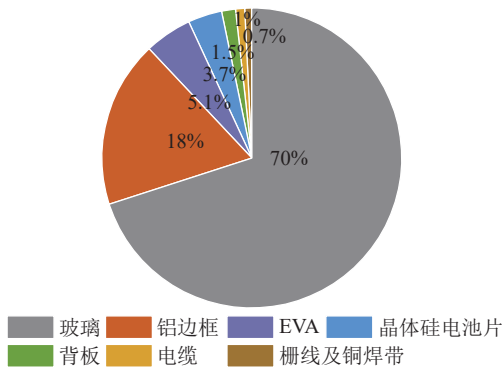


图 2 晶体硅光伏组件材料组成
Fig.2 Material composition of crystalline silicon photovoltaic modules

染,还能回收硅片、玻璃、铝、银等有价值材料。目前退役光伏组件的回收利用流程包括拆卸运输、拆解、组件解离和回收再利用 4 个环节^[29]。其中,光伏组件的解离是光伏组件回收利用的核心环节。光伏组件拆解示意和组分回收过程如图 3 所示。

2.1 组件拆解

我国集中式光伏电站集中分布在西北地区。拆

卸的退役光伏板首先通过人工和机械方式拆解铝边框,同时用刀片切削拆除组件背面的接线盒。铝边框可直接用于光伏板的生产,也可回炉重铸。接线盒可在 1 500 °C 高温下冶炼回收铜。目前,以铝边框和接线盒回收利用的退役光伏板拆解技术已经基本成熟。然而,随着退役光伏组件数量逐年增加,人工拆解不能满足大规模的组件拆解需求,机械自动拆解设备将占据主流地位。朱杰等^[30]研发了一种移动式光伏组件拆解回收装置,可直接在现场对退役光伏板进行拆解破碎和热处理,提高了回收效率并降低了运输成本。张晟郅等^[31]结合三维建模和实际测试,研发了退役光伏板铝边框和接线盒的自动拆解设备,实现组件整体拆解且不破坏玻璃和其他光伏组件。

2.2 光伏组件的解离

在拆除铝边框和接线盒后,需对剩余的层压件(玻璃/EVA/电池片/EVA/背板)进行解离和资源化回收利用。按照 EVA 去除方式的不同,可将光伏组件的主要解离技术分为物理分离法、化学溶剂法和热处理法,各处置技术的优缺点^[32]见表 2。

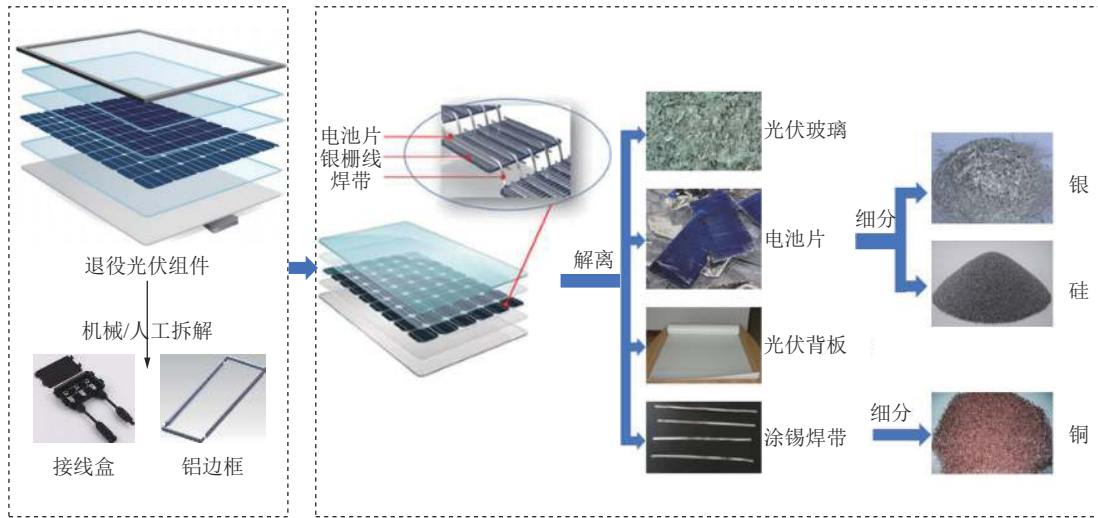


图 3 光伏组件拆解示意与组分回收

Fig.3 Disassembly of photovoltaic modules and components recovery

表 2 晶体硅光伏组件回收技术优缺点^[32]

Table 2 Advantages and disadvantages of crystalline silicon photovoltaic module recycling technology^[32]

技术	优点	缺点
物理分离法	回收过程环保,过程简单,可以大规模进行	回收能耗高,回收效率低,分离后含有杂质,获得材料纯度不高,再处理成本高
化学溶剂法	可得到完整硅片和玻璃,回收率高,易于实现	反应时间长,过程复杂,回收效率低,产生废气、废液,不利于大规模生产
热处理法	玻璃和电池回收完整率高,材料纯度高,回收率较高	回收能耗较高,过程繁琐,回收过程产生废气

物理分离法目前处于工业化应用研究阶段,其操作简单、回收过程环保、可大规模应用,但是回收能耗较大,且分离后得到的物质纯度较低。特别是得到的

硅电池片和玻璃中都含有 EVA,需要再次处理,流程繁琐且增加资源化回收利用的成本^[33]。化学处理法产物完整度较好,但存在化学试剂需求量大、EVA 溶

解速率低且废水回收处理成本高等问题,给工业化处理带来巨大困难。此外,处置化学废液和氮氧化物等有害气体,不仅会极大增加组件回收的复杂性及处理成本,而且还会给环境造成不可逆的污染和破坏^[34]。相较于物理和化学处置方法,热处理法在回收效率和处置效果上具有较大优势。该方法不仅能够较好地保持电池片和玻璃的完整性,还能获得纯度更高的产物^[35]。然而,热处理法具有能耗偏高且易释放有害气体的问题。通过合理选择热处置参数降低能耗,并对热解气体进行无害化处理以避免环境污染,上述缺点可被有效克服。鉴于其回收效果和工业应用潜力,热处理法将成为光伏组件回收的重要发展方向。

2.2.1 光伏玻璃的解离

光伏组件解离得到的完整光伏玻璃可以直接作为组件再次使用于新的太阳能光伏板生产过程^[36]。解离过程中破碎的光伏玻璃可在粒径筛分后作为晶种用于新光伏玻璃生产,或直接作为建筑业填料(粒径小于 3 mm 时)等^[34]。由于完整光伏玻璃的经济价值较高,学者研究了完整光伏玻璃的解离回收工艺^[37-40]。徐创等^[37]将层压件在 20 °C/min 条件下加热到 480 °C 进行热处理,可以彻底去除背板及封装材料,得到完整的光伏玻璃。KANG 等^[38]将层压件在 90 °C 的甲苯溶液中浸泡 2 d,可以回收完整玻璃。日本 NPC 公司研发了一种可以完整回收光伏玻璃的热刀专利技术,热刀分离后玻璃的回收率高达 98%^[39]。赖伟东等^[40]研发了一种分离回收完整光伏玻璃的热刀设备,分离得到的玻璃表面 EVA 残留率低于 2%。其

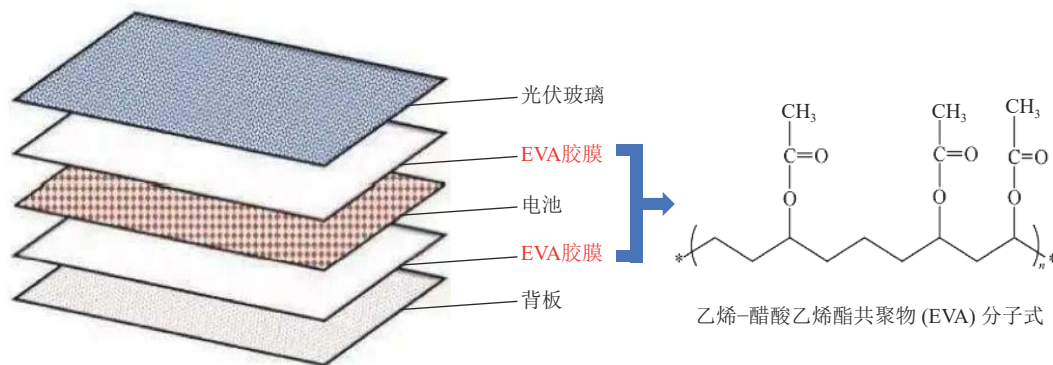


图 5 乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 分子式

Fig.5 Molecular formula of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)

对 EVA 的去除技术也可分为物理分离法、化学溶剂法和热处理法。

物理分离法将光伏组件在常温下破碎,再利用分选工艺对破碎后的层压件材料进行分选、富集和提取。也有研究者通过低温诱导、液氮改性、加热剥离、高压脉冲破碎等方式改变 EVA 的热物性^[43-49],继而

入刀方式分为正切入刀和斜切入刀,技术原理如图 4 所示。滚轴传动光伏层压件向热刀运动,激光扫描装置发射激光扫描加热硅片,硅片的热量传导到胶膜,减小胶膜与玻璃的黏聚力;热刀配有加热装置对刀锋加热,依靠刀峰的温度使 EVA 软化,从而分离组件得到完整的光伏玻璃。斜切入刀方式可以防止因玻璃和胶膜的间隙太小,刀具不易对齐而造成的玻璃破裂或玻璃上残留胶膜的问题,且夹持机构对下方组件的撕拽更利于组件分离。

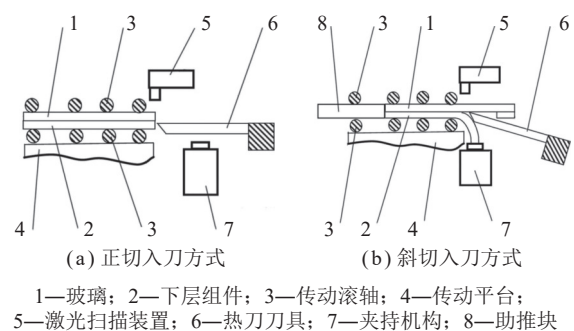


图 4 热刀分离光伏玻璃的技术原理示意^[40]

Fig.4 Technical principle of hot knife separation of photovoltaic glass^[40]

2.2.2 EVA 的去除

EVA 是乙烯与醋酸乙烯酯的共聚物,分子式为 $(C_2H_4)_x \cdot (C_4H_6O_2)_y$, 化学结构如图 5 所示。EVA 是黏结光伏玻璃、硅电池片和背板的胶黏剂。研究表明,EVA 层和玻璃之间的黏接强度大于 40 N/cm,无法手工剥离^[41]。因此,去除光伏组件中的 EVA 层是光伏组件解离回收中最关键的步骤^[35,42]。

光伏组件进行分离。低温诱导是利用不同材料的热物性差异,实现层压件的分层。EVA 胶膜在低温下黏聚力降低,导致光伏组件各层材料之间的分离和破碎效率提高。除了通过控制温度来脱除 EVA,学者们还利用高压脉冲技术来回收光伏组件^[46-49]。该技术已经被用在电路板的回收中,并且取得了良好的效果^[50]。

高压脉冲破碎能有效提高光伏组件中金属的分离效率^[46]。如图 6(a) 所示, 在高压放电环境下, 光伏组件各层材料的界面处形成一条条放电通道, 高能脉冲沿放电通路传导, 引起局部高温、高压。当局部压力超出材料的抗拉强度时, 材料会发生破碎并引起各层组件的解离^[48]。FAN 等^[49]在水中利用高压脉冲放电冲

击波的致碎效应, 对光伏组件进行解离和资源化回收, 确定高压破碎太阳能电池板的最佳参数为 193 J/g。组件破碎后可明显观察到分离后的 EVA 和背板(图 6(b)、(c)), 且背板表面形成圆孔形和树枝状放电通道。相较于常温破碎和加热剥离, 低温诱导分离和高压脉冲破碎技术在解离和破碎光伏组件方面效率更高。

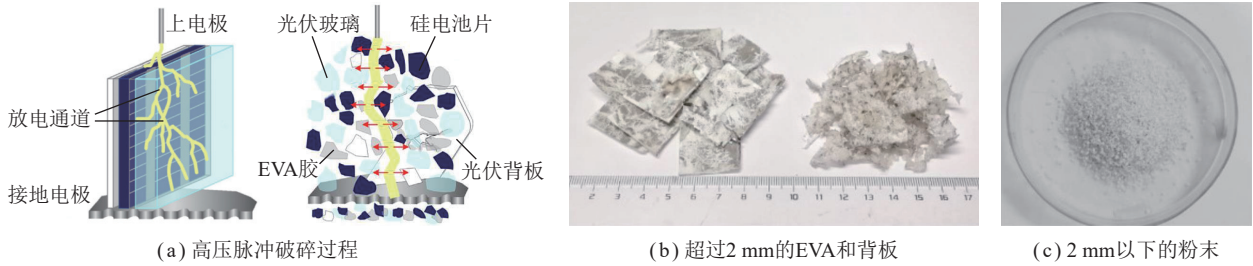


图 6 高压脉冲破碎过程及光伏组件在水中破碎后的样品^[48-49]

Fig.6 Process of high voltage fragmentation and sample after high voltage fragmentation in water^[48-49]

化学溶剂法是将光伏组件浸到有机或无机化学溶剂中, 通过化学反应溶解或溶胀有机胶膜, 破坏其接触面的黏聚力, 从而达到使其与玻璃板和电池片分开的目的。去除 EVA 胶的过程中, 化学溶剂分子会渗透进 EVA 聚合物网络中, 形成溶胀聚集体^[51]。相对于 HNO₃ 等无机酸, 有机溶剂对 EVA 有更好的溶解效果^[34]。常用的有机溶剂包括三氯乙烯、苯、甲苯、邻二氯苯、乙醇、甘油等, 典型有机溶剂对 EVA 的溶解效果见表 3。AZEUMO 等^[52]结合甲苯和超声波在 60 min 内完全溶解 EVA。CHEN 等^[53]对比了 4 种有机溶剂对 EVA 胶的溶解效果。结果表明, D-柠檬烯、

甲苯、四氢呋喃和氯仿具有良好的分离效果。日本东京大学 DOI 等^[54]对比了丙酮、甲苯、乙醇、四氢呋喃、三氯乙烯、甘油后发现, 大部分非交联的 EVA 能够在有机溶剂中溶解, 而交联的 EVA 仅在 80 °C 的三氯乙烯中有效溶解。PANG 等^[55]进一步优化了 EVA 在三氯乙烯中完全溶解的实验条件: 在固液比为 50 g/L 的 4 mol/L 的三氯乙烯中 70 °C 反应 2 h。也有学者采用超声波辐射和微波加热等方法来加速 EVA 在化学溶剂中的溶解^[52, 56]。另外, 为提高反应速率, 可以采用破碎后再处理或利用微波等辅助技术手段^[55]来强化处理效果(图 7)。

表 3 不同条件下有机溶剂对 EVA 的溶解效果^[57]

Table 3 Dissolving effectiveness of organic solvents on EVA under various conditions^[57]

条件	有机溶剂	效果
450 W, 70 °C, 60 min	1 mol/L 邻二氯苯	37.3% EVA 溶解
450 W, 70 °C, 60 min	1 mol/L 三氯乙烯	32.7% EVA 溶解
450 W, 70 °C, 60 min	1 mol/L 苯	35.5% EVA 溶解
450 W, 70 °C, 60 min	1 mol/L 甲苯	44.5% EVA 溶解
450 W, 70 °C, 60 min	3 mol/L 邻二氯苯	77.7% EVA 溶解
450 W, 70 °C, 60 min	3 mol/L 三氯乙烯	84.5% EVA 溶解
450 W, 70 °C, 60 min	3 mol/L 苯	95.0% EVA 溶解
450 W, 70 °C, 60 min	3 mol/L 甲苯	100% EVA 溶解
900 W, 70 °C, 60 min	3 mol/L 邻二氯苯	30 min 即 100% 溶解, 且电池片无损伤
900 W, 70 °C, 60 min	3 mol/L 三氯乙烯	约 80% EVA 溶解
900 W, 70 °C, 60 min	3 mol/L 苯	60 min 获得 100% 溶解, 电池片损伤
900 W, 70 °C, 60 min	3 mol/L 甲苯	60 min 获得 100% 溶解, 电池片损伤

热处理是指利用高温加速 EVA 和背板材料的分解, 实现光伏层压件的分离和有价材料的资源化回收

利用。热处理主要包括在惰性气氛下热解和空气氛围中燃烧 2 种方法。相关研究表明, 热处理可以脱除

99% 以上的 EVA 胶^[35, 37, 58-59], 已在企业实际生产中得到应用。值得注意的是, 在惰性气体氛围下进行的热解可以避免光伏组件中银电极等材料的氧化和阻燃剂的分解^[34]。HUANG 等^[59]分别研究了 EVA 胶在氮气和空气失重特性。结果显示, 无论是在氮气还是空气氛围下, EVA 的热失重过程可分为 2 个阶段: 当热解温度在 300~400 °C 区间时, 醋酸官能团分解断裂; 当热解温度进一步升高至 400~500 °C 时, EVA 的主链开始裂解形成较小的碳氢分子。当反应温度达到 515 °C 以上, EVA 胶几乎完全分解, 最终失重率大于 99.6%。空气气氛中 EVA 失重的特征温度都低于氮气气氛中的温度。CHEN 等^[53]发现, 当热解温度达到 500 °C 时, 太阳能电池表面 EVA 胶的残留质量接近于零。BADIEE 等^[60]研究了在不同升温速率下

EVA 热解反应失重情况, 发现 EVA 热解分 2 段进行, 且随着升温速率增大, 曲线向高温区移动。董莉等^[24]对废晶硅光伏组件中 EVA 的热解氧化特性及热处理产物进行了研究, 发现 EVA 在氮气和氧气中的质量分数曲线均呈 2 段式分布, 氮气中主要失重区间在 300~520 °C, 氧气中主要失重区间在 250~550 °C。此外, 还发现热处理液相产物以长直链的烯烃和烷烃为主, 并伴有少量的芳烃和醇类; 气相产物主要是 CO₂ 和 C₅ 以下的低分子烯烃及烷烃。图 8 展示了 EVA 在氮气和空气气氛下反应的 TG 和 DTG 曲线以及红外光谱图。与前述文献结果相一致, EVA 的热解和氧化反应均分 2 段进行。热解反应在 500 °C 左右结束, 氧化反应在 550 °C 左右结束, 热解及氧化反应的最终失重率均大于 98.62%, 表明热法处置 EVA 的

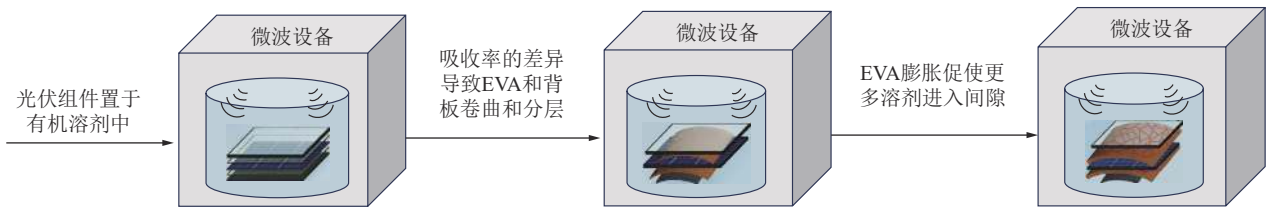


图 7 微波辅助增强有机溶剂溶胀示例

Fig.7 Microwave assisted enhancement of organic solvent swelling

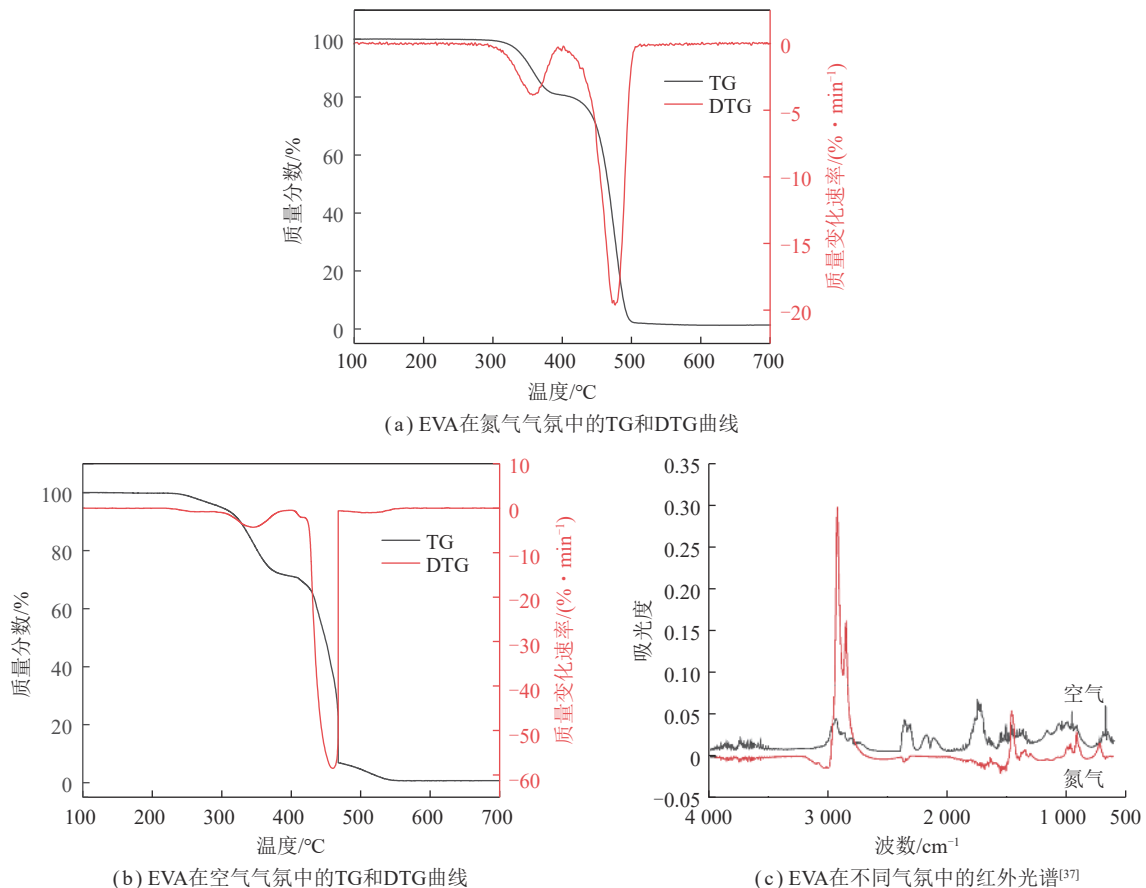


图 8 EVA 在不同气氛下的 TG/DTG 曲线和红外光谱示意

Fig.8 TG and DTG curves and FTIR spectra of EVA in different atmospheres

效果较好。从红外光谱图^[37]的吸收峰可以看出, EVA 在氮气和空气气氛中的产物较少。氮气气氛下, 热解产物中波长在 $3\ 000\sim 2\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 处的甲烷的吸收峰极高; 空气气氛下主要产生乙酸、 CO_2 和 CH_4 等气体。

2.2.3 晶硅电池片的解离

在对 EVA 胶、背板和光伏玻璃脱除后, 完整光伏电池片的回收就成为整个退役光伏板回收的关键。晶硅光伏电池片的寿命比光伏组件长得多。通常而言, 退役光伏板的太阳能电池片仍保持着良好的机械结构和光学性能。光伏电池片的成本约占光伏组件生产总成本的 65%, 而从退役光伏组件中回收利用硅电池片的成本仅为重新生产太阳能级硅成本的 $1/3$ ^[61]。

通过去除电池片表面的接触层和抗反射涂层, 能够有效对硅电池片进行回收。即便硅电池片上 EVA 残留或硅晶片出现破裂等情况导致无法获得完整的硅晶片, 也可以回收硅原料。因此, 对完整硅电池片回收利用的研究具有重要的资源价值。

一般而言, 对电池片的组分分离通过物理回收法实现。其中, 对电池片中贵金属银和铝的回收主要采用的是湿法冶金技术: 将破碎后的电池硅片与稀硝酸和氢氟酸反应, 最终回收得到纯度更高的材料, 如多晶硅、铝和银等。通过湿法冶金处理, 电池片质量回收率达 92%^[62], 工艺流程如图 9 所示。物理回收法操作简单且技术成熟, 但其局限性在于难以回收完整的晶硅电池片, 这在一定程度上影响了其经济效益。

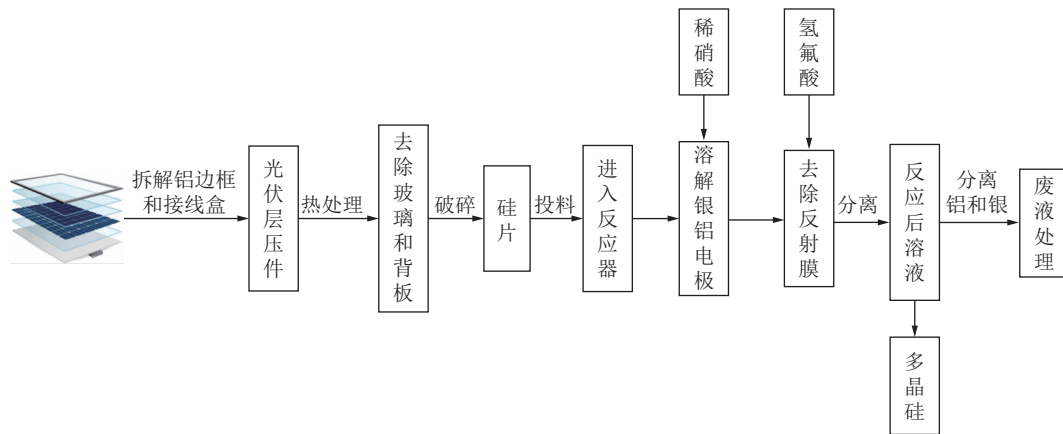


图 9 湿法回收晶硅电池的工艺流程

Fig.9 Process flow of wet recovery of crystalline silicon cells

化学溶剂法通过溶解 EVA 胶来获得完整的电池片。为解决化学溶剂短时间溶解过程中电池片上 EVA 残留的问题, 韩国 KIM 等^[56]研究了超声波辐射作用下, EVA 胶膜在邻二氯苯、三氯乙烯、苯和甲苯中的溶解分离情况: 在 $70\pm 1\ ^\circ\text{C}$ 和 900 W 的超声波照射功率下, EVA 在 30 min 内完全溶解, 并且能回收完整的光伏电池。DOI 等^[54]指出利用化学溶剂法回收 EVA 胶的过程中, EVA 胶的溶胀会破坏硅电池片的完整性, 将层压件在 $80\ ^\circ\text{C}$ 三氯乙烯溶液中浸泡 7~10 d 可获得完整的电池片。因此, 化学溶剂法虽可以得到完整的硅片, 但存在反应时间长、过程复杂、试剂用量大等缺点, 不利于大规模生产。

热处理法回收晶硅电池片的过程中, EVA 受热分解释放气体、发生膨胀, 导致电池硅片受到热应力的作用发生破损^[51, 63]。若出现局部过热情况, 也会造成光伏玻璃和硅电池片破碎。电池的厚度达到 $400\ \mu\text{m}$ 时, 硅片的回收率可超过 70%, 但当电池厚度小于 $200\ \mu\text{m}$ 时, 热处理已经不能获得完好的硅片。随着光伏行业制造工艺的不断进步, 电池硅片的厚度逐步减

小至 $200\ \mu\text{m}$ 以下。因此, 利用热处理工艺处置现阶段的光伏组件以获得完整的硅晶片存在较大难度^[24]。学者围绕如何基于热处理工艺提高硅电池片的完整性开展了大量研究工作。徐创等^[37]发现预先去除光伏组件背板可提高热处理获得的硅晶片的完整性。PARK 等^[63]采用夹具夹持的方式研究加热条件下外应力对硅片完整性的影响。结果表明, 夹具固定的光伏层压件经热处理后, 硅电池片完整性良好, 而未经固定的光伏层压件热处理后硅片几乎全部破碎。袁浩然等^[64]研发出一种热解处理协同全组分回收的退役光伏组件处置工艺: 将去除铝边框和接线盒的光伏组件送入链板热解炉中, 在 $550\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 条件下反应 15~20 min, 使 EVA 和背板分解转化成油气挥发分; 将含有油气挥发分的玻璃和电池板送进含有 8%~10% NaOH 喷淋吸附剂的冷却炉中, 脱除油气中的氟化物; 最后将电池板放进刻蚀液中, 在 $40\sim 80\ ^\circ\text{C}$ 下浸蚀 30~60 min, 浸出电池板中的金属并获得太阳能级硅晶片。热处理法具有较高的回收效率和显著的经济价值, 通过选择合适的热处理工艺, 可以避免硅电池

片的破碎问题,从而使该方法具备大规模工业应用的潜力。

2.2.4 光伏背板的去除

目前退役的光伏背板多为含氟背板,处置不当会严重危害环境和人体健康。光伏背板通常由耐候层、基材层和高阻隔层3层构成,中间由胶膜黏聚在一起。背板的结构如图10所示,耐候层在最外层,一般为氟膜PVF(聚氟乙烯)、PVDF(聚偏氟乙烯),提供耐候性;基材层是中间层,大部分是PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯),提供绝缘性能和力学性能;高阻隔层与耐候层类似,同时和EVA胶膜有良好的黏聚性能^[65]。广泛使用的光伏背板主要分为3种类型:TPT(PVF/PET/PVF)、KPK(PVDF/PET/PVDF)和PPE(PET/PET/乙烯乙酸酯)^[66],结构组成如图11所示。

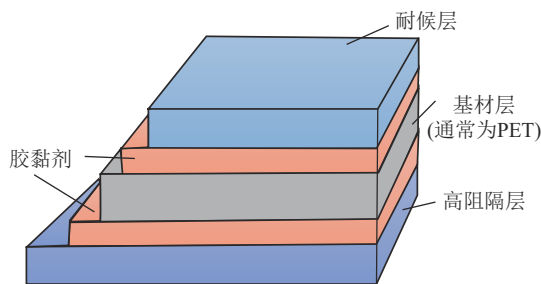


图10 光伏背板的组成

Fig.10 Composition of the PV backplane

表4列出了光伏背板主要组成物质的物理化学性质^[59, 67-69]。含氟背板中含有大量的氟元素,尤其是聚偏氟乙烯(PVDF)组成的背板中,含氟量达到了59%。研究表明,PVF、PVDF等高分子聚合物在热解过程中

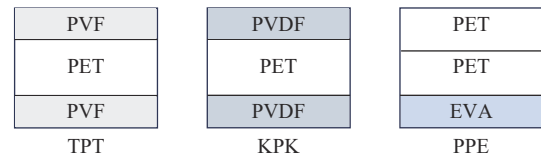


图11 主要背板类型

Fig.11 Main backplane types

会生成大量含有氟化氢(HF)的挥发分以及氟化有机物。若处置不当,这些热解气体将会严重危害环境和人类健康^[70-71]。张艳中等^[72]根据空气中的TGA结果发现,PVF具有较好的热稳定性,其在350℃开始热解失重并产生HF;当温度升高至450℃时,主链上的C—C键断裂并发生环化反应产生芳烃^[73-74]。LI等^[75]用TG-FTIR-MS方法分析了TPT背板的热解特性,发现背板热解发生的反应主要是长链的断裂和氟化有机物的生成,热解过程还可能生成了碳氧化物、醛类、脂肪烃、芳香烃和酯类。DIAS等^[35]将从光伏板上拆解的背板在500℃下热解,对产物进行FTIR分析,发现热解产物中有氟化有机物生成。目前,含氟背板的回收处置方式主要有3种:破碎填埋、化学溶解和焚烧处置^[76-77]。破碎填埋利用机械方法破碎背板材料,接着将其压块、填埋。背板材料中的含氟物质结构稳定,不能自然降解,能在地下存在成百上千年而不被分解。然而,该方法不仅会使土壤结块从而影响植物生长,还会严重危害环境^[76, 78]。氟元素在光伏背板中以聚合物的形式存在,如果采用化学溶剂处置,背板将保持未溶解状态并漂浮在装有溶剂的容器中^[17]。如果对其进行焚烧处理,则会产生对环境和人体健康有害的含氟废气^[42],还会产生含氟有机物温室气体。

表4 背板主要组成物质的性质^[59, 67-69]

Table 4 Properties of the main components of the backplane^[59, 67-69]

背板组成物质	化学式	含氟量/%	热解失重温度区间/℃	主要热解产物	特性
PVF	(C ₂ H ₃ F) _n	29	380~520	HF、CH ₄ 、C ₆ H ₆	成本低,早期光伏背板主要材料
PVDF	(CH ₂ CF ₂) _n	59	420~500, 500~610	HF、VDF、C ₄ H ₃ F	耐候性强,市场份额逐渐上升
PET	(C ₁₀ H ₈ O ₄) _n	—	360~480	CO ₂ 、CO、芳香烃	常用塑料

3 晶硅光伏组件回收技术难点与发展趋势

3.1 回收技术的难点

3.1.1 EVA的去除

EVA的去除是光伏组件得以资源化利用的关键步骤。目前3类去除EVA的技术路径均存在一定的问题。物理分离法会导致EVA去除不彻底,残留在光伏玻璃和电池片的问题。化学溶剂法会使EVA发生溶胀、溶解,导致玻璃和硅片在应力作用下破碎,降

低光伏组件回收的经济价值,且化学试剂的大量使用会增加组件解离成本。通常而言,完整玻璃回收价格为600元/t,而碎玻璃的回收价格仅为50元/t。热处理法在去除EVA方面表现出色,去除效率可超过99%^[24, 34]。针对其存在的回收能耗较高,热解气体的释放污染环境等问题可以通过合理选择热处理工艺参数来克服。与物理和化学方法相比,热处理法在回收效果上具有显著优势,并且拥有更广阔的发展前景,可以被视为光伏组件回收技术的首选方向。然而,目

前工业上可用于光伏组件热解的大型热解炉尚未达到商业化大规模应用的水平^[42]。针对各方法存在的问题,学者希望通过结合物理分离法、热处理法和化学溶剂法,实现光伏组件的解离和资源化利用。联合分离法目前仍处于中试研究阶段^[33,38]。

3.1.2 背板中含氟物质的处置

目前,企业对含氟背板的处置方法是在将光伏组件送进热解炉之前铰削背板,从源头上防止热解氟化物的产生。然而,该方法虽然操作简单,可以大规模地进行,但是处置能耗高、效率低、分离后的光伏组件上仍含有杂质,并且由此产生的背板废弃物会占用大量土地资源。热处理是一种极具前景的废弃物处置技术,能最大限度实现废物的减量化、无害化。然而,热处理法处置光伏背板的难点在于热解后含氟产物的无害化处置。

目前,工业上含氟废气的治理方法主要有湿法、干法和半干法 3 种,具体的工艺如图 12 所示。湿法技术最为成熟,主要是选用水或者碱液来吸收含氟废

气中的 HF 和 SiF₄,常用的碱性吸收剂有 Ca(OH)₂、NaOH、Na₂CO₃、氨水和 NH₄F 等,脱氟率可以达到 90%~95%^[79]。袁浩然等^[64]将未去除含氟背板的光伏组件在 550~600 °C 的热解炉中热解 15~20 min,使背板分解转化为油气挥发分,之后在冷却炉中用质量分数为 8% 的 NaOH 喷淋液吸附脱除油气中的氟化物。湿法净化含氟烟气时,氟化氢溶解于水变成氢氟酸,容易腐蚀设备,且吸附烟气生成的硅胶会造成设备和管道的堵塞。碱液吸附的脱氟效率高于水吸附法,在我国水吸附法脱除氟使用更广泛,但碱液吸附剂成本更高^[79-80]。干法净化采用活性炭、Al₂O₃、CaSO₄、CaO、粉煤灰、沸石等固体吸附剂吸附烟气中的 HF 等以净化烟气^[80-82]。研究表明^[82]吸附剂对含氟烟气的吸附效果排序为 Al₂O₃ > 活性炭 > CaO > Fe₂O₃ > 粉煤灰。ENS 半干法除氟脱硫技术是从德国引进的工艺技术,能在同时去除烟气中的含氟物质和含硫物质。该方法使用 Ca(OH)₂/Mg(OH)₂ 等碱料做吸附剂,随着送粉系统进入烟气管道并随烟气进入反应塔,反

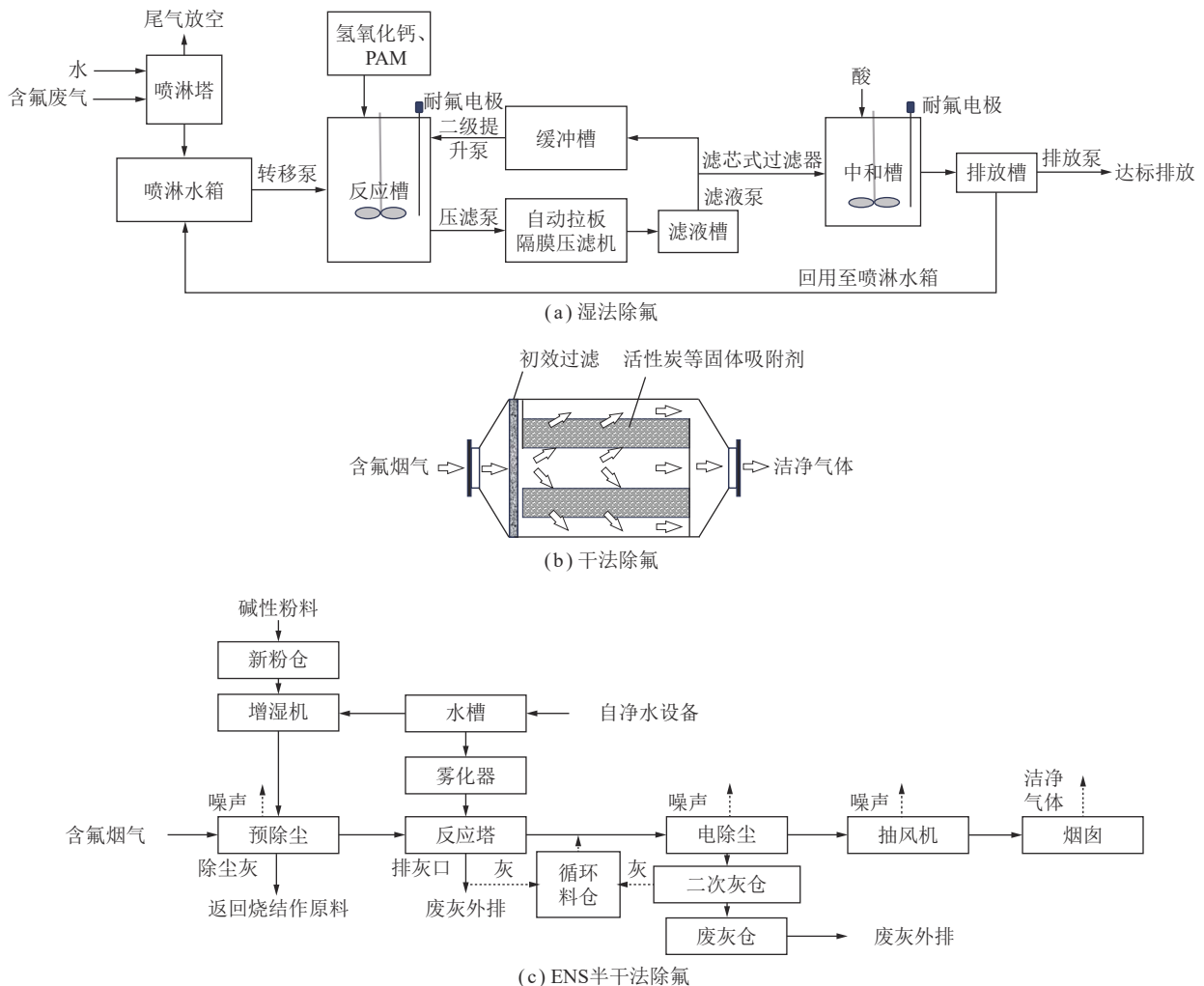


图 12 含氟废气的治理方法

Fig.12 Treatment of fluorinated waste gas

应塔内的雾化系统润湿吸附剂以及烟气中的含氟、含硫物质,使烟气附着在吸附剂上并充分反应,从而脱除烟气中的氟和硫^[83]。包头钢铁(集团)有限责任公司使用干湿法串联脱硫除氟技术处理超高含氟、含硫球团烟气,整体脱硫效率高于 99.77%,脱氟效率高于 99.6%,解决了超高含硫、含氟烟气实现超低排的难题^[84]。探究背板热解生成的含氟烟气的最佳去除工艺是含氟背板热法处置过程亟需解决的难题。

3.1.3 热解残碳的脱除

热解残碳是有机物质在高温缺氧的条件下分解或裂解产生的残留物。热解残碳的存在会降低最终产品的纯度,不利于光伏玻璃和硅电池片的回收利用。此外,工业上热解残碳的积累可能会导致设备的堵塞、腐蚀或磨损,导致设备性能下降甚至故障,延长生产周期,增加生产成本。

光伏组件中的有机物质是 EVA 和背板。光伏组件的热解过程实质上是 EVA 和光伏背板的热解过程。相关研究表明,EVA 热解后的失重率可达到 99% 以上^[35, 37, 58-59]。然而,TPT 背板在热解气氛下的失重率仅为 83% 左右^[59, 85]。TPT 背板在不同反应温度及反应时间下的热解失重率随温度的变化规律如图 13 所示。TPT 背板热解失重温度区间主要在 425~600 °C,热解温度为 650 °C 时,在 10、20、30 min 反应时间下的失重率分别为 84.19%、85.57%、86.08%。图 14 展示了 TPT 背板在不同反应温度下的热解残碳的形貌,背板在 350 °C 开始软化,产物呈淡黄色块状;温度大于 450 °C 时热解产物是黑色蓬松状焦炭;热解温度为 650 °C 时,热解残碳的质量为反应前样品质量的 15% 左右。因此,光伏背板是退役光伏组件热解残碳的主要来源。

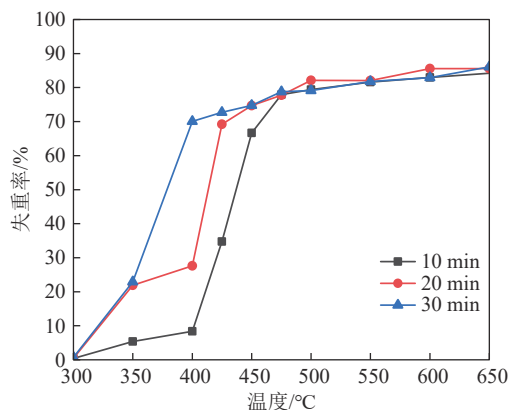


图 13 光伏背板在不同工况下的热解失重率

Fig. 13 Weight loss during pyrolysis of photovoltaic backplane under different working conditions

光伏背板中的含氟物质热解后会分布在固相产

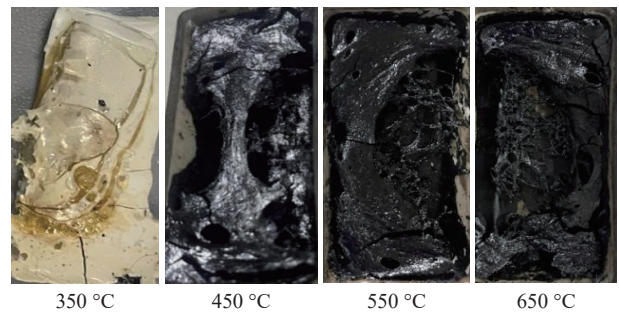


图 14 不同热解温度下的热解残碳形貌

Fig. 14 Morphology of pyrolysis residual carbon at different pyrolysis temperatures

物中^[66, 75],要完全脱除热解残碳以回收干净的组件产品是一个具有挑战性的任务。马文静等^[86]将含有大量有机物质的废风机叶片在空气气氛下 500 °C 保温 30 min,成功脱除热解残碳。针对光伏组件热解残碳的脱除,仍需实验探究最适宜含氟背板热解残碳脱除的热处理温度、气氛以及反应时间等条件,实现退役光伏组件的资源化处置和回收利用。

3.2 回收技术的发展趋势

对于 EVA 的去除,2.2.2 节中阐述了物理分离法、化学分离法和热处理法 3 种方式的可行性,并指出优缺点。在光伏玻璃解离、EVA 胶脱除、电池片解离、背板脱除及热解残碳去除等各流程中,热处理法相比于其他 2 种方式效率更高,EVA 去除更彻底,未来的研究应集中于发展热法处置技术,关注如何降低热解过程中的能源消耗,提高有害气体的处理效率。此外,热处理法结合物理、化学处置技术的综合方法是提高 EVA 去除率的一个有效途径。这不仅能提高 EVA 的脱除率,增加光伏组件回收的纯度,还能提升光伏组件整体回收效率^[87-88]。未来的工作应致力于研发集成这些方法的高效流程,以实现更高的回收效率和更低的环境影响。KANG 等^[38]使用有机溶剂回收玻璃和光伏电池,有机溶剂使 EVA 发生溶胀和溶解,残留在光伏电池的表面,继而在 600 °C 加热炉中热解 1 h,EVA 被完全去除。

对于含氟背板的处置,热解法相较于填埋法更科学高效,具有发展前景。然而,热解油气中的含氟物质需无害化处置后再排放,这一过程仍面临技术挑战。未来应开发研究热解气含氟污染物高效转化及回用技术,以降低热解气体中的含氟污染物对环境的影响。将绿色低碳经济发展技术融入工业生产的全生命周期,推广绿色生产模式,实现可持续发展与环境保护的协同推进^[89-90]。此外,一个具有挑战性的任务是光伏背板热解残碳的完全脱除。未来研究应关注热解过程中光伏背板的热解特性及残碳的去除机制,探索

优化的热解条件和后处理技术, 以实现残碳的完全去除。HUANG 等^[59]研究了 TPT 背板在氮气和空气下的热解及氧化特性, 发现 TPT 背板在氮气下不能完全分解, 热解会产生黑色黏稠树脂。在 N₂ 气氛中, TPT 背板仅在 380~520 °C 呈现单一的失重峰, 失重率为 83%; 在空气气氛中, 失重可分为 2 个阶段, 最终失重在 97% 左右。未来研究不仅要关注热解气氛的选择, 还应优化温度控制, 力求实现热解过程的绿色化和高效化。

总之, EVA 去除和含氟背板处理技术和工艺仍需不断优化和改进。研究人员应当立足规模化应用的目标, 结合先进的物理、化学和热处理技术, 开发更为环保和高效的回收流程。此外, 未来的回收设施设计应注重自动化、智能化和规模化的发展, 在退役光伏板回收设施和流程上改进。例如, 在大型光伏电站附近以及光伏组件退役较集中的地方建设退役光伏组件回收工厂, 提高回收的规模和效率, 降低运输和处理成本。上述技术的开发可以适应日益增长的光伏组件退役量, 推动光伏产业的循环经济发展。

4 结语和展望

加强退役光伏组件的回收再利用意义重大。通过去除组件中的 EVA、背板等有机物, 回收完整的光伏玻璃和晶硅电池片, 不仅能减少对新组件的需求, 推动光伏行业的可持续发展, 还可以回收利用硅、铝、银等高值材料, 减少自然资源的开采和消耗。同时, 这种资源化利用还能防止重金属等有害物质的释放, 减少环境污染。然而, 退役光伏组件的解离与资源化仍面临技术和工艺方面的挑战。光伏板结构复杂、组件分离困难导致环境污染和资源浪费的风险增加。为实现光伏组件的高效回收与资源化利用, 技术创新是关键。

首先, 应推动光伏组件的绿色设计, 尤其是封装介质和背板的环保性和可回收性。研发易拆解、可循环利用的封装材料和无氟背板, 以便于拆解回收, 降低环境风险。其次, 优化回收技术, 减少废气废液的排放, 提高硅、银、铝等高价金属的回收效率。此外, 还需加快对封装介质 EVA 和含氟背板的处置技术研发, 实现完整回收光伏玻璃和硅电池片, 并提高回收材料的纯度, 减少对再生资源的污染。同时, 政策层面应加大对这些技术创新的支持, 鼓励企业投资研发。建立回收责任机制, 推动企业承担回收义务, 支持专业化回收公司的发展, 以提高回收效率和规范化管理。

综上所述, 技术创新是实现退役光伏组件资源化

利用的核心。通过克服技术难题、强化绿色设计和工艺优化, 退役光伏组件的解离与资源化利用将更加高效、环保, 为可持续发展提供有力支持。

参考文献(References):

- [1] 李少彦. 我国碳中和时的非化石能源占比与风电、光伏发电装机容量分析[J]. 风能, 2021(11): 96-98.
LI Shaoyan. Analysis on the proportion of non-fossil energy and the installed capacity of wind power and photovoltaic power generation in China during carbon neutrality[J]. Wind Energy, 2021(11): 96-98.
- [2] LIM S, IMAIZUMI Y, MOCHIDZUKI K, et al. Recovery of silver from waste crystalline silicon photovoltaic cells by wire explosion[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2021, 49(9): 2857-2865.
- [3] DE OLIVEIRA M C C, DINIZ CARDOSO A S A, VIANA M M, et al. The causes and effects of degradation of encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) in crystalline silicon photovoltaic modules: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 81: 2299-2317.
- [4] 滕玥. 风电光伏设备迎来“退役”潮[N]. 环境经济, 2023-06-04(17).
- [5] 能源研究所. 世界能源统计年鉴[G]. 英国: 英国能源研究院, 2024.
- [6] 国家统计局. 中国统计年鉴《9-15 发电装机容量》[G]. 北京: 中国统计出版社, 2023.
- [7] 孔慧玲, 顾卫华, 彭圣娟, 等. 废旧光伏组件回收及高值化利用研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(9): 22-29.
KONG Huiling, GU Weihua, PENG Shengjuan, et al. Research progress on recycling and high value utilization of waste photovoltaic modules[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(9): 22-29.
- [8] 王迎霞, 赵英淑, 林莉君, 等. 光伏组件“退役”后, 何去何从[N]. 科技日报, 2023-06-29(005).
- [9] JIA Z, FANG L. Review of solar photovoltaic system recycling technologies and regulations in China[J]. DEStech Transactions on Environment, Energy and Earth Science, 2016, 10.12783/dtees/peee2016/3828.
- [10] 朱玥怡. 退役光伏组件规模几何?最新预测: 2050 年或达 5500 万吨[N]. 新京报, 2023-11-17(7).
- [11] LIM M S W, HE D, TIONG J S M, et al. Experimental, economic and life cycle assessments of recycling end-of-life monocrystalline silicon photovoltaic modules[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 340: 130796.
- [12] 陈琛, 焦芬, 刘维, 等. 废旧晶体硅光伏组件资源化回收研究进展[J]. 化工环保, 2022, 42(5): 511-517.
CHEN Chen, JIAO Fen, LIU Wei, et al. Research progress on resource recycling of end-of-life spent crystalline silicon photovoltaic module[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2022, 42(5): 511-517.
- [13] 罗锦程, 李嘉童. 退役光伏组件处理处置的国际经验[J]. 世界环境, 2022(6): 89-91.
LUO Jincheng, LI Jiatong. International experience in the treatment and disposal of decommissioned photovoltaic modules[J]. World Environment, 2022(6): 89-91.

- [14] SAH D, CHITRA, KUMAR S. Recovery and analysis of valuable materials from a discarded crystalline silicon solar module[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 246: 111908.
- [15] 王璐, 于瑶, 王铭禹, 技术、市场跟不上风光设备退役难“风光”[N]. 2023-11-30(004): 2024.
- [16] MARINA Monteiro Lunardi, JUAN Pablo Alvarez-Gaitan, JOSE I. Bilbao, et al. A review of recycling processes for photovoltaic modules[J]. *Solar Panels and Photovoltaic Materials*, 2018, 10.5772/intechopen.74390.
- [17] TAO M, CHEN T, CLICK N, et al. Recent progress and future prospects of silicon solar module recycling[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2023, 44: 100863.
- [18] CORCELLI F, RIPA M, LECCISI E, et al. Sustainable urban electricity supply chain—Indicators of material recovery and energy savings from crystalline silicon photovoltaic panels end-of-life[J]. *Ecological Indicators*, 2018, 94: 37–51.
- [19] KUMAR A, HOLUSZKO M, ESPINOSA D C R. E-waste: an overview on generation, collection, legislation and recycling practices[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2017, 122: 32–42.
- [20] 罗付香. 废旧晶硅太阳能电池板特性及 LCA 研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015: 23–35.
- LUO Fuxiang. Study on characteristics and LCA of waste crystalline silicon solar panels[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2015: 23–35.
- [21] NOVER J, ZAPF-GOTTWICK R, FEIFEL C, et al. Leaching *via* weak spots in photovoltaic modules[J]. *Energies*, 2021, 14(3): 692.
- [22] NOVER J, ZAPF-GOTTWICK R, FEIFEL C, et al. Long-term leaching of photovoltaic modules[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, 56: 08MD02.
- [23] 周哲, 孙凯文, 蒋良兴, 等. 废旧光伏组件回收技术研究进展[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(12): 3279–3288.
- ZHOU Zhe, SUN Kaiwen, JIANG Liangxing, et al. Research progress on recycling technology of end-of-life silicon photovoltaic modules[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2020, 51(12): 3279–3288.
- [24] 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, 38(10): 61–66.
- DONG Li, LIU Jingyang, ZHOU Xiaoyun, et al. Thermal treatment and products analysis of EVA in waste crystalline silicon photovoltaic modules[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016, 38(10): 61–66.
- [25] 徐杨. 废弃光伏组件晶体硅分离回收的基础研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019: 7–27.
- XU Yang. Basic research on the separation and recovery of crystalline silicon from discarded photovoltaic modules[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019: 7–27.
- [26] LATUNUSSA C E L, ARDENTE F, BLENGINI G A, et al. Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 156: 101–111.
- [27] 龚宁宇. 单晶硅电池制绒工艺的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2017.
- GONG Ningning. Study on texturing technology of monocrystalline silicon battery[D]. Suzhou: Soochow University, 2017.
- [28] 李海波, 戚嵘嵘, 冯杰, 等. 太阳能电池用 EVA 封装胶膜的性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(4): 22–25, 62.
- LI Haibo, QI Rongrong, FENG Jie, et al. Study on properties of EVA encapsulant for solar cell[J]. *China Adhesives*, 2016, 25(4): 22–25, 62.
- [29] 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 Zeyang. Analysis of recycling methods of waste crystalline silicon pv modules[J]. *Solar Energy*, 2021(9): 9–12.
- [30] 朱杰, 王永伟, 史君峰, 等. 可移动的光伏组件拆解回收装置[P]. 中国: WO2021017236A1, 2021.02.04.
- [31] 张晟郅, 张承龙, 王瑞雪, 等. 退役晶硅光伏组件接线盒和边框自动化拆解设备设计[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(1): 98–105.
- ZHANG Shengzhi, ZHANG Chenglong, WANG Ruixue, et al. Design of automated dismantling equipment for junction boxes and frames of decommissioned crystalline silicon photovoltaic modules[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2024(1): 98–105.
- [32] 李旭东, 刘丁璞, 焦福强, 等. 晶硅光伏组件回收技术现状研究及展望[J]. 再生资源与循环经济, 2023, 16(6): 40–43.
- LI Xudong, LIU Dingpu, JIAO Fuqiang, et al. Research and prospect of the technology status of Silicon photovoltaic component recovery technology[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy*, 2023, 16(6): 40–43.
- [33] 张建文, 王海东, 梁汉, 等. 退役晶硅光伏组件回收技术研究进展[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 147–152, 157.
- ZHANG Jianwen, WANG Haidong, LIANG Han, et al. Research progress in recycling technology of decommissioned crystalline silicon photovoltaic modules[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2022, 42(3): 147–152, 157.
- [34] 吴智朋, 高德东, 王珊, 等. 废旧晶体硅光伏组件回收技术研究进展[J]. 机械工程学报, 2023, 59(7): 307–329.
- WU Zhipeng, GAO Dedong, WANG Shan, et al. A review on recycling technology of end-of-life crystalline silicon photovoltaic modules[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2023, 59(7): 307–329.
- [35] DIAS P, JAVIMCZIK S, BENEVIT M, et al. Recycling WEEE: Polymer characterization and pyrolysis study for waste of crystalline silicon photovoltaic modules[J]. *Waste Management*, 2017, 60: 716–722.
- [36] WANG T Y, HSIAO J C, DU C H. Recycling of materials from silicon base solar cell module[C]//2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Austin, TX, USA. IEEE, 2012: 2355–2358.
- [37] 徐创, 李宾, 袁晓, 等. 废旧晶体硅光伏组件的回收利用[J]. 环境工程学报, 2019, 13(6): 1417–1424.
- XU Chuang, LI Bin, YUAN Xiao, et al. Recycling of waste crystalline silicon photovoltaic modules[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(6): 1417–1424.
- [38] KANG S, YOO S, LEE J N, et al. Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules[J]. *Renewable Energy*, 2012, 47: 152–159.
- [39] LATUNUSSA C E L, ARDENTE F, BLENGINI G A, et al. Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*,

- 2016; 101–111.
- [40] 赖伟东, 董国义, 吴翠姑, 等. 一种晶硅光伏组件分离玻璃的热刀设备设计[J]. 中国科技信息, 2023(6): 123–125.
LAI Weidong, DONG Guoyi, WU Cuigu, et al. Design of a hot knife device for separating glass from crystalline silicon photovoltaic module[J]. China Science and Technology Information, 2023(6): 123–125.
- [41] 柳青, 范云峰, 王莉. 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 Qing, FAN Yunfeng, WANG Li. Study on interface bonding strength between solar EVA film and glass[J]. China Adhesives, 2014, 23(3): 5–9.
- [42] FIANDRA V, SANNINO L, ANDREOZZI C, et al. Silicon photovoltaic modules at end-of-life: removal of polymeric layers and separation of materials[J]. *Waste Management*, 2019, 87: 97–107.
- [43] CHITRA, SAH D, LODHI K, et al. Structural composition and thermal stability of extracted EVA from silicon solar modules waste[J]. *Solar Energy*, 2020, 211: 74–81.
- [44] 王士元, 王占友, 周海亮, 等. 一种光伏组件分解回收的方法及其装置: CN102544239A[P]. 2012–07–04.
- [45] 张雪峰, 燕阳, 王东, 等. 液氮改性—机械破碎法分离回收废旧光伏电池板[J]. 矿冶, 2021, 30(3): 19–23, 39.
ZHANG Xuefeng, YAN Yang, WANG Dong, et al. Liquid nitrogen modification-mechanical crushing method to separate and recycle waste photovoltaic panels[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(3): 19–23, 39.
- [46] NEVALA S M, HAMUYUNI J, JUNNILA T, et al. Electro-hydraulic fragmentation vs conventional crushing of photovoltaic panels—Impact on recycling[J]. *Waste Management*, 2019, 87: 43–50.
- [47] AKIMOTO Y, IIZUKA A, SHIBATA E. High-voltage pulse crushing and physical separation of polycrystalline silicon photovoltaic panels[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 125: 1–9.
- [48] SONG B P, ZHANG M Y, FAN Y, et al. Recycling experimental investigation on end of life photovoltaic panels by application of high voltage fragmentation[J]. *Waste Management*, 2020, 101: 180–187.
- [49] FAN Y, JIANG L, KANG J, et al. Study on characteristics of discharge channels induced by pulsed discharge in water and its application in solar panel recycling[C]//2020 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). Knoxville, TN, USA. IEEE, 2020: 430–433.
- [50] ZHAO Y M, ZHANG B, DUAN C L, et al. Material port fractal of fragmentation of waste printed circuit boards (WPCBs) by high-voltage pulse[J]. *Powder Technology*, 2015, 269: 219–226.
- [51] LIU Z, MARINO M, REINOSO J, et al. A continuum large-deformation theory for the coupled modeling of polymer–solvent system with application to PV recycling[J]. *International Journal of Engineering Science*, 2023, 187: 103842.
- [52] AZEUMO M F, GERMANA C, IPPOLITO N M, et al. Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 193: 314–319.
- [53] CHEN W S, CHEN Y J, CHEN Y A. The application of organic solvents and thermal process for eliminating EVA resin layer from waste photovoltaic modules[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 291(1): 012012.
- [54] DOI T, TSUDA I, UNAGIDA H, et al. Experimental study on PV module recycling with organic solvent method[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 67(1–4): 397–403.
- [55] PANG S, YAN Y, WANG Z, et al. Enhanced separation of different layers in photovoltaic panel by microwave field[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230: 111213.
- [56] KIM Y, LEE J. 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.
- [57] 席珍珍, 宋志成, 郭永刚, 等. 光伏组件资源回收进展与前景展望[J]. 现代化工, 2020, 40(7): 65–68.
XI Zhenzhen, SONG Zhicheng, GUO Yonggang, et al. Progress and prospects of recovery of spent photovoltaic module[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(7): 65–68.
- [58] 上官炫烁, 何梓瑜, 唐梓彭, 等. 退役晶体硅光伏组件的回收技术综述[J]. 太阳能, 2021(3): 14–19.
SHANGGUAN Xuanshuo, HE Ziyu, TANG Zipeng, et al. Overview of recycling technologies for end-of-life crystalline silicon pv modules[J]. Solar Energy, 2021(3): 14–19.
- [59] HUANG Q, YUAN W Y, GUO Y P, et al. Thermal separation of plastic components from waste crystalline silicon solar cells: thermogravimetric characteristics and thermokinetics[J]. Journal of the Air & Waste Management Association (1995), 2023, 73(11): 853–864.
- [60] BADIEE A, ASHCROFT I A, WILDMAN R D. The thermo-mechanical degradation of ethylene vinyl acetate used as a solar panel adhesive and encapsulant[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2016, 68: 212–218.
- [61] CHOI J K, FTHENAKIS V. Design and optimization of photovoltaics recycling infrastructure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(22): 8678–8683.
- [62] 贾晓洁, 郑璐, 吕芳, 等. 晶硅光伏组件回收技术环境影响分析[J]. 山西电力, 2023(5): 40–43.
JIA Xiaojie, ZHENG Lu, LÜ Fang, et al. Environmental impact analysis of crystalline silicon photovoltaic module recycling technology[J]. Shanxi Electric Power, 2023(5): 40–43.
- [63] PARK J, KIM W, CHO N, et al. An eco-friendly method for reclaimed silicon wafers from a photovoltaic module: from separation to cell fabrication[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(6): 1706–1714.
- [64] 袁浩然, 范洪刚, 顾菁, 等. 一种退役光伏组件热解处理协同全组分回收方法及系统: CN114410320A[P]. 2022–04–29.
- [65] 曾湘安, 冯江涛, 揭敢新, 等. 不同背板晶硅光伏组件在湿热环境下的性能研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2016, 55(4): 63–67.
ZENG Xiang'an, FENG Jiangtao, JIE Ganxin, et al. Performance of crystalline silicon PV modules with different backsheets applied in the humid and hot climate[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2016, 55(4): 63–67.
- [66] DANZ P, ARYAN V, MÖHLE E, et al. Experimental study on fluorine release from photovoltaic backsheets materials containing PVF and PVDF during pyrolysis and incineration in a technical lab-scale

- reactor at various temperatures[J]. *Toxics*, 2019, 7(3): 47.
- [67] 姜玉. 聚乙烯醇缩甲醛/二氧化硅复合泡沫材料的制备及热性能研究[J]. *中国塑料*, 2012, 26(2): 41–45.
JIANG Yu. Preparation and Thermal Characterization of Modified Poly(vinyl formal)/Silica Composite Foamed Plastics[J]. *China Plastics*, 2012, 26(2): 41–45.
- [68] QIAN J, FU C, WU X Y, et al. Promotion of poly(vinylidene fluoride) on thermal stability and rheological property of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer[J]. *e-Polymers*, 2018, 18(6): 541–549.
- [69] ANSAH E, WANG L J, SHAHBAZI A. Thermogravimetric and calorimetric characteristics during co-pyrolysis of municipal solid waste components[J]. *Waste Management*, 2016, 56: 196–206.
- [70] MADORSKY S I, HART V E, STRAUS S, et al. Thermal degradation of tetrafluoroethylene and hydrofluoroethylene polymers in a vacuum[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1953, 51(6): 327.
- [71] MORITA Y, SAITO Y, KUMAGAI S, et al. Alkaline hydrolysis of photovoltaic backsheets containing PET and PVDF for the recycling of PVDF[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2023, 25(2): 674–683.
- [72] 张艳中, 蒋争光, 马培良. 聚氟乙烯树脂的结构与性能研究[J]. *化工技术与开发*, 2008, 27(1): 3.
ZHANG Yanzhong, JIANG Zhengguang, MA Peiliang. Study on structure and properties of polyfluoroethylene resin [J]. *Chemical Technology and Development*, 2008, 27 (1): 3.
- [73] 张永明, 李虹, 张恒. 含氟功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 165–180.
- [74] 王成忠, 李玲, 宋云华, 等. 聚氟乙烯热分解动力学研究[C]//第十二届中国科协年会, 中国福建福州, 2010.
- [75] LI F, TAO J Y, KUMAR A, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of waste photovoltaic module: a TG-MS-FTIR study[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 444: 141267.
- [76] 瞿波, 林晓敏, 陈少云, 等. 太阳能背板材料的分离与回收利用[J]. *泉州师范学院学报*, 2021, 39(6): 7–11, 16.
QU Bo, LIN Xiaomin, CHEN Shaoyun, et al. The separation and recycling of solar backboard material[J]. *Journal of Quanzhou Normal University*, 2021, 39(6): 7–11, 16.
- [77] 张子生, 崔招, 杨杰, 等. 废旧太阳能电池板中 Si 与 PET 的静电分选优化研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(8): 3048–3055.
ZHANG Zisheng, CUI Zhao, YANG Jie, et al. Optimization of electrostatic separation of Si and PET in waste solar panels[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(8): 3048–3055.
- [78] 韩金豆, 何银凤. 废弃晶体硅光伏组件中有机物回收再利用及处理[C]//西安: 中国环境科学学会 2019 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分论坛, 2019.
- [79] 张慧芳, 张冬冬, 宁平, 等. 含氟废气的治理及资源化利用研究进展[J]. *磷肥与复肥*, 2018, 33(11): 29–34.
ZHANG Huifang, ZHANG Dongdong, NING Ping, et al. Research progress of treatment and utilization of waste gas containing fluorine[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2018, 33(11): 29–34.
- [80] 魏宝冰. 论电解烟气净化效率问题[J]. *世界有色金属*, 2019(4): 29–30.
WEI Baobing. On the purification efficiency of electrolytic flue gas[J]. *World Nonferrous Metals*, 2019(4): 29–30.
- [81] 尹聚才, 张巍. 浮选工艺条件下铝电解清洁生产方式研究[J]. *世界有色金属*, 2021(19): 10–11.
YIN Jucui, ZHANG Wei. Study on cleaner production mode of aluminum electrolysis under flotation process[J]. *World Nonferrous Metals*, 2021(19): 10–11.
- [82] 盛军杰. HF 气体干法吸附理论与实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
SHENG Junjie. Theoretical and experimental study on dry adsorption of HF gas[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- [83] 常瑞卿, 宝文宏, 马志明. ENS 半干法除氟脱硫技术在烧结烟气净化中的应用[J]. *环境工程*, 2008, 26(6): 78–81, 5–6.
CHANG Ruiqing, BAO Wenhong, MA Zhiming. The application of ens semidry defluorination and desulfurization in the cleaning of sintered smoke and exhaust[J]. *Environmental Engineering*, 2008, 26(6): 78–81, 5–6.
- [84] 田颖, 王雨. 干湿法串联脱硫技术在包钢超高含硫、含氟球团烟气超低排放改造中的应用[C]//2023 全国冶金烧结绿色低碳关键技术研讨会, 2023.
- [85] 董莉, 毕莹莹, 刘景洋, 等. 废光伏组件背板 TPT 热动力学分析[J]. *塑料*, 2021, 50(6): 73–77, 92.
DONG Li, BI Yingying, LIU Jingyang, et al. Thermodynamic analysis of TPT on backsheets of waste photovoltaic modules[J]. *Plastics*, 2021, 50(6): 73–77, 92.
- [86] 马文静, 张宇彤, 杨春振, 等. 大宗风电退役风机叶片资源化回收利用技术研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(10): 17–26.
MA Wenjing, ZHANG Yutong, YANG Chunzhen, et al. Research progress on resource recycling technology of retired wind turbine blades in bulk wind power plants[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(10): 17–26.
- [87] BOGUST P, SMITH Y R. Physical separation and beneficiation of end-of-life photovoltaic panel materials: utilizing temperature swings and particle shape[J]. *JOM*, 2020, 72(7): 2615–2623.
- [88] SINGH A, ALI KABIR A, GUPTA S, et al. Material recovery from end-of-life solar photovoltaic module through thermal and chemical processes[M]//Lecture notes in mechanical engineering. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023: 499–511.
- [89] 赵鲁涛, 李丰荣, 李照源, 等. 中国绿色低碳经济政策: 进展与展望[J]. *绿色矿山*, 2023(1): 128–137.
ZHAO Lutao, LI Fengrong, LI Zhaoyuan, et al. China's green and low-carbon economic policies: progress and prospects[J]. *Journal of Green Mine*, 2023(1): 128–137.
- [90] 王锋, 李皓浩, 吴建雄. 中国经济绿色发展的政策演变、评价方法和实现路径[J]. *绿色矿山*, 2024(2): 136–149.
WANG Feng, LI Haohao, WU Jianxiong. Safety and protection technology of multi-coal seam mining under river[J]. *Journal of Green Mine*, 2024(2): 136–149.