

# 废晶体硅光伏组件资源化处理技术研究现状

董莉<sup>1</sup>, 刘景洋<sup>2\*</sup>, 张建强<sup>1</sup>, 乔琦<sup>2</sup>, 郭玉文<sup>2</sup>

(1. 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 四川 成都 611756;

2. 中国环境科学研究院, 国家环境保护生态工业重点实验室, 北京 100012)

**摘要:**分析了晶体硅光伏组件的结构和材料组成,介绍了热处理法、有机溶剂溶解法、无机酸溶解法和物理分离法等国内外资源化处理技术,对这些方法进行了简要的分析和评述,提出了废晶体硅光伏组件资源化技术路线。

**关键词:**废晶体硅光伏组件;资源化;热处理法;有机溶剂溶解法;无机酸溶解法

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)02-0020-04

## Research situation of waste crystalline silicon PV modules resource processing technology

DONG Li<sup>1</sup>, LIU Jing-yang<sup>2\*</sup>, ZHANG Jian-qiang<sup>1</sup>, QIAO Qi<sup>2</sup>, GUO Yu-wen<sup>2</sup>

(1. Faculty of Geoscience and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China;

2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, State Environmental Protection Key Laboratory of Eco-Industry, Beijing 10012, China)

**Abstract:** Structure and materials of crystalline silicon PV modules are analyzed. Some recycle techniques are introduced, including thermal method, organic solvent method, mineral acids method, physical separation method, etc. All of the methods are briefly analyzed and reviewed. The processing technology for recycling waste crystalline silicon PV modules is proposed in the end.

**Key words:** waste crystalline silicon PV modules; recycling; thermal method; organic solvent method; mineral acids method

20世纪90年代开始,我国太阳能电池地面应用开始发展,在一些领域建立了小型示范项目。2002年,国家启动用光伏解决无电乡的用电问题项目<sup>[1]</sup>,光伏用量达到15.5 MW<sub>p</sub>,推动了光伏产业的发展。自2005年以来,我国太阳能电池的生产量以每年100%的增长速率高速发展<sup>[2-3]</sup>,2007—2011年连续5年产量位居世界第一。2011年太阳能电池产量超过20 GW<sub>p</sub>,超过全球总产量的50%。根据2012年中国光伏发展报告,2015年和2020年我国光伏系统的累计安装容量将分别达到20 GW<sub>p</sub>和50 GW<sub>p</sub>。

太阳能电池板的使用寿命一般为25年,超过使用寿命后,太阳能电池的转化效率会急剧下降,直至失效、报废。太阳能电池包括硅系太阳能电池、化合物半导体电池、有机半导体电池和纳米半导体电池<sup>[4-5]</sup>,早期的太阳能电池组件绝大部分是单晶硅和多晶硅太阳能电池组件<sup>[6-7]</sup>。截至目前,20世纪90年代安装的太阳能电池板将相继进入报废期。因此,

如何处理及资源化利用报废后的晶体硅光伏组件值得关注<sup>[8-9]</sup>。

## 1 晶体硅光伏组件的结构

晶体硅光伏组件由外边框、玻璃、封装材料、背板、接线盒和太阳能电池组成(见图1)。外边框材质一般为铝合金,除金属铝以外,还含有少量的锌、镁、铁、硅等元素;电池正面的玻璃为低铁钢化玻璃;封装材料一般选用乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA);背板是聚氟乙烯复合膜(TPT),TPT有3层,中间一层为聚对苯二甲酸乙二酯(PET),另外2层为聚氟

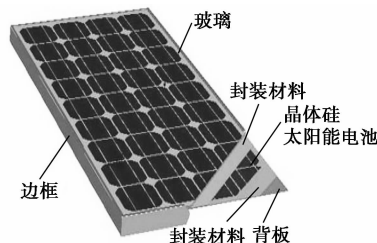


图1 晶体硅光伏组件平面图

收稿日期:2013-09-06

作者简介:董莉(1988-),女,硕士生,主要从事废光伏组件资源化处理研究工作;刘景洋(1974-),男,博士,副研究员,主要从事电子废弃物处理与资源化研究,通讯联系人,010-84915256,liujy@caes.org.cn。

乙烯(PVF, Tedlar膜)。将多个单电池片焊接组合在一起的连接线称为汇流带,汇流带为镀锡铜带。整个电池板的层压顺序从上到下为钢化玻璃、EVA、电池、EVA和背板,层压完成后四周嵌入铝边框中,背部的接线盒与汇流带相接引出整块板的电流,形成一个完整的光伏组件。

晶体硅太阳能电池是光伏组件的基本组成部分,从上到下分别为正面电极、防反射膜、N型层、pn结、P型层和背面电极。正面电极一般为银(Ag)的栅线电极,防反射膜为四氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ),N型层是在硅基片上掺杂的磷(P)元素,P型层即为硅基片,背部的电极一般为刷满整面的铝(Al)浆料(见图2)。

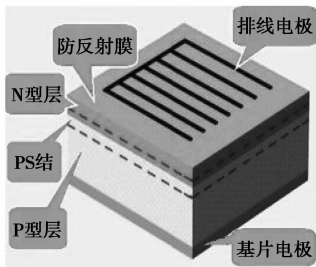


图2 晶体硅太阳能电池结构图

根据中国可再生能源协会核算,2012年我国太阳能电池板的材料组成见表1。

表1 太阳能电池板材料量汇总表 kg/kWp

材料	硅	银	铝	玻璃	铜	塑料
质量	3.101	0.03	12.771	54.721	0.451	17.091

## 2 资源化技术现状分析

从图2和表1可以看出,光伏组件中各组分赋存的状态比较单一,组件报废之后铝框、铜、玻璃等成分具有一定的回收价值<sup>[10]</sup>。若将组件中的胶膜EVA去除,可较好分离各组分<sup>[11]</sup>。根据光伏组件废旧程度的不同,其资源化处理可分为组件修复、硅晶片的回收和硅原料的回收3个层次。

### 2.1 组件的修复

组件修复是对电池板电学故障上的维护和检修,未涉及组件的拆分及其物料的回收。中山大学林伟等<sup>[12]</sup>对旧光伏组件的接线盒进行了拆装分析,这些组件的接线盒在雨雪和光照等自然条件的影响下被腐蚀损坏,导致其导电性能、密封性能都有所下降,组件的其他部分均良好运行。接线盒的拆装和修复采用了2种不同的处理工艺:一种是将旧接线

盒直接去除,再安装新的接线盒;另一种是保留旧的接线盒,在其旁边安装一个新的接线盒。2种工艺对于旧光伏组件的功率输出都有很好的提高,其中直接更换新接线盒在工艺上存在对组件的损坏,而采取保留旧接线盒,加装新的接线盒的方法省时省力,且输出功率的增加量约为去除旧接线盒方法的1.8倍。

组件的修复仅仅只针对电池板外部的接线盒和封装硅胶出现老化时适用,当组件内部如EVA或PVF等出现老化时,则需进一步处理。

### 2.2 硅晶片的回收

当光伏组件的玻璃损坏或者塑料部分老化时,则需要对组件进行拆分,将铝边框、玻璃和塑料部分去除,得到硅晶片。完整硅晶片的回收较为有效的方法有无机酸溶解法和热处理法,其中热处理法分为固定容器热处理法和流化床反应器热处理法。

#### 2.2.1 无机酸溶解法

英国 Bruton 等<sup>[13]</sup>用硝酸和过氧化氢混合酸,在一定的温度条件下,经过一段时间后可将EVA溶解掉,与玻璃分离。保持硅晶片完整的同时电池上的金属涂层和铜连接线也被酸溶解。此法可保持硅晶片的完整性,但需先将组件的铝边框和接线盒拆除,回收的硅晶片需进行进一步处理。

#### 2.2.2 热处理法

##### (1) 固定容器热处理法

德国 Deutsche Solar AG 公司研发的晶体硅光伏组件的示范技术是目前可以得到完整硅晶片的有效途径之一<sup>[14]</sup>,该技术将光伏组件放入马弗炉或焚烧炉中,设置反应温度600℃进行焚烧。反应完成后,将电池、玻璃和边框等手工分离。回收的各类材料进入相应的回收程序,塑料类的材料完全焚烧。当条件适当时,电池和玻璃可以保持完整,电池上的各涂层可通过酸碱蚀刻去除,得到纯净的硅晶片、玻璃、铝边框等,直接回收利用。

##### (2) 流化床反应器热处理法

比利时、芬兰和西班牙等国的学者<sup>[15]</sup>使用流化床反应器对废光伏组件进行热处理。将细沙放入流化床反应器中,在一定温度、流速的空气作用下,细沙处于滚烫流动状态,具有液体的物理性质。将组件放入流化床中,EVA和背板TPT会在反应器中气化,废气则从反应器中进入二次燃烧室,作为反应器的热源。当沙子的粒径和温度达到最优时,电池片可保持完整。

太阳能电池片的制作需在硅片表层进行制绒、

扩散及电极印刷等程序(见图 1),在回收完整的硅晶片时,高温已将电池表面的涂层破坏,需要经过一系列的化学蚀刻,去除硅片表层的其他涂层,得到纯净的硅片。化学蚀刻流程为去除金属涂层、去除防反射膜、去除掺杂的 pn 结、表面抛光、清洗和烘干<sup>[16-17]</sup>(见图 3)。回收得到的硅片若满足太阳能电池片的质量要求,将会重新用于制作太阳能电池板。电池的厚度达到 400  $\mu\text{m}$  时,回收率可达到 70% 以上,当电池厚度小于 200  $\mu\text{m}$  时,热处理已经无法获得完好的硅片。随着光伏产业生产技术的进步,电池的厚度逐代变薄,目前普遍在 200  $\mu\text{m}$  以下。因此,通过热处理这种典型工艺得到完整的硅晶片已经不适用于现阶段的光伏组件,只能用于回收硅原料。

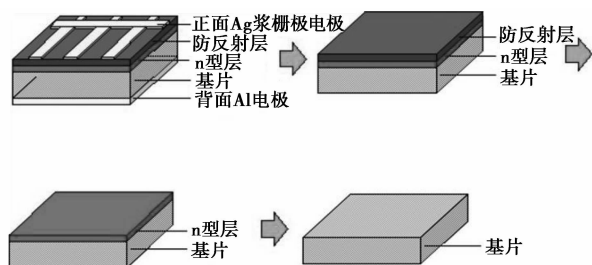


图 3 化学蚀刻流程示意图

## 2.3 硅原料的回收

当硅晶片上有热斑<sup>[18-19]</sup>出现,产生裂缝或电池的回收方法不能够得到完整硅晶片时,可回收硅原料。其回收不受硅晶片完整性的限制,技术手段较多。

### 2.3.1 无机酸溶解和热处理技术

与上述处理方法相同,无机酸溶解之后虽然表面金属涂层已经除去,但也需对其他涂层进行蚀刻才能够得到纯净的硅原料;热处理完成之后,也需对破碎的电池进行化学蚀刻方能得到纯净的硅原料。

### 2.3.2 有机溶剂溶解方法

日本东京大学 Takuya 等<sup>[20]</sup>用有机溶剂溶胀 EVA,以达到分离电池片、EVA、玻璃和背板的目的。但该方法所需时间较长,大约 7 d 为一次反应周期,且反应完成后,EVA 的膨胀使电池片均碎裂,并存在有机废液处理处置的问题。为了减少反应时间,韩国江源国立大学的学者 Yongjin 等<sup>[21]</sup>将反应器放入不同强度的超声波中以加速有机溶剂与 EVA 的溶胀反应,缩短了反应时间。但该方法也存在有机废液处理处置的问题。韩国忠南国立大学 Sukmin 等<sup>[22]</sup>将电池板先用有机溶剂进行溶胀反应,将背板

和玻璃与电池片分离之后,再用热解的方法将表面的有机物去除,最后得到破碎的硅晶片。

有机溶剂的溶解法的缺点是不能够应用于整块太阳能电池板的处理处置,只能够用于玻璃、电池和 TPT 层压板中,EVA 溶胀会使硅晶片破裂,较难保持硅晶片的完整性。处理完成后产生的有机废液较难处理,从而限制了其应用范围。目前,该法还处于实验室研究阶段,未应用于示范工程。

### 2.3.3 物理分离

物理分离主要包括组件切碎、机械分离等方法,未涉及到性质变化。中国英利新能源有限公司对太阳能电池板的物理回收方法进行了初步研究。先将太阳能电池板的接线盒和铝边框人工拆解,随后粉碎电池板,分离出铜焊带和玻璃颗粒,剩下的部分再进行深冷研磨,用静电分离的方法得到了金属和硅的粉末、背板颗粒以及 EVA 的颗粒。该法最终得到了不同类型材料的混合物,却未能进行单一组分的充分分离,尚处于实验室研究阶段。

## 2.4 小结

从国内外现有的报废光伏组件资源化技术方法和经验来看,组件修复技术适用范围较窄;无机酸溶解和有机溶剂的溶解只针对 EVA 的去除分离,未考虑到边框的拆除及硅晶片的再利用,且剩下的废液也较难处理;物理处理方法不够完整,未能分离各单一的组分。热解处理与化学蚀刻相结合的方法最为成熟,但对于热解产生的废气没有进行处理,且能耗较高。对比了各方法的优缺点,热处理与化学蚀刻相结合的方法可形成光伏组件资源化处理完整的技术路线,见图 4。

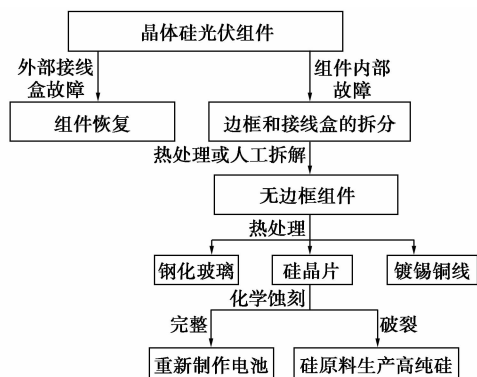


图 4 晶体硅光伏组件资源化技术路线图

## 3 结语

当前,我国很多学者将目光关注于光伏组件的生产技术革新<sup>[23]</sup>以及在生产过程中对环境有害的

污染物防治<sup>[24]</sup>,却鲜有人关注电池板报废后所产生的一系列环境问题,致使我国对于报废光伏组件的处理方法研究较少,还没有形成完整的处理工艺。为此,可将已相对成熟的处理方法相互结合,取长补短,探索出适合我国光伏组件处理处置的技术。降低企业生产成本,实现循环经济“减量化、再利用、再循环”,减少现有资源的开发和对环境的不良影响,促使光伏行业健康可持续地发展。

### 参考文献

- [1] 张治民. 精心组织强化措施实施好“西部无电乡通电工程光伏电站建设”项目[J]. 青海科技, 2002, (6): 27-28.
- [2] 汪锋, 于文华. “十二五”时期中国光伏产业发展对策[J]. 常州大学学报, 2012, 13(1): 49-53.
- [3] 国家工信部. 太阳能光伏产业“十二五”发展规划(征求意见稿)[EB/OL]. (2011-09-06)[2011-09-08]. <http://www.newenergy.org.cn/html/0119/961142470.html>.
- [4] 成志秀, 王晓丽. 太阳能光伏电池综述[J]. 信息记录材料, 2007, 8(2): 41-47.
- [5] Miles R W, Hynes K M, Forbes I. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environment issues [J]. Science Direct, 2005, 51(1/2/3): 1-42.
- [6] 刁周玮, 石磊. 中国光伏电池组件的生命周期评价[J]. 环境科学研究, 2011, 24(5): 571-579.
- [7] 王晓宁. 中国太阳能光伏产业链剖析及其对产业的影响[J]. 中国电器工业, 2008, 7(1): 44-45.
- [8] 何钟, 何枫, 孙丽雅. 循环经济视角下我国太阳能光伏产业发展问题对策研究[J]. 西北工业大学学报: 社会科学版, 2011, 31(4): 24-31.
- [9] McDonald N C, Pearce J M. Producer responsibility and recycling solar photovoltaic modules [J]. Energy Policy, 2010, 38(11): 7041-7047.
- [10] Vasilis M Fthenakis. End-of-life management and recycling of PV modules[J]. Energy Policy, 2000, (28): 1051-1058.
- [11] John R, Bohland Igor. Possibility of recycling silicon PV modules [A]. In: Proceedings of 26<sup>th</sup> photovoltaic specialists conference [C]. Anaheim CA: IEEE press, 1997: 1173-1175.
- [12] 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.
- [13] Bruton T M, Scott R D W, Nagle J P. Re-cycling of high value energy contents of silicon PV modules [A]. In: Proceedings of 12<sup>th</sup> European photovoltaic solar energy conference [C]. Amsterdam Netherlands: James & James Science Publishers, 1994: 303-304.
- [14] Bombach E, Röver I, Müller A, et al. Technical experience during thermal chemical recycling of a 23 year old PV generator formerly installed on Pellworm island [A]. In: Proceedings of 21<sup>th</sup> European photovoltaic solar energy conference [C]. Dresden Germany: [unknown], 2006: 2048-2053.
- [15] Frisson L, Liten K, Bruton T, et al. Recent improvement in industrial module recycling [A]. In: Proceedings of 16<sup>th</sup> European photovoltaic solar energy conference [C]. Glasgow UK, [unknown], 2000: 1-4.
- [16] Ewa Klugmann-Radziemska, Piotr Ostrowski, Kazimierz Drabczyk, et al. Experiment validation of crystalline silicon solar cells recycling by thermal and chemical methods [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94(12): 2275-2282.
- [17] Ewa Klugmann-Radziemska, Piotr Ostrowski. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules [J]. Renewable Energy, 2010, 38(8): 1751-1759.
- [18] Quaschnig V. Numerical simulation of current voltage characteristics of photovoltaic systems with shaded solar cells [J]. Solar Energy, 1996, 56(6): 513-520.
- [19] Bernardez L D, Buitrago R H. Dark I-V curve measurement of single cells in a photovoltaic module [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Application, 2005, 14(4): 321-327.
- [20] Takuya Doi, Izumi Tsuda, Hiroaki, et al. Experimental study on PV module recycling with organic solvent method [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 67(1/2/3/4): 397-403.
- [21] Yongjin Kim, Jearyeong Lee. Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2012, 98: 317-322.
- [22] Sukmin Kang, Sungyeol Yoo, Jina Lee, et al. Experimental investigation for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules [J]. Renewable Energy, 2012, 47: 152-159.
- [23] 李长岭, 江扬宇, 周华英, 等. 晶体硅光伏组件工艺研究 [J]. 上海有色金属, 2013, 33(3): 135-137.
- [24] 卢兰兰, 毕冬勤, 刘壮, 等. 光伏太阳能电池生产过程中的污染问题 [J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(6): 687-703. ■

### 一种疏水性氨氮脱除膜的制备方法 (CN 103551046)

本发明提供一种疏水性氨氮脱除膜的制备方法, 该法采用向上熔融纺丝法, 出丝直接进入冷却风道, 无需在丝出口处增设温度梯度区, 且采用梯度升温拉伸法, 省去了二次或多次拉伸的繁琐工序, 缩短了工艺路线、节省了能耗,

降低了生产成本。此外本法制得的聚丙烯中空纤维疏水膜的特点是微孔的孔径分布均匀, 孔隙率高, 透气性强, 能制造专门用于氨氮脱除的疏水膜, 降低了膜法在脱氨氮方面的成本。