

退役晶硅光伏太阳能电池中有价组分的回收工艺研究

张宏涛,王红雪,董宪姝,付元鹏,姚素玲,樊玉萍

(太原理工大学 矿业工程学院,山西 太原 030024)

摘要:退役晶硅光伏太阳能电池富含高价资源,具有一定回收价值,而提高高价组分分离和冶金效率,并改善黏结体系多组分分离效果,是实现资源高效回收的关键。研究了通过焙烧改性弱化 EVA(乙烯-醋酸乙烯)黏结行为,强化晶硅光伏太阳能电池多组分选择性破碎特性,通过 XRD、TG、SEM 分析了物料分布规律、EVA 黏结弱化行为及分离效果,并采用酸浸法进行目标组分的逐级回收。结果表明:经焙烧改性和破碎处理后,EVA 黏结程度降低,材料的解离程度增强,强化了破碎效果;破碎后细粒级组分产率提高 15%,不同粒度组成中有价金属发生选择性富集;通过助磨剂强化多组分的选择性解离行为,选择性破碎效果指数 φ 可达 0.112;目标组分 Cu、Ag、Al、Si 浸出率为 98.33%、94.12%、97.21%、95.17%, Pb^{2+} 去除率为 93.53%。该工艺可为退役晶硅光伏太阳能电池的短程、清洁、绿色回收工艺的开发提供技术参考。

关键词:晶硅光伏太阳能电池;高价组分;回收;解离;焙烧;改性;选择性破碎指数;浸出

中图分类号:TF803.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)05-0583-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.05.015

太阳能电池作为一种环境友好且转化率高的发电装置,近年来在世界各地迅速发展^[1]。由于政策的大力支持,今年上半年,我国光伏新增装机 102.48 GW,同比增长 30.68%,预计 2024 年我国光伏新增装机为 190 GW 至 220 GW^[2]。由于晶硅光伏太阳能电池发展较早,技术成熟,转化率高,因此市场占比最大,约达 90%。晶硅光伏太阳能电池通常由光伏玻璃、发电主体、背板材料(PET 材料)和 EVA(乙烯-醋酸乙烯)组成,其发电主体部件中 Ag、Si、Al 等金属和非金属材料具有一定回收价值^[3]。此外,晶硅光伏太阳能电池中含有铅、镉等重金属元素,合理处置背板中的有机材料和 EVA,可减少对土壤、地下水资源的威胁,保护生态系统,有效保护环境。因此对退役晶硅光伏太阳能电池进行资源化、无害化处理尤为重要^[4-5]。

目前针对退役晶硅光伏太阳能电池的处理大多采用物理法^[6-13]、化学法^[14]及外场强化分离法^[15]等。破碎、筛分后的热处理和湿法冶金技术

能有效分离回收玻璃、金属等材料^[16],特别是针对银等贵金属的沉淀和离子交换回收技术^[17],能促进资源循环利用。虽然这些技术在回收处理中发挥着重要作用,但目前还缺乏对预处理技术的深入研究,在电子废弃物的资源化处理中,分选冶炼方法已被证明是一种成熟高效的预处理技术,并得到了成功应用。因此,试验从退役晶硅光伏太阳能电池的结构和力学性能出发,研究了其破碎力学特征和组成特点,并在此基础上有针对性地选择适当的破碎方法,通过对破碎产物进行分析,判定选取方法对退役晶硅光伏太阳能电池破碎解离的有效性。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料及试剂

试验材料来自普通回收站退役晶硅光伏太阳能电池板,其各部分均保存完整。初步处理以去除外部的铝合金边框、接线盒,将主体部分裁剪成

收稿日期:2024-06-26

基金项目:山西省基础研究计划青年资助项目(202103021223045);山西省回国留学人员科研资助项目(2022-062)。

第一作者简介:张宏涛(2000—),男,硕士研究生,主要研究方向为二次资源回收。

通信作者简介:付元鹏(1990—),男,博士,讲师,主要研究方向为电子废弃物资源化。E-mail:fuyuanpeng@tyut.edu.cn。

1 cm×1 cm 大小的不规则小块。从原样品中取出一定量 EVA。

硫酸、硝酸及氢氟酸,浓度均为 16 mol/L,分别用于铝、银和硅的酸浸。

1.2 试验方法

手工拆解退役晶硅光伏太阳能电池,分析其结构组成及各部分结合方式。对退役晶硅光伏太阳能电池进行破碎,分析元素破碎产物不同组分在不同粒级的分布规律,验证该破碎方法的有效性。试验前先对样品进行焙烧改性处理,将 50 g 样品放入马弗炉中于 300 °C 下焙烧 1~7 h(共 7 组);再将焙烧后样品放入粉碎制样机(入料粒度

要求<15 mm),设置粉碎时间为 10、15、20、25、30、35、40 s,对粉碎后的样品进行筛分(图 1),实现光伏玻璃、发电主体和背板的解离;然后对分离产物进行破碎处理,利用各组分在破碎过程中的选择性破碎特性,使其在特定粒级范围内(-0.074+0.045 mm和-0.045 mm)实现有效分离,这 2 个粒级被确定为硅电池片及金属元素的主要富集体;根据各目标组分的化学性质通过酸浸逐级回收,同时对有害物铅进行处理,即用硝酸浸出 Ag 和 Cu,用硫酸浸出 Al,用氢氟酸浸出 Si,Pb²⁺采用调节 pH 方式进行沉淀捕集。

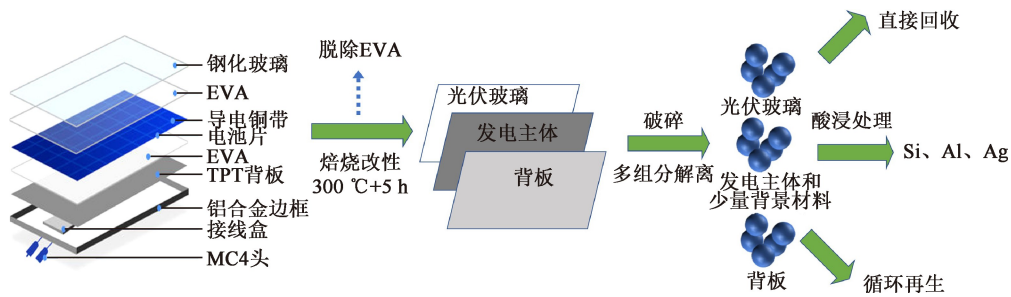


图 1 太阳能电池组分结构

1.3 测试表征

采用背散射扫描电子显微镜 (SEM-EDS, Phenom-ProX, Phenom) 对电极材料的形貌进行分析。借助 X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE, Bruker) 对粉末样品的物相组成和晶格结构进行表征,试验条件为:采用 Cu-K α (35 KV、30 mA) 辐射源,步长 0.02°,扫描速度 0.2 s/步,数据采集范围 5°~90°。通过热重分析仪 (TGA, Q500, TA) 测定电极材料的组分。采用 TA 公司热重分析仪对样品的热失重行为进行分析,试验条件为:常压,氮气流量 100 mL/min,升温速率 20 °C/min,起始温度 50 °C,设定温度 600 °C。为了探明晶硅光伏太阳能电池有机组分的关键热失重温度点,以纯 EVA 有机材料为测试样品。

2 试验结果与讨论

2.1 退役晶硅光伏太阳能电池的组成

晶硅光伏太阳能电池主要由硅电池片、光伏玻璃、EVA-背板等有机材料和金属材料组成,成分占比见表 1。电池主要为夹层结构,发电主体

为最内层的硅基电池片,被上下两层钢化玻璃包裹,最下面是封装、防水的背板材料,整体被外围的铝金属边框固定;整个材料的结合方式为黏合,硅电池片、玻璃和背板之间通过 EVA 紧密的黏接在一起,该结合方式较牢固,作用力存在分子之间,物质间由轻微相互渗透。从破碎解离的角度来看,由于黏结剂的存在,不易通过破碎的方式完成解离。破碎前若能对黏结剂进行一定预处理,则破碎效果会显著提高,在拆解过程中玻璃由于应力作用会有脱落现象。

表 1 晶硅光伏太阳能电池的组成 %

光伏玻璃	EVA-背板	硅电池片	金属材料
78.1	15.2	5.5	1.2

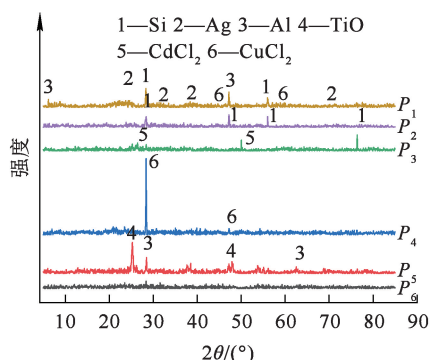
2.2 EVA 黏结剂弱化试验

为了削弱 EVA 等有机材料的包覆,使回收组分更多暴露出来,必须对有机材料进行改性。试验在不同温度下对 EVA(黏结剂)进行改性焙烧,使有机材料的黏性及延展性发生一定程度改变,减弱待回收组分的黏附性,

并通过对破碎后产物进行表征分析,寻找最佳的解离条件,为后续的破碎和酸浸回收奠定基础。

2.2.1 EVA 焙烧行为

破碎产物的各粒级组分样品的 XRD 分析,结果如图 2 所示。焙烧改性后晶硅光伏太阳能电池的解离程度由体式显微图像获取,如图 3 所示。正交试验结果见表 2。可以看出:最佳工艺条件为焙烧温度 300 °C,焙烧时间 5 h,升温速率 30 °C/min;焙烧温度对极差的贡献值最大,焙烧时间次之,说明对解离效果影响最大的因素为焙烧温度,其次为焙烧时间。表 3 为正交试验方差分析结果。可以看出:焙烧温度对退役晶硅光伏太阳能电池破碎后解离效果影响显著;在最佳试验条件下,退役晶硅光伏太阳能电池板的解离度为 66.78%,相对标准偏差为 2.53%,说明不同样品在预处理剪切过程中各组分占比存在一定偏差。



P_1 —0.045 mm; P_2 —0.074+0.045 mm;
 P_3 —0.125+0.074 mm; P_4 —0.25+0.125 mm;
 P_5 —0.5+0.25 mm; P_6 —+0.5 mm。

图 2 破碎产物的各粒级组分样品的 XRD 分析结果

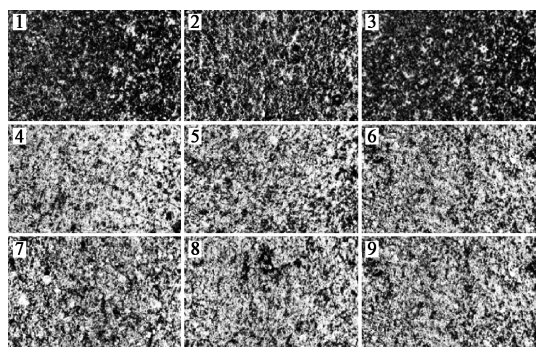


图 3 正交试验(序号 1~9)的体式显微图像

表 2 正交试验结果

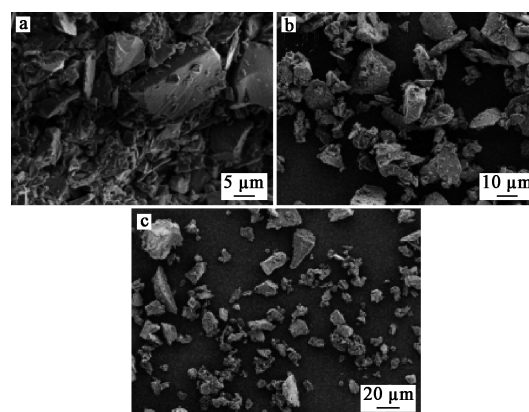
试验序号	焙烧温度/°C	焙烧时间/h	升温速率/(°C·min ⁻¹)	解离度/%
1	250	4	30	37.58
2	250	5	30	43.08
3	250	6	30	39.68
4	300	4	30	57.85
5	300	5	30	68.51
6	300	6	30	62.40
7	350	4	30	54.32
8	350	5	30	60.21
9	350	6	30	58.29
均值 1	40.11	49.92	54.76	
均值 2	62.80	56.27	53.27	
均值 3	57.61	53.47	52.58	
极差 R	22.69	6.35	2.18	

表 3 正交试验方差分析结果

因素	离差平方和	自由度	均方	F	F _{临界}	显著性
焙烧温度	848.02	2	424.01	113.85	19.00	显著
焙烧时间	60.77	2	30.38	8.16	19.00	不显著
误差	7.45	2	3.72			

2.2.2 微观形貌分析

图 4 为样品焙烧前、后的 SEM 照片。



a—焙烧前;b—焙烧后,-0.25+0.125 mm;
 c—焙烧后,-0.074+0.045 mm。

图 4 样品焙烧前、后的 SEM 照片

由图 4(a)看出,进行常规破碎时,晶硅光伏太阳能电池中由于存在 EVA 的包覆作用,细颗

粒之间会出现严重得黏结现象,导致颗粒团聚程度较高;焙烧后样品的大颗粒数量明显减少,黏结团聚现象明显减弱,EVA 包覆作用得到有效削弱,背板材料被破碎成絮状物,细颗粒逐渐暴露出来,有利于有价组分回收。

不同破碎粒级产品焙烧后(图 4(b)、(c))与焙烧前相比,颗粒间的堆叠黏结程度降低,分散程度增大,主体部分得到充分解离,有价组分包覆现象较少。

2.2.3 黏结组分焙烧失重分析

为了强化样品的破碎效果,增加细粒级产率,对材料进行解离至关重要。焙烧改性可弱化 EVA 的黏结行为,增加材料解离效果。通过热重分析太阳能电池板中 EVA 的失重情况,结果如图 5 所示。可以看出,EVA 失重过程主要分为 2 个阶段:第 1 个阶段发生在 300~400 °C 之间,失重是由于 EVA 侧基的脂键断裂,脱除了乙酸,产生短链的烷烃和烯烃物质;第 2 阶段失重发生在 400~480 °C 之间,乙酰基脱离醋酸乙烯,产生的新键重新组合成芳香族化合物,而乙烯聚合物则断裂成具有挥发性的脂肪烃。综合考虑,确定焙烧温度为 300 °C,此时 EVA 部分热解后黏结行为可得到弱化,冷却后背板材料脆性也能得到增加,更有利于破碎的进行和物质分离。

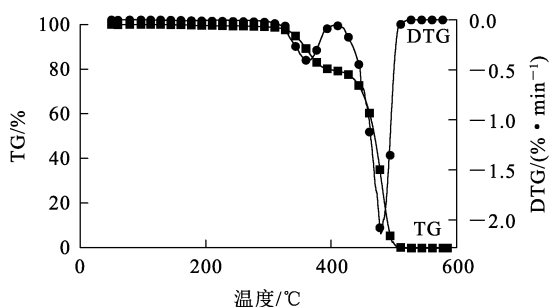


图 5 EVA 的 TG-DTG 曲线

2.3 选择性破碎强化试验

消除 EVA 后退役晶硅太阳能电池板的不同组分破碎产物的平均粒度见表 4。可以看出:EVA-背板材料的加权平均粒度较大,且远大于光伏玻璃和硅电池片的平均粒度,这是由各组分材料的破碎力学性质不同造成;背板粒度最大,很难细碎,是因为其有机材料,具有高延展性和柔韧性,不易破碎成细小颗粒;而玻璃和硅电池片平均粒度较小,是因为二者硬度较大,属于典型的脆

性材料,极易受机械力的影响,从而破碎成细粒级的产物;退役晶硅太阳能电池的破碎产物是一个由背板、玻璃和硅电池片不同组分的颗粒组成的粗细不均匀的粒群,这种破碎后的粒度差异也为筛分分离提供了有利条件。

表 4 消除 EVA 后退役晶硅太阳能电池破碎产物中不同组分的平均粒度

组分	平均粒度/mm
EVA-背板	2.320
光伏玻璃	0.072
硅电池片	0.037

消除 EVA 后退役晶硅太阳能电池各粒级破碎产物中不同组分的质量差见表 5。可以看出:EVA-背板破碎后颗粒粒级普遍大于 0.074 mm,绝大多数颗粒粒级大于 0.25 mm,破碎效率较高;光伏玻璃破碎后颗粒在各粒级均有分布,其中 -0.074 mm 粒级占比较大;硅电池片破碎后颗粒粒级都小于 0.25 mm,绝大部分富集到 -0.074 mm 粒级中,其中, -0.045 mm 粒级占比近 2/3,这是因为在焙烧过程中,背板在高温下软化,黏结性变强,可能对硅电池片的后续破碎过程产生了一定影响;背板材料在高温处理冷却改性后,其破碎产物的平均粒为 2.32 mm,相较于改性前,其破碎力学性质发生了很大的变化,整体而言,对整个材料破碎的积极影响远超于其黏结性带来的负面影响。

表 5 消除 EVA 后退役晶硅太阳能电池各粒级破碎产物中不同组分的质量差

粒级/mm	产率/%		
	EVA-背板	光伏玻璃	硅电池片
+0.5	82.14	2.27	0
-0.5+0.25	11.23	2.69	0
-0.25+0.125	5.44	8.96	1.21
-0.125+0.074	1.19	8.38	2.26
-0.074+0.045	0	64.26	30.41
-0.045	0	13.44	66.12
总计	100	100	100

综上所述,退役晶硅太阳能电池的选择性破碎效率较高,其原因在于各组分材料的破碎力学

性质存在差异。这种差异主要表现为不同组分会产生具有明显粒级质量分布差异的破碎产物。为了优化破碎效果,应充分利用这一优势,通过精确调控破碎条件,有针对性地适应各组分材料的破碎特性。

2.3.1 助磨剂对选择性破碎强化的影响

在破碎过程中,随着颗粒逐渐细化,其表面因为断键作用而带电荷,这些带电颗粒之间容易发生相互吸附作用,形成团聚体,从而使粉碎效率下降;除了粒子间因断键带电出现团聚现象外,颗粒与颗粒之间、颗粒与机械之间的碰撞摩擦,不仅会

导致温度升高,还可能使有机材料黏性增大,进一步造成颗粒间的团聚现象加剧。

二氧化硅粒径足够小,用作助磨剂可通过降低颗粒间摩擦力改善颗粒流动性;除此之外,其还具有抗黏附特性,可有效防止物料因冲击挤压而造成设备内部残留,使物料更加粉碎细化,提高细粒级产物产率。

加入助磨剂二氧化硅后,不同破碎时间和不同焙烧时间下的破碎产物粒级与产率之间的关系如图 6 所示。

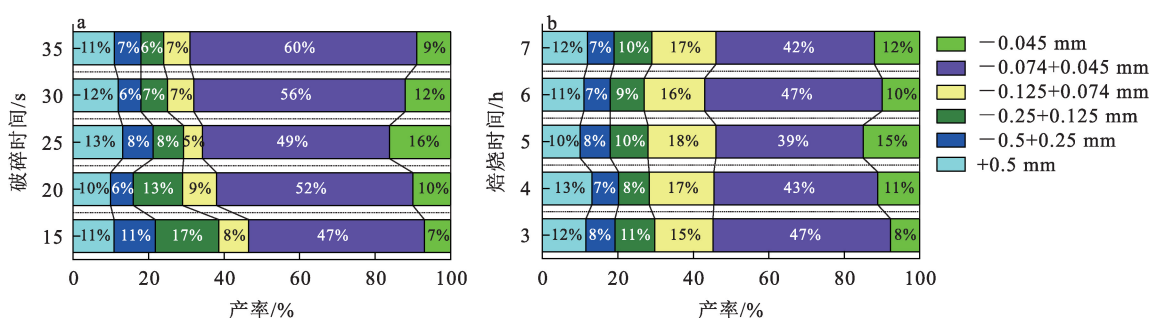


图 6 不同破碎时间(a)和不同焙烧时间(b)下的破碎产物粒级与产率关系

由图 6(a)看出:加入二氧化硅后, -0.045 mm 粒级产物产率有明显提升,随破碎时间延长其产率先升高后降低,破碎 25 s 时达最高,为 16%。由图 6(b)看出: -0.045 mm 粒级产物产率随焙烧时间延长,也呈先升高后降低趋势,并在焙烧 5 h 时达最高,为 15%;相较于改性前, +0.5 mm 粒级产物产率增加 2% 左右,变化不大, -0.074 + 0.045 mm 粒级产物产率降低 10% 左右,而 -0.045 mm 粒级产物产率增加 13% 左右,说明加入二氧化硅后,细粒级产物产率得到了一定程度提升。

2.4 选择性破碎效果的评价方法

矿物选择性越好,各组分在不同粒级的分布越不均匀,其品位与原始物料中的品位差别越大,破碎后各组分在各粒级的品位分散程度也越大。矿物品位指各粒级中该矿物品位的加权平均值,因此可通过各粒级中该矿物品位与原始物料中该组分量位的离散程度来表征选择性破碎效果。标准差是最常用的反映离散程度的指标。根据标准差公式可以得到组分 m 的选择性破碎行为指数 τ_m 。 τ_m 在矿物加工或材料破碎领域中通常用于描述不同组分(或矿物)在破碎过程中的行为差

异,主要是源于各组分之间的机械强度不同,破碎力学性质也不同,进而导致破碎产物在各粒级的分布存在差异^[18],表达式如下:

$$\tau_m = \sqrt{\frac{1}{j} \sum_{i=1}^j y_i \left(\frac{\gamma_{im} - \gamma_m}{\gamma_m} \right)^2} \quad (1)$$

式中: m —组分; τ_m —矿物组分 m 的选择性破碎行为指数; i —破碎产物粒级; j —破碎产物总分级数; γ_{im} — i 粒级破碎产物中组分 m 质量分数,%; γ_m —破碎产物组分 m 质量分数,%; y_i — i 粒级破碎产物产率,%。

根据退役晶硅光伏太阳能电池的化学组成及产率,可计算出该电池在粉碎制样机粉碎 25 s 条件下,对不同组分的选择性破碎行为指数 τ_m ,结果见表 6。通过对比 τ_m 可以判断退役晶硅光伏太阳能电池破碎中各组分选择性的强弱,其中 Si、Ag、Cu、Al 是目标回收的主要元素,Pb 为主要处理的有害元素。

表 6 不同组分的选择性破碎行为指数 τ_m

Si	Cu	Al	Pb	Ag
0.007	0.412	0.545	0.626	0.736

由表 6 看出:目标回收组分的选择性破碎强弱顺序为 Ag>Pb>Al>Cu>Si,可见,Si 的选择性破碎指数远小于其他元素。这是由于玻璃中含大量 Si 元素,XRF 对 Si 元素含量的测定包括玻璃,而玻璃是一种均相体系材料,破碎后虽在各粒级的质量分布存在差异,但在各粒级的品位差别不大,因此导致 Si 的选择性指数较小;但从晶硅光伏太阳能电池结构来看,金属元素与硅电池片结合紧密,结合各粒级产物的 XRD 图像可知,硅电池片上的晶硅在破碎后大部分富集在-0.074 mm 粒级中,所以推测晶硅的实际选择性破碎指数应与金属相差不大。由表 6 还可看出:5 种组分的选择性破碎特性都较强,这是由晶硅光伏太阳能电池的结构和物质本身的破碎力学性质导致;结合图 2 和表 5 可知,硅及金属元素主要在细粒级产物中富集,而在粗粒级中较少,各组分破碎前后品位离散程度虽较大,但同一粒级样品中各组分组成仍会影响对其选择性破碎特性的判断,因此在式(1)的基础上提出了另一个选择性破碎行为指数 ϑ_n ,表达式如下:

$$\vartheta_n = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \gamma_i \left(\frac{\gamma_{ij} - \gamma_j}{\gamma_j} \right)^2} \quad (2)$$

式中: γ_{ij} —该粒级中各组分质量分数,%; γ_j —某一指定元素质量分数,%。因在退役晶硅光伏太阳能电池中硅分布较为均匀且含量最大,所以将其设定为 γ_j 。

假设矿物 M 有 m 个不同组分,那么各组分的选择性破碎指数分别为 $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots \tau_m$,在破碎后分成了 n 个粒级,则每个粒级的选择性破碎指数为 $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3 \dots \vartheta_n$ 。为了对整个矿物的选择性效果进行评价,考察了每个组分和每个粒级的选择性破碎行为,对 τ_m, ϑ_n 加权累计得选择性破碎效果判据 φ ,2 个选择性破碎指数越大,则选择性破碎效果越好。 φ 的表达式如下:

$$\varphi = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \tau_m \times \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \vartheta_n \quad (3)$$

该判据主要是通过通过对 2 个选择性破碎行为指数的加权累计。选择性破碎行为指数 τ_m 主要是从矿物本身的机械强度出发,由于各分组的机械强度不同,破碎力学性质也不同,导致破碎产物在各粒级的分布会有差异; ϑ_n 主要是从矿物破碎后的粒径性质出发,考察各粒级中不同组分矿物的选择性破碎效果。不同焙烧温度和时间下的选择性破碎行为指数和选择性破碎效果判据如图 7、8

所示。通过对粉碎制样机不同焙烧温度和焙烧时间下,破碎 25 s 的选择性破碎行为指数和选择性破碎效果判据的计算(主要关注元素为 Si、Ag、Cu、Al、Pb),得到退役晶硅光伏太阳能电池的最大选择性破碎效果判据 φ 为 0.112,说明粉碎制样机在焙烧时间 5 h、焙烧温度 300 °C、破碎时间 25 s 条件下能使退役晶硅光伏太阳能电池达到最佳的选择性破碎效果。

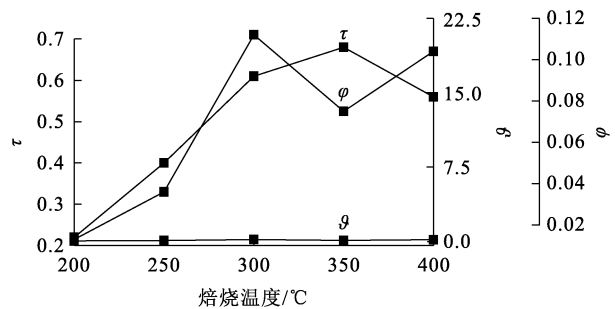


图 7 不同焙烧温度下的选择性破碎行为指数和选择性破碎效果判据

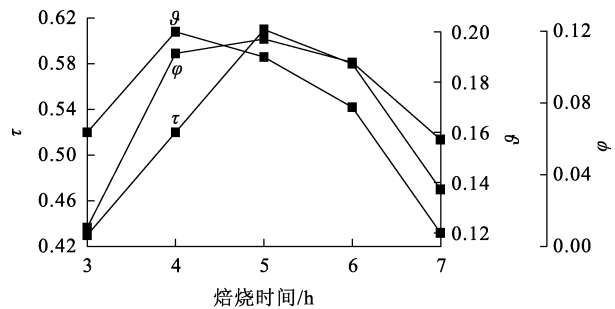


图 8 不同焙烧时间下的选择性破碎行为指数和选择性破碎效果判据

2.5 金属及硅的逐级酸浸回收

为了排除不同金属离子间的沉淀和反应干扰,用硝酸浸出 Ag、Cu,用硫酸浸出 Al,用氢氟酸浸出 Si,通过调节废液 pH 沉淀捕集其中残留杂质 Pb^{2+} 。

2.5.1 硝酸浓度对 Ag、Cu 浸出的影响

通过对退役晶硅光伏太阳能电池解离度及选择性破碎的研究,确定-0.074+0.045 mm 和-0.045 mm 两个粒级为硅电池片及金属元素的主要富集体,并将其制备成样品粉末。将电池粉末样品与硝酸按照固液质量体积比 1 : 250 混合放入烧杯中,再将烧杯置于磁力加热搅拌器上,设置温度为 60 °C、反应时间为 50 min、搅拌速率为 500 r/min。待反应完全后,

取样定容至 100 mL 容量瓶,使用 ICP-OES 测定其中 Ag 和 Cu 浓度并计算浸出率。不同硝酸浓度下的 Ag、Cu 浸出率变化曲线如图 9 所示。

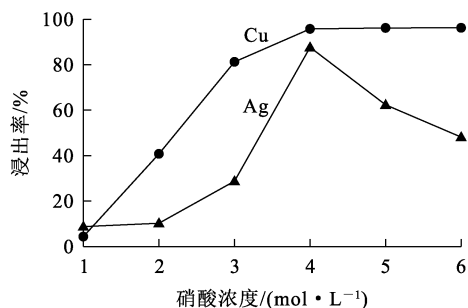


图 9 不同硝酸浓度下的 Ag、Cu 浸出率变化曲线

由图 9 看出,随硝酸浓度增大,Ag 浸出率升高;硝酸浓度增至 4 mol/L 时,Ag 浸出率达最大,为 87.65%;硝酸浓度大于 4 mol/L 时,浸出率反而下降,这可能是由于硝酸浓度变大时,Cu 会与 Ag 竞争硝酸根离子,导致 Ag 浸出率下降;Cu 浸出率受硝酸浓度影响也较大,硝酸浓度为 1 mol/L 时,Cu 浸出率较低,仅为 2.72%;随硝酸浓度增大,Cu 浸出率急剧升高,并在硝酸浓度增至 4 mol/L 时,达最大,为 95.76%;继续增大硝酸浓度,Cu 浸出率增幅不大,趋于平稳。综合考虑,确定适宜的硝酸浓度为 4 mol/L,此时 Ag、Cu 浸出效果最佳。

2.5.2 硫酸浓度对 Al 浸出的影响

将硝酸浸出 Ag、Cu 滤渣粉末样品与硫酸按照固液质量体积比 1 : 250 混合放入烧杯中,再将烧杯置于磁力加热搅拌器上,设置温度为 60 °C、反应时间为 70 min、搅拌速率为 500 r/min。待反应完全后,取样定容至 100 mL 容量瓶,使用 ICP-OES 测定浓度并计算浸出率。不同硫酸浓度下 Al 浸出率的变化曲线如图 10 所示。

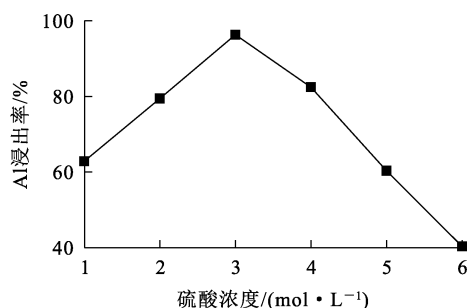


图 10 不同硫酸浓度下 Al 浸出率的变化曲线

由图 10 看出:硫酸浓度在 1~3 mol/L 范围内,随硫酸浓度增大,Al 浸出率从 62.83% 升至 96.33%;之后继续增大硫酸浓度,Al 浸出率逐渐下降,在硫酸浓度增至 6 mol/L 时降至 40.31%。这可能与溶液中氢离子浓度有关;在稀溶液中,硫酸电离能力更强,但整个体系氢离子浓度不高,所以当硫酸浓度增大时,溶液中氢离子浓度增大,使得 Al 浸出率升高;但硫酸浓度超过 3 mol/L 时,继续增大硫酸浓度,其电离能力逐渐减弱,电离出的氢离子数量也减少,造成 Al 浸出率降低。

2.5.3 氢氟酸浓度对 Si 浸出的影响

将硫酸浸出 Al 后残渣样品粉末与氢氟酸按照固液质量体积比 1 : 250 混合放入烧杯中,再将烧杯置于磁力加热搅拌器上,设置温度为 60 °C、反应时间为 50 min、搅拌速率为 500 r/min。待反应结束后,取样定容测定 Si 浓度并计算回收率。不同氢氟酸浓度下 Si 浸出率的变化曲线如图 11 所示。

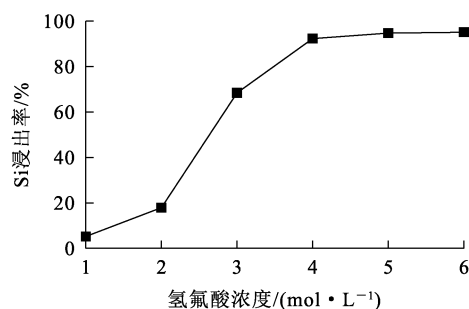


图 11 不同氢氟酸浓度下 Si 浸出率的变化曲线

由图 11 看出:氢氟酸浓度在 1~5 mol/L 范围内,随氢氟酸浓度增大,Si 浸出率升高,在氢氟酸浓度为 4 mol/L 时,Si 浸出率已达 92.34%;氢氟酸浓度大于 5 mol/L 后,Si 浸出率升幅不大。从高浓度的氢氟酸对硅的浸出率较高推断,氢氟酸与晶硅的反应主要体现了其分子型特性,而非离子型特性,即氢氟酸分子的氢原子可以与硅原子结合形成 Si—F 不依赖氢氟酸电离产生的离子,而是直接利用了氢氟酸分子的反应活性。随氢氟酸浓度增大,Si 浸出率升高,说明后续得到的晶硅产品纯度也较高。

2.5.4 废液中 Pb²⁺ 的化学捕集

在银、铜、铝的酸浸处理废液及残渣腐蚀处理后废液中残留着大量硝酸根离子、硫酸根离子、氟

离子、氢离子和铅离子等有害物质,必须对废液进行处理,使其达标排放。为了去除废液中的 Pb^{2+} ,通过加入氢氧化钠调节溶液 pH 方式,将 Pb^{2+} 以 $Pb(OH)_2$ 形式沉淀下来,之后再对沉淀物进行高温加热,得到氧化铅。不同 pH 下 Pb^{2+} 去除率的变化曲线如图 12 所示。

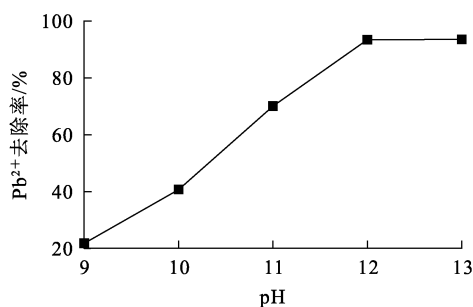


图 12 不同 pH 下 Pb^{2+} 去除率的变化曲线

由图 12 看出:废液 pH 在 9~12 范围内,随 pH 升高, Pb^{2+} 去除率升高,废弃 pH 升至 12 时, Pb^{2+} 去除率达 93.42%;pH 继续升高, Pb^{2+} 沉降速度虽变快,但最终去除率为 93.53%,相较于 pH=12 时,变化不大。说明废液 pH=12 时, Pb^{2+} 去除率基本稳定,且去除效果良好。

3 结论

在充分考虑退役晶硅光伏太阳能电池复杂黏结组分赋存特征的基础上,基于磨矿过程中粒度和组分的协同控制,探究了多组分选择性破碎行为,优化了光伏板破碎效果和细粒级组分的富集和酸浸过程,得出的主要结论如下:

1) 在焙烧时间 5 h、焙烧温度 300 °C、破碎时间 25 s 条件下,退役晶硅光伏太阳能电池能达到最佳的选择性破碎效果。

2) 硝酸浓度为 4 mol/L、硫酸浓度为 3 mol/L、氢氟酸浓度为 4 mol/L 条件下,各组分浸出效果最佳,最终目标组分 Cu、Ag、Al、Si 浸出率分别为 98.33%、94.12%、97.21%、95.17%。调节废液 pH=12 时, Pb^{2+} 去除率最佳,为 93.53%。

通过对退役晶硅光伏太阳能电池中 Ag、Cu、Si、Al 等金属和非金属材料的梯级回收,可有效提高固体废物资源化利用的经济和社会效益,对其工业化发展具有重要意义。但试验仅考虑了 Ag、Cu、

Si、Al、Pb 等元素进行的富集和酸浸,后续还可通过化学沉淀方式进一步回收退役晶硅太阳能电池,另外,玻璃、背板有机物等物质也可加以回收利用。

参考文献:

- [1] 黄庆举,林继平,魏长河,等. 硅太阳能电池的应用研究与进展[J]. 材料开发与应用,2009,24(6):93-96.
- [2] 曹恩惠. 上半年新增装机量再创新高光伏产业供需错配压力仍较大[N]. 21 世纪经济报道,2024-07-23(011).
- [3] 张红梅,尹云华. 太阳能电池的研究现状与发展趋势[J]. 水电能源科学,2008,26(6):193-197.
- [4] 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):24-26.
- [5] 张涛,吴彩斌,王成彦,等. 废弃手机锂离子电池机械破碎的基础研究[J]. 中南大学学报(自然科学版),2012,43(9):3355-3362.
- [6] 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.
- [7] 燕阳. 废旧光伏电池板多组分分离[D]. 昆明:昆明理工大学,2020.
- [8] РЕВНИЦЕВ В И. 矿物的选择性破碎[J]. 国外金属矿选矿,1993(2):1-6.
- [9] 王宏新. 研钵磨矿法选择性破碎和分离天然水矾土中的粘土矿物[J]. 国外非金属矿,1986(2):16-20.
- [10] 郑克洪,杜长龙,刘飞. 煤和矸石选择性破碎分选理论研究[J]. 选煤技术,2012(1):23-25.
- [11] 陈晓勇. 城市袋装生活垃圾选择性破碎研究[J]. 机械传动,2006(1):67-68.
- [12] 赵跃民,王全强,焦红光,等. 废弃电路板选择性破碎基础研究[J]. 中国矿业大学学报,2005(6):5-9.
- [13] 段希祥. 选择性磨矿及其因应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1991.
- [14] 董莉,刘景洋,周潇云,等. 废晶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.
- [15] KIM Y J, LEE J Y. Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,2012,98(5):317-322.
- [16] GRANATA G, PAGNANELLA F, MOSCARDINI E, et al. Recycling of photovoltaic panels by physical operations[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2014,123:239-248.
- [17] 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.
- [18] 张涛. 废弃锂离子电池破碎及富钴产物浮选的基础研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2015.

Recycling Process of Valuable Components from Decommissioned Crystalline Silicon Photovoltaic Solar Cells

ZHANG Hongtao, WANG Hongxue, DONG Xianshu, FU Yuanpeng, YAO Suling, FAN Yuping
(School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Decommissioned crystalline silicon photovoltaic solar cells are rich in valuable resources and have recovery value. Increasing the separation efficiency of valuable components and metallurgy, and improving the multi-group decomposition effect of the bonding system are the key to achieve efficient resource recovery. EVA (ethylene-vinyl acetate) bonding behavior was weakened by roasting modification, and multi-component selective crushing characteristics of crystalline silicon photovoltaic solar cells were strengthened. Material distribution, EVA bonding weakening behavior and dissociation effect were analyzed by XRD, TG and SEM, and the target components were recovered step by step by acid leaching method. The results show that after roasting modification and crushing treatment, the bonding degree of EVA decreases, the dissociation degree of EVA increases, and the crushing effect is strengthened. After crushing, the yield of fine-grained components increase by 15%, and the valuable metals in different particle size components are selectively enriched. The selective dissociation behavior of multiple components is strengthened by grinding aid, and the selective crushing effect index φ reaches 0.112. The leaching rates of Cu, Ag, Al and Si are 98.33%, 94.12%, 97.21% and 95.17%, respectively, and the removal rate of Pb^{2+} is 93.53%. This process can provide technical reference for the development of short-range, clean and green recycling process for decommissioned crystalline silicon photovoltaic solar cells.

Key words: crystalline silicon photovoltaic solar cells; valuable component; recycling; disociation; roasting; modification; selective fragmentation; leaching