

退役光伏组件热解分离技术研究

刘子林¹ 李延峰² 董阳¹ 张恩富² 盛晓明² 刘展³ 李子菡³ 李力³ 何发泉³ 林德海¹

1 北京低碳清洁能源研究院 2 辽宁龙源新能源发展有限公司 3 国能龙源环保有限公司

DOI:10.12238/pe.v2i5.9918

[摘要] 在双碳背景下,以光伏发电为代表的新能源行业迎来长期高速发展机会,研究退役光伏回收利用,避免新型固废的环境污染问题已迫在眉睫。热解法回收因工艺简单,有机物去除彻底,有利于退役光伏资源循环。本文研究了在空气条件下,不同热解温度和热解时间对组件分离的影响,在加热温度450℃、加热时间2h条件下,有机挥发性物质可完全分解,且在钢化玻璃和太阳能电池片上没有残留,通过SEM-EDS分析热解后的太阳能电池片,晶硅、银等无机组分几乎没有发生改变,实现光伏组件高效率彻底分离。

[关键词] 光伏组件; 回收; 热解法; 热解温度; 热解时间

中图分类号: S781.46 **文献标识码:** A

Study on pyrolysis separation of decommissioned photovoltaic modules

Zilin Liu¹ Yanfeng Li² Yang Dong¹ Enfu Zhang¹ Xiaoming Sheng¹ Zhan Liu³ Zihan Li³

Li Li³ Faquan He³ Dehai Lin¹

1 National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy

2 Liaoning Longyuan Renewables Development Co. Ltd

3 CHINA Energy Longyuan Environmental Protection Co. Ltd

[Abstract] Under the dual carbon background, the alternative energy industry, represented by photovoltaic power generation, has a long-term and high-speed development opportunity, and it is urgent to carry out the research on the recycling and utilization of retired PV to avoid the environmental pollution of new solid waste. The pyrolysis method for recycling is beneficial for the recycling of retired photovoltaic resources due to its simple process and thorough removal of organic matter. This article investigates the effects of different pyrolysis temperatures and pyrolysis times on module separation under air conditions. Under heating temperature of 450 °C and heating time of 2 hours, organic volatile substances can be completely decomposed without residue on tempered glass and solar cells. SEM-EDS analysis shows that the inorganic components such as crystalline silicon and silver in the solar cells after pyrolysis have hardly changed, achieving efficient and thorough separation of photovoltaic modules.

[Key words] Photovoltaic modules; Recovery; Pyrolysis; Pyrolysis temperature; Pyrolysis time

引言

据BNEF预测,新建光伏发电项目的运行成本在2025-2030年间有望全面低于存量火电站,新型能源体系建设将进入快速发展阶段。到2050年全球光伏的累计装机容量将有望超过8500GW,成为全球能源发展的主力。近十年,中国在全球所有国家中光伏装机增长最快,根据十四五能源规划,预计到2025年我国光伏装机量累计将达到606GW。

业内人士预测从2025年开始组件回收就可能进入密集期,至2030年,我国废弃光伏组件将达到150万吨左右,到2050年将达到2000万吨左右,在2060年前,我国光伏组件报废量预计将以

每年30%的速度增长。据相关统计数据,截至2019年底,电池规范回收率只有20%。废弃的新能源固废进行无害化回收与资源化利用成为新能源行业需要提前布局研究解决的问题。

近20年来,机械、热学、化学、光学及复合方法回收晶硅光伏组件专利都有授权,其中机械方法专利数量最多,占比达40%左右。机械分离法是采用切割、破碎、筛分和磨削等机械力对晶硅光伏组件进行分离的方法,包括直接破碎、冷冻破碎、高压脉冲破碎等^[1-4]。化学法是通过无机溶解法或有机溶解去除EVA实现光伏组件玻璃、EVA和硅电池片等的分离,组件分离彻底但时间较长,产生的大量废液较难处理,且对环境和水体有严重污

染^[5-16]。热处理法, 热处理法是指在高温加热条件下将EVA封装胶膜分解, 以达到分离钢化玻璃、硅电池片和其他部分的目的, 具体实施可以采用固定容器热处理法或流化床反应器热处理法^[17-24]。根据专家预测, 热解法回收的经济效益为333元/Wp, 占晶体硅光伏组件价格的18.5%; 化学浸泡法回收的经济效益为321元/kWp, 占晶体硅光伏组件价格的17.8%, 物理粉碎法回收的经济效益为343元/kWp, 占晶体硅光伏组件价格的19%。热处理分层可以实现材料较彻底分离, 减少残留有机物的附着, 获取表面更干净的玻璃和太阳能电池, 部分经物理法或化学法分离后的组件也需要热解法进一步去除有机物。

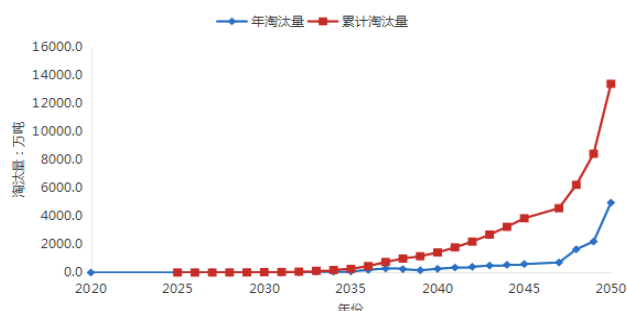


图1 我国2020-2050废弃光伏增量预测

1 实验过程

1.1 实验原料及设备

实验所用退役光伏为某厂退役的光伏板, 通过拆解剪切到一定尺寸, 完整光伏为采购新样品, 规格为21cm*14cm。

采用KSL-1100X型马弗炉(马弗炉, 合肥科晶材料技术有限公司)对光伏组件进行煅烧; 采用Nova NanoSEM 450型电子显微镜(SEM, 捷克FEI Company公司)观察催化剂的表面形貌。

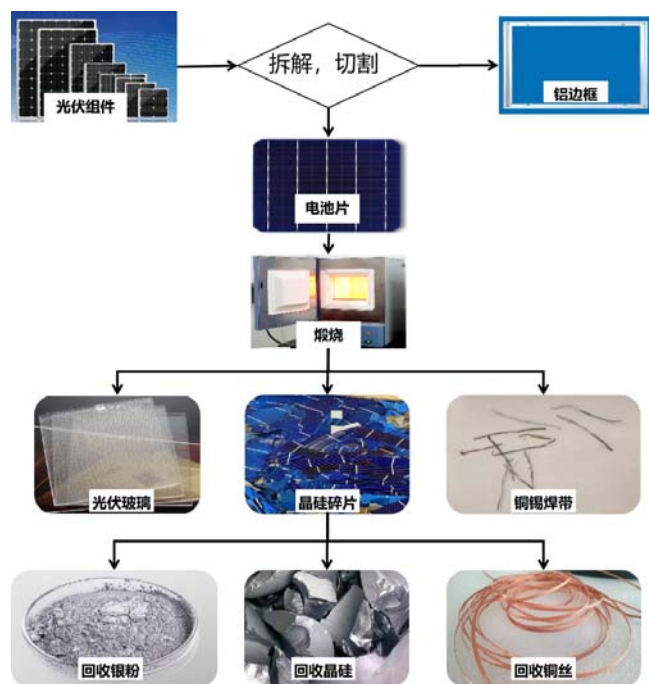


图2 光伏组件热解法流程

1.2 实验步骤

热解实验主要研究高温分解光伏组件有机物, 达到光伏组件分离, 并验证热解过程中对太阳能电池片的影响, 工艺流程如图2所示, 实验步骤如下:

(1) 去除光伏组件的铝边框, 并组件裁剪成较小的片状结构; (2) 称取一定量的组件于坩埚中, 记录初始组件和坩埚重量; (3) 将坩埚置于马弗炉中, 按照设定的温度开始煅烧; (4) 煅烧结束后将坩埚和组件同时称重, 记录反应后重量, 计算热损失; (5) 对煅烧后的样品进行分析检测。

2 实验结果及分析

2.1 热解温度的影响

研究了空气氛围下, 光伏组件在350℃-550℃不同煅烧温度下失重情况, 结果如图5所示。根据实验结果可知, 随着温度升高组件失重量不断增加, 到450℃后最终基本持平, 表明有机物已经完全热解。

当温度小于等于400℃时, 光伏组件中的有机物无法完全消解, 尤其是在350℃时, 有机物消解率仅有47.7%, 有一半以上的有机物仍未消解。当温度超过350℃后, 有机物的分解效率显著提高, 400℃时有机物分解率达到94%。当温度大于等于450℃, 组件中有机物几乎完全消解, 且根据质量可知, 有机物在组件中的占比为13.5%左右。因此, 可知要想组件完全分离, 煅烧温度应该不低于450℃。

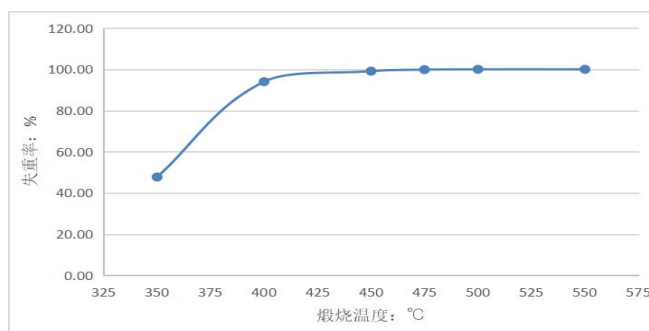


图3 光伏组件热解温度对失重量影响

不同煅烧温度下, 热解得到的组件分离后样品情况如下图所示, 通过对热解后样品直观观察可知热解过程有机物分解情况。



a. 光伏组件350℃热解样



b. 光伏组件400℃热解样



c. 光伏组件450℃热解样



d. 光伏组件550℃热解样

图4光伏组件热解温度的影响

由图4-a可知, 煅烧温度350℃时, 煅烧后组件未分离, 煅烧后呈现黑色胶状且炭化严重。表明该温度条件下, 光伏组件的有机物无法完全消解。由图4-b可知, 煅烧温度400℃时玻璃和焊带完全剥离, 电池片呈碎片状, 但仍有黑色炭化现象, 表明该温度条件下可以使光伏组件的有机物软化并使组件分离, 但无法实现有机物的完全热解, 部分有机物会转化成其它物质残留。由图4-c可知, 煅烧温度为450℃时, 组件完全分离, 煅烧产物仅剩余玻璃、焊带和电池碎片, 且无炭化现象, 表明该温度条件下组件中无论是EVA还是含氟的背板等有机物完全消解。由图4-d可知,

煅烧温度为550℃时, 组件完全分离, 剩余玻璃、焊带和电池片, 电池片完全破碎, 且无炭化现象, 表明该温度条件下组件中的有机物完全消解, 且由于温度高, 晶硅电池片因热应力破碎更彻底。

2.2热解时间的影响

在煅烧温度为475℃条件下, 研究了不同煅烧时间对热解的影响, 结果如下图。根据组件失重情况可知, 有机物分解率随着时间的延长而增加, 当时间大于2h后, 失重率基本持平, 表明有机物分解彻底。当时间低于1.5h时, 热解效率85%, 当热解时间大于2h时, 热解效率达到100%, 因此, 可知要想组件完全分离, 煅烧时间应该不低于2h。

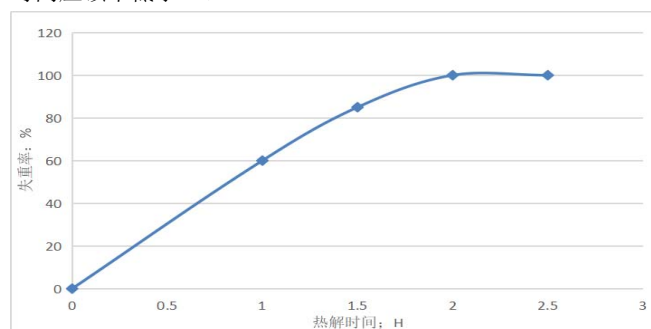


图5 光伏组件热解时间对有机物分解效率的影响



a. 光伏组件1.5热解样



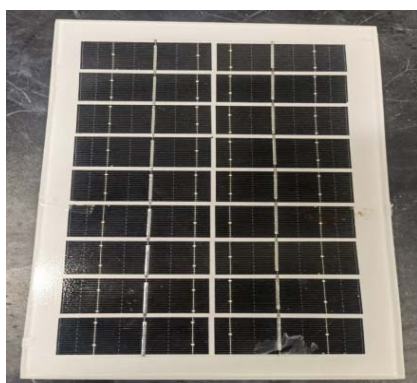
b. 光伏组件2h热解样

图6 光伏组件热解时间的影响

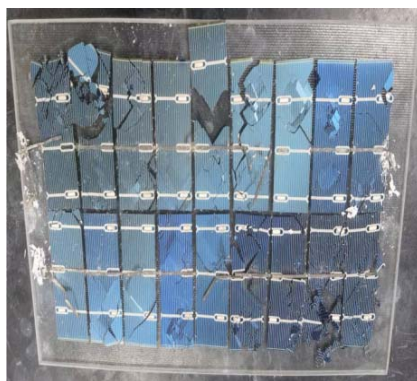
1. 5小时和2h不同煅烧时间下, 组件煅烧分离情况如下图所示, 可知到煅烧时间为1. 5h时, 组件可以分离, 但煅烧后有明显的黑色“碳化”现象, 且不仅在坩埚底部, 还存在于坩埚四周, 表明热解过程应该存在有机物的分解、液化和重塑, 待温度降低后再次生成固相。根据董莉^[17]等研究表明EVA分解的第二阶段残余聚合物断裂形成的新键重新聚合, 生成芳香族挥发物及脂肪烃。当煅烧时间超过2h, 煅烧后的组件不仅完全分离, 而且无有机物残余, 表明该条件下有机物分解比较彻底。

2. 3组件热解过程破碎研究

根据前期实验参数, 采用小型完整组件作为热解的研究对象, 组件规格为21cm*14cm的片状结构, 将完整组件置于马弗炉中, 设置反应温度为450℃, 反应时间为2. 5h, 煅烧后观察反应后的组件状况如下图。



a. 完整光伏组件热解前



b. 完整光伏组件热解后

图7光伏组件热解对完整性的影响

根据完整组件煅烧实验可知, 直接煅烧后可得到完整玻璃, 但是电池片完全破碎。主要原因是, 一方面由于电池片太薄(160um-250um), 与EVA胶膜和TPT背板紧贴, 因此在胶膜和背板受热分解过程由于热应力作用将电池片碎片化; 另一方面, 电池片上分布着铜锡焊带, 会造成焊带部分应力集中, 加剧了电池片的断裂。而玻璃是完整的, 主要原因是玻璃厚度大且为钢化处理, 使得玻璃强度高, 因此可以保持完整形貌。

2. 4热解对电池片的影响

对热解后的电池片进行SEM分析, 研究高温煅烧后对电池片中硅、银的影响, 结果如下图所示。通过SEM-EDS分析可知, 煅烧后的电池片, 晶硅形貌依然保持完整扁球形, 且成分分析结果表明主要是氮和硅, 没有氧的存在, 表明晶硅在煅烧过程中基本没有发生氧化反应。

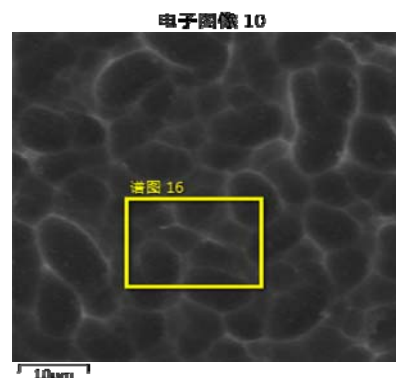


图8 光伏组件热解后晶硅SEM-EDS

表1 光伏组件热解后晶硅成分

元素	线类型	表观浓度	k 比值	wt%	wt% Sigma	原子百分比	标准样品标签
C	K线系	0.61	0.00606	11.9	2.31	21.98	C Vit
N	K线系	4.69	0.00835	10.62	1.76	16.82	BN
Si	K线系	72.28	0.57279	77.48	2.53	61.2	SiO2
总量:				100		100	

通过SEM-EDS分析可知, 煅烧后的电池片, 银的形貌基本保持完整的纳米颗粒状, 但成分分析结果表明主要是Ag, 含量大约83.68, 氧含量大约9.41, 根据氧化银(Ag₂O)分子量可知, 表面银有大约75%被氧化, 表明在空气条件下煅烧过程, 表面银较容易被氧化。但由于表面Ag₂O比较致密, 可阻止内部银进一步氧化, 因此煅烧后的形貌基本保持较完整的颗粒状。

3 结论

(1) 光伏组件在空气气氛下, 在热解温度450℃, 热解时间2h, 可实现光伏组件有机物完全分解, 通过分解过程分析, 光伏组件中有机物占比13.5%; 热解过程对晶硅和银的影响较小, 光伏组

件热解分离后, 硅和银依然保持完整的形貌, 且基本不会被氧化; 热解温度低于400℃或热解时间低于1.5h, 光伏组件中的有机物不能完全分解。

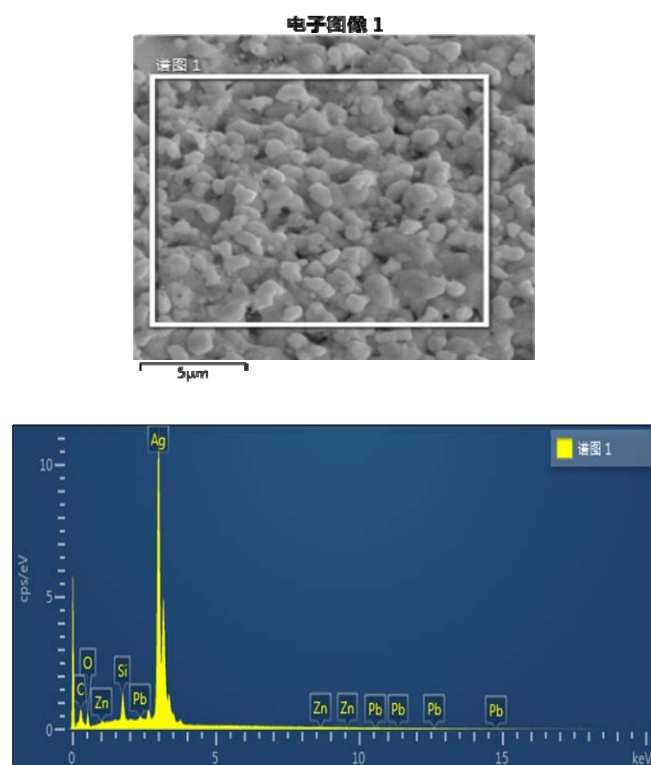


图9 光伏组件热解后银SEM-EDS

表2 光伏组件热解后银栅成分

元素	线类型	表观浓度	k 比值	wt%	wt% Sigma	原子百分比	标准样品标签
C	K线系	1.34	0.01343	2.78	0.2	13.62	C Vit
O	K线系	2.89	0.00973	9.41	0.34	34.63	SiO ₂
Si	K线系	1.9	0.01507	2.58	0.07	5.41	SiO ₂
Zn	K线系	0.29	0.0029	0.33	0.16	0.3	Zn
Ag	L线系	69.57	0.69574	83.68	0.44	45.69	Ag
Pb	M线系	1	0.00933	1.23	0.22	0.35	PbTe
总量:				100		100	

(2) 由于热解过程有机物分解产生应力, 通过采用直接热解法无法实现光伏电池片的完整分离, 在热解过程中由于有机物分解过程产生应力, 导致电池片在煅烧过程发生破裂。

(3) 尽管热处理法可有效地去除EVA层并解离光伏组件, 但由于背板含有氟化物, 其燃烧产生的主要气体有以下几种: HF、CO、CO₂、含氟有机化合物、芳香族碳氢化合物等, 带来了有害气体释放的新问题。

[参考文献]

[1]Granata G, Pagnanelli F, Moscardini E, et al. Recycling of photovoltaic panels by physical operations [J].Solar Energy Materials and Solar Cells,2014,123:239–248.

[2]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.

[3]TOKORO C, NISHI M, TSUNAZAWA Y. Selective grinding of glass to remove resin for silicon-based photovoltaic panel recycling[J].Adv Powder Technol,2021,32(3):841–849.

[4]C.L. Duan, Z.J. Diao a, Y.M. Zhao, et al. Liberation of valuable materials in waste printed circuit boards by high-voltage electrical pulses[J].Minerals Engineering,70(2015): 170–177.

[5]S Kang, S Yoo, J Lee, et al. Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules[J].Renew Energy,2012,47:152–159.

[6]DOI T, TSUDA I, UNAGIDA H, et al. Experimental studyon PV module recycling with organic solvent method[J].Solar Energy Materials and Solar Cells,2001,67:397–403.

[7]KANG S, YOO S, LEE J, et al. Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules[J].Renewable Energy,2012,47:152–159.

[8]焦月潭,陈钦,李登新,等.有机溶剂中温法溶出光伏组件封装材料乙烯-醋酸乙烯酯[J].化工环保,2021,41(2):179–183.

[9]S Pang,Y Yan,Z Wang,etal.Enhanced separation of different layers in photovoltaic panel by microwave field[J].Solar Energy Materials and Solar Cells,2021,230:111213.

[10]AZEUMO M F, GERMANA C,IPPOLITO N M,etal.Photovoltaic module recycling,a physical and a chemical recovery process [J].Solar Energy Materials and Solar Cells,2019,193: 314–319.

[11]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.

[12]PANG S,YAN Y,WANG Z,etal.Enhanced separation of different layers in photovoltaic panel by microwave field[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2021,230:111213.

[13]BRUTON T M, SCOTT R D W,NAGLE J P.Re-cycling of high value, high energy content components of silicon PV Modules [C].Proceedings of the 12th EC-PVSEC.Amsterdam,The Netherlands,1994:303–304.

[14]常浩然,张臻,于书魁.一种双玻结构组件分离与回收方法:中国,201811425095[P].2018–11–27.

[15]徐扬.废弃光伏组件晶体硅分离回收的基础研究[D].上

海交通大学,2019.

[16]Axel Briand, Antoine Leybros a, Olivier Doucet, et al. Deformation-induced delamination of photovoltaic modules by foaming ethylene-vinyl acetate with supercritical CO₂[J]. Journal of CO₂ Utilization,2022,5(59),101933.

[17]董莉,周潇云,刘景洋,等.废光伏组件乙烯-醋酸乙烯酯共聚物热解研究[J].环境污染与防治,2020,42(10):1211-1215.

[18]ZHANG Z, LIU M, WANG L, et al. Optimization of indium recovery from waste crystalline silicon heterojunction solar cells by acid leaching[J].Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021,230:111218.

[19]G Zhang, Y He, H Wang, et al. New technology for recovering residual metals from nonmetallic fractions of waste printed circuit boards[j].Waste Manage,2017,64:228-235.

[20]Charlie Farrell,Ahmed I.Osman,Xiaolei Zhang,etal. Assessment of the energy recovery potential of waste photovoltaic (PV)modules[J].Scientific Reports,2019,(9):5267.

[21]Y Feng,Y Q He,G W Zhang, et al. A promising method for the liberation and separation of solar cells from damaged crystalline silicon photovoltaic modules[J].Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023,(262):112553.

[22]DONI A, DUGHIERO F. Electrothermal heating process applied to c-Si PV recycling[C]//IEEE. 2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Austin: IEEE,2012:757-762.

[23]ITO M, DOI T. PV module recycling solution and module defects in the field[C]//IEEE. 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)(A Joint Conference

of 45th IEEE PVSC,28th PVSEC & 34th EU PVSEC),Waikoloa:IEEE, 2018:709-711.

[24]ERCOLE P, RAMON L, AGNOLETTI O. Method and apparatus for detaching glass from a mono-or polycrystalline silicon-based photovoltaic panel:EU,15185389.2[P].2016-03-23.

作者简介:

刘子林(1988--),男,汉族,河北省人,北京低碳清洁能源研究院,中级,硕士研究生,固废资源化。

李延峰(1968--),男,汉族,辽宁人,辽宁龙源新能源发展有限公司,高级工程师,博士,风电并网运行。

董阳(1978--),男,汉族,山东省人,北京低碳清洁能源研究院,中级,博士研究生,固废资源化。

张恩富(1987--),男,汉族,辽宁人,辽宁龙源新能源发展有限公司,工程师,本科,风力发电技术应用。

盛晓明(1970--),男,汉族,吉林人,辽宁龙源新能源发展有限公司,高级工程师,本科,风电场运行管理。

刘展(1994--),男,汉族,吉林人,国能龙源环保有限公司,工程师,硕士,电子科学与技术。

李子菡(1999--),女,汉族,河南人,国能龙源环保有限公司,工程师,硕士,新能源固废。

李力(1972--),男,汉族,河北人,国能龙源环保有限公司,高级工程师,博士,热能动力。

何发泉(1970--),男,汉族,江西人,国能龙源环保有限公司,教授级高工,博士,固废资源化利用、低碳环保。

林德海(1985--),男,汉族,山东省人,北京低碳清洁能源研究院,副高,博士研究生,固废资源化。