

退役光伏层压件关键有机组元共热解：比例差异对热解特性的影响机制

张源忠^{1,2,3}, 王建伟¹, 顾 菁^{2,3}, 吴奔腾^{2,3}, 袁浩然^{2,3}(1. 山东科技大学储能技术学院, 山东 青岛 266590; 2. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;
3. 广东省退役新能源器件高质循环利用重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 热解作为回收处理退役光伏层压件的有效手段, 可以深度去除层压件中的封装剂(EVA)和含氟背板(TPT)。本工作对不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解特性、动力学及热解机理进行了研究。结果表明: 共热解质量损失率随 TPT 占比减少而增加, 当 EVA 和 TPT 质量比为 5 : 1 时, 质量损失率最大, 为 97.9%。TPT 会促进结焦, 降低共热解程度, 当 EVA 和 TPT 质量比为 2 : 1 时, 理论热解程度和实际热解程度的差值总体为负, 拮抗作用最为明显, 平均活化能为 245.1 kJ/mol。通过 Coats-Redfern 法拟合, 共热解过程均遵循扩散机理, 其中 EVA 和 TPT 质量比为 2 : 1、3.4 : 1.0 和 5 : 1 时分别遵循扩散机理中的 D5、D3 和 D6 机制。

关键词: 光伏层压件; 共热解; 拮抗效应; 动力学

中图分类号: TM615 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2100-09

网络出版时间: 2025-05-29



中国作为光伏产业大国, 装机规模排世界第一。截至 2024 年底, 全国光伏发电累计装机容量达到 886 GW, 同比增长 45.5%, 新增装机量为 278 GW^[1], 其中, 95% 的光伏组件为晶硅光伏组件^[2]。晶硅光伏组件的使用寿命约 25 年^[3]。如此巨大的装机量, 再加上使用寿命较短, 意味着每年需要对大量的退役光伏组件进行处理。预计到 2025 年, 中国光伏组件累积退役量将达到 150 万 t, 相当于 20 GW 的光伏退役, 市场规模达到 70 亿元^[4]。晶硅光伏组件含有高回收价值的银、铜、锡以及铝等金属, 其中的硅晶片以及完整的钢化玻璃也可回收再用, 实现资源的循环利用^[5]。

晶硅光伏组件由钢化玻璃、电池、封装剂、背板、铝边框和接线盒组成^[6]。拆除铝边框和接线盒后, 剩余形似三明治的结构称之为光伏层压件。光伏层压件由上而下分别为钢化玻璃、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)封装剂、硅晶片、EVA 封装剂, 以及含氟背板(TPT)^[7]。TPT 通常为 3 层结构:

Tedlar-PET-Tedlar, Tedlar 为聚氟乙烯薄膜(PVF)。EVA 和 TPT 作为大分子聚合物, 在自然条件下极难降解, 会阻碍后续的光伏回收工艺。现有研究的重点在于去除光伏层压件中的有机组分, 对层压件进行分层回收^[8]。目前, 退役光伏层压件分层技术主要包括机械法、有机溶剂溶解法、热处理法^[4]。物理分离效率低, 产物纯度不理想^[9]; 有机溶剂溶解过程中涉及大量有毒有害化学品的消耗和使用^[10]; 热解被认为是工业上处理大量光伏层压件最有前途的技术^[8]。

热解作为一种低污染、高保值的热化学处理方法, 可以有效地将大分子有机物转化为低聚物, 并且可以减少废物处理中的污染^[11]。在光伏层压板回收的过程中, 热解可以作为去除 EVA 和 TPT 的有效手段^[12]。以往的研究分别评估了 EVA 和 TPT 的热解行为^[13-14]。但在实际热解过程中, EVA 和 TPT 不可避免地会发生共热解, 而目前对层压件共热解过程的热解特性尚不明确。

收稿日期: 2025-02-25。 修订日期: 2025-03-29。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFC3906201); 国家杰出青年科学基金(52325606); 中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划(YSBR-044); 内蒙古自治区“揭榜挂帅”项目(2024JBGS0034)。

第一作者: 张源忠(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王建伟(1972—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-02-25. Revised date: 2025-03-29.

First author: ZHANG Yuanzhong (2000—), male, Master Candidate.

E-mail: ZhangYZ0215@163.com

Correspondent author: WANG Jianwei (1972—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: skd993920@sdust.edu.cn

在共热解过程中，当 2 种或 2 种以上的物质同时发生热解，会影响其热解行为和机理。Guo 等^[15]发现小麦秸秆和塑料共热解会降低混合物的热解的初始温度。Shan 等^[16]研究了玉米秸秆和聚合物废物(废轮胎和废塑料的混合物)的共热解特性，发现玉米秸秆能降低混合物的热解温度，并降低反应的活化能。这些研究凸显了对 EVA 和 TPT 共热解过程进行评价的必要性。由于生产方式的差异，不同型号光伏组件中有机组元的占比也不同^[8]。不同质量比例的 EVA 和 TPT，其共热解特性也可能会有差异，目前对这一方面的研究存在不足。

本工作重点研究不同质量比例 EVA 封装剂和 TPT 背板的共热解特性和变化规律。通过动力学模型研究了不同质量比例的 EVA 和 TPT 共热解的热失重特性，确定其共热解机理。本工作旨在为光伏层压件的热解处理提供理论参考，从而推进清洁光伏组件热解技术的产业化。

1 实验

1.1 原材料

所使用的 EVA 热熔胶购买自佳诚塑胶，TPT 购买自苏州优迪盛新材料有限公司。将 TPT 粉碎、研磨、过筛，TPT 和 EVA 皆通过 100 目标准筛，放入干燥箱在 60 °C 下干燥 12 h。通过文献调研以及实验检测确定 EVA 和 TPT 的质量比例为 5 : 1、3.4 : 1.0 以及 2 : 1^[4, 8, 17-18]。选择依据如下：高 EVA 含量的比例选择 5 : 1^[17]；中等 EVA 含量的比例选择 3.4 : 1.0^[18]；低 EVA 含量的比例选择 2 : 1(实验验证所得)。此外，利用如下实验进行验证：使用的层压板购买自南通日奔新环保科技有限公司，尺寸为 2.3 m×1.2 m，将层压板切割成质量为 (10.0 ± 1.0) g 的小块；使用三氯乙烯(质量分数高于 99.5%)在 60 °C 条件下，持续溶解 EVA 1 h，分离层压件以确定 TPT 的占比；层压件中 EVA 的比例通过质量差来计算。重复实验 3 次，结果显示，层压板中 EVA 和 TPT 的比例分别为(8.8% ± 0.4%)和(4.7% ± 0.4%)。这些结果表明，EVA 与 TPT 的实际比例约为 2 : 1，证明了所选比例的合理性。将 EVA 和 TPT 按比例混合均匀，其中 EVA 和 TPT 的主要元素占比通过元素分析仪(5E-CHN2200)以及 X 射线荧光光谱仪(AXIOSmAX-PETRO)测得，如表 1 所示。工业分析灰分与挥发分通过马弗炉在 900 °C 下氧化所得，如表 2 所示。

表 1 EVA 和 TPT 主要元素占比

Table 1 Proportion of major elements in EVA and TPT

Sample	Mass fraction/%					
	C	H	O	N	F	Ti
EVA	78.2 ± 0.2	12.5 ± 0.1	9.0 ± 0.1	0.02	0	0
TPT	60.6 ± 0.3	4.3 ± 0.1	27.9 ± 0.1	0.01	1.2 ± 0.03	3.3 ± 0.2

EVA is ethylene vinyl acetate copolymer. TPT is fluorinated backsheets.

表 2 EVA 和 TPT 工业分析

Table 2 Industry analysis of EVA and TPT

Sample	Mass fraction/%		
	Volatiles	Ash	Fixed carbon
EVA	99.8 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0
TPT	88.6 ± 0.3	6.3 ± 0.1	5.1 ± 0.2

1.2 方法

使用热重分析仪(NETZSCH, STA 449 F5 Jupiter®)在 50 mL/min 的氩气气氛下，将(20.0 ± 1.0) mg 不同质量比例的 EVA 和 TPT 混合物放入坩埚，以 10、15、20 °C/min 和 25 °C/min 的加热速率从 50 °C 加热到 800 °C^[11, 19-20]。在正式实验前进行空白实验得到基线，防止误差，实验中扣除基线。

1.3 共热解效应

为了研究共热解过程中可能存在的热解相互作用，定义 ΔW 表征热解过程中的协同效应，由式(1)计算：

$$\Delta W = \sum_i x_i W_i - W_{\text{mix}} \quad (1)$$

式中： ΔW 表示混合物热解过程中相互作用的程度(%)； W_{mix} 表示混合物的剩余质量比(%)； x_i 表示混合物中各组分的质量分数； W_i 表示相同热解条件下各组分的剩余质量比(%)。 $\Delta W > 0$ 时，共热解具有协同效应；反之，共热解具有拮抗效应。

1.4 动力学计算

计算反应活化能可以反映样品的热解特性，通过动力学计算可以得到热解反应不同阶段的活化能。热解反应可由式(2)和式(3)表示

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2)$$

$$G(\alpha) = kt \quad (3)$$

式中： α 代表物质的转化率(%)，计算公式为式(4)； t 表示反应时间(min)； k 表示反应速率常数，由 Arrhenius 公式表示，即式(5)； $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 分别表示微分形式的反应机理函数表达式和积分形式的反应机理函数表达式。

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (4)$$

式中： w_0 、 w_t 和 w_∞ 分别表示样品的初始质量(mg)、时刻质量(mg)和最终质量(mg)。

$$k = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (5)$$

式中： A 为指前因子(min^{-1})； E_a 为反应的活化能(kJ/mol)； T 为温度(K)； R 为气体摩尔常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$)。用 β 表示反应的升温速率，用式(6)来计算。

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

将式(2)、式(5)和式(6)联立，可以得到式(7)：

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (7)$$

对式(7)积分可得式(8)：

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad (8)$$

1.4.1 无模型法 本工作选择 Flynn-Wall-Ozawa

(FWO)法和 Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)法计算活化能 E_a 。FWO 法和 KAS 法分别由式(9)和式(10)表示

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{RG(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E_a G(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

绘制以 $\ln \beta$ 和 $\ln \frac{\beta}{T^2}$ 作为因变量、 $\frac{1}{T}$ 作为自变量

的对应曲线，通过相应模型来确定活化能，通过相关系数(R^2)评价模型对于描述热解行为的适用性。

1.4.2 模型法 通过模型法可以确定热解反应的机理函数。本工作选择 Coats-Redfern(CR)来确定热解反应的机理。常见的机理函数总结如表 3 所示。

CR 可由式(11)表示

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

表 3 反应机理理论模型及方程表达式

Table 3 Theoretical model of the reaction mechanism and its equation expression

Code	$f(\alpha)$	$G(\alpha)$	Reaction model
D1	$1/(2\alpha)$	α^2	One-way transport
D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	Valensi equation
D3	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Anti-Jander equation
D4	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	Ginstling-Brounshtein equation
D5	$(3/2)[(1-\alpha)^{3/4}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	Z-L-T equation
D6	$(3/2)[(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{-1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Jander equation

因为 $\frac{E_a}{RT} \gg 1$ ， $1 - \frac{2RT}{E_a} \approx 1$ ，式(11)可以化简为式(12)：

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

通过活化能的对比以及相关系数(R^2)确定热解反应机理函数的对应模型。

2 结果与讨论

2.1 不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解特性

图 1 为 10、15、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 4 个升温速率下，3 种比例(2 : 1、3.4 : 1 和 5 : 1)EVA 和 TPT 共热解 TG 和 DTG 结果。共热解质量损失分为 2 段：第 1 段为 300~380 $^{\circ}\text{C}$ ，因 EVA 脱乙酰、生成乙酸而产生质量损失；第 2 段为 380~510 $^{\circ}\text{C}$ ，因 EVA 和 TPT 长链的降解、生成小分子化合物而产生质量损失^[19]。图 1a 为 2 : 1 比例混合的共热解

TG 曲线，在 800 $^{\circ}\text{C}$ ，共热解总质量损失约为 94.5%。以 3.4 : 1.0 比例混合在 800 $^{\circ}\text{C}$ 总质量损失为 96.7%(见图 1c)。以 5 : 1 比例混合在 800 $^{\circ}\text{C}$ 总质量损失为 97.9%(见图 1e)。随着 TPT 比例下降，混合物总的质量损失率逐步上升，这可能是由于 TPT 中存在 PET，PET 中的苯环会使产物发生交联，产生更多的聚芳烃，促进结焦^[20]。该结论与前期对于 EVA 和 TPT 共热解产物分布研究的结论一致：当 EVA 和 TPT 比例为 2 : 1 时，苯系物的实际产率小于理论产率，表明苯系物的交联会促进焦炭形成，减少挥发产物中苯系物的生成。随着 EVA 比例增加，共热解质量损失速率逐渐增加，取 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的 DTG 曲线，可以发现 2 : 1 比例混合时最大质量损失速率为 26.3 %/min，以 3.4 : 1.0 比例混合时为 32.9 %/min，以 5 : 1 比例混合时为 35.2 %/min(分别见图 1b、图 1d 和图 1f)。这是由于 TPT 热解会吸收热量，减慢 EVA 的热解速率。由于升温速率下对样品的热解行为并无太大影响，本工作选择升温速

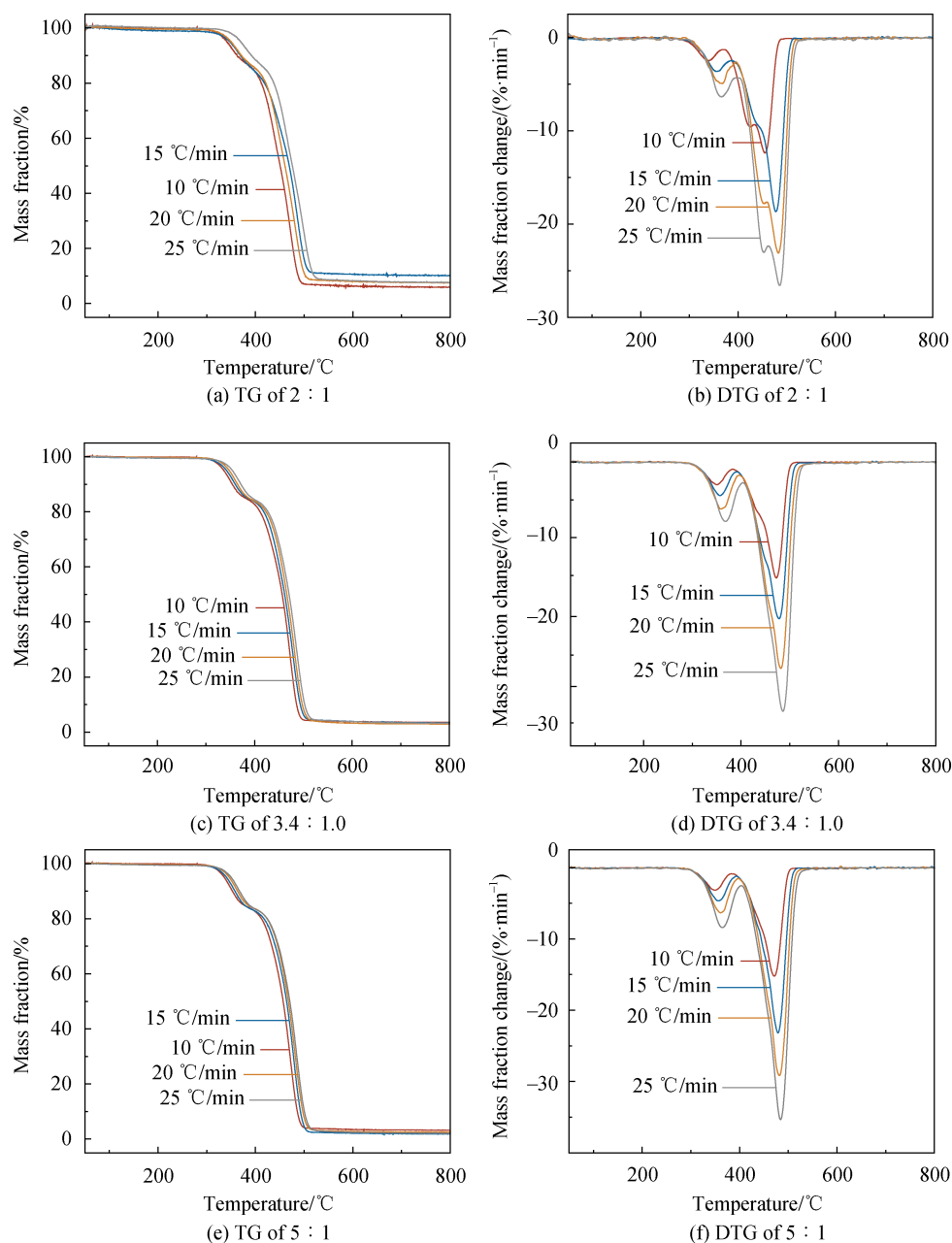


图 1 不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解 TG 和 DTG 曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of co-pyrolysis with different mass ratios of EVA and TPT

率 20 °C/min 的热重数据进行后续的研究。

2.2 不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解协同作用

图 2 为不同质量比例协同效应的曲线。共热解在第 1 阶段存在微弱的正协同, 这可能是因为 EVA 脱乙酰会促进 TPT 中的 PVF 脱氟。在比例为 2 : 1 时, 第 1 阶段变为负协同, 这可能是因为高比例的 TPT 会阻碍 EVA 在第 1 阶段热解, TPT 会吸收一部分热量。第 2 阶段为正协同, 这可能是由于 TPT 中的 PET 热解产生的 H^+ 进一步反应, 促进 EVA 通过分子间和分子内氢转移发生降解^[21]。作者前期对

EVA 和 TPT 单独热解形成的产物进行了实验结果表明, 当混合比例为 2 : 1 时, EVA 和 TPT 共热解会产生更多的碳氢化合物, 证明 PET 会促进 EVA 的降解。同时, 温度超过 500 °C 时, 由于 PET 的存在, 结焦更加明显, 导致拮抗作用出现。

2.3 不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解动力学计算

2.3.1 无模型法 图 3 为不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解转化率 α 从 0.1~0.9 变化过程中热解反应动力学的拟合曲线。数据点的数量是依据热解升温速率(10、15、20 °C/min 和 25 °C/min) 来确定。

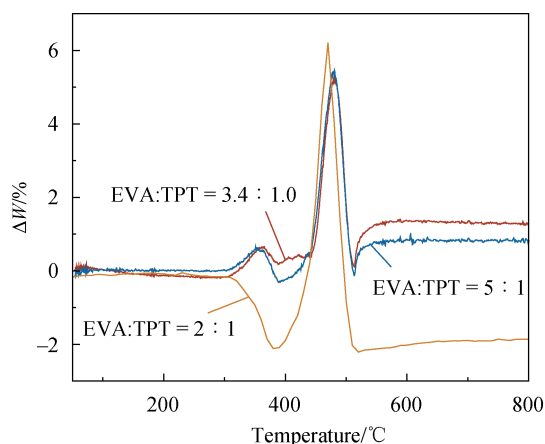


图2 不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解协同效应曲线
Fig. 2 Co-pyrolysis synergistic effect curves of different mass ratios of EVA and TPT

EVA 热解第 1 阶段受升温速率影响较大, 故当 EVA 和 TPT 比例为 2 : 1 时, 热解第 1 阶段($\alpha = 0.1$ 、0.2)拟合度不高。其中图 3a 和图 3b 为比例 2 : 1 时共热解 FWO 和 KAS 拟合曲线, 图 3c 和图 3d 为比例 3.4 : 1 时共热解 FWO 和 KAS 拟合曲线, 图 3e 和图 3f 为比例 5 : 1 时共热解 FWO 和 KAS 拟合曲线。根据 4 种升温速率实验数据进行直线拟合, 可以通过斜率计算不同转化率时的表观活化能。使用 KAS 和 FWO 计算的在不同质量比例下 EVA 和 TPT 共热解表观活化能及平均活化能的结果分别由表 4 和表 5 给出。作者前期对 EVA 和 TPT 单独热解进行了相关研究, 其中 EVA 单独热解的平均活化能为 244.6 kJ/mol, TPT 单独热解的平均活化能为

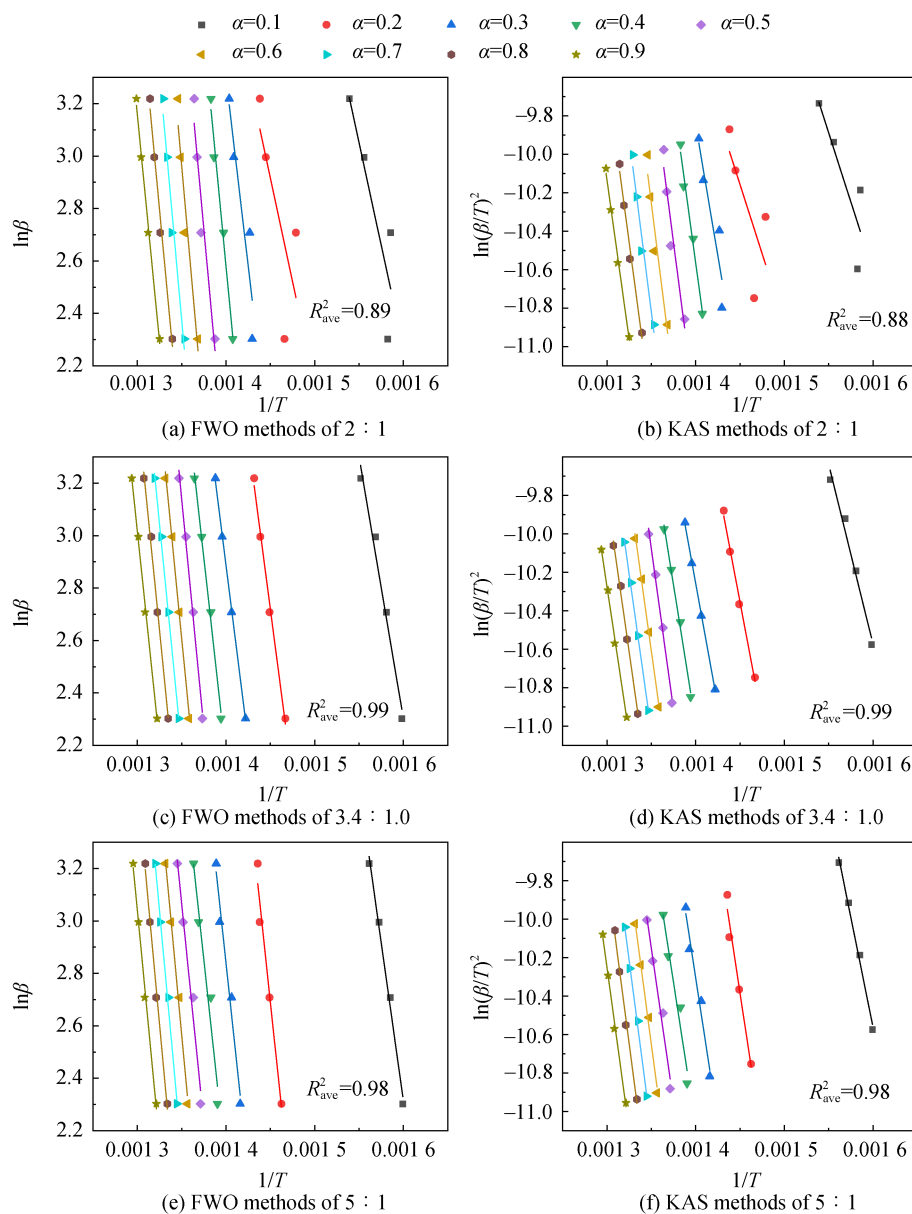


图3 不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解动力学拟合曲线
Fig. 3 Fitted curves of co-pyrolysis kinetics with different mass ratios of and TPT

表 4 基于 FWO 法的不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解表观活化能

Table 4 Apparent activation energy for different mass ratios of EVA and TPT of co-pyrolysis based FWO methods

Mass ratio	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$									Average $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
	$\alpha = 0.1$	$\alpha = 0.2$	$\alpha = 0.3$	$\alpha = 0.4$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.6$	$\alpha = 0.7$	$\alpha = 0.8$	$\alpha = 0.9$	
2 : 1	123.6	125.0	226.9	278.6	291.8	302.3	296.7	284.2	273.2	244.7
3.4 : 1.0	157.8	203.9	211.7	240.4	276.0	273.5	269.9	268.4	255.2	239.6
5 : 1	190.4	252.1	249.4	248.0	264.1	286.6	291.0	290.5	278.7	261.2

表 5 基于 KAS 法的不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解表观活化能

Table 5 Apparent activation energy for different mass ratios of EVA and TPT of co-pyrolysis based KAS methods

Mass ratio	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$									Average $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
	$\alpha = 0.1$	$\alpha = 0.2$	$\alpha = 0.3$	$\alpha = 0.4$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.6$	$\alpha = 0.7$	$\alpha = 0.8$	$\alpha = 0.9$	
2 : 1	119.4	120.1	226.9	281.2	294.9	305.8	300.4	286.5	274.7	245.5
3.4 : 1.0	155.4	203.0	210.8	240.9	278.2	275.4	271.4	269.7	255.7	240.1
5 : 1	189.8	253.8	250.5	248.9	265.6	289.2	293.7	293.0	280.5	262.8

206.8 kJ/mol。EVA 的活化能高于 TPT，表明 TPT 更容易热解。共热解的平均活化能高于 EVA 和 TPT 单独热解的活化能，表明共热解需要更多能量，进一步佐证共同热解的拮抗效应。EVA 和 TPT 比例为 5 : 1 时，共热解的平均活化能最高，为 261.2~262.8 kJ/mol，接近 EVA 单独热解的活化能^[19]。比例为 3.4 : 1.0 时平均活化能最低，为 239.6~240.1 kJ/mol，表明 3.4 : 1.0 时共热解对能量需求更低。

不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解的表观活化能随转化率变化的分布如图 4 所示。3 种比例的活化能都呈现先上升后下降的趋势。EVA 和 TPT 比例为 2 : 1 时，第 1 阶段热解相互作用较为明显， α 在 0.1~0.2 时活化能为 123.6~125.0 kJ/mol，小于其他比例，说明该阶段协同效果更好，与前文结论一致。在 α 为 0.6 时，活化能最大，为 302.3~305.8 kJ/mol。EVA 和 TPT 比例为 3.4 : 1 时，最大活化能为 276.0~

278.2 kJ/mol， α 为 0.5。EVA 和 TPT 比例为 5 : 1 时，最大活化能为 291.0~293.7 kJ/mol， α 为 0.7。随着转化率 α 继续升高，由于热解反应逐渐终止，造成活化能下降^[22]。在热解的最后阶段，残炭的形成及其组成越来越多的芳香团簇很可能主导热解过程^[23]。

2.3.2 模型法 为了进一步确定共热解的反应机理，使用 CR 法对共热解过程的反应机理进行探讨。根据相关系数 R^2 和活化能 E_a ，从 24 个模型中选择 6 种热解拟合程度最高的函数(见表 3)。使用不同反应模型的拟合曲线如图 5 所示，图 5a~图 5c 分别为 EVA 和 TPT 混合比例 2 : 1、3.4 : 1.0 和 5 : 1 时的拟合曲线。表 6 为使用不同反应模型计算的活化能 E_a 、指前因子 A 以及相关系数 R^2 。使用不同动力学模型分别计算得到的 E_a 和 A 值差异很大，表明并不是每个模型都适用实验样品，计算的 R^2 都在 0.98 以上，表明 CR 法的计算结果是可靠的。如表 6 所示，3 种比例共热解都遵循扩散反应(Diffusion)。比例为 2 : 1 时，使用 D5 模型计算共热解 E_a 为 247.8 kJ/mol， R^2 为 0.994 9，与无模型法计算得到的平均活化能相近(244.7~245.5 kJ/mol)。表明 EVA 和 TPT 比例为 2 : 1 时，共热解遵循 Z-L-T 方程，指前因子 A 为 $3.5 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ 。EVA 和 TPT 的比例为 3.4 : 1.0 时，使用 D3 计算共热解的活化能为 237.5 kJ/mol， R^2 为 0.999 5，与无模型法计算得到的平均活化能(239.6~240.1 kJ/mol)接近，表明比例为 3.4 : 1.0 时，共热解遵循 Anti-Jander 方程，指前因子为 $5.9 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}$ 。EVA 和 TPT 的比例为 5 : 1 时，使用 D6 计算共热解的活化能为 244.5 kJ/mol， R^2 为 0.996 8，与无模型法计算得到的平均活化能(261.2~262.8 kJ/mol)接近，表明比例为 5 : 1 时，共热解遵循 Jander 方程，指前因子为 $8.6 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ 。

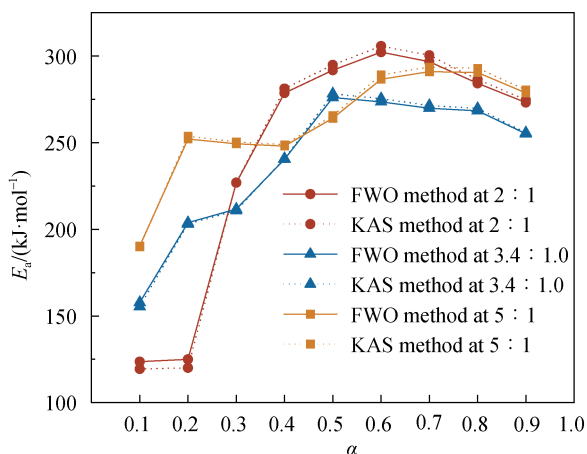


图 4 不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解过程中表观活化能随转化率变化的分布

Fig. 4 Distribution of apparent activation energy as a function of conversion rate for different mass ratios of EVA and TPT of co-pyrolysis process

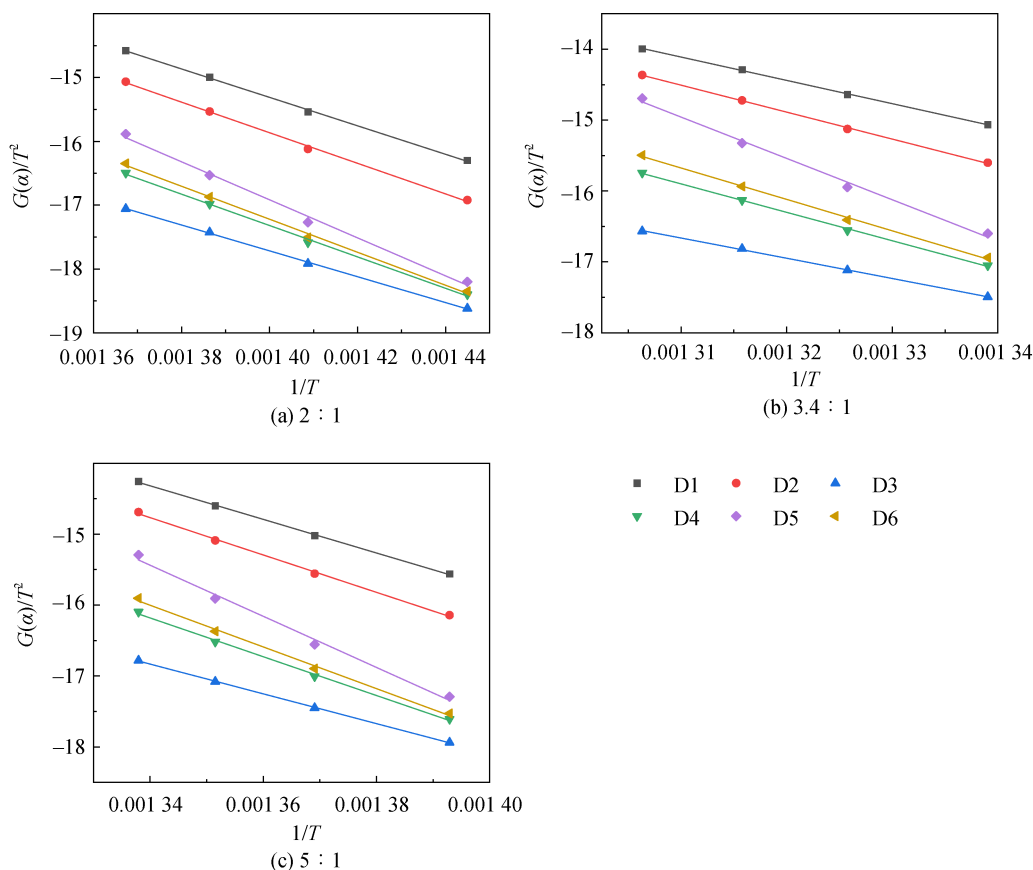


图5 不同质量比例 EVA 和 TPT 共热解 CR 法拟合曲线

Fig. 5 Fitting curves of CR method with different mass ratios of co-pyrolysis of EVA and TPT

表6 CR 法计算不同机理函数共热解动力学参数

Table 6 Kinetic parameters of co-pyrolysis for different mechanism functions calculated by CR method

Model	Mass ratio of EVA and TPT								
	2 : 1			3.4 : 1.0			5 : 1		
	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	R^2	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	R^2	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}	R^2
D1	185.4	3.6×10^9	0.999 1	273.6	2.6×10^{15}	0.999 6	197.0	1.8×10^{10}	0.999 4
D2	199.4	2.4×10^{10}	0.998 5	316.2	1.7×10^{18}	0.999 4	219.0	4.3×10^{11}	0.998 4
D3	168.5	1.7×10^7	0.999 4	237.5	5.9×10^{11}	0.999 5	174.6	3.4×10^7	0.999 8
D4	204.6	1.4×10^{10}	0.998 2	333.5	6.6×10^{18}	0.999 1	227.4	4.3×10^{11}	0.996 9
D5	247.8	3.5×10^{13}	0.994 9	484.8	5.5×10^{29}	0.994 5	299.5	1.3×10^{17}	0.992 8
D6	215.0	9.0×10^{10}	0.997 5	368.5	2.3×10^{21}	0.998 3	244.5	8.6×10^{12}	0.996 8

3 结论

本工作研究了退役光伏层压件 EVA 和 TPT 在 3 种比例下(2:1、3.4:1.0 和 5:1)的共热解特征、动力学及热解机理, 得出结论如下。

1) 共热解的主要热解温度为 300~510 °C, 质量损失率随 TPT 占比减少而增加, 当 EVA 和 TPT 的比例由 2:1 变为 5:1 时, 共热解的质量损失率由 94.5%增加至 97.9%。

2) 随着混合比例变化, 协同效应的程度随之变化, 由于 TPT 的存在又会促进结焦, 降低共热解的热解程度, 由于 TPT 占比最多, 2:1 时拮抗效应最为明显, 平均活化能为 245.1 kJ/mol。

3) 通过 CR 法拟合, EVA 和 TPT 共热解均遵循扩散机理, 其中比例 2:1、3.4:1.0 和 5:1 分别遵循扩散机理中的 D5、D3 和 D6 机制。

本工作通过研究不同质量比例光伏层压件关键有机组元共热解机理, 为光伏组件热法回收提供了

理论支持。

参考文献:

- [1] 国家能源局. 2024 年光伏发电建设情况[EB/OL]. (2025-01-27). <https://www.nea.gov.cn/20250221/f04452701c914d51a89d0c0ea6f4acd1/c.html>.
- [2] TAO M, FTHENAKIS V, EBIN B, et al. Major challenges and opportunities in silicon solar module recycling[J]. *Prog Photovolt Res Appl*, 2020, 28(10): 1077–1088.
- [3] HEATH G A, SILVERMAN T J, KEMPE M, et al. Research and development priorities for silicon photovoltaic module recycling to support a circular economy[J]. *Nat Energy*, 2020, 5: 502–510.
- [4] 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.
ZHANG Jianwen, WANG Haidong, LIANG Han, et al. *Min Metall Eng*, 2022, 42(3): 147–152.
- [5] DIAS P, MACHADO A, HUDA N, et al. Waste electric and electronic equipment (WEEE) management: A study on the Brazilian recycling routes[J]. *J Clean Prod*, 2018, 174: 7–16.
- [6] DENG R, ZHUO Y T, SHEN Y S. Recent progress in silicon photovoltaic module recycling processes[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2022, 187: 106612.
- [7] 王魁, 李金惠, 刘丽丽. 退役晶硅光伏组件中材料物质回收技术现状分析与建议[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2024, 55(6): 2117–2128.
WANG Kui, LI Jinhui, LIU Lili. *J Cent South Univ Sci Technol*, 2024, 55(6): 2117–2128.
- [8] FARRELL C C, OSMAN A I, DOHERTY R, et al. Technical challenges and opportunities in realising a circular economy for waste photovoltaic modules[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2020, 128: 109911.
- [9] LI X T, LIU H, YOU J C, et al. Back EVA recycling from c-Si photovoltaic module without damaging solar cell *via* laser irradiation followed by mechanical peeling[J]. *Waste Manag*, 2022, 137: 312–318.
- [10] MIN R, DENG W K, WANG Z, et al. Effective decapsulation method for photovoltaic modules: Limonene-induced EVA controlled swelling under sonication and debonding mechanism analysis[J]. *J Clean Prod*, 2024, 450: 141917.
- [11] FU J W, LIU J Y, XU W J, et al. Torrefaction, temperature, and heating rate dependencies of pyrolysis of coffee grounds: Its performances, bio-oils, and emissions[J]. *Bioresour Technol*, 2022, 345: 126346.
- [12] GRANATA G, ALTIMARI P, PAGNANELLI F, et al. Recycling of solar photovoltaic panels: Techno-economic assessment in waste management perspective[J]. *J Clean Prod*, 2022, 363: 132384.
- [13] 丁湧, 李文建, 陈昭宇, 等. 废旧晶体硅光伏组件 EVA 有氧热解动力学与产物特性[J]. *化工学报*, 2024, 75(9): 3310–3319.
DING Yong, LI Wenjian, CHEN Zhaoyu, et al. *CIESC J*, 2024, 75(9): 3310–3319.
- [14] 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.
DONG Li, BI Yingying, LIU Jingyang, et al. *Plastics*, 2021, 50(6): 73–77.
- [15] GUO N, WANG Z W, CHEN G F, et al. Co-pyrolysis kinetic characteristics of wheat straw and hydrogen rich plastics based on TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Energy*, 2024, 312: 133683.
- [16] SHAN T L, CHEN H, LIU T, et al. Synergistic effects in the co-pyrolysis of waste tires, plastics, and corn stalks: Kinetic and thermodynamic analyses for enhanced resource utilization[J]. *Renew Energy*, 2025, 238: 122024.
- [17] GÖNEN Ç, KAPLANOĞLU E. Environmental and economic evaluation of solar panel wastes recycling[J]. *Waste Manag Res*, 2019, 37(4): 412–418.
- [18] 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]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2016, 156: 101–111.
- [19] LI F, TAO J Y, KUMAR A, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of waste photovoltaic module: A TG-MS-FTIR study[J]. *J Clean Prod*, 2024, 444: 141267.
- [20] SINGH R K, RUJ B, SADHUKHAN A K, et al. Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization[J]. *J Energy Inst*, 2019, 92(6): 1647–1657.
- [21] SINGH R K, RUJ B, SADHUKHAN A K, et al. A TG-FTIR investigation on the co-pyrolysis of the waste HDPE, PP, PS and PET under high heating conditions[J]. *J Energy Inst*, 2020, 93(3): 1020–1035.
- [22] WANG S R, DAI G X, YANG H P, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2017, 62: 33–86.
- [23] LING C C Y, LI S F Y. Synergistic interactions between sewage sludge, polypropylene, and high-density polyethylene during co-pyrolysis: An investigation based on iso-conversional model-free methods and master plot analysis[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 455: 131600.

Co-pyrolysis of Key Organic Components in End-of-life Photovoltaic Laminates: Effect of Proportional Variations on Pyrolysis Mechanisms and Characteristics

ZHANG Yuanzhong^{1,2,3}, WANG Jianwei¹, GU Jing^{2,3}, WU Benteng^{2,3}, YUAN Haoran^{2,3}

(1. College of Energy Storage Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, Shandong, China; 2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of High-Quality Recycling of End-of-Life New Energy Devices, Guangzhou 510640, China)

Extended Abstract

Introduction China is a large country in the photovoltaic (PV) industry, with a vast amount of end-of-life (EOL) PV modules

requiring proper management. However, encapsulants (EVA) and fluorine-containing backsheet (TPT) in PV laminates, as high molecular weight organic polymers, impede subsequent PV recycling processes. Pyrolysis is an effective means for recycling end-of-life PV laminates by removing the EVA and TPT. However, in practical pyrolysis processes, EVA and TPT are inevitably co-pyrolysis together. Due to variations in manufacturing methods, the proportion of organic components differs among PV laminate models, potentially affecting their co-pyrolysis behavior—A topic that remains underexplored. This study focuses on investigating the co-pyrolysis characteristics and mechanisms of EVA and TPT at different mixing mass ratios. Kinetic modeling was employed to analyze the heat loss behavior and determine the co-pyrolysis mechanisms.

Methods The EVA hot melt adhesive used in the experiment was sourced from Jiacheng Plastics Co., Ltd (China) with a particle size lower than 100 mesh. The TPT was obtained from Youdisheng Electronic Materials Co., Ltd (China). The TPT was crushed, ground, and sieved to pass through a 100 mesh standard sieve, and then dried in an oven at 60 °C for 12 h. The mixing mass ratios of EVA and TPT were determined to be 5 : 1, 3.4 : 1.0, and 2 : 1 through literature research and experimental validation.

A thermogravimetric analyzer (TG, STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH) was used under an argon atmosphere with a flow rate of 50 mL/min. Samples of (10.0 ± 1.0) mg of EVA, TPT, and different ratios of their mixtures were placed in crucibles. The samples were heated from 50 °C to 800 °C. Based on an extensive literature review, the heating rates of 10, 15, 20 °C/min, and 25 °C/min were selected. The synergistic effect was characterized using the difference between the theoretical and actual degrees of pyrolysis (ΔW) to investigate potential pyrolytic interactions during the co-pyrolysis process. The Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method and the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method (Model-free method) were employed to calculate the activation energy, and the Coats-Redfern (CR) method (Model-free method) was chosen to ascertain the pyrolysis reaction mechanism.

Results and discussion The co-pyrolysis weight loss was divided into two stages, the first stage was treated at 300–380 °C, which was mainly due to the deacetylation of EVA to produce acetic acid. The second stage was at 380–510 °C, corresponding to the degradation of EVA and TPT long chains. At 800 °C, the co-pyrolysis of EVA and TPT with the ratio of 2 : 1 resulted in a total weight loss of approximately 94.5%, while ratios of 3.4 : 1.0 and 5 : 1 achieved higher total weight losses of 96.7% and 97.9%, respectively. As the proportion of TPT decreased, the total weight loss ratio of the mixture gradually increased, which may be due to the presence of PET in TPT. The presence of benzene rings in PET caused cross-linking of the product, generating more polyaromatic hydrocarbons and promoting coking. The overall synergistic interaction between EVA and TPT during co-pyrolysis was antagonistic effect. The antagonistic effect was most pronounced when the ratio of EVA to TPT was 2 : 1, probably due to the increase in TPT, which made the coking more pronounced. The average activation energy of co-pyrolysis was higher than that of EVA and TPT pyrolysis alone, suggesting that more energy was required for co-pyrolysis, further supporting the antagonistic effect of co-pyrolysis. The average activation energies were 244.7–245.5, 239.6–240.1 kJ/mol and 261.2–262.8 kJ/mol for EVA and TPT mass ratios of 2 : 1, 3.4 : 1.0 and 5 : 1, respectively. In order to further determine the reaction mechanism of the co-pyrolysis, the reaction mechanism of the co-pyrolysis process was explored using the CR method. The co-pyrolysis followed the diffusion controlled D5 model, D3 model, and D6 model for EVA and TPT mass ratios of 2 : 1, 3.4 : 1.0 and 5 : 1, respectively. Changes in the mechanism functions of different ratios of co-pyrolysis further indicate the influence of the mass ratio of EVA and TPT on the interactions.

Conclusions In this paper, the pyrolysis behaviour, kinetics and reaction mechanisms involved in the co-pyrolysis of EOL PV laminates at three mass ratios (2 : 1, 3.4 : 1.0 and 5 : 1) of EVA and TPT were investigated, and key findings are as follows:

1) The main pyrolysis happens between 300 °C to 510 °C. As the proportion of TPT decreased, total weight loss increased. Specifically, the weight loss rose from 94.5% to 97.9% as the EVA : TPT mass ratio increased from 2 : 1 to 5 : 1.

2) The degree of synergistic interaction varied with mixing ratio. TPT promoted char formation and reduced overall pyrolysis efficiency, particularly at the 2 : 1 ratio, where its proportion was highest. This antagonistic effect was reflected by an average activation energy of 245.1 kJ/mol.

3) Coats–Redfern (CR) model fitting revealed that the co-pyrolysis of EVA and TPT followed diffusion-controlled mechanisms. The reaction models corresponded to D5, D3, and D6 for the 2 : 1, 3.4 : 1.0, and 5 : 1 ratios, respectively.

This work provides mechanistic insights into the co-pyrolysis behavior of key organic components in PV laminates and offers theoretical support for the development of thermal recovery methods for waste PV modules.

Keywords photovoltaic laminates; co-pyrolysis; antagonistic effects; kinetics