

DOI: 10.3901/JME.2023.07.307

废旧晶体硅光伏组件回收技术研究进展*

吴智朋¹ 高德东¹ 王珊¹ 魏晓旭¹ 邵明玺¹ 辛元庆²

(1. 青海大学机械工程学院 西宁 810016;

2. 青海省产品质量检验检测院电子光伏检验中心 西宁 810016)

摘要: 随着全球光伏产业的蓬勃发展,光伏组件作为光伏电站中最关键的部件,面临着大规模的资源流失及重金属在环境中的扩散问题,回收报废光伏组件中所含的二次资源将成为解决环境污染问题、推动光伏行业可持续发展的重要途径。为实现光伏组件的高效拆解和解离,采用热、机械和化学等处理工艺备受研究者关注。在综合分析太阳能电池回收完整性的基础上,提出了晶体硅光伏组件的两种回收技术路线——废旧组件的电池无损回收路线和成分综合回收路线。对电池无损回收路线中不同的分层工艺进行了深入分析,总结归纳了电池硅片破损的原因,着重讨论了光伏组件低温破碎及高压脉冲破碎最新的研究成果、反应机理等。同时,对废旧光伏组件材料的回收再利用、经济性及环境性分析进行了系统的综述。最后,对废旧光伏组件资源化回收的发展趋势及前景进行了展望,为未来研发更加绿色高效的回收工艺提供参考。

关键词: 晶体硅光伏组件; 废旧光伏组件; 资源回收; 电池硅片; 电池无损回收; 成分综合回收

中图分类号: X705

A Review on Recycling Technology of End-of-life Crystalline Silicon Photovoltaic Modules

WU Zhipeng¹ GAO Dedong¹ WANG Shan¹ WEI Xiaoxu¹SHAO Mingxi¹ XIN Yuanqing²

(1. School of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining 810016;

2. Qinghai Provincial Product Quality Inspection and Testing Institute Electronic Photovoltaic Inspection Center, Xining 810016)

Abstract: The PV modules, as the key components of PV power generation, have been facing large-scale resource loss and the diffusion of heavy metals in the environment with the vigorous development of global photovoltaic (PV) industry. Recovery of secondary resources contained in end-of-life (EoL) PV modules will become an indispensable way to solve the environmental pollution problem and to promote the sustainable development of the PV industry. The thermal, mechanical and chemical treatment processes are used for carrying out the disassembly and dissociation of PV modules, which have been paid attention to by the researchers. The recycling methods can be classified into two types based on the analysis of the existed recycling technologies are proposed. The two types are cell-nondestructive recycling and component-integrated recycling technologies respectively. The different layering processes are presented for the cell-nondestructive recycling technologies, and the causes are analyzed for breaking the cell silicon wafer. Especially, the low-temperature crushing and high voltage fragmentation technologies are discussed to carry out the disassembly of waste PV modules. The reutilization of EoL PV module materials, the economic and environmental analysis are systematically reviewed. Finally, the developing trend and prospect of recycling of EoL PV modules are put forward, which provides the references for the development of a cleaner and more efficient recycling process in the future.

Key words: crystalline silicon PV modules; EoL PV modules; resource recovery; cell silicon wafer; cell nondestructive recycling; component integrated recycling

* 青海省科技厅资助项目(2022-ZJ-768)。20220701 收到初稿, 20230115 收到修改稿

0 前言

在传统能源逐步枯竭、环境问题日益加剧之际, 清洁能源尤其是太阳能的利用为人类提供了解决危机的又一途径。太阳能以其清洁、取之不尽、用之不竭等显著优势, 已成为发展最快的可再生能源, 其在调整能源结构、改善生态环境等方面具有重大意义。

光伏组件作为光伏电站中最核心的部件, 是绿色环保的“直流发电机”。尽管在其正常运行阶段能够实现零排放的绿色电力, 但其报废阶段对环境的影响也应被考虑在其整个生命周期评估中。由于当前报废光伏组件的回收成本高于其填埋方案, 这使得其回收过程在经济上是一个不利的选择^[1-3]。到目前为止, 全世界范围内只有约 10% 的报废光伏组件被回收利用^[4], 大多数的组件被丢弃和填埋, 随着装机容量的急剧增加, 垃圾填埋将不可持续^[5, 6]。

晶体硅光伏组件成分组成中, 玻璃约占总重的 70%, 铝边框约占 18%, 太阳能电池约占 4%, 铅、银、镓等金属约占 1%^[7](表 1), 这些材料大部分可通过回收实现循环再利用。一些光伏材料为达到性能所需的最低纯度要求而需要进行必要的提炼, 这在一定程度上增加了光伏组件的能源负担。如应用于光伏组件的硅料需要通过西门子工艺提炼到纯度高达 99.999 9%(>6 N)的太阳能级硅^[8]。另外, 一些金属材料如镓、碲等, 是作为铜、铅、锌等矿业的副产品以低浓度生产的, 需要高能量的生产技术(如电解等)^[9, 10], 从废旧光伏组件中回收这些光伏材料将大大降低加工和提炼的成本。此外, 全球光伏回收产业市场潜力巨大, 根据国际可再生能源署的预测, 2030 年全球报废光伏组件累计质量将达到 800 万吨, 2050 年累计质量将达到 8 000 万吨, 其中可回收的材料潜在的经济价值高达 150 亿美元^[11]。

表 1 1 000 kg 废旧光伏组件中各成分质量分数^[7]

组成成分	质量/kg	质量分数(%)
玻璃	700.00	70.000
铝合金边框	180.00	18.000
封装胶膜(EVA)	51.00	5.100
电池硅片	36.50	3.650
背板	15.00	1.500
电缆(含铜和聚合物)	10.00	1.000
铝电极	5.30	0.530
内部导体铜	1.14	0.110
银电极	0.53	0.053
其他金属(锡、铅、镓、镉等)	0.53	0.053

固体废弃物的浸出毒性, 是指采用规定的浸出程序对固体废弃物进行浸取, 若浸出液中污染物的浓度超过规定的标准, 则认为这种固体废弃物具有浸出毒性^[12]。大量学者对太阳能电池中重金属的浸出毒性进行了研究^[13-16], 并建议对太阳能电池按危险废物管理要求进行处理^[13]。报废光伏组件在填埋降解的过程中, 有害物质会渗入地下并污染地下水 and 环境^[17, 18], 其生态毒性和人体毒性已被纳入光伏发电的整个生命周期评估中^[18]。有实验表明 5×5 cm² 的光伏组件试样在 1 000 mL 的酸性溶液中浸取一天后, 溶液中镉和铅的含量超过了世卫组织饮用水的标准^[14]。

青藏高原是我国太阳辐射资源的高值中心, 西藏、青海两省年辐射总量分别高达 8 160 MJ/m² 和 6 951 MJ/m², 目前建立的如青海格尔木、共和、德令哈以及西藏日喀则等光伏产业园区, 已成为中国太阳能发电的重要产业基地^[19]。如果这些光伏电站中报废的光伏组件得不到合理的处置, 会造成重金属在环境中的浸出和扩散, 将极大增加三江源水系、高原湖泊和青藏高原地区整体生态体系不可逆的环境污染和破坏风险。

为了合理处置这些报废光伏组件, 欧盟于 2012 年重新修订了《报废电子电气设备指令》, 将太阳能光伏组件纳入管理范围, 出台了强制回收光伏组件的相关规定^[20], 根据生产者延伸责任制, 光伏组件制造商和分销商有法律义务在欧洲境内回收其废弃产品^[21]。我国也从 2022 年 2 月 1 日起正式执行《光伏组件回收再利用通用技术要求》国家推荐标准^[22], 该标准对光伏组件中材料的再生利用率及回收纯度做了相关要求。

2021 年我国新增光伏并网装机容量 53 GW, 截至 2021 年底, 光伏发电并网装机容量达到 306 GW, 连续 7 年稳居全球首位^[23]。为实现碳达峰、碳中和目标, 未来光伏装机容量增长将会进一步提速, 预计 2040 年之后, 陆上风电、光伏发电将成为我国未来电源结构主体^[24]。我国光伏市场自 2010 年开始高速发展, 之后每年都有大量的光伏组件装机^[25], 根据中科院电工所吕芳等^[26]的预测, 2034 年, 我国光伏电站在正常运维和良好运维的情境下, 累计光伏组件报废量将达到 60~70 GW。按照组件 20~25 年的使用寿命推算, 届时组件报废速度将按照 2010 的装机速度急剧上升。

为应对早期退役、故障组件的处置问题以及为

光伏组件报废高峰期的来临提前做好技术普及，本文通过 Elsevier 数据库对过去近十年的相关文献进行了检索，并对废旧晶体硅光伏组件回收技术研究进展进行了综述。需要声明的是，本文的开展和参考文献的筛选是紧密围绕着①光伏组件结构、②各类回收方法、③各类材料的回收再利用以及④组件回收的经济性和环境性分析这四大部分进行的。尽管本文的大部分篇幅在于光伏组件各类回收方法的研究上，但本文不可能涵盖所有的相关论文，而是着重对目前正在使用的方法以及可能改进或替代的方法进行研究。

为了总结晶体硅光伏组件回收技术的研究，许多学者从不同的角度发表了其综述文章，周哲、刘波等^[25,27]介绍了光伏组件的拆解方法，并综述了包括热处理、化学处理和机械处理在内的回收技术。DENG 等^[2]将废旧光伏组件的回收分类为升级改造和降级回收，并对组件填埋、玻璃回收、机械回收和热处理回收这四种回收方法进行了技术经济评估。CHOWDHURY 等^[28]和 LUNARDI 等^[4]对晶体硅光伏组件和薄膜光伏组件各类回收技术的优缺点进行了详细的总结。XU 等^[29]对光伏组件的生产和废物的产生情况进行了综述，介绍了报废组件的处置方法和各地的回收政策。TAO 等^[30]对光伏组件制造过程中产生的废物回收、报废光伏组件的回收及报废组件的修复再利用三种主要回收途径进行了综述，并从技术和经济的角度概述了光伏组件回收的可行性。然而，这些论文中既缺少对废旧组件的各类分层、破碎和分选等方法的细节描述，也没有对废旧光伏组件电池无损

回收的各类方法和硅片破损机理进行总结。因此，本文创新性地提出晶体硅光伏组件回收过程中的两条回收路线——废旧组件的电池无损回收路线和成分综合回收路线，主要目的是强调对废旧晶体硅光伏组件的废物管理和回收研究现状的最新综述，以及对光伏组件各材料的回收再利用、经济性和环境性的简要介绍。最后，对报废光伏组件的资源化回收的发展趋势及前景进行了展望，旨在为未来研发更加绿色高效的回收工艺提供参考。

本文余下部分具体安排如下：第一节介绍了晶体硅光伏组件的结构，并提出光伏组件回收的两条回收路线；第二节和第三节分别对这两条回收路线进行重点阐述；第四节讨论了晶体硅光伏组件各材料的回收及再利用；第五节对废旧光伏组件回收的经济性和环境性进行了分析；第六节对全文进行了总结，并对未来发展趋势进行了展望。

1 晶体硅光伏组件结构及回收路线

在光伏组件工业生产和应用市场中，晶体硅光伏组件(包括单晶硅和多晶硅光伏组件)是最常见的组件类型，其市场份额一直保持在 85%~90%^[31]。晶体硅光伏组件的结构如图 1 所示，从上到下依次是玻璃、EVA、太阳能电池、EVA 及背板。各层材料经真空层压后再安装铝边框和接线盒等部件，封装成光伏组件。封装除了可以保证光伏组件具有一定的机械强度外，还具有改善光伏组件绝缘、防潮、耐候等性能的作用。

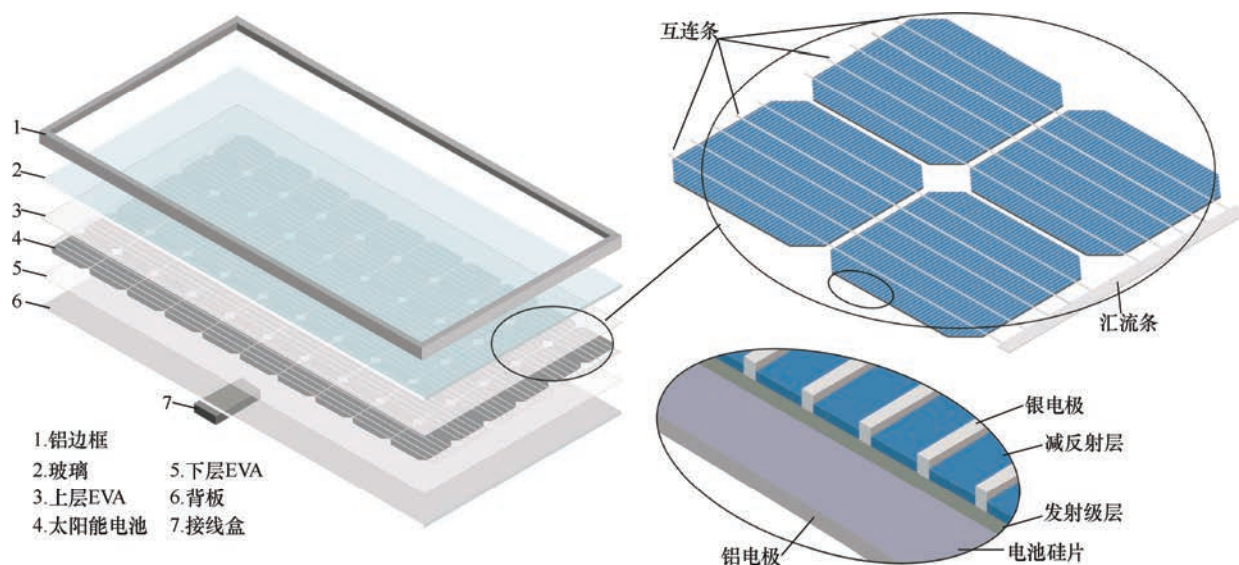


图 1 晶体硅光伏组件结构及太阳能电池微观结构示意图

太阳能电池是整个光伏组件的核心,其质量约占整个光伏组件的 4%。目前用于大规模光伏发电的商用光伏组件,其主流产品由 60 片或 72 片的太阳能电池串联而成。从电池硅片到太阳能电池的工艺流程主要包括以下四个步骤:硅片的清洗和制绒,磷扩散以形成发射级,减反射层沉积以及制备前后电极^[32]。自 2005 年以来,电池硅片厚度从 500 μm 逐渐减少到 180 μm 以下^[33, 34],随着生产技术的提高,硅片厚度仍呈下降趋势。

玻璃铺设在光伏组件的最上层,一般采用含铁量较低的超白压花钢化玻璃,通过压延工艺在玻璃表面形成花纹以增强光线的透射率。也可以使用表面平整度和透光度比普通平板玻璃更好的浮法玻璃^[35]。

光伏组件中最常用的封装材料是乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA),其分子式为 $(\text{C}_2\text{H}_4)_n\cdot(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_m$,如图 3 所示。醋酸乙烯酯(VA)的含量对 EVA 的性能影响很大,VA 含量越大,EVA 的粘结性、透光率、柔软性就越好,目前工业界中适用于光伏组件封装的 EVA 胶膜,其 VA 含量一般为 28%~33%^[36, 37]。

背板通常为 Tedlar[®]/PET/Tedlar[®](即 TPT 膜)三层夹芯结构,最外层一般为耐候的氟膜(如聚氟乙烯 PVF,商业上被称之为 Tedlar[®])或者改性的耐候 PET,中间层为 PET 聚酯薄膜具有良好的电绝缘性能,内层和 EVA 具有良好的粘结性能^[38, 39]。背板将组件内部与外部环境隔离,实现电绝缘,使组件能够在户外长时间运行。

已完成电池封装,尚未安装接线盒、引出线和边框,由两层或多层相同或不同的材料粘合制成的光伏组件预制品称之为光伏层压件^[22](如由玻璃、EVA、太阳能电池及背板粘合成的整体可称为层压件)。

光伏组件制造商已将光伏组件寿命设计成 25~30 年或更长时间,以最大限度的平准化度电成本^[40-41]。铝框、玻璃及封装材料的应用在提高光伏组件的寿命和环境适应性的同时,也为光伏组件报废阶段的拆解回收带来了难题。

光伏组件回收过程中最关键的步骤是去除/解离组件中的 EVA 层^[42-43]。EVA 胶膜在常温下为固体,在组件层压过程中,熔融 EVA 中的偶联剂一端与 EVA 结合,另一端分别与玻璃、太阳能电池、背板结合,EVA 固化后将电池、玻璃和背板粘成一个整体(层压件)。且在光伏组件 EVA 的基本技术指

标中,EVA 层与玻璃之间的粘接强度一般大于 40 N/cm,无法通过手工剥离^[44]。

根据晶体硅光伏组件目前的回收方式及工艺水平,基于其回收过程中电池硅片的完整性考虑,可将现有的回收方式分为两大类:电池无损回收路线和成分综合回收路线。电池无损回收路线关注回收电池硅片的完整性,所采用的回收工艺通常很大程度上受到“无损硅片”的限制,并期望将回收的电池硅片直接再用于生产光伏电池,从而降低制造光伏组件的成本;而成分综合回收路线则不集中关注电池硅片的完整性回收工艺上,而是综合考虑组件中各成分的回收价值和环境评估,力争使回收效益最大化。

针对 EVA 封装剂所带来的拆解难题,部分学者采用热、机械或化学处理的工艺去除光伏组件中的 EVA 层,从而实现各层材料的分离,这几种工艺可归纳为无损电池回收路线中组件分离的一部分。解离组件后得到无损太阳能电池,通过刻蚀清洗工艺,可获得高纯度的电池硅片;各项性能符合标准的电池硅片可直接用于制造再生电池,该回收路线如图 2 路线(a)所示,其核心目标是回收完整高纯硅片。

成分综合回收路线比较复杂,光伏组件通过常温破碎(需要热或化学处理以实现进一步解离)或低温机械破碎后,可针对破碎产品中不同的材料通过单次/多次、相同/不同的分选工艺,分别对其进行分选富集和提取。为了达到欧盟所规定的光伏组件最低回收标准要求(85%的回收率和 80%的再利用率^[45]),可优先提取破碎产物中的玻璃,这将大大减少剩余材料的处理时间和处理量^[41, 46]。对于价值更高的金属材料和硅料,可通过湿法冶金等进一步提高其纯度和质量,以将其投入该材料供应链的高价值部分(如冶金级硅料,价格在 2\$/t 左右,而太阳能级硅料,价格在 10\$/t 左右^[47]),提高回收过程的经济可持续性^[47-49]。

除了常温破碎和低温破碎,还可采用高压脉冲破碎。高压脉冲对组件中的金属材料有更高的选择性,如通过改变电压、电极间隙和脉冲数等放电参数,可优先/依次破碎组件中相邻材料之间介电常数差异最大的组分,提高如银等高价金属在细小粒径下的富集程度^[50]。该回收路线如图 2 路线(b)所示,其可实现玻璃、金属和硅料等组分的综合回收与利用。

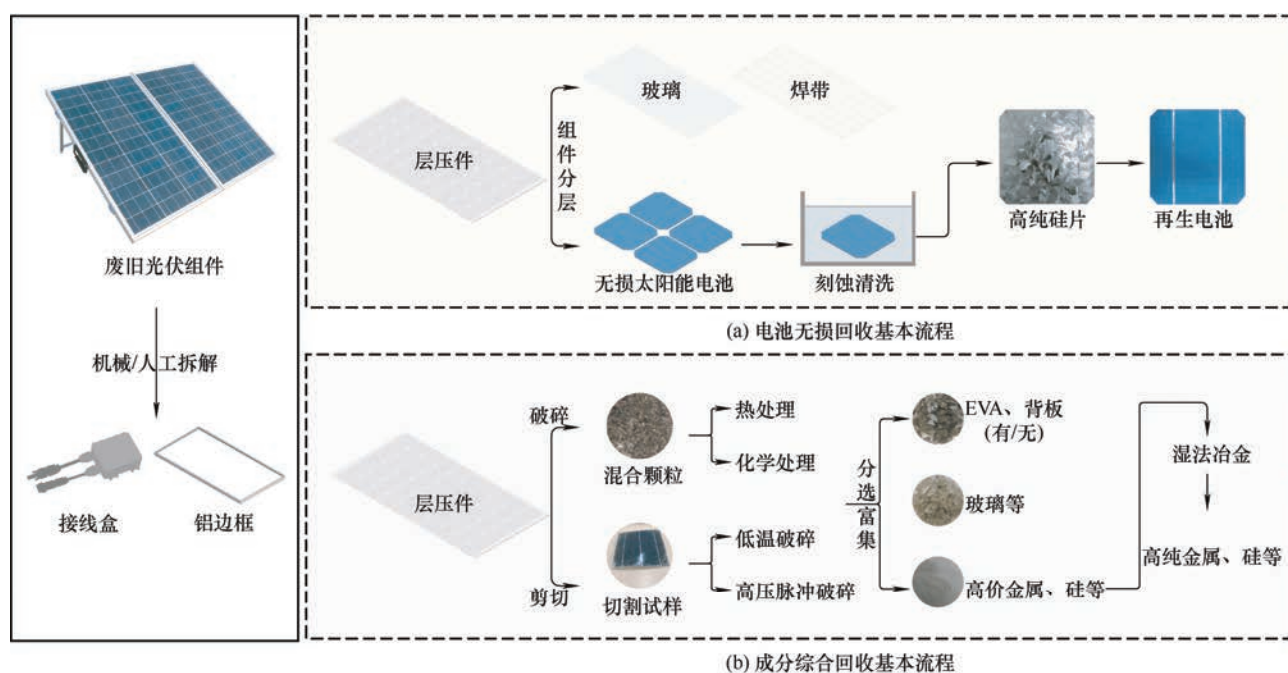


图 2 晶体硅光伏组件回收路线图

2 废旧电池无损回收

回收无损和可重复使用的硅片是报废光伏组件回收过程中最有吸引力的目标之一。造成光伏组件失效的重要原因是封装胶膜受紫外线老化或分解以及热应力对互连条的破坏等,而硅片的寿命比组件的寿命长得多^[51]。此外,太阳能级硅的纯度要求高于 6 N,切割一根硅锭所花费的时间长、产能低,制造过程需要大量的能源消耗,其成本约占组件总成本的一半^[47, 52],而从废旧组件中回收硅所需要的能源和成本则相当于直接制造太阳能级硅成本的三分之一^[53]。如果可以采用合适的回收工艺从报废光伏组件中回收无损电池硅片,就可以大大降低光伏组件的制造成本。高价值的硅片再利用对于降低其潜在的环境风险和生产成本,推动光伏产业可持续发展具有重要意义^[30, 54]。

2.1 化学处理分层

EVA 由非极性结晶体的乙烯链段和极性非晶体的醋酸乙烯链段组成^[44, 55],相对于 HNO_3 等无机酸,非极性溶剂(如苯、甲苯)和极性溶剂(如乙醇、甘油)等有机溶剂对 EVA 有更好的溶解效果。BRUTON 等^[56]采用硝酸溶解去除层压件中的 EVA,但这个过程伴随着高的酸消耗和有害氮氧化物气体的排放,且硝酸难以渗透到组件内部,尽管提高溶液温度可以加快溶解效率,但仍需要 7~14 d 的反

应时间。DOI 等^[51]研究了丙酮、甲苯、乙醇、四氢呋喃、三氯乙烯、甘油等有机溶剂对交联 EVA 和非交联 EVA 的溶解性能,结果表明大多数有机溶剂能够有效溶解非交联 EVA,而对于交联 EVA,80 °C 下仍需反应 7~10 d。KANG 等^[57]研究表明有机溶剂溶解过程中,EVA 部分溶解,部分膨胀,膨胀的部分仍附着在玻璃和电池硅片的表面,不足以完全去除 EVA,需要进一步热处理以获取干净的玻璃和太阳能电池。有机溶剂(如甲苯、三氯乙烯、四氢呋喃等)在 80 °C 下膨胀/溶解交联 EVA 的原理图如图 3 所示,溶剂中的羟基官能团(-OH)与 EVA 中的酯键发生酯交换裂解从而导致 EVA 膨胀/溶解。

为了缩短反应周期,亦有学者采用超声波辐照、微波加热等辅助工艺加快 EVA 的溶解速率^[58-60]。利用超声波的空化作用,有机溶剂中的微小气泡(空化核)在超声场的作用下生长、破灭,破灭时气泡周围液体冲入气泡而在局部位置产生高温高压,从而加快反应速率。微波加热则利用光伏组件各层材料热膨胀系数及对微波吸收率的差异,各层材料不同程度的加热和形变,导致层间界面处微小缝隙的产生,促进有机溶剂渗入组件内部充分溶解 EVA。

KIM 等^[58]在有超声波辐照的条件研究了邻二氯苯、三氯乙烯、甲苯及苯 4 种有机溶剂对 EVA 的溶解效果,实验表明在超声波辐照功率为 900 W、邻二氯苯为 3 mol/L、反应温度为 70 °C 的条件下,

30 min 内完全溶解 EVA。AZEUMO 等^[59]报道了使用甲苯作为溶剂, 在 60℃、超声波功率 200 W 的条

件下, 60 min 内完全溶解 EVA。

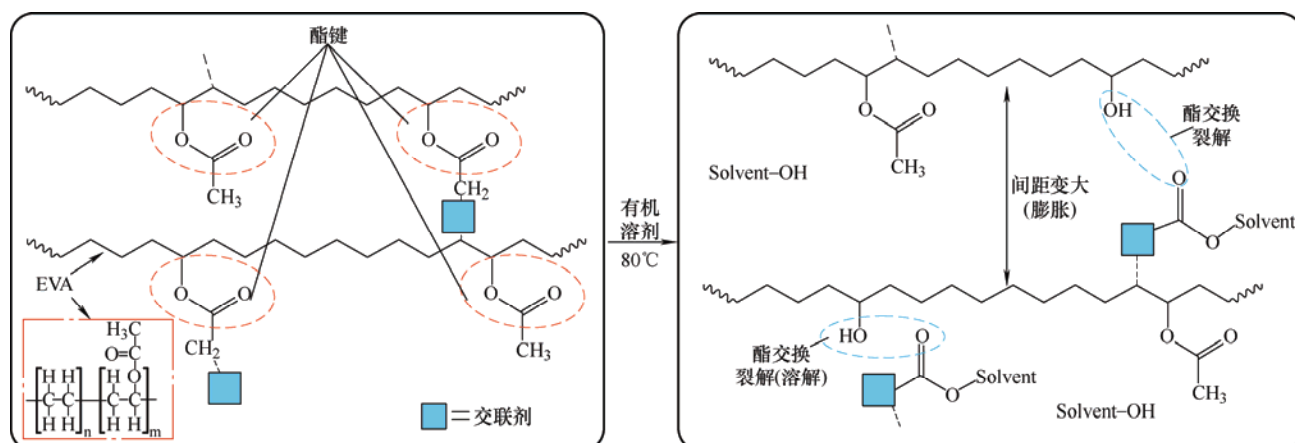


图 3 有机溶剂溶解 EVA, EVA 膨胀、溶解机理图

PANG 等^[60]实验表明微波加热可加热层压件中除玻璃以外的所有材料, 且在 30~75℃温度范围内, 玻璃与 EVA 之间的热膨胀系数差异较大从而导致不同程度的形变, 促成了层间缝隙的形成并加快了有机溶剂的渗入。研究表明在三氯乙烯为 4 mol/L、固液比为 50 g/L、反应温度为 70℃的条件下, 2h 内可完全溶解 EVA^[60]。

天合光能、上海交通大学等机构对水热反应分离光伏组件玻璃进行了相关研究^[61, 62]。水热反应是指在密闭的反应容器中, 在高压(2~50 MPa)条件下, 以高温水(150~600℃)作为反应溶剂进行的化学反应。徐杨等^[62]研究结果表明在 270℃、1 mol/L 的 NaHCO₃、反应釜水填充率为 50%的条件下反应 3 h, 部分 EVA 发生水解, 可有效去除上层 EVA 的粘接能力, 从而分离回收玻璃。

化学处理分层由于需要大量的化学试剂、反应周期长等缺点, 不太可能成为一个可行的工业化过程, 同时, 处理化学废液和氮氧化物等有毒气体不仅大大增加了组件回收的复杂性及处理成本, 而且极可能对环境造成不可逆的污染和破坏。

2.2 热处理分层

从经济和生态的角度来看, 与需要使用昂贵和有毒试剂的化学处理工艺相比, 热处理分层似乎是更有利的选择。热解过程包括在无氧环境下将材料加热到高温, 将其中有机挥发性物质分解成气体和液体, 而金属、玻璃等无机成分在此过程中几乎没有任何改变, 通过该方式去除光伏组件中的 EVA 和背板。热解过程特别适用于材料中含有有机成分的报废电子电气设备的处理^[63]。且热解过程中可通入

氮气等惰性气体, 避免光伏组件中一些材料如银电极的氧化和阻燃剂的分解^[64], 同时有机成分热解的去除率比化学溶解更高, 减少残留有机物的附着, 获取表面更干净的玻璃和太阳能电池。

FRISSON 等^[65]采用高温流化床气化组件中的 EVA 和背板从而实现组件的分层, 在 450℃的氮气气氛、流化床沙粒速率以及组件放置角度适宜的条件下热处理 45 min, 玻璃的回收率接近 100%。

WANG 等^[66]采用两步加热, 第一步在 330℃下加热 30 min, 该温度低于 EVA 的热解温度, 而背板则在该温度下失去强度(Tedlar®背板在-73℃~107℃具有良好的热稳定性, 在 260~300℃下失去强度), 手工将背板从组件中分离出来。第二步在 400℃下热解 EVA 和残留的背板 120 min, 可回收完整的玻璃。GIRARDIN 等^[67]实验表明在 400℃时 EVA 分解并不完全, 回收的太阳能电池和焊带会被有机残留物所污染。

DIAS、ZHANG 等^[42, 68]进一步优化热解工艺, 分别在 1 L/min 和 0.5 L/min 的氮气流量下, 500℃热解 30 min, 可去除层压件中大于 99%的聚合物, 层压件得以分离。董莉、徐创等利用热重分析同样表明 EVA 最终失重温度在 500℃左右^[69, 70], 在空气和氮气两种气氛, 管式炉 500℃的条件下, EVA 的失重率均达到 99%以上^[69]。

尽管热处理法可有效地去除 EVA 层并解离光伏组件^[68], 但由于背板含有氟化物, 其燃烧产生的主要气体有以下几种: HF、CO、CO₂、含氟有机化合物、芳香族碳氢化合物等^[71, 72], 带来了有害气体释放的新问题。因此, 选择辅助工艺, 如

200 °C 的热预处理或机械预处理是十分有必要的, 如 WANG、FIANDRA 等^[66, 73]使用两步加热法, 在第一步加热结束后手动剥离背板, 或在光伏组件热处理前使用铣床等机械方式去除组件的背板层^[43]。

EVA 的热解过程及热解产物复杂, 产生的气体需要在排放前进行处理, 这不仅增加了额外的处理成本, 也增加了对环境的影响^[42, 74]。虽然提供了无损硅片回收的可能性, 但热处理过程不稳定和不可控, 实际应用起来困难^[54]。此外, 热处理过程也会造成某些材料在一定程度上的浪费, 除了背板和 EVA 热解损失之外, 还检测到热解气体中一些气相金属(如铬、铅等)的释放以及热解灰烬中一些金属(如银, 铅等)的存在^[75]。

2.3 机械处理分层

光伏组件的机械处理分层并没有明确的定义,

如 PADOAN 等^[48]有机溶剂溶解 EVA 的过程纳入为机械处理, 而将化学试剂提取金属成分的过程定义为化学处理, DENG 等^[2]将光伏组件 EVA 的水热反应归纳为机械处理。在本文中, 定义处理过程中温度低于 EVA 的热分解温度(EVA 开始热分解温度为 260 °C^[10, 25]), 通过机械或人工的方式解离光伏组件玻璃与剩余组分并可能回收无损硅片的过程为机械处理分层。

机械处理分层的研究相对较少, 一方面由于光伏组件结构的原因, 电池硅片薄而脆弱(如图 4 所示, 光伏组件型号为晶科能源 JKM250P-60), 电池硅片、EVA 及背板厚度分别约为 201 μm 、343 μm 及 303 μm , 采用机械装置对其进行分离的难度较高; 另一方面由于 EVA 层与相邻层的粘接强度大, 一般需要进行加热处理, 加热可以从外部对组件进行加热, 也可从组件内部自身进行加热。

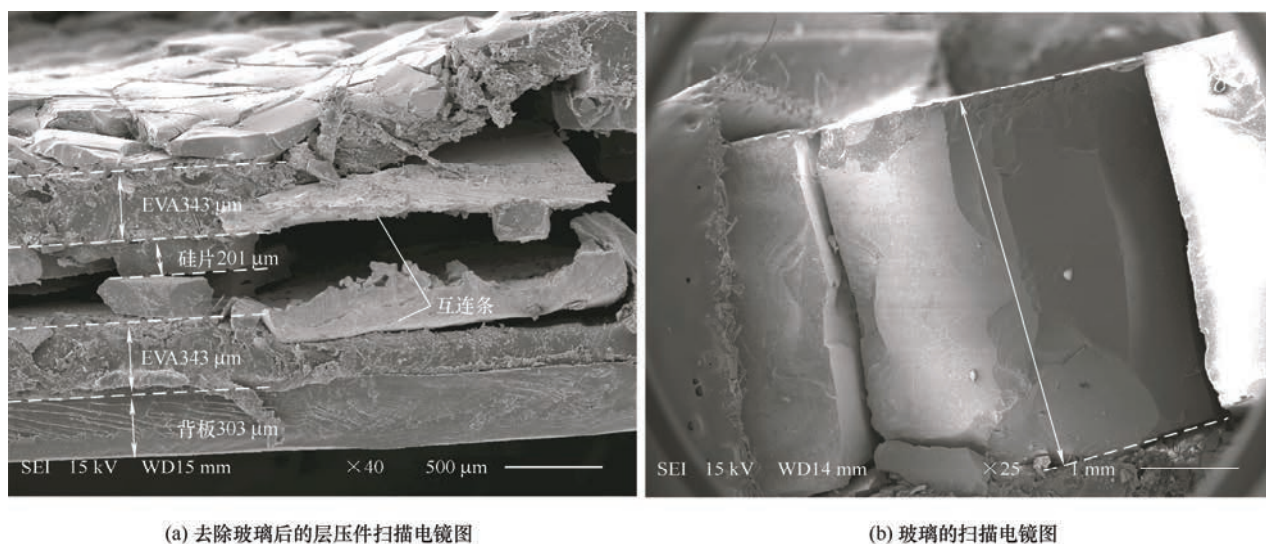


图 4 晶体硅光伏组件截面扫描电镜图

热刀法为日本 NPC 公司的专利技术, 可用于光伏组件完整玻璃的回收。该方法将层压件放置在两个滚轮之间, 通过与 1 m 长、180~200 °C 的热刀进行相对运动, 从而将玻璃与剩下的层压件分开^[76]。

DONI 等^[74]采用射频加热的方式对组件进行加热, 该工艺的特殊之处在于光伏组件(作为电介质材料)被放置在两个平面电极之间, 电磁场激发材料分子运动, 使光伏组件材料内部自身发热。加热温度低于 EVA 和背板的分解温度, 材料不会发生热分解。实验结果表明通过该种方式加热处理的光伏组件, EVA 的粘接强度降低, 可通过人工的方式将玻璃从组件中分离。

模块分层之后, 玻璃和铝合金边框可送入相应的回收流, 太阳能电池则仍可能由金属互连条串联起来^[77]。太阳能电池之间连接用的焊带一般为镀锡的铜条, 根据不同的使用功能分为互连条和汇流条, 如图 1 所示, 互连条用于单片电池之间的连接, 汇流条则用于电池串之间的相互连接和接线盒内部电路的连接。焊带一般以纯度大于 99.9% 的铜为基材, 表面镀一层 10~25 μm 的铅锡合金, 以保证良好的焊接性能。由于铅是一种有毒材料, 需要对其进行回收以防止其在环境中的扩散^[78]。对于破碎的太阳能电池, 可以作为硅料重新进入硅锭的生产过程或其他回收流, 而对于回收的无损太阳能电池, 则可

通过化学试剂等进行刻蚀清洗,用于制作再生电池^[8, 54, 79]。

2.4 刻蚀清洗硅片

通过化学、热、机械等工艺得到的无损太阳能电池,一般需要去除电池表面的杂质,如正面银电极、背面铝电极、减反射层和发射级(或 p-n 结)等以制造再生电池,通常使用化学刻蚀液对其进行刻蚀清洗。

传统单晶和多晶电池主要技术为铝背场技术(Al-BSF),如图 1 所示。铝背场电池通常采用 p 型硅作为衬底,在 p 型硅衬底迎光面上是 n 型发射级,其与 p 型硅衬底构成 p-n 结。在 n 型发射级的表面上形成织构化结构,织构化结构上沉积一层减反射

层(如 SiN_x ^[80])。前电极一般为银栅线,穿透减反射层并与下面的 n 型发射级形成欧姆接触。在 p 型衬底的背面是掺杂浓度更高的 p^+ 背场,背场下方与之形成欧姆接触的一般为铝背电极。

太阳能电池的刻蚀清洗已经开发了多种不同的方案,如表 2 所示,但通常都会使用到 HF 和 HNO_3 ^[81-83]。实验所用的 HNO_3 是一种强氧化性酸,可溶解银等金属,HF 是一种弱酸,形成络合物的能力强,使用 HF 对于去除含有硅酸盐的金属杂质是至关重要的^[57]。将 HF 和 HNO_3 或 H_2SO_4 混合,加以 HNO_3 和 H_2SO_4 强酸的特性,促进单一类型酸所不能溶解金属材料的溶解。

表 2 太阳能电池刻蚀清洗方案及最大硅产量^[2]

处理条件及处理顺序	说明	最大硅产量	年份	文献编号
15% HF, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2(4:1)$ @80 °C, 40% HNO_3 @80 °C	再生电池得到与原始电池接近的性能		2000	[65]
碱溶液处理, 选择性酸溶液蚀刻	电池表面的焊点导致孔洞, 刻蚀后形成贯穿孔		2006	[86]
40% HNO_3 @40 °C, 30% KOH @80 °C, $\text{HNO}_3\text{+HF+CH}_3\text{COOH+Br}_2$	银电极、铝电极、减反射层和 p-n 结依次去除		2010	[79]
$\text{HCl:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}(1:1:5)$ @80 °C, 5% HF, 25% NaOH	刻蚀发射级和背面场造成硅质量损失	62%	2011	[66]
$\text{H}_2\text{O+HF}(48\%)+\text{HNO}_3(70\%)+\text{H}_2\text{SO}_4(97\%)+\text{CH}_3\text{COOH}(99\%)$	表面活性剂得到 86% 的最大硅产生量	86%	2012	[57]
38% HCl @50 °C, 10% HF, NaOH @50 °C	NaOH 和 HCL 可中和生成盐溶液, 减少废液量	90%	2015	[87]
40% HNO_3 , 机械研磨(20RPM, 20 min), 30% KOH	机械研磨方式去除减反射层及发射级, 无需 HF		2016	[8]
5mol/L HNO_3 , 90% H_3PO_4 @160 °C, 45% KOH @80 °C	刻蚀发射级和背面场造成硅质量损失	80%	2016	[10]
60% HNO_3 , 45% KOH @80 °C, 刻蚀膏	刻蚀膏(含 H_3PO_4)去除减反射层		2017	[34]
20% $\text{HNO}_3\text{+}20\%\text{HF}$ 混合	同时去除电极和减反射层		2018	[82]
70% $\text{HNO}_3\text{:}40\%\text{HF}(10:1)$	同时去除电极和减反射层	90%	2021	[83]

尽管 HF 是弱酸,但其具有极强的腐蚀性,属于高度危害毒物。因此,许多学者研究使用不含 HF 的刻蚀工艺对太阳能电池进行刻蚀清洗。

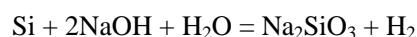
PARK 等^[8]使用 HNO_3 去除硅片表面的银电极后,通过机械研磨的方式去除硅片正面的减反射层和发射级,随后采用 KOH 溶液去除硅片背面的铝背场及背电极,得到纯净的硅片。采用机械研磨会在硅片表面留下机械划痕影响其强度,在研磨过程中可能直接导致硅片的破损。SHIN 等^[34]使用 HNO_3 溶液和 KOH 溶液去除银电极和铝电极之后,将含有磷酸的刻蚀膏涂抹在硅片表面上以去除电池表面的减反射层,刻蚀方案如图 5 所示。

值得注意的是,采用刻蚀液清洗太阳能电池片需要平衡硅的纯度及回收率之间的关系。刻蚀液清洗时间过短,不足以完全去除电池硅片表面的

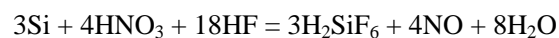
杂质,硅片的纯度较低;清洗时间过长,硅片表面的杂质基本全部去除,但会导致刻蚀液对硅片的刻蚀溶解,如 WANG 等^[66]报道了通过刻蚀液清洗硅片后,得到的硅料纯度达到 99.999 999% (8 N),但硅的回收率却只有 62%,38% 的硅在 NaOH 溶液中损失了。

硅与酸碱刻蚀液反应的化学方程式如下所述。

(1) 在 NaOH 刻蚀液中



(2) 在 HNO_3 和 HF 的混合酸刻蚀液中



虽然采用化学刻蚀硅片的方式很有吸引力,但它也有比较大的缺点。不同的光伏组件制造商往往使用不同的技术和材料(如常用的减反射膜材料有 Si_3N_4 、 MgF_2 和 TiO_2 等^[84]),意味着对于特定的太阳

能电池可能需要不同的化学试剂和工艺,使得整个过程变得相当复杂和昂贵^[49, 85],且蚀刻液不仅具有

腐蚀性,还具有毒性,处理过程必须在通风的特殊容器中进行。

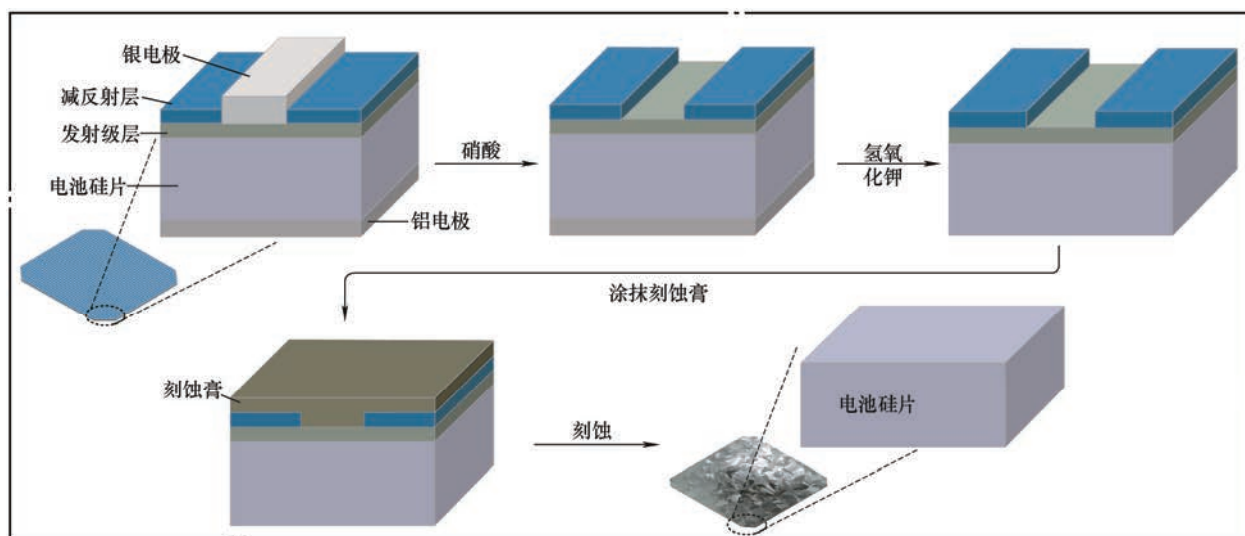


图5 太阳能电池刻蚀膏刻蚀清洗流程

2.5 电池硅片破损的原因

电池硅片仍是组件中最重要和最有价值的成分之一^[79]。通过对文献进行分析,总结归纳了光伏组件回收过程中电池硅片破损的原因,主要有以下三种。

- (1) 热处理分层过程中：① 加热温度不均匀；② EVA 在热解过程中释放的气体无法顺利释放；③ EVA 在热处理过程中过大的热膨胀。

(2) 化学处理分层过程中：EVA 在有机溶剂中发生溶胀,溶胀速率大于其溶解速率。

(3) 电池硅片随着生产工艺的进步越来越薄,更易受应力破损。

FRISSON 等^[65]报道了使用微波加热,热解过程中由于温度分布不均匀而导致了电池硅片的破裂。因此,提出了高温流化床法,通过悬浮运动状态的细沙进行均匀的温度管理。但该系统需要特殊的工艺设备,不允许同时处理多块光伏组件,可能会产生很高的处理成本。DONI 等^[74]采用射频加热的工艺使组件材料内部自身发热,目前仍处于研究阶段,没有关于无损硅片回收的报道。

热解过程中建立气体释放通道是无损硅片回收的关键因素^[8, 54, 82]。在热处理分层过程中,EVA 热解释放出气体,释放于电池硅片与背板之间的空间,而释放于玻璃与电池硅片间的气体则被困于玻璃和电池之间。随着温度的升高,背板和 EVA 的分解加速,气体无法释放而形成高压,由于太阳能电池的机械强度

比玻璃的要弱得多,气体更容易从太阳能电池薄弱部分扩散开来,造成硅片的开裂破损,其原理图如图 6a1 所示。

PARK 等^[8]使用带有凹槽的机械夹具辅助热处理工艺过程,如图 6a2 所示,夹具上开有 5 mm 的凹槽,实验结果表明,夹具施加适当的负载时,凹槽有助于气体从 EVA 和背板中释放出来,并成功从单块电池组件中回收无损硅片。

LEE 等^[82]进一步对热处理后硅片裂缝形貌进行了分析,发现电池硅片圆形裂缝和对角线裂缝两种不同的破损行为,圆形裂缝是由于玻璃和太阳能电池之间 EVA 热解产生的气体堆积造成的,而对角线裂缝则是由热处理过程中 EVA 的热膨胀造成的,如图 6c1 所示。光伏组件层压件中各层材料不同热膨胀通常会导致内应力^[88],而 EVA 的热膨胀系数比 Si 大得多,分别为 2.70×10^{-4} 和 2.9×10^{-6} ^[89],由内应力产生的裂纹会优先发生在 Si 材料韧性较低的结晶面上,并沿着<100>方向传播^[90],这与对角线裂缝的方向相对应。LEE 等^[82]采用无背板的单块太阳能电池组件进行实验,通过对玻璃进行破碎和对 EVA 进行图案化的预处理,最终通过热处理成功分离回收完整的电池硅片,如图 6c2 所示。

除了在热处理中 EVA 会产生较大的热变形之外,化学处理中 EVA 也会由于溶胀产生较大的变形,如三氯乙烯溶解 EVA 的过程中,EVA 部分溶解,部分膨胀,膨胀的部分产生垂直方向的挤压力,导致太阳能电池的开裂^[58]。DOI 等^[51]通过压片玻璃的数量给浸泡在有机溶剂中的层压件添加不同大小

的机械压力,从而将膨胀的 EVA 从玻璃和电池硅片中挤出,得到无损硅片。 $XU^{[54]}$ 等开发了一种溶胶热熔胀与热分解相结合的方法,其机理如图 6b2 所示,该方法首先通过有机溶剂蒸汽溶解组件中的 EVA,并在 EVA 内部建立气体释放通道,再通过热处理分解残留的 EVA 和背板。与仅通过热处理相比,通过溶胶热熔胀在 EVA 内部建立气体通道,硅片的平均完整率从 32.93% 提高到了 98.72%。硅片的完整率计算如式(1)所示

$$Si_i(\%) = \frac{\text{最大电池碎块质量}}{\text{单块太阳能电池质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Si_{\text{noncra}}(\%) = \frac{\text{未破损的电池数量}}{\text{太阳能电池总的数量}} \times 100\% \quad (2)$$

从 EVA 溶解、膨胀的角度出发,若 EVA 的溶解速率大于其膨胀速率,则可以回收完整电池硅片。

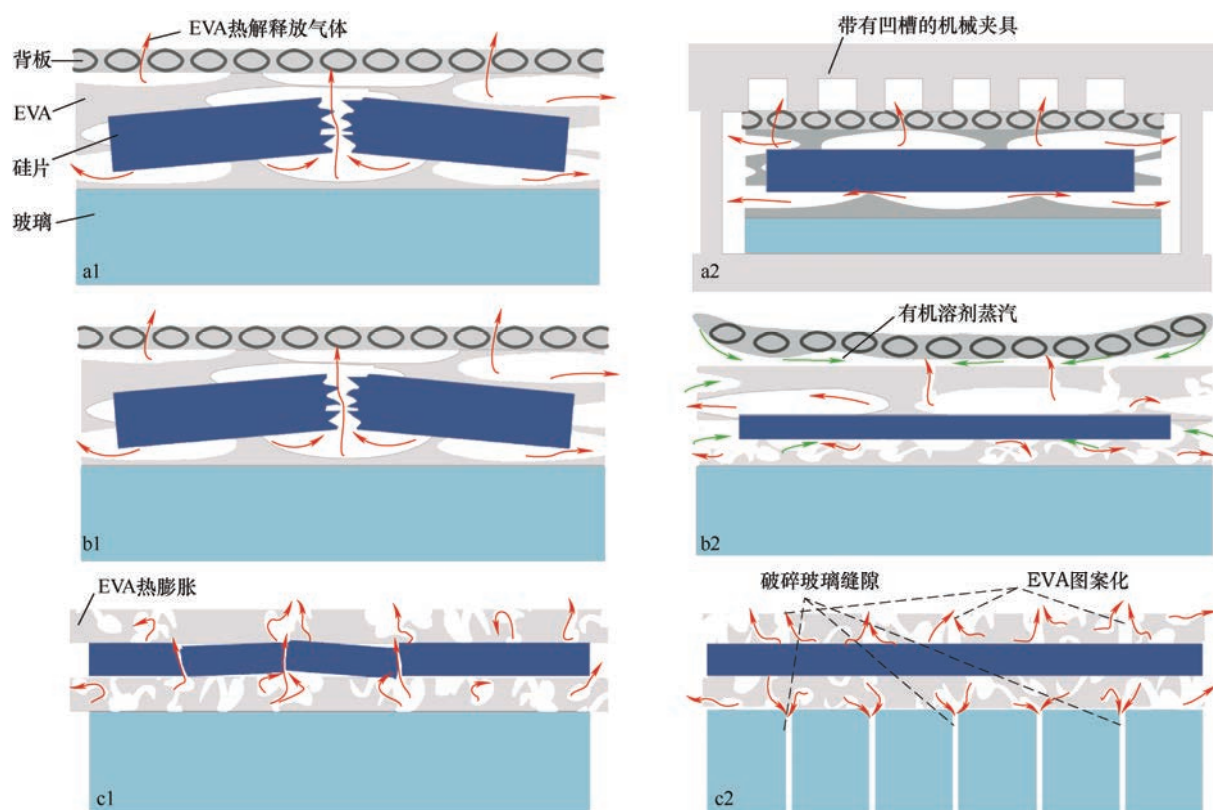


图 6 光伏组件正常热解情况和完整太阳能电池回收的试验

3 废旧组件的成分综合回收

尽管晶体硅光伏组件的基本结构是相同的,但不同的制造商使用不同的生产程序和原材料(如不同的减反射层、封装聚合物及背板材料等),不同组件成分之间的差异愈来愈明显^[83]。大多数关于回收过程的报告数据涉及十几年前制造的组件,其中太

KIM 等^[58]采用超声波辐照加快有机溶剂对 EVA 的溶解速率,在超声波辐照功率为 900 W、溶液温度为 70 ℃、邻二氯苯浓度为 3 mol/L 的条件下,30 min 内完全溶解 EVA,成功回收无损硅片。

同时,电池硅片的厚度也会显著影响组件回收过程中硅片完整性。 $YAMASHIT$ 等^[91]分析了组件热处理后电池硅片的未开裂率与硅片厚度之间的关系,硅片的未开裂率如式(2)所示,在 500℃的热处理条件下,厚度为 550 μm 的电池片基本保持完好,未开裂率达 98.7%,而厚度为 200 μm 的电池片全部破碎。随着电池硅片厚度变薄,其强度也越弱,越易在 EVA 热解膨胀过程中受应力破碎。

光伏组件各分层工艺及电池硅片完整性汇总如表 3 所示。

太阳能电池的结构可能与现在的有很大不同,如光伏电池技术发展经历了 BSF 电池,PERC 电池(发射极钝化和背面接触电池)和 N 型电池三种发展路线,随着光伏行业对进一步提高电池转换效率的需求,传统的 BSF 多晶硅电池开始逐渐退出终端市场^[92]。光伏组件成分和太阳能电池结构上的差异性对无损电池的回收是一种限制。且随着硅片厚度的减小,预计回收完整的电池将变得更加困难。同时,电池的

效率每年都在提高(如 PERC 电池的最高效率从 2014 年的 21.40%提高到 2019 年的 24.03%^[92]), 制造商不太可能对效率较低、旧的再生电池感兴趣, 同时面对复杂的处理工艺和高昂的分离成本也使制

造商对完整的电池硅片回收望而却步。因此, 无须关心太阳能电池硅片完整性的成分综合回收路线在实现低成本、绿色化回收方面更具优势。

表 3 光伏组件分层工艺及电池硅片完整性^[54]

工艺	处理条件	组件类型	处理时间	完整性	文献编号
无机酸溶解	硝酸	单块电池晶体硅组件	25h	破损	[56]
有机溶剂溶解	三氯乙烯(80 ℃, 机械压力)	单块电池晶体硅组件	7-10d	未破损	[51]
有机溶剂溶解	邻二氯苯(70 ℃, 超声波辐照 900 W)	小型商用晶体硅组件	1h	未破损	[58]
有机溶剂溶解	高浓度甲苯(60 ℃, 超声波辐照 200 W)	商用晶体硅组件试样	2h	破损	[59]
热分解	450 ℃(氮气, 流化床反应器)	8 片电池晶体硅组件	45min	未破损	[65]
热分解	600 ℃(12.8 ℃/min ⁻¹ , 1L/min 空气)	商用晶体硅组件试样	30min	破损	[75]
热分解	500 ℃(机械去除背板)	商用晶体硅组件	1h	破损	[43]
热分解	480 ℃(15 ℃/min ⁻¹ , 机械夹具)	单块电池晶体硅组件	30min	未破损	[8]
热分解	去除背板+520 ℃(玻璃、EVA 预处理)	单块电池晶体硅组件	2h	未破损	[82]
有机溶剂溶解+热分解	去除背板+甲苯(90 ℃)+热处理(600 ℃)	商用晶体硅组件	2d+1h	破损	[57]
溶胶热溶胀+热分解	溶剂热溶胀(190 ℃)+热分解(500 ℃)	单块和商用晶体硅组件	2h	未破损	[54]

废旧组件的成分综合回收路线的优势是可处理如晶体硅、薄膜等不同类型的光伏组件, 不再受组件间成分差异的限制。其次, 通过不同的破碎、分选程序, 可对其中的玻璃、高价金属、硅等材料进行回收, 混合材料每通过一步分选, 将缩短后期的分离和纯化过程。同时, 该路线不集中关注电池硅片的完整性回收, 通常可采用机械设备进行大吞吐量的作业。

3.1 破碎

破碎光伏组件可采用传统的机械设备, 如双转子破碎机、锤式破碎机、三叶破碎机等^[41, 46, 93-95]。在破碎过程中通过制冷剂提供的低温环境进行低温破碎, 此外, 也可采用高压脉冲破碎等破碎方式。鉴于光伏组件尺寸、破碎设备及技术等因素, 目前采用高压脉冲破碎前一般需要将组件处理至 3~12 cm² 的块状试样^[96, 97]。

3.1.1 传统机械破碎

GRANATA 等^[41]使用双转子破碎机和锤式破碎机对层压件进行破碎, 通过机械振动筛进行分选, 对粒径大于 1 mm 的颗粒(EVA 未解离的层压件块料)于 650 ℃条件下进行热处理, 组件总质量的 85%材料被回收, 满足欧盟指令回收的最低标准。

PAGNANELLI 等^[46]在 GRANATA 的基础上进行改进, 将二次破碎改为三次破碎, 玻璃回收率达到 91%, 同时金属颗粒集中在粒径小于 0.08 mm 的部分, 可对该粒径下的材料进行湿法冶金处理, 或作为废料出售给冶炼厂, 提高回收过程中经济的可持续性。

光伏组件经连续三次破碎后, 破碎产品中需要进一步热处理粗颗粒的比例下降, 相对于单次破碎, 该比例从 85%降低到 62%^[46], 但也增加了破碎产品中细颗粒的比例, 细玻璃粉末降低了玻璃的回收价值, 同时混合在破碎产品中细小部分, 增加了后期金属颗粒的分选和富集难度。PADOAN 等^[94]采用专门设计的机械破碎装置以提高破碎产品中粗颗粒(3 mm<粒径<20 mm)的比例, 因金属材料集中在破碎产品中的细小部分(<0.5 mm)和粗颗粒中, 且粗颗粒通过化学溶剂解离后可获得高质量的玻璃和互连条、太阳能电池碎片等材料, 回收的粗玻璃可用于再生产组件玻璃, 互连条等可作为铜屑通过火法冶金进行回收^[94]。

3.1.2 高压脉冲破碎

与传统破碎方式相比, 高压脉冲破碎为光伏组件中金属更高的分离效率提供了可能性^[97]。光伏组

件由不同材料层通过层压构成,各层材料间的电气和机械特性差异较大,在高压放电的条件下,层间界面处形成放电通道,高能量的脉冲沿着放电通道进行传播,导致局部产生高温高压,一旦超过了材料的抗拉强度,就会导致材料的断裂和材料间解离^[98],其示意图如图 7 所示^[99]。

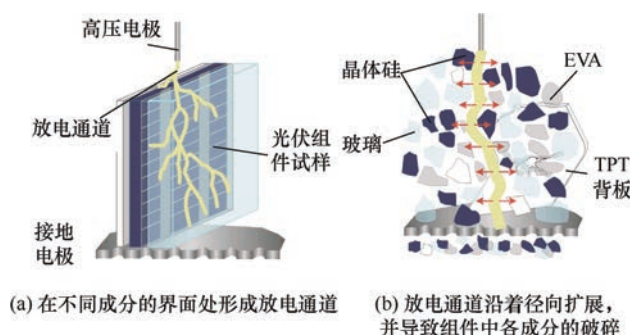


图 7 高压脉冲破碎示意图

高压脉冲破碎已被应用于电路板的回收,并取得了良好的效果^[100],学者们也将高压脉冲技术应用于光伏组件的回收^[50, 96-97, 99]。ZHAO 等^[50]表明在高压脉冲破碎过程中,组件中不同成分的选择性存在差异,且选择性银>硅>玻璃,基于此通过调整高压脉冲的放电参数(电压、电极间隙和脉冲数等)可有效富集和回收光伏组件中的银。选择性是指由于高压脉冲倾向于在不同介电常数的材料界面处引起材料的解离,银与组件中其他成分之间的介电常数差异比其他成分之间的差异更大,在较低的场强条件下,银相对于硅和玻璃更容易解离,层压件中不同成分之间介电常数的差异意味着各成分之间不同的解离难度^[50],光伏组件试样通过高压脉冲破碎后各粒径下的材料分布如图 8 所示,高价元素富集在粒径尺寸较低的部分中,0.5~4 mm 粒径尺寸的破碎产品中,玻璃颗粒纯度达到 98% 以上^[50]。SONG 等^[99]实验表明,在高压脉冲峰值电压为 160 kV、脉冲数为 300 的条件下,95% 以上的铜和约 96% 的银富集在 1 mm 以下的碎料颗粒中,约 85% 的铅和 87% 的锡富集在 0.5 mm 以下的颗粒中,约 85% 的铝富集在 0.25~2 mm 的颗粒中,实现了光伏组件中金属材料的高效提取。

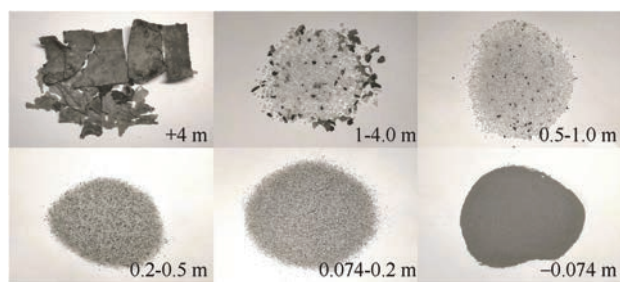


图 8 高压脉冲破碎各粒径下的材料分布图

3.1.3 低温机械破碎

低温改性技术已逐渐在各领域得到应用,如废旧锂离子电池电极材料、液晶显示器等的低温破碎回收^[101-103],尤其显示器中的液晶屏与光伏组件有着相似的结构。

玻璃化温度 T_g 是聚合物在低温下力学性能发生突变时所对应的温度。在玻璃化温度下,EVA 呈玻璃态,表现出一定的脆性。在光伏组件中,玻璃化温度直接影响 EVA 的低温性能从而影响组件的环境适应性。

EVA(VA 含量为 28%~33%)通过差示扫描量热法测定其玻璃化温度时,由于其玻璃态与高弹态的转变吸热过程中伴有结晶放热过程,在测定中较难测出玻璃化转变温度^[104],目前文献中报道的光伏组件所用的 EVA 玻璃化温度数值有所差异,如 KEMPE 等^[105]测得 EVA 玻璃化温度约为 -15°C ,AGROUI 等^[106]测定的约为 -33.1°C 。尽管两者数值相差较大,但通过液氮、制冷机等方式创造该低温条件是相对容易的,如刑磊等^[107]采用空气涡轮制冷机粉碎电缆覆层的 EVA(VA 含量为 6%)颗粒,实验表明,采用空气涡轮制冷机低温粉碎方法加工超细 EVA 粉是可行的,并表明该方法可作为低温粉碎其他塑料的通用技术。

另外,由于聚合物材料和太阳能电池及金属互连条间的热膨胀系数存在显著差异^[108],利用各层材料之间的热学性质差异和光伏组件刚性层(玻璃、硅片)与聚合物层(EVA、背板)层压形成的特殊结构,在低温条件下对层压件进行低温诱导分层存在可能性^[109, 110]。

已有相当一部分学者利用液氮制造的低温环境回收光伏组件,并表明低温是回收过程中的一个重要因素。BOGUST 等^[111]对比了甲苯试剂与液氮对背板解离的效果,结果表明二者均能将背板从试样面板中解离出来,但使用液氮更快,且无需化学试剂和额外清洗操作。英利集团等^[26, 112]在 -196°C 低温条件下对组件进行低温磨削,可将硅料从含有 EVA 的碎料中剥离出来。张雪峰等^[93]通过使用液氮对光伏组件试样进行改性,与常规破碎对比,光伏电池板的脆性增加,EVA 胶膜的粘力下降,硅料的富集程度显著高于常规破碎。

光伏组件低温分层原理图如图 9 所示,图示列举了三种可能造成光伏组件层间间隙的情况:① EVA 的热膨胀系数大于电池硅片的热膨胀系数,且二者收缩形变产生的曲率半径 $R_{\text{EVA}} > R_{\text{Si}}$,从而在硅

片与 EVA 之间形成间隙；② EVA 由于过度的收缩形变，与刚性层玻璃之间的形成间隙；③ EVA 与

铜基的互连条之间热膨胀系数存在显著差异，冷缩过程中二者之间形成间隙。

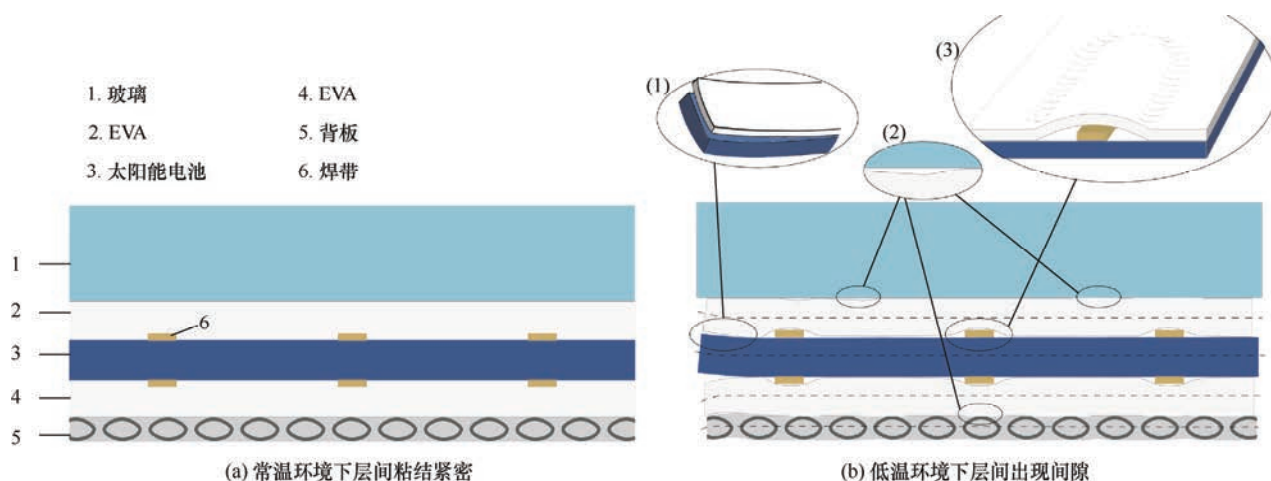


图9 光伏组件低温分层原理图

在低温条件下利用 EVA 的低温特性及各层材料不同热力学性质进而在各层间形成间隙，减弱层与层之间的粘接强度；同时，当作业环境温度低于 EVA 的玻璃化转变温度甚至脆化温度时，采用较小的机械作用力能对其产生破碎和分层效果。低温破碎与常温机械破碎相比，层压件各层材料之间的分离效果和破碎效率更高。

3.2 分选

破碎后的混合颗粒可根据材料不同的导电性进行高压静电分选、通过密度差异进行重介质分选、根据不同的电导率进行涡电流分选，或直接将破碎后颗粒的粒径进行振动筛分选。鉴于破碎颗粒中材料的多样性，一般需要同时应用单次或多次、相同或不同的分选工艺进行多次分选^[59, 95]，以提高材料在某粒径范围内的富集程度。

通过机械振动筛对不同粒径的破碎产品进行分选是最常用的分选手段。光伏组件经机械破碎后，由于各材料层尺寸(图4)及材料如弹性、脆性等物理性质之间的差异，破碎产品中各材料粒径尺寸会有所差异。如太阳能电池碎料倾向于集中在粒径较小的破碎产品中，这可能与硅的脆性有关^[113]。同时，亦有学者^[46, 94]实验表明金属材料更易集中在破碎产品中粒径较小的部分(如粒径<0.08 mm 的破碎产物中)。

高压静电分选是根据待分选颗粒的导电性差异，在电晕电场的作用下产生不同的运动轨迹，使物料落入不同的收集槽中从而达到分离的目的^[114]，如图10a所示。光伏组件破碎处理后，破碎产品中含有铜、铝、PET 和硅等颗粒，根据这些材料的导电性差异实现部分材料的分选富集^[115]。英利集团，

河北大学等机构对晶体硅光伏组件破碎后混合材料的静电分选有比较全面的研究^[116-119]。如张子生等^[119]对含硅和 PET 的混合颗粒进行静电分选，在两者粒径适宜且各处于静电分选的最优参数组合下，硅与 PET 的分选效率均达到了 99% 以上，其中硅的最优参数为：电压 $U=25$ kV、转速 $N=80$ r/min、极间距 $S=65$ mm、电晕电极角度 $\theta=50^\circ$ ；PET 的最优参数为 $U=27.5$ kV、 $N=80$ r/min、 $S=65$ mm、 $\theta=40^\circ$ 。杨杰等^[116]对混合颗粒中银与硅、赵新美等^[117]对混合颗粒中铜、铝及 PET 的静电分选分别进行了研究。

根据组件中材料不同的电导率，也可以使用涡电流分选，当具有导电性能的金属(如铜、铅等)碎料以一定速度通过一个交变磁场时，这些金属中产生感应涡流从而形成交变磁场，通过与外部的交变磁场的相互作用，从而将金属从混合碎料中分离出来^[120]，其原理图如图10b所示。如 BOGUST 等^[111]采用涡电流分选成功从玻璃、硅、电池电极材料的混合颗粒中分选和富集铝金属，但并未报道其分选效率。

值得注意的是，静电分选和涡电流分选均对混合物料的粒径提出了较高的要求，粒径过小，颗粒的比表面能较大，不利于待分选物料的运动和分离；当粒径过大，重力效果会对颗粒的运动轨迹产生较大影响，从而影响分选效率。

光伏组件通过机械等方式破碎成细小颗粒后，可以根据颗粒的密度进行分选，也称之为重介质分选。由于组件破碎后的混合颗粒材料种类众多，无法对所有材料进行分选，但可通过不同的介质(水、氯化钠溶液、不同密度的聚钨酸钠溶液)进行多次分

选, 根据密度差异(如玻璃 2.5 g/cm^3 , 银 10.5 g/cm^3)

可对其中部分材料进行提纯^[59, 96]。

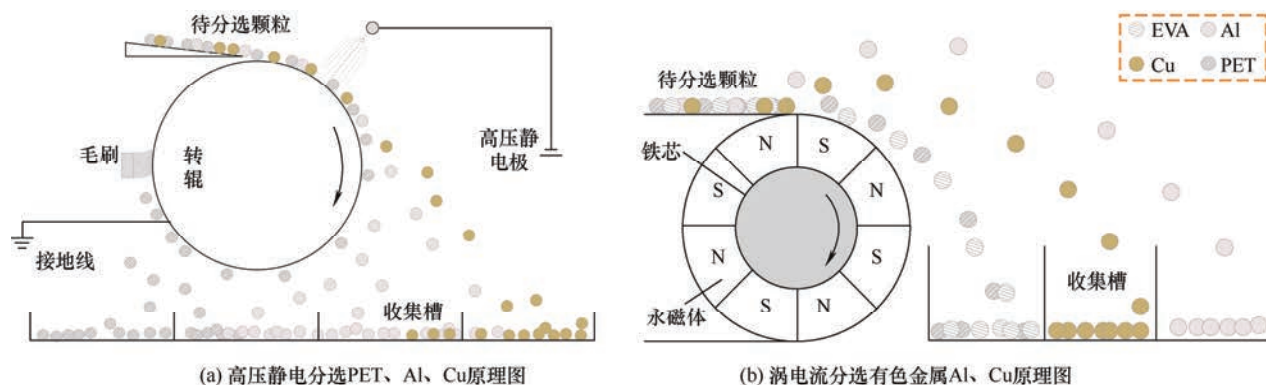


图 10 两种分选方式的光伏组件混合碎料原理图

通过分选可提高材料在分选产物中的富集程度, 但其纯度通常较低, 提高材料的分选效率和纯度仍是光伏组件回收过程中的一大挑战。分选产物中的有价金属若需进一步提高其纯度, 通常需要浸出剂将其溶解在溶液或沉淀在新的固相中, 再通过萃取和沉淀分离金属组分。

4 废旧组件材料回收及再利用

鉴于晶体硅光伏组件回收过程的高度复杂性, 其他有用的材料, 如玻璃、铝和银, 越来越有助于提高组件回收过程中的经济可行性^[30]。以下章节将依次从玻璃、硅和金属的回收及其在应用进行分析, 基于已有的文献报道, 废旧光伏组件各材料的回收及再利用途径如图 11 所示。

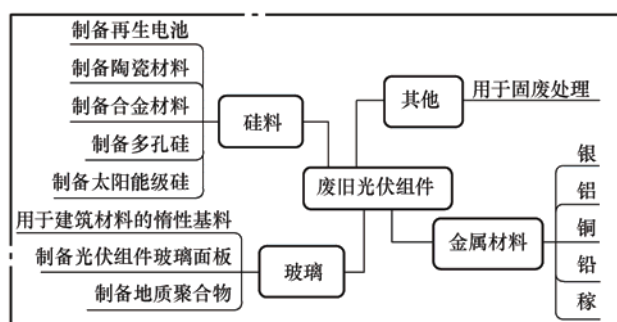


图 11 废旧光伏组件材料的回收及再利用

4.1 玻璃的回收及再应用

对于组件分离后回收的完整的玻璃, 可直接再用于组件的封装^[66], 然而, 由于光伏组件尺寸问题(60 片电池商用光伏组件, 长约 1.65 m , 宽约 1 m), 设备难以满足处理整块组件的要求, 实验过程中一般需要对组件进行剪切处理, 将组件裁剪至合适的尺寸再进行实验, 或由于机械破碎处理等工艺程序, 无法回收整块完整的玻璃。

通过机械破碎处理, 根据破碎后玻璃的不同粒径, 可投入不同的价值链中。如高价值的清洁粗玻璃颗粒($>3 \text{ mm}$), 可以用于制造新的光伏组件玻璃面板^[46], 对于细玻璃粉($<3 \text{ mm}$), 与原来相比只能用于较低价值的应用, 如建筑材料中的惰性基料以及地质聚合物等^[94, 121]。

4.2 硅料的回收及再应用

对于回收的完整的硅片, 在检测硅片厚度、电阻率、载流子寿命、间隙氧、替代碳^[8, 56]等相关标准后, 满足条件的无损硅片可用于制作再生电池。

破碎的硅可作为纯度较高的硅源添加到稻壳灰中以生产太阳能级硅^[10, 122], 用于作为某些材料的添加剂以制备合金材料^[85], 或作为某些合金钢的添加剂来改善合金钢的机械性能、作为非金属粉末用于制造陶瓷材料(如氮化硅陶瓷等)^[85]。除此之外, 硅片经蚀洗清洗后, 在熔盐中制备多孔硅, 可用于锂离子电池高性能硅阳极的制备^[123, 124]。

4.3 金属材料的回收

金属材料通常需要使用化学试剂进行浸出, 浸出后的金属离子可通过沉淀、电解的方式进行回收或提纯。对于某些低熔点金属, 可通过真空蒸馏的方式进行回收。组件中的汇流带和互连条以及太阳能电池中的银电极, 亦可采用机械等方式进行回收。

银浆通过丝网印刷技术在电池硅片上制备银电极^[125], 且银作为一种贵金属, 有必要从废旧光伏组件中回收银以提高回收过程的经济可持续性。KLUGMANN-RADZIEMSKA 等^[79]报道了在 40°C 条件下使用 40% 的硝酸溶液对太阳能电池表面的银进行溶解, 随后通过电解从溶液中进行回收。KUCZYŃSKA-ŁAŻEWSKA 等^[125]在 3 mol/L 的硝酸溶液于 30°C 和 50°C 条件下反应 3 h , 电池中的 Ag 在溶液中的浸出率分别达到 91.54% 和 99.99% , DIAS 等^[126]实验表明晶体硅光伏组件中的银含量达

到 600 g/t, 组件经研磨筛分后, 使用 64% 的硝酸溶液和 99% 的氯化钠溶液进行浸出, 94% 的银被浓缩为氯化银。得到的氯化银沉淀通过水合肼溶液、熔融处理可获得 Ag 金属。通过电解精炼工艺可进一步获得高纯度的 Ag, 纯度达到 99.99%^[10]。YOUSSEF 等^[127]使用氨水、葡萄糖混合试剂溶解氯化银从而获得 Ag, 在 50 °C、超声波辅助处理条件下反应 10 min, Ag 以纳米颗粒的形式从溶液中析出。李佳艳等^[128]在 40 kHz 超声波清洗条件下清洗 20 min 后, 银电极从电池片上剥落, 但电池片上仍有残留的银。残留的银可能与太阳能电池中部分银熔入硅片有关, 如 PARK 等^[129]刻蚀清洗电池的过程中, 发现银电极处的硅片表面产生了约 36 μm 的凹槽, 硅片虽完整, 但不再适合加工成再生电池。

铝的回收主要有两个来源: 一部分为光伏组件铝合金边框, 其常用的铝合金型号是 6063-T5^[39]。另一部分主要以铝背电极的形式存在, 可通过 KOH 溶液以 Al(OH)₃ 沉淀的形式回收, 或通过进一步的煅烧, 以氧化铝 Al₂O₃ 的形式回收^[10]。聚氯化铝是一种广泛应用于造纸废水和其他工业废水的净水材料, PALITZSCH 等^[130]将破碎的太阳能电池碎料作为铝源, 通过金属铝法合成聚氯化铝, 并出售给废水处理企业。

真空蒸馏方法以其流程短, 无污染等优点成为低熔点金属的研究热点。ZHANG 等^[68]报道了采用真空蒸馏的方法从太阳能电池碎料中回收镓金属, 在温度 1 123 K、系统压力为 1 Pa 条件下反应 40 min, 镓获得较好的回收。

铅主要以铅锡合金(如 62Sn-36Pb-2Ag^[82])的形式存在于焊带的涂层中^[66, 83]。铅对人体有很强的毒性, 从光伏组件中去除铅是有必要的^[10, 35]。JUNG 等^[10]研究表明, 在含有 Pb²⁺的浸出液中加入 5 mol/L 的 NaOH 溶液, 生成的 Pb(OH)₂ 可通过过滤去除, 对于溶液中残留的 Pb²⁺, 在 HNO₃ 酸性环境下通过添加 Na₂S 溶液, 生成 PbS 沉淀以去除。WANG 等^[66]通过酸溶液去除焊带表层的铅锡涂层, 以回收内部的铜。

4.4 其他回收途径

水泥基材料被广泛应用于具有放射性、含重金属固废的固化处理, 固化后废物的浸出敏感性降低, 减少有害元素的浸出^[131]。FERNÁNDEZ 等^[132]研究了铝酸钙水泥与太阳能电池废料混合物的水化过程, 结果表明, 太阳能电池废料的添加导致水泥的机械强度下降, 总空隙率增加, 混合后的材料可应用于建筑、保温材料。通过该回收方式, 减少了报

废光伏组件直接填埋造成重金属在环境中的扩散, 但也造成一些稀贵金属的损失。

5 经济性和环境性分析

5.1 经济性分析

回收和再利用废旧光伏组件可有效减少其对环境的危害, 这已经成为了一个研究共识^[14, 133, 134]。然而, 即使是在有强制性光伏组件回收要求的欧盟, 也很少有专门处理光伏组件的回收设施, 其回收率和经济性数据通常也不公开^[47]。学者们对报废光伏组件的生命周期评估及回收策略进行了大量研究^[2, 3, 7, 95, 134], 根据目前的回收技术, 废旧光伏组件回收的利润尚不能完全弥补其运输、拆解和回收的成本^[135], 其回收的经济性仍是限制光伏回收行业可持续发展的一个重要因素^[136, 137]。

LIU 等^[138]建立了一个光伏组件回收的成本效益模型, 通过相关经济因素(如处理数量、税收、运输、银、铝、硅的效益等)对净现值指标的影响进行了敏感性分析, 得出材料的销售收益对组件回收的经济性起着至关重要的作用, 这与 LEE、FAIRCLOTH 等^[3, 82]的研究结果一致, 表明提高银、铝和硅等材料的质量及回收率是回收过程中的重点目标之一。LI 等^[135]通过对废旧光伏组件无强制回收、强制回收和既有强制回收又有回收补贴的三种回收模式进行了模拟和分析, 表明回收补贴可有效缓解强制回收政策带来的负面影响。ZHANG 等^[139]对光伏组件不同回收阶段的政策补贴标准进行了更深入的研究, 通过建立光伏组件回收系统动力学模型, 表明在 2026 年之前, 回收的经济可行性很低, 需要补贴政策来支持和引导回收, 并建议当前可考虑实施 600\$/t 的补贴标准并持续 3 年, 之后 5 年内以每年约 15% 的比例下调补贴标准, 再以每年约 5% 的下调比例直至完全取消, 以保证报废光伏组件回收行业持续稳定的发展。考虑到运输成本, 光伏回收应尽可能就地拆解回收, 因而拆解、回收工艺应尽可能简单、高效。从上面两种回收路线的分析看, 成分综合回收路线更利于机械设备进行大吞吐量的作业, 通过规模化降低回收成本, 同时可提高高价值金属材料的回收率, 为实现报废光伏组件经济性回收提供了可能。

5.2 环境性分析

生命周期评估(LCA)常用于分析评估一项产品从生产、使用到废弃或回收再利用等不同阶段对环境所造成的影响。尽管光伏组件的生命周期评估已

经得到了广泛的研究,但这些研究通常忽略或不包括光伏组件的寿命终止阶段,主要原因是报废的光伏组件数量较少,且缺乏关于其寿命终止阶段的回收数据^[7,140]。因此,通常会简化模型的输入,如在组件的回收过程中只考虑玻璃、铝和硅的回收而忽略其他可回收材料^[140]以及将含氟背板简化成不含氟的 PET 聚合物^[72]等。

一些研究已经分析了报废光伏组件回收的生命周期影响,如一项晶体硅光伏组件“从摇篮到坟墓”的研究表明^[141],在光伏组件生命周期末期进行回收可分别减少 74%、67%和 37%的陆地生态毒性潜能、淡水和海水水生生态毒性潜能,减少 26%的人类毒性潜能以及减少 24%的全球变暖潜能。人类毒性潜能主要由砷、镍等重金属、氟化氢、硅粉粉尘排放至空气中,以及组件生产过程中重金属排放至淡水和工业土壤中所造成的,通过组件回收工艺,硅片被回收并重新用于太阳能电池的生产,人类毒性潜能和陆地生态毒性潜能大大降低^[141]。HUANG 等^[134]基于 LCA 对比了多晶硅光伏组件回收方案与填埋方案对环境的影响,其中回收方案包括组件的拆解、EVA 的热处理、玻璃的重熔及硅及金属的化学处理,结果表明,尽管回收方案涉及到的拆解、热处理和化学处理等过程将导致额外的环境负担,但回收方案总的环境足迹仍要低于填埋方案。FAIRCLOTH 等^[3]在回收方案和填埋方案的基础上,进一步扩展了基于简易设施处理的回收方案(只回收玻璃、铝框和电缆中的铜)和专门设施处理的回收方案。针对光伏组件背板的处置,ARYAN 等^[72]研究了焚烧和热解两种生命周期处理方案,并表明无氟背板材料的环境性能比含氟背板材料更好。对于含氟背板,由于其热解会释放大量的氢氟酸、卤代烃和卤代芳烃,从环境和技术的角度来看,热解并不是含氟背板处理的可行方案。

需要注意的是,虽然采用化学处理回收的方式比光伏组件填埋和焚烧有更低的环境影响,但化学处理中所使用的溶剂(如四氢呋喃、邻二氯苯和甲苯等)带来了与人类健康有关的严重问题,并可能对动植物群体造成危害^[140]。减少有毒试剂的使用和研究可供循环利用的化学试剂是减少与化学处理相关环境影响的可行途径。

6 结论与展望

(1) 组件分层:组件分层工艺中,化学处理由于需要大量的试剂、反应周期长并伴有废液废气产

生,不太可能成为一个可行的工业化过程;机械处理分层由于并未对 EVA 和背板进行有效去除,虽可分离回收玻璃,但无法直接从组件中获得完整干净的太阳能电池,组件的剩余部分仍需要进一步处理;从经济和生态的角度来看,与需要使用昂贵和有毒试剂的化学处理工艺相比,热处理分层可能是更有利的选择。

(2) 电池无损回收:随着生产技术的提高,电池硅片的厚度越来越薄,回收无损硅片的难度越来越大,且电池的效率每年都在提高,电池组成成分和结构也会有所变化,处理和净化成本也会随之升高。制造商不太可能对效率较低的再生电池感兴趣。废旧组件的成分综合回收路线似乎是一条适用范围更广、更具发展前景的光伏组件回收路线。

(3) 成分综合回收:常温破碎工艺通常由于无法解离光伏组件中的 EVA 而需要进一步的热处理或化学处理,与之相比,低温破碎与高压脉冲破碎回收工艺对光伏组件有更好的解离及破碎效果,有望实现废旧光伏组件回收过程无害化,是非常具有发展前景的回收工艺。另外,如何从破碎的混合材料中经济性地提高硅、银和铝的回收质量是未来研究值得关注的焦点。

(4) 经济性与环境性:回收废旧光伏组件中的玻璃、硅及金属材料,并通过湿法冶金等工艺进一步提高材料的纯度以将其投入供应链中更高价值的部分,对于回收过程的经济可持续性有着至关重要的影响。同时,鉴于当前废旧光伏组件回收的经济动机是不利的,有必要实行合理的回收补贴政策,并鼓励光伏组件生产、分销商承担相应的回收责任。

(5) 探索新的封装材料:一个值得进一步研究的领域是开发一套标准化的光伏组件封装材料,开发目前所使用 EVA 和背板材料的环境友好型材料替代品,既能在预期的使用寿命内保护光伏组件,又能在其报废阶段方便地进行拆解回收,这是解决废旧光伏组件无害化回收的最佳手段。

参 考 文 献

- [1] SENER C, FTHENAKIS V. Energy policy and financing options to achieve solar energy grid penetration targets: Accounting for external costs[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 32: 854-868.
- [2] DENG R, CHANG N L, OUYANG Z, et al. A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 109: 532-550.

- [3] FAIRCLOTH C C, WAGNER K H, WOODWARD K E, et al. The environmental and economic impacts of photovoltaic waste management in Thailand[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 143: 260-272.
- [4] LUNARDI M M, ALVAREZ-GAITAN J P, BILBAO J I, et al. A review of recycling processes for photovoltaic modules[J]. *Solar Panels and Photovoltaic Materials*, 2018: 9-27.
- [5] CORCELLI F, RIPA M, LECCISI E, et al. Sustainable urban electricity supply chain—Indicators of material recovery and energy savings from crystalline silicon photovoltaic panels end-of-life[J]. *Ecological indicators*, 2018, 94: 37-51.
- [6] KUMAR A, HOLUSZKO M, ESPINOSA D C R. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2017, 122: 32-42.
- [7] 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]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 156: 101-111.
- [8] PARK J, KIM W, CHO N, ET AL. An eco-friendly method for reclaimed silicon wafers from a photovoltaic module: from separation to cell fabrication[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(6): 1706-1714.
- [9] GOE M, GAUSTAD G. Strengthening the case for recycling photovoltaics: An energy payback analysis[J]. *Applied Energy*, 2014, 120: 41-48.
- [10] JUNG B, PARK J, SEO D, et al. Sustainable system for raw-metal recovery from crystalline silicon solar panels: From noble-metal extraction to lead removal[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(8): 4079-4083.
- [11] WECKEND S, WADE A, HEATH G A. End of life management: Solar photovoltaic panels[R]. Golden: National Renewable Energy Lab.(NREL), 2016.
- [12] 王炳华, 赵明. 固体废弃物浸出毒性特性及美国 EPA 的实验室测定(待续)[J]. *干旱环境监测*, 2001(4): 224-230, 233.
- WANG Binghua, ZHAO Ming. Infusion toxicity of solid waste and its experimental determination of America EPA(contining)[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2001(4): 224-230, 233.
- [13] 罗付香. 废旧晶硅太阳能电池板特性及 LCA 研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
- LUO Fuxiang. Characteristics of waste crystalline silicon solar panels and LCA research[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2015.
- [14] NOVER J, ZAPF-GOTTWICK R, FEIFEL C, et al. Long-term leaching of photovoltaic modules[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, 56(8S2): 08MD02.
- [15] ZAPF-GOTTWICK R, KOCH M, FISCHER K, et al. Leaching hazardous substances out of photovoltaic modules[J]. *Int. J. of Advanced Applied Physics Research*, 2015, 2(2): 7-14.
- [16] NOVER J, ZAPF-GOTTWICK R, FEIFEL C, et al. Leaching via weak spots in photovoltaic modules[J]. *Energies*, 2021, 14(3): 692.
- [17] HERNANDEZ R R, EASTER S B, MURPHYMARISCAL M L, et al. Environmental impacts of utility-scale solar energy[J]. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2014, 29: 766-779.
- [18] FRISCHKNECHT R, HEATH G, RAUGEI M, et al. Methodology guidelines on life cycle assessment of photovoltaic electricity[R]. Golden: National Renewable Energy Lab.(NREL), 2016.
- [19] 高德东, 王珊, 孟广双. 光伏系统清洁维护技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2021.
- GAO Dedong, WANG Shan, MENG Guangshuang. Photovoltaic system cleaning and maintenance technology[M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2021.
- [20] MONIER V, HESTIN M. Study on photovoltaic panels supplementing the impact assessment for a recast of the WEEE directive[J]. Final Report, 2011, 6.
- [21] MCDONALD N C, PEARCE J M. Producer responsibility and recycling solar photovoltaic modules[J]. *Energy Policy*, 2010, 38(11): 7041-7047.
- [22] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 39753-2021 光伏组件回收再利用通用技术要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- General Administration for National Market Supervision, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 39753-2021 General technology requirements for photovoltaic (PV) module recycling and recovery[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [23] 中国光伏行业协会, 赛迪智库集成电路研究所. 《中国光伏产业发展路线图》2021 年版[EB/OL]. [2022-05-30]. http://www.chinapv.org.cn/road_map/1016.html.
- China Photovoltaic Industry Association, Integrated Circuit Research Institute, Sidi Think Tank. China's photovoltaic industry development roadmap 2021[EB/OL].

- [2022-05-30]. http://www.chinapv.org.cn/road_map/1016.html.
- [24] 张宁, 邢璐, 鲁刚. 面向 2050 年的中国电力发展展望[J]. 中国能源, 2018, 40(3): 5-10.
- ZHANG Ning, XING Lu, LU Gang. China's electricity development outlook to 2050[J]. Energy of China, 2018, 40(3): 5-10.
- [25] 周哲, 孙凯文, 蒋良兴, 等. 废旧光伏组件回收技术研究进展[J]. 中南大学学报, 2020, 51(12): 3279-3288.
- ZHOU Zhe, SUN Kaiwen, JIANG Liangxing, et al. Research progress on recycling technology of end-of-life silicon photovoltaic modules[J]. Journal of Central South University, 2020, 51(12): 3279-3288.
- [26] JIA Z, FANG L. Review of solar photovoltaic system recycling technologies and regulations in China[C]//International Conference on Power Engineering & Energy, Environment (PEEE 2016). 2016.
- [27] 刘波, 李佳怡, 丁云集, 等. 报废光伏板回收利用的研究现状[J]. 稀有金属, 2019, 43(9): 987-996.
- LIU Bo, LI Jiayi, DING Yunji, et al. Recycling status of scrap photovoltaic panels[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(9): 987-996.
- [28] CHOWDHURY M S, RAHMAN K S, CHOWDHURY T, et al. An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling[J]. Energy Strategy Reviews, 2020, 27: 100431.
- [29] XU Y, LI J, TAN Q, et al. Global status of recycling waste solar panels: A review[J]. Waste Management, 2018, 75: 450-458.
- [30] TAO J, YU S. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 141: 108-124.
- [31] TSOUTSOUVA M G, OLIVEIRA V A, BARUCHEL J, et al. Characterization of defects in mono-like silicon for photovoltaic applications using X-ray Bragg diffraction imaging[J]. Journal of Applied Crystallography, 2015, 48(3): 645-654.
- [32] 张雷, 吴翠姑, 陈志军, 等. 废弃多晶硅太阳能电池回收高纯硅片工艺研究[J]. 半导体技术, 2017, 42(8): 626-630.
- ZHANG Lei, WU Cuigu, CHEN Zhijun, et al. Study on the technology of recycling high purity silicon wafers from waste polycrystalline silicon solar cells[J]. Semiconductor Materials, 2017, 42(8): 626-630.
- [33] HUANG W H, SHIN W J, WANG L, et al. Strategy and technology to recycle wafer-silicon solar modules[J]. Solar Energy, 2017, 144: 22-31.
- [34] SHIN J, PARK J, PARK N. A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 162: 1-6.
- [35] MARWEDE M, BERGER W, SCHLUMMER M, et al. Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste—Current feasible processes[J]. Renewable Energy, 2013, 55: 220-229.
- [36] 中国可再生能源学会光伏专业委员会. 2020 年中国光伏技术发展报告——晶体硅太阳能电池研究进展(11)[J]. 太阳能, 2021(8): 8-12.
- CHINA PHOTOVOLTAIC SOCIETY. China PV technology development report 2020 - Progress in crystalline silicon solar cell research(11)[J]. Solar Energy, 2021(8): 8-12.
- [37] HIRSCHL C, BIEBL-RYDLO M, DEBIASIO M, et al. Determining the degree of crosslinking of ethylene vinyl acetate photovoltaic module encapsulants—A comparative study[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 116: 203-218.
- [37] 曾湘安, 冯江涛, 揭敢新, 等. 不同背板晶硅光伏组件在湿热环境下的性能研究[J]. 中山大学学报, 2016, 55(4): 63-67.
- ZENG Xiangan, FENG Jiangtao, JIE Ganxin, et al. Performance of crystalline silicon PV modules with different backsheet applied in the humid and hot climate[J]. ACTA Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2016, 55(4): 63-67.
- [39] 沈辉, 徐建美, 董娴. 晶体硅光伏组件(新能源系列)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- SHENG Hui, XU Jianmei, DONG Xian. Crystalline silicon PV module(New Energy Series)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2019.
- [40] ILIAS A V, MELETIOS R G, YIANNIS K A, et al. Integration & assessment of recycling into c-Si photovoltaic module's life cycle[J]. International Journal of Sustainable Engineering, 2018, 11(3): 186-195.
- [41] 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.
- [42] DIAS P, JAVIMCZIK S, BENEVIT M, et al. Recycling WEEE: Polymer characterization and pyrolysis study for waste of crystalline silicon photovoltaic modules[J]. Waste Management, 2017, 60: 716-722.

- [43] FIANDRA V, SANNINO L, ANDREOZZI C, et al. Silicon photovoltaic modules at end-of-life: Removal of polymeric layers and separation of materials[J]. Waste Management, 2019, 87: 97-107.
- [44] 柳青, 范云峰, 王莉. 太阳能 EVA 胶膜与玻璃界面粘接力的研究[J]. 中国胶粘剂, 2014, 23(3): 5-9.
LIU Qing, FAN Yunfeng, WANG Li. Study on interface bonding strength between solar EVA film and glass[J]. China Adhesives, 2014, 23(3): 5-9.
- [45] DIRECTIVE E C. Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment, WEEE[J]. Official Journal of the European Union L, 2012, 197: 38-71.
- [46] 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.
- [47] 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]. Nature Energy, 2020, 5(7): 502-510.
- [48] PADOAN F C S M, ALTIMARI P, PAGNANELLI F. Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development[J]. Solar Energy, 2019, 177: 746-761.
- [49] ISHERWOOD P J M. Reshaping the module: the path to comprehensive photovoltaic panel recycling[J]. Sustainability, 2022, 14(3): 1676.
- [50] ZHAO P, GUO J, YAN G, et al. A novel and efficient method for resources recycling in waste photovoltaic panels: High voltage pulse crushing[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 257: 120442.
- [51] DOI T, TSUDA I, UNAGIDA H, et al. Experimental study on PV module recycling with organic solvent method[J]. Solar energy materials and solar cells, 2001, 67(1-4): 397-403.
- [52] WOODHOUSE M A, SMITH B, RAMDAS A, et al. Crystalline silicon photovoltaic module manufacturing costs and sustainable pricing: 1H 2018 benchmark and cost reduction road map[R]. Golden: National Renewable Energy Lab.(NREL), 2019.
- [53] CHOI J K, FTHENAKIS V. Design and optimization of photovoltaics recycling infrastructure[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(22): 8678-8683.
- [54] XU X, LAI D, WANG G, et al. Nondestructive silicon wafer recovery by a novel method of solvothermal swelling coupled with thermal decomposition[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129457.
- [55] SENGÖZ B, ISIKYAKAR G. Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(9): 1897-1905.
- [56] BRUTON T M. Re-cycling of high value, high energy content components of silicon PV modules[C]//Proc. of 12th EC-PVSEC. 1994: 303-304.
- [57] 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.
- [58] KIM Y, LEE J. Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 98: 317-322.
- [59] AZEUMO M F, GERMANA C, IPPOLITO N M, et al. Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 193: 314-319.
- [60] PANG S, YAN Y, WANG Z, et al. Enhanced separation of different layers in photovoltaic panel by microwave field[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 230: 111213.
- [61] 周璐, 付少永, 熊震. 一种晶体硅太阳能电池组件的玻璃分离方法: 中国, 105355709B [P]. 2017-07-07.
ZHOU Lu, FU Shaoyong, XIONG Zhen. A glass separation method for crystalline silicon solar cell modules: China, 105355709B [P]. 2017-07-07.
- [62] 徐杨. 废弃光伏组件晶体硅分离回收的基础研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
XU Yang. The basic research of the separation and recovery of crystalline silicon from waste photovoltaic modules[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019.
- [63] DE MARCO I, CABALLERO B M, CHOMÓN M J, et al. Pyrolysis of electrical and electronic wastes[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82(2): 179-183.
- [64] ZHANG M, BUEKENS A, LI X. Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 304: 26-39.
- [65] FRISSON L, LIETEN K, BRUTON T, et al. Recent

- improvements in industrial PV module recycling[C]//16th European Photovoltaic Solar Energy Conference. 2000, 5.
- [66] WANG T Y, HSIAO J C, DU C H. Recycling of materials from silicon base solar cell module[C]//2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. IEEE, 2012: 002355-002358.
- [67] GIRARDIN B, FONTAINE G, DUQUESNE S, et al. Characterization of thermo-physical properties of EVA/ATH: application to gasification experiments and pyrolysis modeling[J]. *Materials*, 2015, 8(11): 7837-7863.
- [68] ZHANG L, XU Z. Separating and recycling plastic, glass, and gallium from waste solar cell modules by nitrogen pyrolysis and vacuum decomposition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9242-9250.
- [69] 董莉, 周潇云, 刘景洋, 等. 废光伏组件乙烯-醋酸乙烯酯共聚物热解研究[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(10): 1211-1215.
- DONG Li, ZHOU Xiaoyun, LIU Jingyang, et al. Study on thermal decomposition of ethylene-vinylacetate copolymer in waste photovoltaic modules[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(10): 1211-1215.
- [70] 徐创, 李宾, 袁晓, 等. 废旧晶体硅光伏组件的回收利用[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(6): 1417-1424.
- XU Chuang, LI Bin, YUAN Xiao, et al. Recycling of waste crystalline silicon photovoltaic modules[J]. *Chinese Journal of Environment Engineering*, 2019, 13(6): 1417-1424.
- [71] YAMADA T, TAYLOR P H, BUCK R C, et al. Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(7): 974-984.
- [72] ARYAN V, FONT - BRUCART M, MAGA D. A comparative life cycle assessment of end - of - life treatment pathways for photovoltaic backsheets[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2018, 26(7): 443-459.
- [73] FIANDRA V, SANNINO L, ANDREZZI C, et al. End-of-life of silicon PV panels: A sustainable materials recovery process[J]. *Waste management*, 2019, 84: 91-101.
- [74] DONI A, DUGHIERO F. Electrothermal heating process applied to c-Si PV recycling[C]//2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. IEEE, 2012: 000757-000762.
- [75] TAMMARO M, RIMAURO J, FIANDRA V, et al. Thermal treatment of waste photovoltaic module for recovery and recycling: Experimental assessment of the presence of metals in the gas emissions and in the ashes[J]. *Renewable Energy*, 2015, 81: 103-112.
- [76] TOMIOKA O. Japanese companies work on ways to recycle a mountain of solar panels[J]. *Nikkei Asian Review*, 2016, 17.
- [77] TAO M, FTHENAKIS V, EBIN B, et al. Major challenges and opportunities in silicon solar module recycling[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2020, 28(10): 1077-1088.
- [78] KWAK J I, NAM S H, KIM L, et al. Potential environmental risk of solar cells: Current knowledge and future challenges[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122297.
- [79] 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.
- [80] 许志龙, 徐西鹏, 黄辉, 等. 晶体硅电池表面光功能织构及其制备的研究进展[J]. *机械工程学报*, 2019, 55(9): 166-175.
- XU Zhilong, XU Xipeng, HUANG Hui, et al. Progress in surface optical functional texture and preparation of crystalline silicon cells[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2019, 55(9): 166-175.
- [81] 董莉, 冯晋尧, 刘景洋, 等. 废晶硅太阳能电池资源化分类回收技术研究[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(6): 678-681, 689.
- DONG Li, FENG Jinyao, LIU Jingyang, et al. Research on classification and recycling technology of waste crystalline silicon solar cells[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(6): 678-681, 689.
- [82] LEE J K, LEE J S, AHN Y S, et al. Simple pretreatment processes for successful reclamation and remanufacturing of crystalline silicon solar cells[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2018, 26(3): 179-187.
- [83] RIECH I, CASTRO-MONTALVO C, WITTERSHEIM L, et al. Experimental methodology for the separation materials in the recycling process of silicon photovoltaic panels[J]. *Materials*, 2021, 14(3): 581.
- [84] 段光复. 高效晶硅太阳能电池技术: 设计、制造、测试、发电[M]. 北京: 机械工业出版社, 2013.
- DUAN Guangfu. High-efficiency crystalline silicon solar cell technology: Design, manufacturing, testing, power

- generation[M]. Beijing: China Machine Press, 2013.
- [85] KLUGMANN-RADZIEMSKA E, OSTROWSKI P. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules[J]. *Renewable Energy*, 2010, 35(8): 1751-1759.
- [86] BOMBACH E, RÖVER I, MÜLLER A, et al. Technical experience during thermal and chemical recycling of a 23 year old PV generator formerly installed on Pellworm island[C]//21st European Photovoltaic Solar Energy Conference. 2006: 4-8.
- [87] HUANG W H, TAO M. A simple green process to recycle Si from crystalline-Si solar cells[C]//2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC). IEEE, 2015: 1-4.
- [88] CZANDERNA A W, PERN F J. Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: A critical review[J]. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 1996, 43(2): 101-181.
- [89] PAGGI M, BERARDONE I, INFUSO A, et al. Fatigue degradation and electric recovery in Silicon solar cells embedded in photovoltaic modules[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 1-7.
- [90] KANG C S, SON S B, KIM J W, et al. Electrochemically induced and orientation dependent crack propagation in single crystal silicon[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 739-743.
- [91] YAMASHITA K, UMEMOTO A, OKAMOTO K. Research and development on recycling and reuse treatment technologies for crystalline silicon photovoltaic modules[C]//3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003. *Proceedings of IEEE*, 2003, 2: 1996-1999.
- [92] 中国可再生能源学会光伏专业委员会. 2020 年中国光伏技术发展报告——晶体硅太阳电池研究进展(1)[J]. *太阳能*, 2020(10): 5-12.
- CHINA PHOTOVOLTAIC SOCIETY. China PV technology development report 2020 - Progress in crystalline silicon solar cell research(1)[J]. *Solar Energy*, 2020(10): 5-12.
- [93] 张雪峰, 燕阳, 王东, 等. 液氮改性—机械破碎法分离回收废旧光伏电池板[J]. *矿冶*, 2021, 30(3): 19-23, 39.
- ZHANG Xuefeng, YAN Yang, WANG Dong, et al. Liquid nitrogen modification-mechanical crushing method to separate and recycle waste photovoltaic panels[J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(3): 19-23, 39.
- [94] DOS SANTOS MARTINS PADOAN F C, SCHIAVI P G, BELARDI G, et al. Material flux through an innovative recycling process treating different types of end-of-life photovoltaic panels: Demonstration at pilot scale[J]. *Energies*, 2021, 14(17): 5534.
- [95] DEL PERO F, DELOGU M, BERZI L, et al. Innovative device for mechanical treatment of End of Life photovoltaic panels: Technical and environmental analysis[J]. *Waste Management*, 2019, 95: 535-548.
- [96] AKIMOTO Y, IIZUKA A, SHIBATA E. High-voltage pulse crushing and physical separation of polycrystalline silicon photovoltaic panels[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 125: 1-9.
- [97] NEVALA S M, HAMUYUNI J, JUNNILA T, et al. Electro-hydraulic fragmentation vs conventional crushing of photovoltaic panels—Impact on recycling[J]. *Waste Management*, 2019, 87: 43-50.
- [98] BLUHM H, FREY W, GIESE H, ET AL. Application of pulsed HV discharges to material fragmentation and recycling[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2000, 7(5): 625-636.
- [99] SONG B P, ZHANG M Y, FAN Y, et al. Recycling experimental investigation on end of life photovoltaic panels by application of high voltage fragmentation[J]. *Waste Management*, 2020, 101: 180-187.
- [100] ZHAO Y, ZHANG B, DUAN C, et al. Material port fractal of fragmentation of waste printed circuit boards (WPCBs) by high-voltage pulse[J]. *Powder Technology*, 2015, 269: 219-226.
- [101] 刘江山. 废旧锂离子电池电极材料低温破碎、研磨及浮选分离研究[D]. 武汉: 中国矿业大学, 2020.
- LIU Jiangshan. Research on low-temperature crushing, grinding and flotation of spent lithiu-ion battery electrode materials[D]. Wuhan: China University of Mining and Technology, 2020.
- [102] 王玉琳, 李明会. 废弃 LCD 面板低温破碎技术研究[J]. *现代制造工程*, 2019(5): 36-40.
- WANG Yulin, LI Minghui. Study on low temperature crushing technology for wasted LCD panels[J]. *Modern Manufacturing Engineering*, 2019(5): 36-40.
- [103] 周翠红, 陈茂和, 潘永泰, 等. 废旧电路板低温改性实验研究[J]. *环境工程学报*, 2008(2): 270-273.
- ZHOU Cuihong, CHEN Maohe, PAN Yongtai, et al. Study on low-temperature modification of printed circuit board[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008(2): 270-273.

- [104] 冯艳, 陈纪文, 钟国铭, 等. 差示扫描量热法对乙烯-醋酸乙烯酯热性能的研究[J]. 广东化工, 2011, 38(7): 266-268.
- FEGN Yan, CHEN Jiwen, ZHONG Guoming, et al. Study toward thermal property of ethylene-vinyl acetate by differential scanning calorimetry[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(7): 266-268.
- [105] KEMPE M D, JORGENSEN G J, TERWILLIGER K M, et al. Ethylene-vinyl acetate potential problems for photovoltaic packaging[C]//2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference. IEEE, 2006, 2: 2160-2163.
- [106] AGROUI K, COLLINS G, FARENC J. Measurement of glass transition temperature of crosslinked EVA encapsulant by thermal analysis for photovoltaic application[J]. Renewable Energy, 2012, 43: 218-223.
- [107] 邢磊, 王屏, 刘思永, 等. 空气涡轮制冷机在粉碎 EVA 技术中的应用[J]. 化工学报, 2008(4): 1037-1043.
- XING Lei, WANG Ping, LIU Siyong, et al. Application of air turbine refrigerator to grinding EVA[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008(4): 1037-1043.
- [108] 陈小青, 申明霞. 光伏组件用 EVA 封装胶膜的老化研究进展[J]. 粘接, 2010, 31(12): 65-69.
- CHEN Xiaoqing, SHEN Mingxia. Research progress on aging of EVA encapsulant in photovoltaic modules[J]. Adhesion, 2010, 31(12): 65-69.
- [109] DASSISTI M, FLORIO G, MADDALENA F. Cryogenic delamination: Mathematical modeling and analysis of an innovative recycling process for photovoltaic crystalline modules[J]. Journal of Remanufacturing, 2020, 10(1): 43-56.
- [110] DASSISTI M, INTINI F, ROSPI G. Sustainable demanufacturing technologies for photovoltaic panels[J]. P-ESEM, 2016(2): 105-111.
- [111] BOGUST P, SMITH Y R. Physical separation and beneficiation of end-of-life photovoltaic panel materials: utilizing temperature swings and particle shape[J]. JOM, 2020, 72(7): 2615-2623.
- [112] 王士元, 王占友, 周海亮, 等. 一种光伏组件分解回收的方法及其装置: 中国, 102544239B [P]. 2014-03-12.
- WANG Shiyuan, WANG Zhanyou, ZHOU Hailiang, et al. A method for decomposing and recycling photovoltaic modules and its apparatus: China, 102544239B [P]. 2014-03-12.
- [113] RUPNOWSKI P, SOPORI B. Strength of silicon wafers: fracture mechanics approach[J]. International Journal of Fracture, 2009, 155(1): 67-74.
- [114] SMITH Y R, NAGEL J R, RAJAMANI R K. Eddy current separation for recovery of non-ferrous metallic particles: A comprehensive review[J]. Minerals Engineering, 2019, 133: 149-159.
- [115] DIAS P, SCHMIDT L, GOMES L B, et al. Recycling waste crystalline silicon photovoltaic modules by electrostatic separation[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2018, 4(2): 176-186.
- [116] 杨杰, 赵新美, 闫赛然, 等. 废弃晶硅太阳能电池中银与硅的静电分选[J]. 河北大学学报, 2019, 39(3): 241-246.
- YANG Jie, ZHAO Xinmei, YAN Sairan, et al. Electrostatic separation of silver and silicon in waste crystalline silicon solar cells[J]. Journal of Hebei University, 2019, 39(3): 241-246.
- [117] 赵新美. 高压静电分选废旧太阳能电池中 Cu、Al 与 PET 的研究[D]. 保定: 河北大学, 2021.
- ZHAO Xinmei. Research on high voltage electrostatic separation of Cu, Al and PET in waste solar cells[D]. Baoding: Hebei University, 2021.
- [118] 赵新美, 张子生, 赖伟东, 等. 高效分选废旧光伏电池板中铜与硅[J]. 河北大学学报, 2020, 40(4): 365-371.
- ZHAO Xinmei, ZHANG Zisheng, LAI Weidong, et al. Efficient separation of copper and silicon from waste photovoltaic panels[J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2020, 40(4): 365-371.
- [119] 张子生, 崔招, 杨杰, 等. 废旧太阳能电池板中 Si 与 PET 的静电分选优化研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(8): 3048-3055.
- ZHANG Zisheng, CUI Zhao, YANG Jie, et al. Optimization of electrostatic separation of Si and PET in waste solar panels[J]. China Environmental Science, 2017, 37(8): 3048-3055.
- [120] SMITH Y R, NAGEL J R, RAJAMANI R K. Electrodynamics eddy current separation of end-of-life PV materials[C]//Energy Technology 2017. Springer, Cham, 2017: 379-386.
- [121] HAO H C, LIN K L, WANG D Y, et al. ELUCIDATING CHARACTERISTICS OF GEOPOLYMER WITH SOLAR PANEL WASTE GLASS[J]. Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ), 2015, 14(1).

- [122] MARCHAL J C, KRUG III D J, MCDONNELL P, et al. A low cost, low energy route to solar grade silicon from rice hull ash (RHA), a sustainable source[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(7): 3931-3940.
- [123] ZHANG C, MA Q, CAI M, et al. Recovery of porous silicon from waste crystalline silicon solar panels for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Waste Management*, 2021, 135: 182-189.
- [124] ESHRAGHI N, BERARDO L, SCHRIJNEMAKERS A, et al. Recovery of nano-structured silicon from end-of-life photovoltaic wafers with value-added applications in lithium-ion battery[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(15): 5868-5879.
- [125] KUCZYŃSKA-ŁĄŻEWSKA A, KLUGMANN-RADZIE-MSKA E, SOBCZAK Z, et al. Recovery of silver metallization from damaged silicon cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176: 190-195.
- [126] DIAS P, JAVIMCZIK S, BENEVIT M, et al. Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules[J]. *Waste Management*, 2016, 57: 220-225.
- [127] YOUSEF S, TATARIANTS M, TICHONOVAS M, et al. Sustainable technology for mass production of Ag nanoparticles and Al microparticles from damaged solar cell wafers[J]. *Waste Management*, 2019, 98: 126-134.
- [128] 李佳艳, 蔡敏, 武晓玮, 等. 多晶硅太阳能电池片的回收再利用研究[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(9): 987-992.
- LI Jiayan, CAI Min, WU Xiaowei, et al. Recycling polycrystalline silicon solar cells[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(9): 987-992.
- [129] PARK J, PARK N. Wet etching processes for recycling crystalline silicon solar cells from end-of-life photovoltaic modules[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(66): 34823-34829.
- [130] PALITZSCH W, LOSER U. A new and intelligent de-metalization step of broken silicon cells and silicon cell production waste in the recycling procedure of crystalline Si modules[C]//2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. IEEE, 2011: 003269-003270.
- [131] LI J, CHEN L, WANG J. Solidification of radioactive wastes by cement-based materials[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2021, 141: 103957.
- [132] FERNÁNDEZ L J, FERRER R, Aponte D F, et al. Recycling silicon solar cell waste in cement-based systems[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(7): 1701-1706.
- [133] MAHMOUDI S, HUDAN, BEHNIA M. Photovoltaic waste assessment: Forecasting and screening of emerging waste in Australia[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 146: 192-205.
- [134] HUANG B, ZHAO J, CHAI J, et al. Environmental influence assessment of China's multi-crystalline silicon (multi-Si) photovoltaic modules considering recycling process[J]. *Solar Energy*, 2017, 143: 132-141.
- [135] YAN L I, ZHANG Q, GE W, et al. Recycling schemes and supporting policies modeling for photovoltaic modules considering heterogeneous risks[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 180: 106165.
- [136] HOSENUZZAMAN M, RAHIM N A, SELVARAJ J, et al. Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 41: 284-297.
- [137] GUO Q, KLUSE C. A framework of photovoltaics recycling facility location optimization[J]. *Sustainable Production and Consumption*, 2020, 23: 105-110.
- [138] LIU C, ZHANG Q, WANG H. Cost-benefit analysis of waste photovoltaic module recycling in China[J]. *Waste Management*, 2020, 118: 491-500.
- [139] ZHANG L, CHANG S, WANG Q, et al. Is subsidy needed for waste PV modules recycling in China? A system dynamics simulation[J]. *Sustainable Production and Consumption*, 2022, 31: 152-164.
- [140] LUNARDI M M, ALVAREZ-GAITAN J P, BILBAO J I, et al. Comparative life cycle assessment of end-of-life silicon solar photovoltaic modules[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(8): 1396.
- [141] VELLINI M, GAMBINI M, PRATTELLA V. Environmental impacts of PV technology throughout the life cycle: Importance of the end-of-life management for Si-panels and CdTe-panels[J]. *Energy*, 2017, 138: 1099-1111.
-
- 作者简介: 吴智朋, 男, 1999 年出生。主要研究方向为废旧光伏组件资源化利用。
E-mail: 1286210324@qq.com
- 高德东, 男, 1980 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为计算机辅助医疗工程、新能源智慧运维技术等。
E-mail: gaodd@zju.edu.cn
- 王珊(通信作者), 女, 1983 年出生, 硕士, 副教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为冶金工程、材料性能分析及光伏组件相关研究等。
E-mail: 214595905@qq.com