退役晶硅光伏组件中铝的分质回收与再利用研究

刘志鹏[1],赵丹曦[2,3],何会超[1],丁新基[1],包国英[1],王　珊[1]

(1.青海大学 机械工程学院,青海 西宁　810016;
2.上海电气上重铸锻有限公司,上海　200245;
3.上海市大型铸锻件新材料与极端制造重点实验室,上海　200245)

摘要:退役晶硅光伏组件中铝以铝边框和电池片铝背场两种形态存在,二者回收路径差异显著,现有技术面临预处理复杂、环境负荷高等瓶颈。研究采用分质回收工艺,对铝边框采用控温重熔结合第二相强化技术制备再生铝锭,对电池片中铝采用枸橼酸-过氧化氢绿色螯合浸出体系进行选择性浸出,浸出液经浓缩、乙醇反溶沉淀后制得枸橼酸铝颗粒。结果表明:重熔铝锭平均晶粒尺寸为 162.11 μm,维氏硬度达 42.4 HV,满足国标(GB/T 1196—2023)要求;再生铝综合处理成本 1.3～2.0 元/kg,能耗仅为原生铝的 4.86%,碳排放仅为原生铝的 1/24。正交试验确定最佳浸出条件为:反应温度 80 ℃、反应时间 5 h、枸橼酸浓度 1.5 mol/L,在该条件下,铝浸出率达 95.15%;FT-IR 表征结果证实产物为枸橼酸铝,可用于制备油田调剖堵水交联剂。该工艺无须对铝边框深度预处理,避免了传统强酸体系的高环境负荷,实现了不同形态铝的高效回收,为退役光伏组件铝的绿色规模化回收提供了一条新路径。

关键词:退役晶硅光伏组件;重熔铝锭;枸橼酸;铝;浸出
中图分类号:TF821　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)05-0763-10
DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.05.016

随着全球能源结构向新能源转型,光伏已成为清洁能源的主力,预计到 2030 年,全球新增可再生能源装机容量将达 5 500 GW,年均增量约为 940 GW,同期中国光伏累计装机容量将突破 2 000 GW[1]。光伏在发电阶段虽属清洁能源,但退役后若处置不当,则可能成为高危固体废物;晶硅光伏组件的设计寿命通常为 25 年,中国第一批光伏组件报废高峰预计出现于 2030 年左右,到 2050 年退役总量将达 8 000 万 t[2]。退役组件中含有铝、铅、银、镉等金属元素及有机组分,若未经处理进行填埋,易引发水土污染。其中,铝是光伏组件的关键耗材,每生产 1 GW 晶硅光伏组件约消耗 1.2 万 t 原生铝[3],而原生铝冶炼属于高耗能、高碳排放工艺,其耗电量高达 13 000～15 000 kW·h/t;相比之下,使用再生铝的综合能耗仅为原生铝的 4.86%[4],可显著降低能耗。同时,中国铝土矿资源稀缺,供给高度依赖进口,2025 年 1—10 月进口量已达 17 140 万 t,且进口规模持续扩大。而每回收 1 t 光伏铝边框,可替代约 1.5 t 铝土矿的开采[5],从而减少进口依赖,降低光伏产业链的原材料消耗。

晶硅光伏组件中的铝主要以铝边框和电池片铝背场两种形态存在,二者回收路径差异显著:铝边框多采用机械拆解—除杂—熔铸再生工艺,部分研究通过电解提纯制备高性能铝合金[6-8];而电池片中的铝则以强酸或强碱浸出、高压静电分选作为主要回收路径,上述方法均可实现较高的回收率[9-11]。但现有技术仍存在一些关键瓶颈,制约其工业化推广:一是预处理流程复杂、场景适配性差,再生铝对废料纯度要求严格,退役铝边框因

收稿日期:2026-04-23;**修订日期**:2026-06-25
基金项目:西宁市科学技术局重大科技专项(2022-Z-03);青海省科学技术厅项目(2022-ZJ-768);青海省高等学校第十二批省级骨干教师培养对象项目。
第一作者简介:刘志鹏(1999—),男,硕士研究生,主要研究方向为光伏组件回收。
通信作者简介:王珊(1983—),女,硕士研究生,副教授,主要研究方向为光伏组件回收。E-mail:2005990025@qhu.edu.cn。

携带涂层、玻璃碎屑、胶黏剂等杂质，需经多步高能耗工序除杂；二是分离选择性不足，重熔过程中，杂质易形成脆性金属间化合物，降低再生铝性能；三是环境负荷高，酸或碱在浸出过程中会产生大量废液废气，电解与高压静电分选工艺的能耗及成本偏高，难以兼顾环境效益与经济性。

针对上述行业瓶颈，提出了退役晶硅光伏组件铝的分质回收工艺，即对铝边框与电池片中的铝分别采取差异化回收策略：对于铝边框，可省略深度预处理环节，直接通过控温熔炼与第二相强化技术制备高性能再生铝锭，从而规避预处理复杂及杂质影响性能的问题；对于电池片，则采用冷冻-低温加热的绿色预处理工艺，以避免含氟污染物的释放，同时构建枸橼酸-过氧化氢绿色螯合浸出体系，以实现铝的高选择性浸出。该工艺兼顾了回收过程的环境相容性与产品经济性，有望为退役光伏组件铝的规模化回收提供一条新路径。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料与试剂

退役晶硅光伏组件：来自青海某光伏电站。该光伏组件的构成示意如图 1 所示，由前板玻璃作为正面保护层，再用封装材料乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)将中间的晶硅电池片与背板防护层黏合在一起，并与外部支撑整体组件结构的铝边框和传输电力的接线盒共同构成。各组成部分质量比为：玻璃 70.00%、铝边框 18.00%、EVA 5.10%、光伏电池片 3.65%、背板 1.50%，其余为其他金属材料[12]。

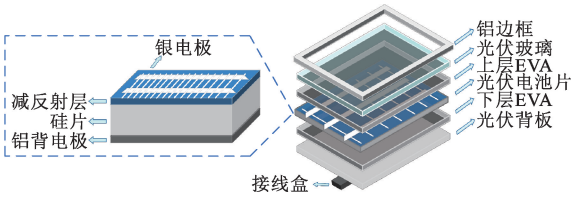


图 1 晶硅光伏组件构成示意

Fig. 1 Composition diagram of crystalline silicon photovoltaic modules

试验试剂：硝酸(分析纯，成都市科隆化学品有限公司)、盐酸(分析纯，成都市诺尔施科技有限责任公司)、枸橼酸(分析纯，天津市河东区红岩试剂厂)、过氧化氢(分析纯，成都市科隆化学品有限公司)、凯勒试剂(福州飞净生物科技有限公司)、去离子水(GB/T 6682—2008)。

1.2 试验仪器

使用角磨机(BOSCH-GWS-670)切割晶硅光伏组件和铝边框；使用熔炼炉(SG-3-10 西尼特科技有限公司)重熔铝边框；使用线切割机床(M735 苏州新火花机床有限公司)切割铝锭；使用液氮速冻机(DWC-196 佛山速展冷冻设备有限公司)分离电池片；使用电加热台(DB-XEFS 上海力辰邦西仪器科技有限公司)去除玻璃；使用马弗炉(SGL-1700C 上海钜晶精密仪器制造有限公司)热解电池片；使用卧式球磨仪(DECO-PBM-H-O-4L)破碎电池片；使用磁力搅拌器(LC-MSB-HD)加热反应溶液；使用鼓风干燥箱(BGZ-140 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司)浓缩枸橼酸铝溶液；使用台式离心机(TG16-WS 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)离心枸橼酸铝沉淀。

高温电子万能实验机(英斯特朗 5982)；金相显微镜(蔡司 Axio Scope A1)；台式硬度计(HV-1000A 莱州华银试验仪器有限公司)；金相研磨抛光机(MP-2B 广州蔚仪金相试验仪器有限公司)；场发射扫描电子显微镜(SEM，蔡司 Merlin compact)；能量散射光谱(EDS，蔡司 Merlin compact)；X 射线荧光光谱(XRF，ZSX Primus II)；电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES，ICAPQICP-MS)；傅里叶红外光谱仪(FT-IR，Nicolet 6700)。

1.3 试验流程

试验流程如图 2 所示，分为铝边框回收与电池片回收两部分。

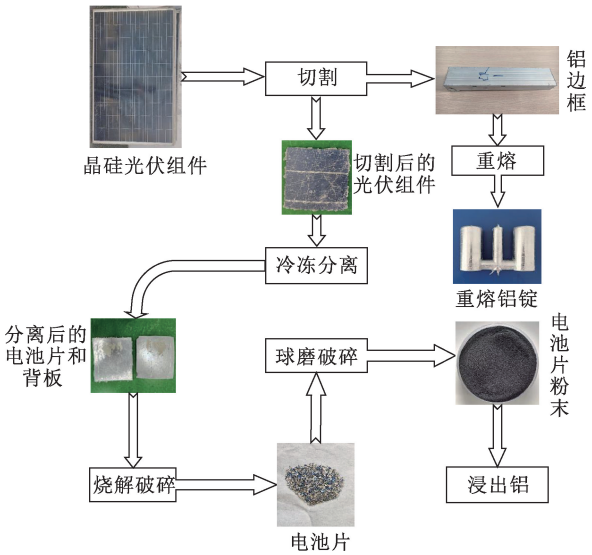


图 2 试验流程

Fig. 2 Experimental flowchart

1.3.1　铝边框重熔试验

用角磨机将铝边框切割为 100 mm×30 mm 试块，无水乙醇超声清洗（80 ℃，60 min）除杂。取 1 kg 干燥试块置于石墨坩埚，熔炼炉升温 80 min 至 800 ℃，保温 10 min；降至 760 ℃保温 30 min。去除铝液表面杂质，在铝锭中添加碳作为增强相，浇铸成型，冷却后取出铝锭。

1.3.2　硅电池片浸出试验

晶硅光伏组件的背板含氟，直接加热会释放含氟污染物，造成环境危害。因此，需预先分离背板，再经液氮冷冻实现电池片与背板分离；然后将背板放在加热台上于 200 ℃下加热 20 min 剥离玻璃，去除汇流带，对电池片进行球磨。

电池片球磨过程：将晶硅电池片倒入坩埚中，再将坩埚置于马弗炉内，以升温速率 10 ℃/min 升温至 600 ℃，保温 1 h，烧解去除 EVA；烧解结束后，将所得样品转移至行星式球磨仪中，设定球磨时间为 75 min、转速为 525 r/min 进行球磨处理，最终制得电池粉末。

电池粉末浸出正交试验：为考察不同固液质量体积比对铝浸出的效果，在固定反应温度80 ℃、反应时间 5 h、枸橼酸溶液浓度 1.5 mol/L 条件下，设置了固液质量体积比 1∶10、1∶15、1∶20、1∶25、1∶30(g/mL)5 个梯度进行单因素试验。确定固液质量体积比的影响规律与基础参数范围后，根据反应温度、反应时间和枸橼酸溶液浓度对浸出率的影响，设计 3 因素 3 水平的 $L_9(3^3)$ 正交试验，确认最佳反应参数。正交试验因素与水平见表 1。

表 1　正交试验因素与水平

Table 1　Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	A	*B*	*C*
	反应温度/℃	反应时间/h	枸橼酸溶液浓度/(mol·L^{-1})
1	40	1	0.5
2	60	3	1.0
3	80	5	1.5

配制枸橼酸溶液并进行浸出试验的具体步骤如下：首先，使用电子天平称取 1 g 电池粉末，将其转移至烧杯中，随后向烧杯内加入枸橼酸溶液和过氧化氢溶液，其中过氧化氢溶液需按总反应时长均分为 3 等份，并于不同反应时间点分 3 次加入；此后，在预设的各反应时间点分别进行浸出反应，待反应完成后，使用移液管准确量取 1 mL 浸出液并转移至 10 mL 容量瓶中，用去离子水定容至刻度，以备后续检测。

1.3.3　枸橼酸铝的制备

用氢氧化钠调节浸出液 pH 至 6.0，之后过 0.22 μm 滤膜除杂，得到滤液。取 20 mL 滤液于 40 ℃烘箱中浓缩 4 h；在温度 25 ℃、转速 300 r/min磁力搅拌条件下，向浓缩液中缓慢滴加 18 mL 无水乙醇反溶沉淀；之后以转速 4 000 r/min 离心 5 min，所得沉淀经洗涤后，于 40 ℃下干燥 1 h，得枸橼酸铝颗粒。

1.3.4　重熔铝锭的分析

将纯铝锭和重熔铝锭各制成 2 个拉伸样品，使用高温电子万能实验机进行拉伸测试（拉伸速率为 3 mm/min），并得到相对应的应力-应变曲线；使用台式硬度计测定重熔铝样品和纯铝样品的硬度。使用线切割机床将重熔铝锭切割为厚度 10 mm×10 mm×10 mm 的金相样品，样品在金相研磨抛光机上进行打磨，使用凯勒试剂进行腐蚀抛光后，在金相显微镜下观察样品表面形貌与晶粒尺寸。使用 SEM（电压5.0 kV、信号 SE2、工作距离 9.5 mm）观察样品的微观形貌。通过 EDS 图观察样品表面各元素分布情况。使用 XRF 分析铝边框和重熔铝块的各元素质量分数变化。

1.3.5　电池粉末的消解及铝含量分析

电池粉末消解：在称量纸上称取 3 份 0.25 g 电池粉末，将硝酸和盐酸按体积比 1∶3 配制25 mL王水溶液，将电池粉末与王水溶液放入烧杯中，在搅拌转速 500 r/min、温度 90 ℃条件下反应2 h。反应结束后，用 0.45 μm 滤膜过滤，得到滤液。

铝含量分析：移取 1 mL 滤液于 10 mL 容量瓶中，使用 10%的硝酸溶液定容，使用 ICP-OES 检测 3 份滤液中铝含量。结果显示，铝质量分数为 1.98%，标准偏差为 0.03%，相对标准偏差（RSD）为 1.51%，低于 3%，具有良好精密度。

1.3.6　浸出铝的分析

使用 ICP-OES 检测正交试验浸出液中铝离子含量，并分析不同试验因素和水平下的铝离子浸出效果。

1.3.7　枸橼酸铝颗粒的成分分析

使用 FT-IR 对浓缩处理所得枸橼酸铝颗粒样品进行表征分析，通过解析其红外光谱中各特征吸收峰的归属，明确该浓缩颗粒的化学组成。

2 试验原理

2.1 冷冻分离原理

鉴于层压件中硅电池片、EVA 及背板三者热膨胀系数存在显著差异，低温条件下，材料将在刚性层（硅片）与柔性层（背板、EVA）之间产生分层倾向；同时，受 EVA 玻璃化转变温度（约－30 ℃）的影响，其在低温下呈玻璃态并具有一定脆性。采用液氮（－196 ℃）进行低温冷冻处理时，该温度远低于 EVA 的玻璃化转变温度，从而显著提升层压件的低温分离效果。此外，由于铝颗粒具有较高的热膨胀系数，其在低温环境下的收缩行为将导致铝颗粒间孔隙率增大，进而使低温分离的优先发生位置集中在晶硅光伏组件的背面金属化层区域，最终促使晶硅电池片与光伏背板实现剥离，且二者表面均残留有铝组分[12]。

2.2 枸橼酸-过氧化氢浸出铝的原理

枸橼酸-过氧化氢体系浸出铝的原理如图 3 所示。

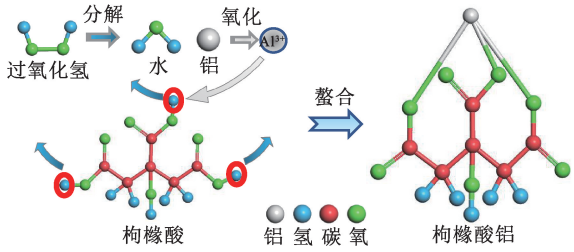


图 3 枸橼酸-过氧化氢体系浸出铝的原理

Fig. 3 Principle of aluminum leaching in citric acid-hydrogen peroxide system

铝表面的氧化铝薄膜（Al_2O_3）会阻碍铝单质的溶解，若使用强酸，会发生剧烈反应并生成大量氢气，且生成的铝离子还易水解生成氢氧化铝沉淀，导致回收困难，如反应式（1）、（2）所示。

$$2Al+6H^+ \xlongequal{} 2Al^{3+}+3H_2\uparrow \quad (1)$$

$$Al^{3+}+3H_2O \xlongequal{} Al(OH)_3\downarrow+3H^+ \quad (2)$$

枸橼酸属于三元弱酸，其加入溶液后可解离出氢离子，同时枸橼酸根（$C_6H_5O_7^{3-}$）能与铝离子形成稳定的电中性螯合物；因此，使用枸橼酸既能降低溶液中游离铝离子浓度、避免铝离子水解沉淀，又能推动溶解平衡持续向正方向进行，如反应式（3）所示。

$$2Al+6H^++2C_6H_5O_7^{3-} \xlongequal{} 2Al(C_6H_5O_7)+3H_2\uparrow \quad (3)$$

过氧化氢在酸性条件下具有氧化性，可与铝发生温和的氧化还原反应，如反应式（4）所示。

$$2Al+3H_2O_2+6H^+ \longrightarrow 2Al^{3+}+6H_2O \quad (4)$$

当过氧化氢与枸橼酸混合使用时，过氧化氢会与氢离子竞争铝失去电子，从而在一定程度上减少铝与氢离子反应所产生的氢气量，同时使生成的铝离子能直接参与枸橼酸根的配位，促使反应过程更加平稳。基于此，试验采用枸橼酸与过氧化氢的混合体系，使其与铝离子反应形成螯合物，进而从溶液中分离出枸橼酸铝。

3 试验结果与讨论

3.1 微观分析

图 4（a）～（c）为重熔铝锭的扫描电镜（SEM）分析结果。可知：扫描电镜清晰呈现了铝锭的微观形貌；中灰色区域为铝基体，而其内部则分布有部分深色富集区域，该区域对应铝锭中添加的碳（并含少量硅）所形成的第二相颗粒。该设计旨在利用碳的低密度、高硬度及良好导热性等特性，并结合铝的良好塑性，最终实现轻量化与功能化的协同目标。图 4（d）～（g）为重熔铝锭的 EDS 能谱分析结果。可知：铝基体均匀分布在整个样品表面，构成材料的主要骨架；碳元素以第二相颗粒的形式呈离散斑点状分布在铝基体中，这与图 4（a）、（b）中所标注的“C”区域相对应；硅元素来源于晶硅光伏组件，其利用硅的特性可提高铝锭的强度和硬度；铁元素则以少量点状形式分布在基体中。

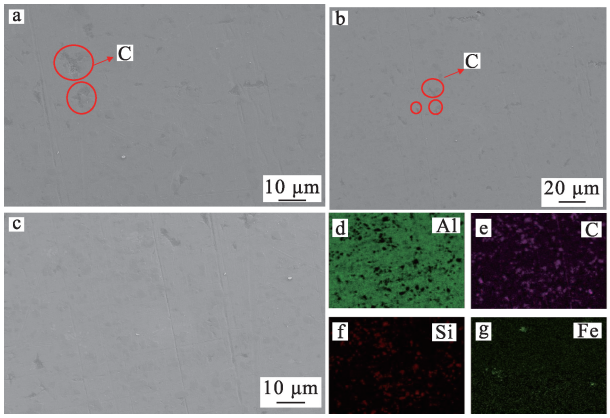


图 4 重熔铝锭的 SEM（a、b）和 EDS（c～g）分析结果

Fig. 4 SEM (a,b) and EDS (c－g) analysis results of remelted aluminum ingot

3.2　元素含量分析

用 XRF 分析铝边框和重熔铝锭中各元素质量分数，结果如图 5 所示。可知：重熔铝锭中的铝质量分数比铝边框的高，纯度也更高；碳和硅作为第二相被引入基体，其质量分数相比铝边框也有所上升。鉴于 XRF 对碳、氧等低原子序数轻元素的定量检测存在局限性，因此将 XRF 检测结果与 EDS 面扫表征相结合，进行交叉验证。结果表明，碳元素以第二相形式均匀分布在铝基体中，其质量分数范围为 10%～20%。在重熔过程中，铝液中的氧化物主要以氧化铝形式存在，且多数氧化物熔点均高于 1 700 ℃[13]，因此在设定的 800 ℃熔炼温度下，氧化物将以固态形式存在。由于氧化铝密度(3.9～4.0 g/cm³)高于同温度下铝液的密度(～2.5 g/cm³)，故大尺寸氧化夹杂会沉降至坩埚底部，而低密度团聚夹杂则上浮至熔体表面，均可通过扒渣予以去除；但在浇铸过程中，铝液会与空气接触发生二次氧化，因此氧元素无法完全去除，但其质量分数仍比原始铝边框低。在其余主要元素中，镁与铁元素的组成变化幅度较小，而其他微量杂质则在重熔过程中得到有效去除。

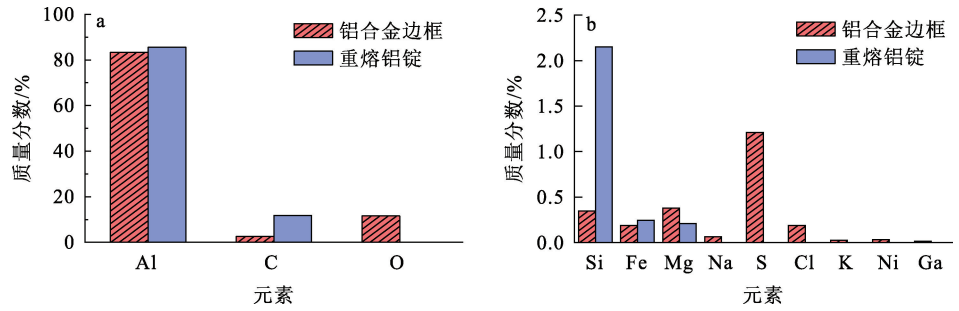


图 5　铝边框(a)与重熔铝锭(b)各元素质量分数

Fig. 5　Mass fractions of each element in aluminum frames (a) and remelted aluminum ingots (b)

3.3　拉伸与硬度分析

纯铝锭和重熔铝锭的应力-应变曲线如图 6 所示，纯铝锭与重熔铝锭的拉伸性能对比见表 2。

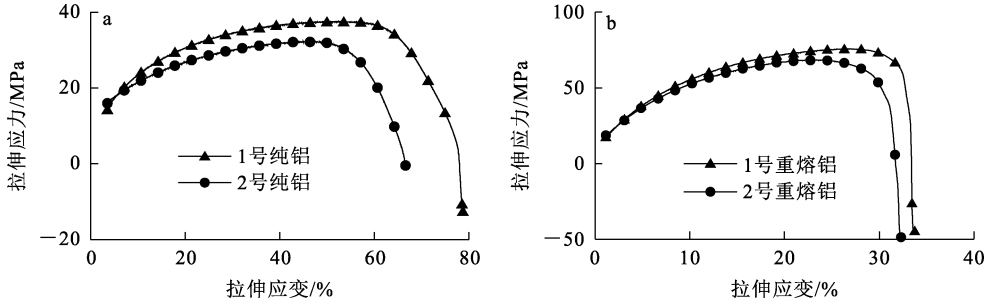


图 6　纯铝锭(a)和重熔铝锭(b)的应力-应变曲线

Fig. 6　Stress-strain curves of pure aluminum ingot (a) and re-melted aluminum ingot(b)

表 2　纯铝锭与重熔铝锭的拉伸性能对比

Table 2　Comparison of tensile properties between pure aluminum ingot and re-melted aluminum ingot

样品	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
纯铝锭	18.974 54	34.848 81	0.780 01
重熔铝锭	30.347 53	71.887 13	0.333 89

由图 6 和表 2 可知，纯铝的应力-应变曲线变化范围较大，最大应变接近 80%，其在弹性阶段后缓慢进入强化阶段，断裂前变形量较大，表现出优异的塑性，但应力峰值较低。相比之下，重熔铝锭的应变范围较小，最大应变约为 40%，其在弹性阶段后快速强化并迅速颈缩断裂，变形量虽小，但应力峰值显著高于纯铝。

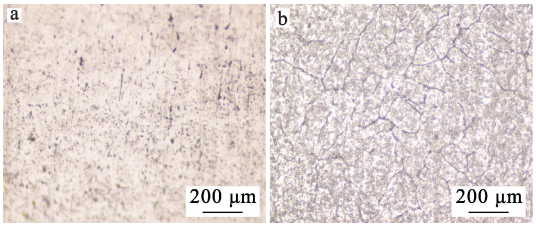
重熔铝锭的屈服强度和抗拉强度高于纯铝锭，而伸长率低于纯铝锭，这一变化主要归因于第二相颗粒的强化作用。结合图 4 的 SEM-EDS 图像与图 5 的 XRF 结果可知，重熔铝锭中添加的碳、硅等第二相颗粒弥散分布于铝基体内部。由于这些颗粒的硬度高于铝基体，在基体发生变形时，位错运动受到第二相颗粒的钉扎，材料的抗变形能力因而提高，抗拉强度和屈服强度均随之上升。

然而，第二相强化在提升强度的同时，也显著增大了位错运动的阻力，使位错难以在基体内大量滑移，材料因而更易发生断裂，伸长率相应降低。此外，重熔铝锭中尚含少量铁(0.245%)。由于铁在铝中的固溶度极低，易与铝形成硬而脆的针状金属间化合物，这些化合物会割裂铝基体在变形过程中的连续性，并在塑性变形时成为应力集中点，从而加剧裂纹扩展，进一步降低材料的塑性。

硬度测试结果显示，重熔铝锭的维氏硬度为 42.4 HV，而工业纯铝的硬度典型值为 26.3～36.8 HV，重熔铝锭标准样对应的硬度为 26.3～33.7 HV[14]，可见本研究所制重熔铝锭的硬度完全符合工业生产中铝锭原料的硬度标准。

3.4 表面形貌分析

图 7 为使用凯勒试剂腐蚀前后的金相图。可以看出：样品在未腐蚀前，其表面存在部分抛光痕迹与少量夹杂物；腐蚀处理后，样品表面出现了清晰的枝晶状组织形貌。采用直线截点法对腐蚀后金相组织进行晶粒尺寸测定，测得样品的平均晶粒尺寸为 162.11 μm，依据 ASTM 与 GB/T 标准，铝合金平均晶粒尺寸的允许范围为 2～200 μm[15]，因此本研究所制重熔铝锭的晶粒尺寸完全符合铝合金的标准要求。



a—腐蚀前；b—腐蚀后

图 7 重熔铝锭金相图

Fig. 7 Metallographic images of re-melted aluminum ingots

3.5 浸出铝正交试验

固液质量体积比对铝浸出率的影响如图 8 所示。可知，随固液质量体积比减小，铝浸出率先快速上升后趋于平缓：固液质量体积比为 1∶10 时，由于反应物与浸出剂接触不充分，传质阻力过大，铝浸出率仅为 19.56%；固液质量体积比减小至 1∶20时，铝浸出率快速提升至 95.15%，溶液中的电池粉末基本反应完全；继续减小固液质量体积比至 1∶30，铝浸出率为 96.92%，仅有小幅提升。综合考虑浸出率、试剂消耗与后续处理成本，确定选取固液质量体积比为 1∶20 作为正交试验反应条件。正交试验结果见表 3。

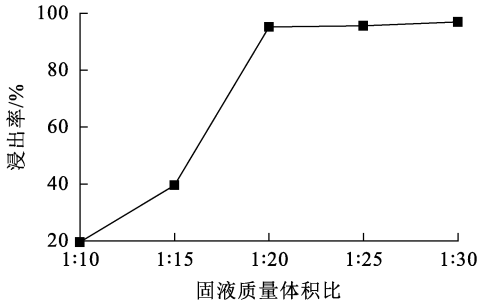


图 8 固液质量体积比对铝浸出率的影响

Fig. 8 Effect of solid mass to liquid volume ratio on aluminum leaching rate

表 3 正交试验结果

Table 3 Orthogonal experiment results

试验编号	*A* 反应温度/℃	*B* 反应时间/h	*C* 枸橼酸浓度/(mol·L^{-1})	浸出率/%
1	1(40)	1(1)	1(0.5)	14.73
2	1(40)	2(3)	2(1)	19.02
3	1(40)	3(5)	3(1.5)	14.73
4	2(60)	2(3)	1(0.5)	33.20
5	2(60)	3(5)	2(1)	51.61
6	2(60)	1(1)	3(1.5)	41.68
7	3(80)	3(5)	1(0.5)	79.77
8	3(80)	1(1)	2(1)	27.90
9	3(80)	2(3)	3(1.5)	77.33
K_1	48.48	84.31	127.70	
K_2	126.49	129.55	98.53	
K_3	185.00	146.11	133.74	
k_1	16.16	28.10	42.57	
k_2	42.16	43.18	32.84	
k_3	61.67	48.70	44.58	
极差 R	45.51	20.60	11.74	
主次顺序	$A>B>C$			
理论最优组合	$A_3B_3C_3$			

由表 3 中的极差分析结果可知，各因素对铝浸出率的影响大小顺序为：反应温度＞反应时间＞枸橼酸溶液浓度，且理论最优浸出条件为 $A_3B_3C_3$（反应温度 80 ℃、反应时间 5 h、枸橼酸溶液浓度 1.5 mol/L），在此条件下，铝浸出率达 95.15%，显著高于 9 组正交试验中所得的铝浸出率。过氧化氢的热力学性质不稳定，其在室温条件下即可发生缓慢分解，且分解速率随温度升高呈指数级上升，尤其当温度升至 40 ℃后分解速率会显著加快；同时，枸橼酸在 78 ℃左右开始脱水，在 140 ℃左右则开始出现质量损失。但试验采用在反应过程中分次加入过氧化氢的策略，有效避免了其在反应前期因局部浓度过高而快速耗尽，使体系中的氧化剂浓度维持在较温和且稳定的水平，从而抑制了高温下氧化剂的无效分解。在此条件下，高温带来的正面效应得以充分发挥：一方面，反应活化能的能垒阻碍作用显著减弱，铝的溶解反应速率明显加快；另一方面，温度升高强化了溶液中分子的热运动，促使枸橼酸、过氧化氢等反应试剂向铝表面的扩散速率加快，增加了反应试剂与铝表面的有效接触概率。因此，虽然 80 ℃已接近或超过部分试剂的热稳定温度上限，但“分次加料”的策略能有效规避其不利影响，使得高温对反应速率的提升作用占据主导，最终表现为铝的浸出效果随温度升高（从 40 ℃到 80 ℃）而显著提升，并确定 80 ℃为最佳反应温度。

3.6　枸橼酸铝的表征

干燥后枸橼酸铝颗粒的红外光谱如图 9 所示。可知：在 3 200～3 500 cm^{-1} 区域内，在 3 454.5、3 272.7 cm^{-1} 处出现了宽强吸收峰，分别对应枸橼酸根中羟基的伸缩振动；在 2 800～3 000 cm^{-1} 区域内，在 2 966.8 和 2 924.1 cm^{-1} 处出现了弱吸收峰，对应枸橼酸根中烷基链的 C—H 伸缩振动；1 500～1 600 cm^{-1} 和 1 380～1 450 cm^{-1} 区域为羧基的特征振动区间，其中 1 591.4 cm^{-1} 处的吸收峰对应羧基的不对称伸缩振动，而 1 441.7 与 1 392.5 cm^{-1} 处的吸收峰对应羧基的对称伸缩振动；在 1 000～1 300 cm^{-1} 区域内，1 193.6、1 152.9 及 1 075.9 cm^{-1} 等处出现多重吸收峰，对应枸橼酸根骨架中 C—O 键的伸缩振动；此外，在 400～600 cm^{-1} 区域内，在 547.6、592.5 cm^{-1} 处出现了吸收峰，对应枸橼酸铝中铝与羧基间的螯合配位键（Al—O）的伸缩振动，而纯枸橼酸在此处并无此吸收峰；同时，在 1 700～1 720 cm^{-1} 处出现了游离羧酸的特征吸收峰，表明枸橼酸根已通过羧基与铝离子形成了螯合配位结构。综上所述，基于 FT-IR 图谱中羟基、烷基链、羧基、枸橼酸根骨架及 Al—O 配位键各自的特征吸收峰，可证明所制产物为枸橼酸铝。

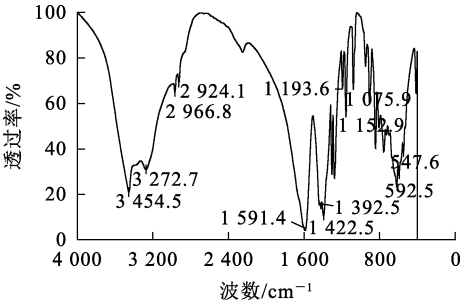


图 9　枸橼酸铝颗粒的红外光谱

Fig. 9　FT-IR spectrum of aluminum citrate particles

3.7　枸橼酸铝交联剂设想改进方案

结合图 9 结果可知，采用此方法能够成功制得枸橼酸铝颗粒。该枸橼酸铝制备堵水交联剂的具体流程如图 10 所示。具体流程可分为预处理除杂、pH 调控、真空低温浓缩、功能助剂复配、干燥成型。首先取枸橼酸铝浸出液，经 0.22 μm 水系微孔滤膜真空抽滤除杂后，滴加氢氧化钠溶液，调节 pH 至 6.0～7.0；再在 45～50 ℃真空条件下低温浓缩至固含量 60%～70% 的黏稠半固形物，冷却后加入稳定剂硫脲（枸橼酸铝质量的 0.5%～1.0%）与缓凝剂酒石酸钠（枸橼酸铝质量的 1.0%～2.0%），搅拌均匀；然后在 45～50 ℃下真空烘干至松散固体，粉碎并过 80～100 目筛，制得粉末状枸橼酸铝堵水交联剂。

基于现有制备工艺，后续可通过助剂复配、低温真空成型等手段进一步优化其性能，从而制得效果更优的枸橼酸铝交联剂。具体而言，采用低氧环境进行成型处理可减少产物受热氧化并吸附杂质，有助于产品颜色由淡黄色变为白色；同时，复配的硫脲作为稳定剂可抑制枸橼酸铝的氧化降解，防止产物泛黄，而酒石酸钠作为辅助螯合剂可与枸橼酸协同调节铝离子的配位环境，进而提升凝胶强度。

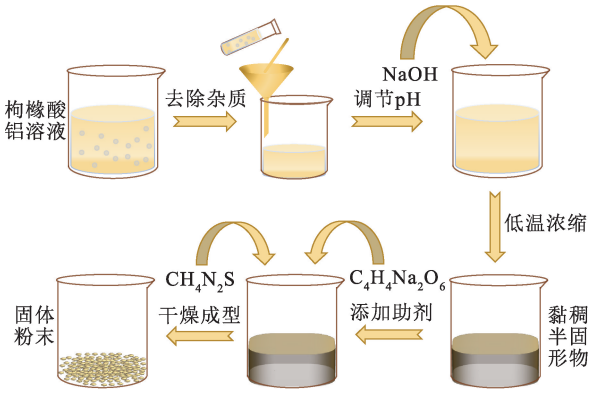


图 10 枸橼酸铝制备堵水交联剂的流程

Fig. 10 Process for preparing water shutoff crosslinking agent from aluminum citrate

3.8 工艺经济性与环保性分析

为了对退役晶硅光伏组件中铝的分质回收工艺进行经济性与环保性评估，分别从铝边框重熔再生与电池片枸橼酸-过氧化氢体系浸出两方面，与传统原生铝生产及常规化学浸出工艺进行对比。在浸出环节，枸橼酸-过氧化氢体系不使用强酸强碱，不产生高盐废水及 NO_x 等有害气体，相较于传统硫酸、盐酸、氢氧化钠等强腐蚀性浸出体系，可大幅降低环保处理费用；同时，所制得枸橼酸铝交联剂产品可直接应用于油田调剖堵水领域，其经济价值较普通铝盐产品更高。

铝边框重熔回收工艺的成本构成分析结果见表 4。根据测算，该工艺中铝边框经重熔制备为再生铝锭的综合处理成本为 1.3～2.0 元/kg。按当前市场再生铝锭价格 15～20 元/kg 计算，该工艺生产成本仅为直接采购再生铝锭成本的 8%～10%，经济效益显著。此外，再生铝生产能耗仅为原生铝的 4.86%，碳排放仅为原生铝的1/24，在实现低成本回收的同时，兼具突出的节能减排优势[4]。

表 4 铝边框重熔回收工艺成本构成分析

Table 4 Cost structure analysis of aluminum frame remelting and recycling process

成本类别	构成项目	成本/(元·kg^{-1})	计算依据
预处理	切割、打磨、清洗	0.2～0.4	包含人工费用及水电消耗
熔炼	熔炼炉能耗(800 ℃)	1.0～1.5	按现行工业电价折算电耗
耗材成本	坩埚、模具损耗	0.1	熔炼设备折旧及耐热耗材消耗
综合成本		1.3～2.0	

4 结论

采用分质回收工艺针对铝边框与电池片中铝的不同赋存形态分别采取差异化回收具有可行性，能较好地实现退役晶硅光伏组件中多形态铝的高效回收与资源化利用。对于铝边框，采用控温重熔结合第二相强化工艺，在 800 ℃熔炼温度下添加碳作为增强相，成功制备了再生铝锭，其平均晶粒尺寸为 162.11 μm，维氏硬度为 42.4 HV，满足国标对重熔用铝锭的技术要求；该工艺综合处理成本 1.3～2.0 元/kg，再生铝生产能耗仅为原生铝的 4.86%，碳排放仅为原生铝的 1/24，兼具显著的经济效益与节能降碳优势。对于电池片中的铝，采用枸橼酸-过氧化氢绿色螯合浸出体系进行回收，在固液质量体积比 1∶20 条件下，通过正交试验确定最佳浸出条件为：反应温度80 ℃，反应时间 5 h，枸橼酸溶液浓度1.5 mol/L，此条件下的铝浸出率达 95.15%，避免了传统强酸浸出工艺中有害气体及高盐废水的产生；浸出液经浓缩、乙醇反溶沉淀后可制得枸橼酸铝颗粒，FT-IR 表征证实其螯合配位结构，该产物可用于制备堵水交联剂，相较于铬系交联剂具有更好的环境友好性，可应用于油田调剖堵水领域。该工艺为退役光伏组件中铝的绿色规模化回收提供了一条可参考的技术路径。

参考文献：

[1] 彭孝仁. 中国光伏行业发展前景及用钢需求分析[J]. 冶金信息导刊，2025，62(4)：1-4.
Peng Xiaoren. Development prospects and steel analysis of China's photovoltaic industry[J]. Metallurgical Information Review，2025，62(4)：1-4.

[2] 周世发，胡广，李朝阳，等. 报废光伏组件处理处置现状与发展趋势[J]. 能源环境保护，2025，39(2)：56-59.
Zhou Shifa，Hu Guang，Li Chaoyang，et al. Current situation and development trend of end-of-life photovoltaic module treatment and disposal[J]. Energy Environmental Protection，2025，39(2)：56-59.

[3] Soares W M，Athayde D D，Nunes E H M. LCA study of photovoltaic systems based on different technologies[J]. International Journal of Green Energy，2018，15(10)：577-583.

[4] 丁宁，高峰，王志宏，等. 原铝与再生铝生产的能耗和温室气体排放对比[J]. 中国有色金属学报，2012，22(10)：2908-2915.
Ding Ning，Gao Feng，Wang Zhihong，et al. Comparative analysis of primary aluminum and recycled aluminum on energy

consumption and greenhouse gas emission[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2012,22(10):2908-2915.

[5] 闫瑾. 从几内亚矿权调整看中国铝土矿供应安全[J]. 中国金属通报,2026(4):1-3.
Yan Jin. An analysis of China's bauxite supply security based on mining right reforms in Guinea[J]. China Metal Bulletin,2026(4):1-3.

[6] 范志平，蒋常菊，雷占昌，等. 从废铝电解阴极电解质中碱浸铝[J]. 湿法冶金，2022,41(2):122-125.
Fan Zhiping,Jiang Changju,Lei Zhanchang,et al. Leaching of aluminum from waste cathode electrolyte using allkai[J]. Hydrometallurgy of China,2022,41(2):122-125.

[7] Du Sen, Zhang Shengen, Wang Jianwen, et al. Sustainable recycling of aluminum scraps to recycled aerospace-grade 7075 aluminum alloy sheets[J]. Sustainable Materials and Technologies,2024,41:e01100.

[8] Huan Shuxing,Wang Yaowu,Peng Jianping,et al. Recovery of aluminum from waste aluminum alloy by low-temperature molten salt electrolysis[J]. Minerals Engineering, 2020,154:106386.

[9] Li Weiyao, Liu Bo, Wang Sheng, et al. Short-process leaching and kinetic behaviour of aluminium and silver from waste photovoltaic modules[J]. Chemical Engineering Journal,2024,495:153455.

[10] 谢文浩，李欢，谢建军，等. 退役晶体硅光伏电池碱法回收工艺研究[J]. 中南大学学报(自然科学版)，2025,56(8):3560-3569.
Xie Wenhao,Li Huan,Xie Jianjun,et al. Study on alkaline recovery process of end-of-life crystalline silicon photovoltaic cells[J]. Journal of Central South University:Science and Technology,2025,56(8):3560-3569.

[11] 陈晓玉，张子生，赖伟东，等. 废旧光伏电池板中银和铝的高压静电分选[J]. 环境科学与技术，2020,43(8):145-151.
Chen Xiaoyu, Zhang Zisheng, Lai Weidong, et al. High voltage electrostatic separation of argentum and aluminum from waste photovoltaic panels[J]. Environmental Science & Technology,2020,43(8):145-151.

[12] Wu Zhipeng, Wang Shan, Gao Dedong, et al. A novel method for layer separation in waste crystalline silicon PV modules via combined low-temperature and thermal treatment[J]. Waste Management,2023,172:299-307.

[13] Hlavac J. Melting temperatures of refractory oxides:Part I[J]. Pure and Applied Chemistry,1982,54(3):681-688.

[14] GB/T 1196—2023　重熔用铝锭[S].

[15] Yin Deyan, Liu Huiqun, Chen Yuqiang, et al. Effect of grain size on fatigue-crack growth in 2524 aluminium alloy[J]. International Journal of Fatigue,2016,84:9-16.

Classified Recovery and Reuse of Aluminum from Decommissioned Crystalline Silicon Photovoltaic Modules

LIU Zhipeng[1], ZHAO Danxi[2,3], HE Huichao[1], DING Xinji[1], BAO Guoying[1], WANG Shan[1]

(1. *School of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining* 810016, *China*;
2. *Shanghai Electric SHMP Casting & Forging Co., Ltd., Shanghai* 200245, *China*;
3. *Shanghai Key Laboratory of New Materials and Extreme Manufacturing for Heavy Castings and Forgings, Shanghai* 200245, *China*)

Abstract: Aluminum in decommissioned crystalline silicon photovoltaic modules exists in two forms: aluminum frames and aluminum back-surface fields on solar cells, which have significantly different recovery routes. Current technologies face bottlenecks such as complex pretreatment and high environmental load. The classified recovery process was studied. For aluminum frames, temperature-controlled remelting combined with second-phase strengthening technology was used to produce recycled aluminum ingots. For aluminum in solar cells, a citric acid-hydrogen peroxide green chelating leaching system was employed for selective leaching, and the leachate was concentrated, followed by ethanol anti-solvent precipitation to produce aluminum citrate particles. The results show that the remelted aluminum ingots have an average grain size of 162.11 μm and a Vickers hardness of 42.4 HV, meeting the requirements of the national standard (GB/T 1196—2023) standard. The comprehensive processing cost of recycled aluminum is approximately 1.3-2.0 CNY/kg, with energy consumption only 4.86% that of primary aluminum and carbon emissions only 1/24 that of primary aluminum. Orthogonal experiments determined the optimal leaching conditions as follows: reaction

temperature 80 ℃, reaction time 5 h, and citric acid concentration 1.5 mol/L. Under the conditions, the leaching rate of aluminum reaches 95.15%. FT-IR characterization confirmed that the product is aluminum citrate, which can be used to prepare crosslinking agents for oilfield profile control and water shutoff. This process does not require deep pretreatment of aluminum frames, avoids the high environmental load of traditional strong acid systems, achieves efficient recovery of aluminum in different forms, and provides a new pathway for the green and large-scale recycling of aluminum from decommissioned photovoltaic modules.

Key words: decommissioned crystalline silicon photovoltaic modules; remelted aluminum ingots; citric acid; aluminum; leaching