

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2021.03.004

液氮改性—机械破碎法分离回收废旧光伏电池板

张雪峰^{1,2} 燕阳^{1,2} 王东^{1,3} 王志^{1,4} 伍继君²

- (1. 中国科学院过程工程研究所, 中科院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190;
2. 昆明理工大学 冶金与能源学院, 昆明 650093;
3. 中国科学院赣江创新研究院, 江西 赣州 341119;
4. 中国科学院绿色过程制造创新研究院, 北京 100190)

摘要: 随着我国光伏装机总量逐年攀升, 未来将会有大量的光伏固废需要回收处理。光伏电池板作为光伏发电设备的主要部件, 对其进行简单的破碎热解回收, 释放的有毒气体对生态环境有极大危害, 并且其中的有价值资源也无法高值利用。采用液氮对光伏电池板进行改性, 并利用机械破碎法破碎改性后的光伏电池板。研究了液氮改性对电池板硅材料富集和玻璃去除的影响, 考察了液氮改性—机械破碎后电池板中各主要材料如硅材料、玻璃、金属和有机物在不同粒级破碎颗粒中的分布情况。结果表明, 与未改性光伏电池板相比, 液氮改性后的光伏电池板 EVA(乙烯—醋酸乙烯共聚物)胶膜黏力显著下降、脆性升高, 更易于从各组分的界面处脱落, 玻璃去除率和硅富集程度明显高于常规破碎的。在破碎 8 s 时, 硅富集程度最大, 富集率为 72%, 玻璃去除率为 70%。通过机械分级破碎预处理, 可促使光伏电池板表面大部分 EVA 胶膜暴露, 在有效减少后处理物料质量的同时, 创造更多的扩散通道, 可强化后续化学法的深度分离。

关键词: 机械预处理; 液氮改性; 硅富集; 光伏电池板

中图分类号: X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2021)03-0019-06

Liquid nitrogen modification-mechanical crushing method to separate and recycle waste photovoltaic panels

ZHANG Xue-feng^{1,2} YAN Yang^{1,2} WANG Dong^{1,3} WANG Zhi^{1,4} WU Ji-jun²

- (1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341119, Jiangxi, China;
4. Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: As the total installed photovoltaic capacity in my country is increasing year by year, there will be a large amount of photovoltaic solid waste that needs to be recycled and processed in the future. Photovoltaic panel is the main component of photovoltaic power generation equipment. The toxic gas released by simple crushing and pyrolysis of photovoltaic panels has great harm to the ecological environment. Moreover, the valuable resources can not be used with high value. Liquid nitrogen was used to modify the photovoltaic panels, and the mechanical crushing method was used to crush the modified photovoltaic panels. In this paper, the effects of liquid nitrogen modification on silicon material enrichment and glass removal were studied, and the distribution of main materials such as silicon material, glass,

收稿日期: 2021-04-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51934006, U1902219)

第一作者: 张雪峰, 硕士研究生, 研究方向为硅废料回收利用。E-mail: 924081433@qq.com

通信作者: 王东, 博士, 副研究员; E-mail: wangdong@ipe.ac.cn

metal and organic matter in different particle size fractions was investigated. The results show that compared with unmodified PV panels, the adhesion of EVA (Ethylene Vinyl Acetate Copolymer) in PV panels decreases and the brittleness of EVA increases after liquid nitrogen treatment, and it is easier to fall off from the interface of each component. The removal rate and enrichment rate of glass modified by liquid nitrogen are better than that of normal temperature. When the PV panels were mechanically broken for 8 s after liquid nitrogen modification, the highest silicon enrichment rate was 72%, and the glass removal rate was 70%. As a pre-treatment step of photovoltaic panels, mechanical crushing makes most EVA film on the surface of photovoltaic panels exposed. At the same time, the weight of the post-treatment material is effectively reduced, and the diffusion channel is more created, which can strengthen the deep separation of subsequent chemical methods.

Key words: mechanical pretreatment; liquid nitrogen modification; silicon enrichment; photovoltaic panel

近年来,为了缓释资源的日益枯竭,太阳能作为一种有潜力替代化石燃料的清洁能源,逐渐受到广泛关注。预计到2040年,太阳能装机容量占全球发电量的15%~20%,有望成为世界上最大的发电来源^[1]。光伏电池板作为光伏发电设备的主要部件,其寿命仅有25~30 a^[2],随着光伏市场的逐渐扩大,未来将会有大量的废旧光伏电池板需要回收处理。众所周知,硅基光伏电池板是目前技术最成熟的光伏电池,占光伏市场约90%的份额^[3]。硅基光伏电池板结构如图1所示,电池板为片层状结构,顶部的钢化玻璃和底部的背板对硅基电池片有保护效果,EVA胶膜起到粘连各层的作用。预计到2050年,废弃光伏电池板将达到60~70万t^[4]。随着光伏电池板报废量的不断增加,废弃物造成的环境污染和资源浪费情况也在加剧,回收光伏电池板变得越来越重要。光伏电池板含有可以回收的铜、银、铝和铅等有色金属以及高纯度硅。对这些有色金属的回收和再利用,可以降低光伏生产成本,避免资源浪费,减少环境问题。

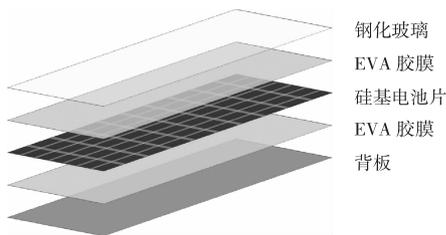


图1 硅基光伏电池板结构

Fig. 1 Silicon-based photovoltaic panel structure

如何高效、绿色无污染地回收硅基光伏电池板是目前回收光伏电池板的研究重点和难点^[5,6]。目前主流分离光伏电池板的方法有热解法^[7]、机械破碎法^[8,9]、化学法^[10]。热解法是对EVA胶膜的热解,但热解过程中产生的有毒气体对环境造成影

响,且高温处理所需能耗高,回收成本较高。机械破碎法回收光伏组件无需化学试剂且回收效率高,是一种相对环保的方法,但该法对电池板的解离性相对较差。通常,为了完全消除EVA胶膜的影响,使硅基光伏电池板能够完全解离,机械破碎法需要把光伏电池板破碎到较小的粒径,且主要是回收其中的金属和玻璃,很难实现对硅材料的回收。化学溶胀法主要是用有机溶剂使EVA胶膜溶解,实现硅基光伏电池板的分离。因为有机溶剂有较大的挥发性和毒性,废液难回收,对环境有严重污染,该方法难以工业应用。相较于替代传统有机溶剂,采用KOH-乙醇体系降解EVA胶膜的方法,不会排放有毒气体且废液可回收处理^[11],但是原料中70%以上为低附加值玻璃,大幅降低处理效率。其次,未经预处理硅片压层间结合紧密,介质进入压层间耗时长。

在回收废旧电路板和锂电池方面,目前已经开发了先富集有色金属,后化学分离的回收工艺,通过先机械选择性破碎再化学法分选,实现废弃物的深度分离^[12,13]。该方法可有效减少化学试剂的使用量,提高回收效率,因此可以将机械破碎应用到光伏电池板的回收。本文采用机械破碎法对废旧光伏电池板进行机械破碎和筛分预处理,完成硅材料的初步富集,降低后处理(高温热解、化学溶胀)过程中的物料质量,缩短分离时间,减少回收成本。采用液氮对光伏电池板进行改性,研究液氮改性和机械破碎对废旧光伏电池板分离回收的影响。

1 实验

1.1 实验原料

光伏电池板(GXNY-6P-100)由徐州高翔能源

科技有限公司提供，其中铝框和接线器已经拆除，硅基光伏电池板成分质量占比见表 1。

1.2 实验步骤

1) 将光伏电池板切割成尺寸为 1 cm×1 cm 的正方形块，并分为两组。

2) 将第一组切割料放入三叶破碎机进行常规破碎。另一组在液氮中浸泡 5 min 后再放入三叶破碎机进行破碎。

3) 对破碎物料分级筛分并称重。破碎物料分为 5 个粒级，如表 2 所示。

表 1 硅基光伏电池板成分

成分	玻璃	EVA-TPT 背板	硅	金属电极
占比	82.15	11.5	5.25	1.1

表 2 破碎物料的粒径分级

粒级	1	2	3	4	5
粒径	>5	2.5~5	0.5~2.5	0.224~0.5	<0.224

各粒级物料采用高温焙烧法计算失重情况，测量其有机物占比；将各粒级下的物料浸泡在王水中充分溶解，计算失重情况，测量其金属占比；剩余玻璃和硅片经手动分选，确定各粒级下的玻璃、硅材料占比。

破碎料中硅片的富集程度由公式(1)计算。

$$C_s = \frac{S_x}{M_x} \quad (1)$$

其中， C_s —硅在某粒径下的富集程度，%； S_x —硅在某粒径下的质量，g； M_x —破碎料在某粒径下的质量，g。

采用称重法定量计算硅基光伏电池板的玻璃剩余率，计算公式见式(2)。

$$R_g = \frac{M_g}{B_g} \quad (2)$$

其中， R_g —光伏电池板表面玻璃的剩余率，%； M_g —光伏电池板表面的玻璃质量，g； B_g —破碎后光伏电池板表面玻璃的质量，g。

2 结果与分析

2.1 光伏电池板破碎受力分析

在破碎过程中，硅基光伏电池板主要受到破碎机刀头的正应力、剪切力和冲击力作用，外层的玻璃和 TPT 背板先受力，之后是中间位置的硅基电池片。图 2 为光伏电池板受力示意图。由于 EVA 胶膜的作用，不同材质之间的黏力与同种材质内部的分子力大小存在差异，因此，光伏电池板在受力后，同种材质发生破碎的同时，其他材质在界面处会剥落分离。在合适的破碎条件下，实现硅材料的富集并尽可能地去掉玻璃层和 TPT 背板。

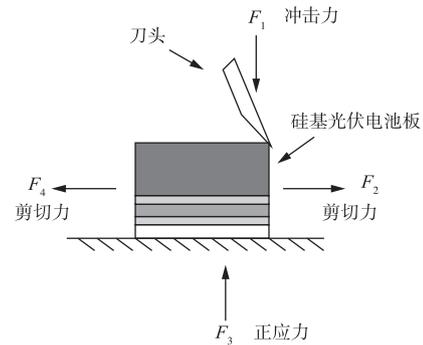


图 2 光伏电池板受力示意图

Fig. 2 Schematic diagram of photovoltaic panel stress

由于玻璃是各向同性的脆性材料，在刀头的冲击力和正应力作用下，玻璃发生脆性断裂。然而，由于 EVA 胶膜的黏结性，玻璃仍与硅基电池片黏结在一起。此时，剪切力起到克服 EVA 黏结性的作用，当剪切力超过胶膜黏结力的极限时，将玻璃和 TPT 背板与硅基电池片剥离。不同材质的力学性质差异明显，金属电极为铜锡合金，硬度大、可塑性强，在受到冲击力和剪切力的作用下，通常仅发生弯曲变形，较难断裂，因此在破碎后富集在粗粒级中。EVA 胶膜和 TPT 背板具有较好的韧性和拉伸强度，在受力时难以断裂，破碎后也富集在粗粒中。根据上述分析，在合适的破碎条件下实现光伏电池板的选择性富集具有一定可行性。

2.2 粒级—产率的关系

对光伏电池板在液氮改性前后的机械破碎粒级和产率分布进行统计计算，结果如图 3 所示。从图 3 可以看出，液氮改性前后的电池板，在破碎后 1 粒级的产率均随破碎时间的增加而降低，2~5 粒级的产率均随破碎时间的增加而增加，这是由于破

碎程度的提升,大碎片进一步破碎成小颗粒,导致小粒径产率会逐步增大。在2~5 粒级内,3 粒级的产率明显高于其他粒级的产率,近似服从正态分布。

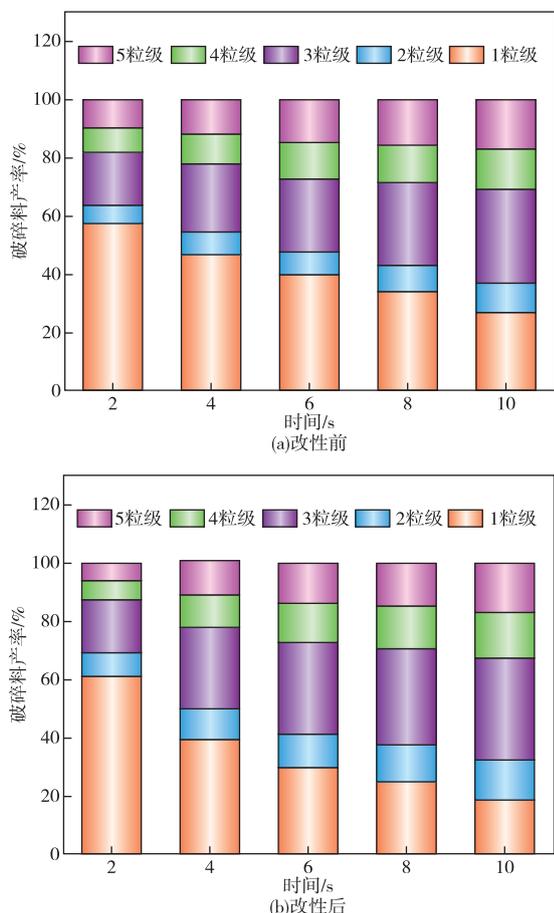


图3 光伏电池板在液氮改性前后机械破碎的粒级和产率随破碎时间的分布

Fig 3 Distributions of particle size and yield of PV panels with crushing time before and after liquid nitrogen modification

破碎2~10 s后筛分的3 粒级下,未经液氮改性的电池板破碎后产率分别为18.29%、23.47%、25.36%、28.32%、32.71%,经液氮改性的电池板破碎后产率分别为18.56%、27.92%、31.36%、33.23%、35.10%。可以看出,破碎颗粒集中分布的3 粒级下,液氮改性后的产率高于常规破碎下的产率。破碎10 s后筛分的2~5 粒径下,未经液氮改性的电池板破碎后产率分别为9.83%、32.71%、14.16%、16.66%,经液氮改性的电池板破碎后产率分别为13.57%、35.10%、15.44%、17.47%。可以看出,破碎10 s后各粒级下液氮改性后的产率也高于常规破碎下的产率。这是因为,经液氮处理后,光伏电池板的脆性增

加,在受力时更容易发生破碎。另外,玻璃、硅基电池片、TPT 背板以及EVA 胶膜,在经过液氮极冷处理后均会发生冷缩现象,但由于各组分材质不同,冷缩程度也不一致,因此液氮处理后各组分的间距增大,彼此之间的黏性降低,有利于破碎过程各组分的分离,经液氮浸泡5 min后,TPT 背板完整脱落与硅基电池片完全分离。所以,采用液氮对光伏电池板改性处理后再破碎,对电池板各组分的解离产生积极影响。

2.3 液氮改性—机械破碎对电池板成分富集的影响

2.3.1 液氮改性前后硅材料的富集情况

图4 给出的是液氮改性前后,光伏电池板经机械破碎后在1 粒级破碎料中硅材料的富集程度。可以看出,随着破碎时间的延长,硅材料的富集程度也在增加,在破碎8 s时达到最大值,并且液氮改性后再破碎时,硅材料的富集程度明显高于常规机械破碎的富集程度。

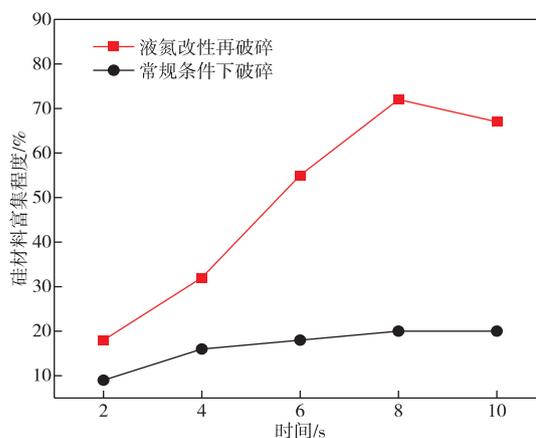


图4 光伏电池板在液氮改性前后机械破碎后在1 粒级破碎料中硅材料的富集程度

Fig.4 Enrichment of silicon material in grade 1 crushing material after mechanical crushing of photovoltaic panels before and after liquid nitrogen modification

常规破碎条件下,2~10 s内破碎料中硅材料的富集程度分别为9%、16%、18%、20%、20%。光伏电池板经液氮改性后,在破碎2 s时,玻璃开始有少量的脱落,TPT 背板则完全去除,破碎料中硅材料的富集程度为18%。在破碎4 s时,大部分的玻璃从EVA 胶膜脱落,与硅基电池片分离,破碎料中硅材料的富集程度为32%。在破碎6 s时,破碎料中硅材料进一步增加,富集程度为55%。在破碎8 s时达到最大值72%,进一步延长破碎时间,硅材料的富集程度降低到67%。

这是由于破碎时间太长，电池板发生过粉碎的情况，导致硅基电池片过粉碎从而富集程度降低。所以，破碎时间控制在 8 s 为最佳，光伏电池板经液氮改性后再破碎，可以有选择性地去除玻璃和 TPT 背板，实现硅材料的较高富集，完成硅材料和其他低价值组分的初级分离。

2.3.2 液氮改性后破碎各成分富集情况

图 5 为光伏电池板经液氮改性再机械破碎 8 s 后各成分在不同粒径中的占比，玻璃、硅材料、金属和有机物在不同粒径下的质量分数有明显差异。玻璃在 1 级粒径中占比最小为 30%，在 3、4 和 5 级占比超过 90%，分别为 92%、97% 和 91%。硅材料主要在 1 级粒径中，占比为 61%，其次在 2 级粒径的占比为 15%，其他粒径中硅材料不足 5%。金属在各粒径占比并不多，最高为在 2 级粒径中占比 9%。有机物主要在粒径 1 和粒径 5 中，占比分别为 4% 和 3%，在 1 级粒径下 TPT 背板已完全脱落，未分离部分主要是 EVA 胶膜。

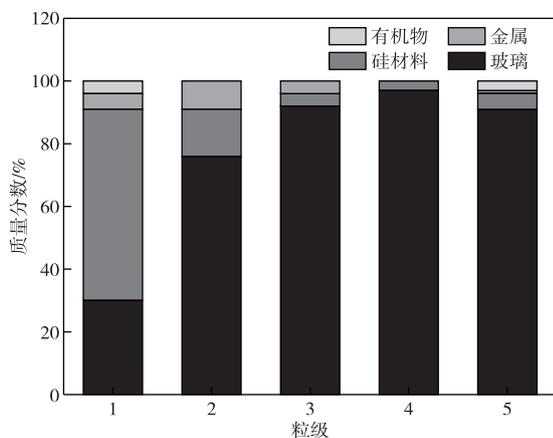


图 5 光伏电池板经液氮改性再机械破碎 8 s 后各成分在不同粒径中的占比

Fig. 5 Proportion of various components in different particle sizes after the photovoltaic panel is mechanically broken under liquid nitrogen for 8 s

对于粒径 3、粒径 4 和粒径 5 的破碎物，其主要成分为玻璃，其他组分含量较少，回收价值低、分离成本大，可直接做为玻璃回收。对于粒径 1 和粒径 2 破碎物中的金属，可以通过酸浸的方法回收，然后再后续精深分离硅材料和玻璃。

3 结论

1) 经液氮改性处理，光伏电池板脆性增加，EVA 胶膜的黏力下降，有利于破碎过程各组分的分离，实现光伏电池板的选择性分离回收。

2) 光伏电池板经液氮改性后再破碎，硅材料富集程度显著高于常规破碎的。并且硅材料的富集程度随着破碎时间的增加而增加，在 1 级粒径下破碎 8 s 时，硅富集程度最高为 72%。

3) 液氮改性后在破碎 8 s 时，玻璃的最低质量占比为 30%，其去除率为 70%，促使电池板表面大部分 EVA 胶膜暴露，有效减少后处理物料质量，可强化后续化学法的深度分离。

参考文献

- [1] 周兆忠, 吴喆, 冯凯萍. 多晶硅表面制绒技术研究现状[J]. 材料导报: 综述篇, 2015, 29(5), 55-61. ZHOU Z Z, WU Z, FENG K P. Research status of polysilicon surface texturing technology [J]. Materials Review A: Review Papers, 2015, 29(5), 55-61.
- [2] GOE M, GAUSTAD G. Strengthening the case for recycling photovoltaics: An energy payback analysis[J]. Applied Energy, 2014, 120, 41-48.
- [3] MEHMOOD T, TAUQEER T, HUSSAIN S, et al. Recent progress in silicon-based solid-state solar cells[J]. International Journal of Electronics, 2018, 105(7/8/9), 1568-1582.
- [4] ARDENTE F, LATUNUSSA C E L, BLENGINI G A. Resource efficient recovery of critical and precious metals from waste silicon PV panel recycling[J]. Waste Management, 2019, 91: 156-167.
- [5] MCDONALD N C, PEARCE J M. Producer responsibility and recycling solar photovoltaic modules[J]. Energy Policy, 2010, 38: 7041-7047.
- [6] 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.
- [7] KLUGMANN-RADZIEMSKA E, OSTROWSKI P, DRABCZYK K, et al. Experimental validation of crystalline silicon solar cells recycling by thermal and chemical methods[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94(12): 2275-2282.
- [8] 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.
- [9] GOE M, GAUSTAD G. Strengthening the case for recycling photovoltaics: An energy payback analysis[J]. Applied Energy, 2014, 120: 41-48.