

废光伏组件乙烯-醋酸乙烯酯共聚物热解研究*

董 莉 周潇云 刘景洋[#] 乔 琦

(中国环境科学研究院, 国家环境保护生态工业重点实验室, 北京 100012)

摘要 中国是光伏组件的生产大国, 报废后的光伏组件将会产生大量的固体废弃物, 分解乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)是光伏组件热解的关键。利用热重(TG)分析仪和管式炉对废光伏组件中的 EVA 进行热解实验, 研究了 EVA 的失重特性、TG 曲线与管式炉实验的失重率差异和不同温度下气、液、固产物分布情况。结果表明, EVA 在两种气氛(空气、氮气)下的 TG 曲线均为 2 阶段失重, 失重率在 99% 以上。在管式炉实验中, 温度为 350 ℃ 时, 氮气和空气气氛的失重率相差不大; 400 ℃ 时氮气气氛下 EVA 在管式炉实验的失重率(25.85%) 高于 TG 实验(22.32%), 空气气氛下管式炉实验的失重率(25.58%) 低于 TG 实验(29.07%); 450 ℃ 时, 氮气和空气气氛下管式炉实验中 EVA 的失重率远大于 TG 实验, 500 ℃ 时两种气氛下管式炉实验中失重率均在 99% 以上。随着温度的升高, 液体产物和气体产物也随之增加, 固体质量随之降低。

关键词 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 光伏组件 热重 热解

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2020.10.005

Study on thermal decomposition of ethylene-vinylacetate copolymer in waste photovoltaic modules DONG Li, ZHOU Xiaoyun, LIU Jingyang, QIAO Qi. (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, State Environmental Protection Key Laboratory of Ecological Industry, Beijing 100012)

Abstract: China is a major producer of photovoltaic modules, and the discarded photovoltaic modules will generate a large amount of solid waste. Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) is the key to the heat treatment of photovoltaic modules. Thermogravimetric (TG) analyzer and tube furnace were used to conduct thermal decomposition experiments on EVA in waste photovoltaic modules. The weight loss characteristics of EVA, the difference between TG curve and weight loss rate of tube furnace, and the distribution of gas, liquid and solid products at different temperatures were studied. The results showed that the TG curve of EVA under the two atmospheres (air, nitrogen) was two-stage weight loss, and the weight loss rate was above 99%. In the tube furnace experiment, when the final temperature was 350 ℃, the weight loss rate of nitrogen and air atmosphere was not much different. At the final temperature of 400 ℃, the weight loss rate of EVA in tube furnace under nitrogen atmosphere (25.85%) was higher than that of the TG experiment (22.32%), and the weight loss rate of EVA in the tube furnace under air atmosphere (25.58%) was lower than that of the TG experiment (29.07%). At the final temperature of 450 ℃, the weight loss rate of the tube furnace under nitrogen and air atmosphere were much larger than that of the TG experiment. When the final temperature was 500 ℃, the weight loss rate in the tube furnace experiment under both atmospheres were more than 99%. As the temperature increased, the liquid products and gas products increased, and the solid mass decreased.

Keywords: ethylene-vinylacetate copolymer; photovoltaic modules; TG; thermal decomposition

我国是光伏组件生产和消费大国, 近 10 年发展迅速。2018 年, 光伏组件生产量达 85.7 GW, 同比增长 14.3%, 新增装机容量超过 43 GW, 累计装机容量超过 170 GW, 连续 10 年全球第一^[1]。光伏组件寿命约 25 年^[2], 报废的光伏组件处理处置已引起社会关注。《“十三五”节能减排综合工作方案》中明确提出推动太阳能光伏组件等新品种废弃物的回收利用。乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)由于其良好

的透光性、耐候性和耐化学品腐蚀性^[3], 通常作为胶黏剂将面板玻璃、硅基材料和背板粘结在一起, 在拆解中如果将 EVA 处理掉就可实现面板玻璃、硅晶片和背板分离。EVA 的处理对光伏组件拆解至关重要^[4]。

目前光伏组件中 EVA 的处理方法主要包括有机溶解法^[5-6]、混合酸溶解法^[7]和热解法^[8-10]等。有机溶解法主要利用有机物相似相溶的原理溶解

第一作者: 董 莉, 女, 1988 年生, 硕士, 助理研究员, 主要从事固体废弃物资源化处理研究。[#] 通讯作者。

* 国家重点研发计划项目(No.2018YFB1500602)。

表1 EVA的元素分析和工业分析¹⁾
Table 1 The element analysis and industrial analysis of EVA

项目	元素分析				工业分析				
	C/%	H/%	O/%	其他/%	水分/%	灰分/%	挥发分/%	固定碳/%	热值/(MJ·kg ⁻¹)
数值	76.48	12.85	10.30	0.37	0.27	0.32	96.84	2.56	39.93

注: ¹⁾除热值外,其余均为质量分数。

EVA。该方法反应时间长,溶剂消耗量过大,废液难以处理。混合酸溶解法主要将各种酸按照比例混合形成强氧化性酸,利用酸性和强氧化性溶解 EVA,该方法反应效果不佳,时间较长。热解法是在一定温度下将 EVA 分解成气体实现组件分离,是国际上光伏组件处理处置普遍使用的方法。文献[8]采用热解法处理完整光伏组件,实现了光伏组件的分离,未对热解之后的气体产物进行分析;文献[11]利用傅立叶红外光谱仪对 EVA 的两段热重(TG)产物进行了定性分析,未对分段的产物进行定量分析。

本研究通过对光伏组件 EVA 的 TG 和管式炉热解失重率的分析,在已有的 EVA 热解机理上分析两种气氛下 EVA 产物分布的差异,以期对光伏组件的资源化和污染防控技术提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

光伏组件用封装材料 EVA,其中醋酸乙烯(VAc)质量分数为33%,实验材料由杭州某光伏材料公司生产。EVA 的元素分析和工业分析见表1。

1.2 实验方法

1.2.1 TG 实验

TG 实验采用 TG 分析仪(Pyris1 TGA)分析试样的 TG 曲线和微商热重(DTG)曲线。氮气和空气的流量均为 80 mL/min,常压,样品从室温以 10 °C/min的速率升至 600 °C。

1.2.2 管式炉实验

采用管式炉对 EVA 进行热处理,装置见图1。将 5 g 左右的样品放入石英管中,在系统中通入高纯氮气或空气,气体流速为 80 mL/min,吹扫 15 min 之后开始加热。当温度从室温升至 250 °C 时,气袋开始收集气体,在温度分别为 350、400、450、500 °C 的时候停止加热,到设定温度停留 10 min 后停止气体收集。为使热处理气体中的可凝结物质充分冷凝,采用恒温水冷凝器(保持水温 25 °C)冷凝,出口装有液体收集瓶,接收冷凝液体。不凝结的气体经装有变色硅胶的 U 型干燥管去除水分之后,进入气体采样袋。

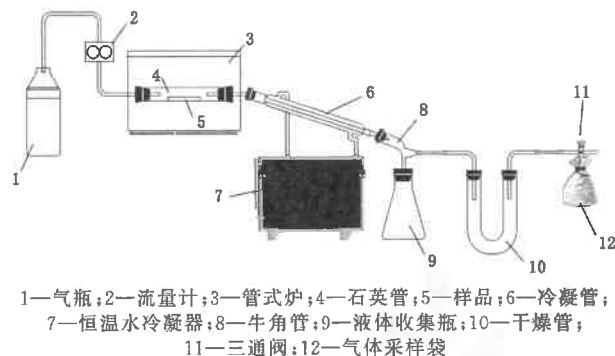


图1 实验装置图

Fig.1 Experimental device diagram

热解产生的气体产物利用气相色谱(Agilent, GC7890C)/质谱(Agilent, MS5975A)联用分析。通过 NIST05 标准质谱库检索分析其可能组成成分和进行相似度比对,利用主要产物的标准物质进行定量分析。考虑到热处理产物复杂多样且气体成分容易变质,每个温度段经过 3 次以上重复实验取平均值,每次定量测试数据误差不超过 5%。固体产物每段温度实验结束冷却后称取质量,以样品质量减去气体质量,再减去实验结束后的固体质量为冷却后的液体质量。

2 结果和分析

2.1 TG 曲线分析

EVA 在氮气和空气气氛中的 TG 曲线分别见图2和图3。EVA 在氮气和空气气氛中的 TG 曲线均分为两个阶段,该结果与文献[11]和文献[12]的研究结果一致,由于升温速率以及实验设备的不同,每个阶段的参数有所变化。第1阶段时,氮气气氛中失重发生在 300~411 °C,最大失重峰出现在 372 °C,此时的 DTG 为 -0.004 5%/min;空气气氛中失重发生在 250~410 °C,最大失重峰出现在 364 °C,此时的 DTG 为 -0.004 2%/min;第2阶段时,氮气气氛中失重发生在 415~515 °C,最大失重峰出现在 482 °C,此时 DTG 为 -0.018 6%/min;在空气气氛中失重发生在 431~473 °C,最大失重峰出现在 448 °C,此时的 DTG 为 -0.079 0%/min。

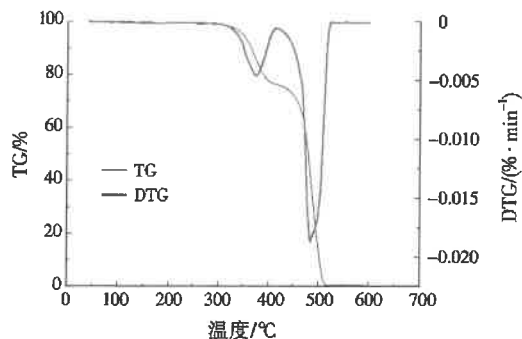


图2 EVA在氮气气氛中的TG和DTG曲线
Fig.2 The TG and DTG curves of EVA in nitrogen atmosphere

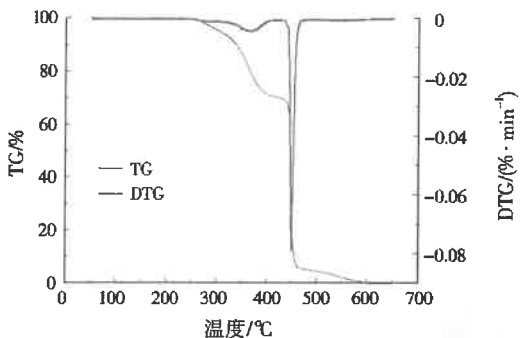


图3 EVA在空气气氛中的TG和DTG曲线
Fig.3 The TG and DTG curves of EVA in air atmosphere

在两种气氛中,TG曲线温度较低,均在600℃以内,最终失重率在99%以上,几乎无固体残留物。在第1阶段中,氮气气氛下的起始失重温度与最大失重温度均高于空气气氛,最小DTG相差不大,氮气和空气气氛中失重率分别为24.23%和29.64%。文献[13]和文献[14]的研究结果表明,EVA的TG曲线第1阶段质量损失理论上为乙酸。本次样品中的VAc质量分数为33%,通过换算,实验中的失重率大于乙酸的理论质量分数(22.76%)。由此可以推断,受样品外层与内部温差影响,第2阶段失重在第1个阶段时就已经发生,管式炉第1阶段失重率为乙酸和挥发性脂肪烃的失重率之和^[15]。在第2阶段空气气氛中的最小DTG比氮气气氛中小很多,表明在空气气氛中受氧气影响,热反应速率较快。

2.2 管式炉实验失重率分析

管式炉实验中,氮气气氛和空气气氛下,热解温度分别为350、400、450、500℃的气体产物见表2。气体产物以甲烷和二氧化碳为主,其他产物包括少量的乙烯、乙烷、丙烯等小分子烃类物。

随着热解温度的升高,两种气氛下的气体产量逐渐增加。不同热解温度下,空气气氛中各类气体的产生量均比氮气气氛多。500℃时,空气气氛中二氧化碳的产生量是氮气中的8倍,气体产生总量为氮气中的4倍。这表明空气气氛中的氧气对气体的产生量影响较大。500℃下,氮气气氛中甲烷与二氧化碳的产生量分别为2.52、5.45 mg/g,与文献[16]研究结果相近。500℃下,空气气氛中甲烷和二氧化碳的产量与文献[16]差距较大,这是因为加热区的空气流量的不同,致使参与热解反应的氧含量不一致,因此结果相差较大。

表3为EVA在不同气氛下固体、液体、气体产物产生情况。两种气氛中,温度对热解产物的分布具有较大影响,随着温度升高,EVA的液体和气体产物增多,固体残留物减少。热解产生的挥发性液体产物凝结温度较高,大部分冷凝下来,只有少量常温气体通过气路进入最后的气体采样袋,因此气体产量较低。

两种气氛下,350、400℃均为EVA TG曲线中的第1失重阶段内的温度。在热解温度为350℃时,氮气和空气气氛的失重率分别为19.79%和20.69%,说明这一温度段上,有限氧气的参与对EVA的失重率影响较小。

当热解温度为400℃时,氮气与空气气氛中的失重率差别不大(分别为25.85%和25.58%),与TG曲线中400℃时的失重率(分别为22.32%和29.07%)有一定差异。氮气气氛中,管式炉实验的实际失重率比TG实验中大;管式炉实验中热解为分段处理,终温在400℃时停留10 min,使该温度段下产生的气体完全释放;TG实验是一个连续过程,在400℃时的热解还未完全就进入下一温度阶段,因此管式炉实验的失重率比TG实验大。在空气气氛中,管式炉实验中的失重率比TG实验的失重率失小,但是大于氮气气氛下的TG实验值。主

表2 氮气和空气气氛下的气体产生量
Table 2 The gas production in nitrogen and air atmospheres

项目	氮气气氛				空气气氛			
	350℃	400℃	450℃	500℃	350℃	400℃	450℃	500℃
甲烷	0.25	0.34	0.61	2.52	0.38	0.63	2.85	3.47
二氧化碳	1.61	3.40	5.00	5.45	8.06	15.90	24.14	42.88
其他	0.95	1.20	1.69	4.71	1.30	1.44	10.37	10.19
总量	2.81	4.94	7.30	12.68	9.74	17.97	37.36	56.54

表 3 氮气和空气气氛下气体、液体、固体产生量
Table 3 The gas, liquid and solid production in nitrogen and air atmospheres

气氛	热解温度/℃	液体质量分数/%	气体质量分数/%	固体质量分数/%	失重率/%
氮气气氛	350	19.52	0.27	80.21	19.79
	400	25.36	0.49	74.15	25.85
	450	80.58	0.75	18.68	81.32
	500	98.25	1.27	0.48	99.52
空气气氛	350	19.71	0.97	79.31	20.69
	400	23.78	1.80	74.42	25.58
	450	87.37	3.74	8.89	91.11
	500	93.74	5.65	0.61	99.39

要原因为 TG 实验样品质量在 5 mg 左右, 气体流速相对较大, 氧气较为充分, EVA 氧化反应相对彻底; 管式炉实验中样品质量为 5 g 左右, 受到气体流速及管径影响, 管式炉中空气含量较少, 因此管式炉中为缺氧反应, EVA 未能充分氧化。

当管式炉实验热解温度为 450、500 ℃ 时, 两种气氛下 EVA 处于第 2 失重阶段。450 ℃ 时, 管式炉实验中, 氮气和空气气氛下的失重率分别为 81.32% 和 91.11%, 对应 TG 实验上的失重率分别为 29.46% 和 79.16%, 此时 TG 实验的失重率已经远低于管式炉。这是因为温度越高, 在该温度下所能热解的 EVA 越多, 由于升温速率的关系, TG 曲线在该温度下短暂停留之后进一步升温, 未能在该温度下充分热解, 而管式炉中的高温段有充足的热解时间, 使得管式炉的失重率远超过 TG 曲线。

当管式炉实验热解温度为 500 ℃ 时, 两种气氛下的最终失重率均在 99% 以上, 与文献[11]、文献[16]的结果相近。TG 曲线为连续失重反应, 温度具有一定的滞后性, 在氮气气氛和空气气氛下的热失重结束温度(失重率达到稳定并且不再变化的温度)均高于管式炉实验。

3 EVA 热解原理分析

EVA 的热解主要包括 3 个步骤^{[17]807, [18]}: 一是脱乙酰作用形成多烯; 二是多烯的惰性降解; 三是多烯的氧化降解。

3.1 脱乙酰作用

脱乙酰时乙酸以气体形式释放出去, 乙酸在释放的过程中, 有小部分在高温下发生进一步反应, 生成了甲烷、二氧化碳、乙烷、乙烯等^{[16]63}。VAc 的含量决定了脱乙酰步骤的失重率, 也决定了脱乙酰作用的类型。本实验样品的 VAc 质量分数为 33%, 据文献[19]报道, VAc 在主链上的平均单体数为 1.14~1.21, 脱乙酰作用为非催化反应。

350 ℃ 时, EVA 已经开始分解, 空气气氛中失重率比氮气气氛中大。400 ℃ 时, 氮气气氛中气体产生量仅为 4.94 mg/g, 占 EVA 总量的 0.49%, 空气气氛中气体产生量仅为 17.97 mg/g, 占 EVA 总量的 1.80%; 剩下的大部分 VAc 则凝结成液体产物; 在氮气和空气气氛中液体质量分数分别为 25.36% 和 23.78%。空气气氛中氧气的参与更有利于高温下的热解反应, 气体产量高于氮气气氛, 尤其是二氧化碳和甲烷产量明显增加。

3.2 多烯的惰性降解

EVA 发生脱乙酰反应后, 由脱乙酰的不饱和双键以及乙烯单体形成共轭多烯。在惰性气氛下, 共轭多烯发生两个平行反应^{[17]807}: 一是共轭多烯由于双键不活跃降解成了芳香族物质, 二是乙烯降解成脂肪族类物质, 两个平行反应均为氮气气氛下 TG 曲线中第 2 阶段失重的主要反应。

氮气气氛下, 450 ℃ 时, 液体质量分数为 80.58%, 气体质量分数为 0.75%, 固体质量分数为 18.68%; 500 ℃ 时, 液体质量分数为 98.25%, 气体质量分数为 1.27%, 固体质量分数为 0.48%。根据研究可知^{[16]65, [20]37, [21]60}, 该阶段中产生的物质以 C14~C32 的直链烷烃和烯烃为主, 还有少量的醇、酮以及芳香族化合物等。液体产物相对分子质量为 140~440, 熔点较低, 常温时凝固为淡黄色的半固体类物质。

3.3 多烯的氧化降解

在有氧条件下, VAc 发生脱乙酰作用后会进入两个反应阶段^{[17]807}: 一个是碳化阶段, 另一个是氧化阶段。EVA 在空气气氛下仍只有两个失重峰: 第 1 阶段为脱乙酰作用; 第 2 阶段中, 由于本实验样品 VAc 含量较低, 不存在碳化阶段, 乙烯单体的氧化反应与脂肪族化合物的生成同时发生, 生成二氧化碳等气体和脂肪族液体产物。

在有氧条件下, EVA 的热解产物仍以液体为

主, 450 °C 时, 液体质量分数为 87.37%, 气体质量分数为 3.74%, 固体质量分数为 8.89%; 500 °C 时, 液体质量分数为 93.74%, 气体质量分数为 5.65%, 固体质量分数为 0.61%, 几乎没有固体物质剩余。因此有氧条件下更有利于气体尤其是二氧化碳的产生, 减少液体产物的量。管式炉实验受到空气流速的限制, 导致氧气不足, 被氧化的物质较少。根据研究^{[16]65, [20]37, [21]60}, 该阶段下的液体物质中仍以长直链的烯烃和烷烃为主, 还有少量的醇、酮及芳香族化合物。热解产物的相对分子质量为 180~400, 冷凝的物质为黑色的黏稠液体。

4 结论与建议

(1) EVA 在两种气氛下的 TG 曲线均分为两个阶段, 最终失重率均在 99% 以上。

(2) 管式炉实验中, EVA 热解气体产物主要为甲烷、二氧化碳和其他小分子烃类物质。350 °C 时, 氮气气氛和空气气氛的失重率相差不大; 400 °C 时, 氮气气氛下管式炉实验失重率高于 TG 实验的失重率, 空气气氛下管式炉的缺氧反应, 导致失重率低于 TG 实验。450 °C 时, 管式炉实验的失重率高于 TG 实验; 管式炉实验中温度为 500 °C 时, 氮气和空气气氛下 EVA 热解结束温度, 低于 TG 实验的结束温度, 与 TG 实验的最终失重率基本吻合。

(3) 在氮气气氛中, EVA 的热解主要分为脱乙酰非催化反应和多烯的惰性降解两个阶段。在空气气氛中, EVA 的热解主要分为脱乙酰非催化反应和脂肪族物质的形成与氧化两个阶段。

(4) 分析不同气氛下 TG 实验与管式炉实验中各温度下的失重率, 有助于实际工程中对 EVA 热解温度的精准控制, 避免造成能源浪费, 达到节能降耗的目的。

(5) 空气与 EVA 热解过程中气体的产生情况相关, 但 EVA 热解过程中产生的烷烃小分子等在有氧情况下存在爆炸风险。在一定工况下, 需要掌握氧含量与气体产量之间的关系, 精确控制可燃混合气体在爆炸极限范围之外, 消除安全隐患。

参考文献:

[1] 王勃华. 我国光伏产业 2018 年回顾与 2019 年展望[R]. 北京: 中国光伏行业协会, 2018.
[2] 马俊喜, 张珍, 刘洪臣. 光伏电站运行 25 年寿命管理分析[J]. 工程技术, 2016(9): 116.
[3] 史旭明, 张军. 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的降解机理及影响因素[J]. 合成材料老化与应用, 2008, 37(4): 32-37.

[4] 董莉, 刘景洋, 张建强, 等. 废晶体硅光伏组件资源化处理技术研究现状[J]. 现代化工, 2014, 34(2): 20-23.
[5] DIO T, TSUDA I, UNAGIDA H, et al. Experimental study on PV module recycling with organic solvent method[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 67(1/2/3/4): 397-403.
[6] YONGJIN K, JEARYEONG L. Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2012, 98: 317-322.
[7] BRUTON T M, SCOTT R D W, NAGLE J P. Re-cycling of high value energy contents of silicon PV modules[C]//European Photovoltaic Industry Association. Proceedings of 12th European photovoltaic solar energy conference. Amsterdam: James & James Science Publishers, 1994: 303-304.
[8] EWA K R, PIOTR O, KAZIMERZ D, et al. Experiment validation of crystalline silicon solar cells recycling by thermal and chemical methods[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94(12): 2275-2282.
[9] EWA K R, PIOTR O. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules[J]. Renewable Energy, 2010, 38(8): 1751-1759.
[10] MARCO T, JURI R, VALRIA F, 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.
[11] 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, 2019, 13(6): 1417-1424.
[12] YANNICK S, LUDIVINE M, JAROSLAV B, et al. Coupled DTA-TGA-FT-IR investigation of pyrolytic decomposition of EVA, PVC and cellulose[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2007, 78(1): 46-57.
[13] 陈作如, 罗蕴华, 王俊德. 热重分析中逸出气体的傅里叶变换红外光谱测量[J]. 分析仪器, 1989(4): 1-4.
[14] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
[15] 田建军, 姜恒, 苏婷婷, 等. 基于 TGA-FTIR 联用技术的 EVA 热解研究[J]. 分析测试学报, 2003, 22(5): 100-102.
[16] 董莉, 刘景洋, 周潇云, 等. 废晶体硅光伏组件中 EVA 热处理及产物分析[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(10).
[17] RINMEZ B, RAHIER H, ASSCHE G V, et al. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: experimental study of the degradation mechanism[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(6).
[18] RINMEZ B, RAHIER H, ASSCHE G V, et al. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part II: modelling the degradation kinetics[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(6): 1222-1230.
[19] BUGDDA D C, RUDIN A. Molecular structure and melting behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers[J]. European Polymer Journal, 1992, 28(3): 219-227.
[20] 董莉. 废晶体硅太阳能电池板资源化技术研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2014.
[21] 柘植新, 大古肇, 金嘉高, 等. 高分辨裂解色谱原理与高分子裂解谱图集[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.

编辑: 胡翠娟 (收稿日期: 2020-03-16)

