

中国国情环境下 CdTe 光伏的全周期镉排放分析

刘向鑫^{①*}, 杨兴文^②

① 中国科学院电工研究所, 北京 100190;

② 江西铜业集团公司, 贵溪 335424

* 联系人, E-mail: shinelu@mail.iee.ac.cn

2013-02-26 收稿, 2013-05-09 接受

国家自然科学基金(61274060)和中国科学院“百人计划”择优支持(Y210431C41)资助

摘要 结合中国的实际国情, 对碲化镉薄膜光伏技术产业在中国生产和使用的全周期进行预测分析, 讨论了该产业潜在的镉排放问题. 经对比分析发现, 这种光伏发电形式的镉总排放率只有当前中国火力发电的 1/13. 但是其中采用化学回收技术对报废组件进行资源再生的环节排放率弹性很大, 需给予特别关注. 总体上, 我们预测在中国生产和应用碲化镉薄膜光伏系统引起的镉排放仅有 $364.6 \text{ mg Cd GW}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 远低于煤电的 $4900 \text{ mg Cd GW}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 所产生的环境效益比在美国更大.

关键词

光伏
碲化镉
镉排放
全周期分析
薄膜

碲化镉(CdTe)薄膜太阳能电池是目前已大规模生产和应用的各种光伏技术中效率提升空间最大的技术之一. 虽然目前实验室获得的最高转换效率只有 18.3%^[1], 但这种半导体制备的单节电池理论转换效率可以达到 28%~29%^[2], 理论上还有 11%~12%的提升空间, 技术发展潜力仍然很大. 而且碲化镉薄膜太阳能电池的生产成本也已经降至 $0.73 \text{ \$/W}_p$ (First Solar Form 10-K Annual Report (filed on Feb. 27, 2013), <http://investor.firstsolar.com>), 是目前已规模化生产的光伏技术中最低的. 仅美国 First Solar (FS) 公司一家的碲化镉组件 2011 年的出货量就达到了 1.98 GW_p ^[3], 是各种薄膜太阳能电池技术中产量最大的. 因此碲化镉太阳能电池是目前发展前景最好的高效低成本光伏技术之一.

虽然近几年碲化镉薄膜太阳能电池的生产规模和应用在欧美国家得到蓬勃发展, 但是由于其中使用了镉这种重金属元素, 在中国光伏界对其推广生产和应用一直存在疑虑. 美国的 Fthenakis^[4]曾详细地讨论过碲化镉电池的全周期镉排放, 并得出大气排

放率 $0.3 \text{ g GW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的结论, 而其中生产使用引起的直接排放率占了不到 1/10. 然而薄膜太阳能电池的研究和产业化技术变化自 2004 年以来发生了不少变化. 而且, Fthenakis 使用的数据并不完全适合中国国情. 本文结合了该技术近期发展的现状与趋势, 以及中国国情(如酸雨对破碎组件的影响和煤电占电网发电比例), 分析了这种半导体光伏技术在中国生产和使用将引起的镉排放率及其对环境的利弊作用.

本文将从 CdTe 薄膜光伏产业链的所有相关环节进行分析, 分为直接排放和间接排放两方面. 其中直接排放为重点分析部分, 我们从上游的矿石开采、冶炼、单质 Cd 和 Te 提纯、CdTe 合成, 到 CdTe 光伏组件的生产, 直至下游的光伏系统运行、回收等各个环节, 逐个讨论所涉及的镉排放问题, 并归一化到光伏系统的单位发电量的排放量. 对于间接排放, 本文只讨论了 CdTe 光伏组件生产涉及用电情况下, 消耗传统电网中的煤电向大气排放的镉. 然后综合直接排放和间接排放的分析结果与 2004 年 Fthenakis 的结论进行对比. 最后就碲化镉的毒性和世界各国对这

引用格式: 刘向鑫, 杨兴文. 中国国情环境下 CdTe 光伏的全周期镉排放分析. 科学通报, 2013, 58: 1833-1844

Liu X X, Yang X W. Life-cycle Cd emission analysis of CdTe PV in China national condition (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 1833-1844, doi: 10.1360/972013-228

种半导体材料使用的政策进行比较分析.

1 单质与化合物的生产过程排放

太阳能级碲化镉(CdTe)是由高纯(99.999%)碲(Te)和镉(Cd)化合得到的. 两者皆是铜、锌、铅等金属的副产品. 镉(Cd)主要是冶金级锌(Zn)和铅(Pb)的副产品, 而碲(Te)主要是从铜(Cu)、铅(Pb)精炼过程产生的阳极泥得到的. 镉(Cd)目前的主要用途(~75%)是在镉镍充电电池中, 碲 Te 的主要用途是作为冶金添加剂和半导体制冷用热电材料. 但是两种元素在薄膜碲化镉太阳能电池板中的使用正在迅速增加.

1.1 镉的物理化学特性和使用

镉是银白色或铅灰色软质金属, 密度 8.642 g/cm³. 熔点 321℃, 沸点 765℃(表 1). 单质镉 Cd 是一种肺部致癌物物质; 人类长期暴露在其中, 可能对肾、肝和骨骼产生不利影响; 被镉污染的空气和食物对人体危害严重, 日本曾出现过因镉中毒引起的“痛痛病”. 自然界中的主要存在形态是硫镉矿. 由于镉具有与锌相似的化学特性, 因而常少量出现在闪锌矿中. 一般锌矿石中的镉比例是 200:1~400:1. 因此镉主要是锌矿冶炼的副产品.

根据美国地质调查局(USGS)的数据^[7], 全球精炼镉(作为铅锌矿精炼副产品的金属镉和其氧化物, 以及回收的金属镉)的年产量从20世纪20年代开始逐年增加, 直至20世纪80年代趋于稳定, 此后一直处在 2×10⁴ t/a的水平(如图1所示), 2008年可以经济开采的储量为 5.9×10⁵ t. 而中国的年产量从20世纪80年代

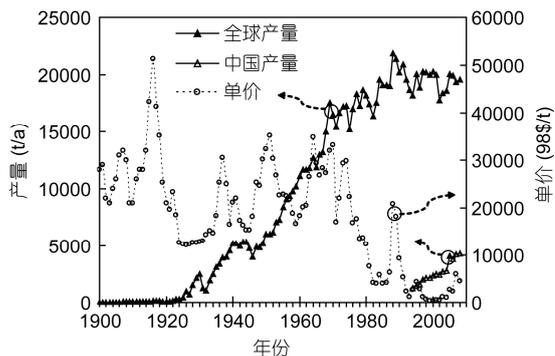


图1 中国和全球精炼镉年产量比较及市场价格波动曲线

开始直线增长, 2008年已达4300 t/a, 且没有减缓的趋势. 这主要是由于锌产量增加造成的. 依照消费物价指数的换算系数归一到1998年的美元价格水平(标记为98 \$), 国际市场价格在2000年前后跌至500 \$/t左右, 而后在2008年左右回升到5000 \$/t的水平.

根据亚洲金属网的介绍(<http://www.asianmetal.cn/report/2008ge.pdf>), 我国生产的金属镉主要使用在镍镉电池(Ni-Cd battery)行业, 占镉锭消费总量的70%~80%. 另外也用于锌镉合金饰品、颜料、荧光粉、稳定剂等. 出于对其毒性的顾虑, 镉这部分在日常生活中的应用, 正遭受各国的限制而呈下降趋势. 例如, 2010年中国出口到美国的部分儿童首饰被发现含有镉而被大量召回. 此外镉的化合物也用于清洁能源相关的领域, 如制造 CdTe, CdS, CdSe 太阳电池和核反应堆的控制棒的原料. 这部分应用由于不必直接接触人类日常生活, 实施集中管理和有效的安全回收措施容易, 且技术含量和经济价值高, 正呈快速上升趋势.

另外, Plotnikov 等人^[8,9]发现, 使用磁控溅射制备的电池, 只需将 CdTe 厚度保持在 1.0 μm 以上, 可以将电池性能和稳定性都维持在与传统厚度器件相当的水平. 而 McCandless 和 Buchanan^[10]对气相输运(vapor transport deposition, VTD)生长的器件研究也发现可以将 CdTe 的厚度减少到 1.5 μm 而维持相同的电池性能. 故此我们认为, 未来 CdTe 薄膜电池工艺发展的趋势使用 1.5 μm 厚度是合理可行的. 以转换效率 10%和碲化镉厚度 1.5 μm 计算, 薄膜电池中的镉含量是 41 t/GW_p. 按美国 First Solar 公司^[4]的 VTD 技术生产过程中 70%~90%的碲化镉实际利用率计算, 生产消耗镉平均约为 5.15 g/m². 这里假设 CdTe 光伏系统的平均转换效率是 10%, 组件使用寿命 30 年光

表 1 Cd 和 Te 各种化合物的物理性质^{[5,6] a)}

化合物	分子量	密度 (g/cm ³)	熔点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度 (g/cm ³ 水)
CdTe	240	5.87	1098		不可溶
CdS	144.48	4.83	1750		不可溶
Cd	112.40	8.64	321	767	不可溶
Cd(OH) ₂	146.41	4.79	300		2.6 × 10 ⁻⁴
CdCO ₃	172.41	4.26	500		不可溶
CdCl ₂	182.32	4.06	508		140
CdSO ₄	208.46	4.69	1000		72
Te	127.6	6.00	449	988	不可溶
H ₂ Te	129.6	4.49	-49		易溶
TeO ₂	159.6	5.67	733		不可溶
H ₂ TeO ₃	177.6	3.05	40		6.7 × 10 ⁻⁴
H ₂ TeO ₄ ·2H ₂ O	229.6	3.16	136		可溶

a) <http://www.webelements.com>

伏; 中国的平均日照辐射量为 $1600 \text{ kW h m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ [11]。本文以下计算均采用同样假设, 计算方法将在 5.3 节详细介绍。这样镉原料占碲化镉太阳能电池板的成本少于 $0.0003 \text{ \$/W}_p$, 与当前 CdTe 组件的成本 $0.73 \text{ \$/W}_p$ 相比几乎可以忽略不计。可见镉在薄膜光伏产品中的使用不但不影响其生产成本, 而且作为关键材料产生了高出其本身上千倍的商品价值。反而未能使用的镉不但不能产生经济价值, 还需要投入资金专门处置保存。

1.2 镉的生产

镉主要是锌冶炼的副产品。在镉生产这个环节的大气排放受锌冶炼技术的影响很大。锌冶炼工艺技术分为湿法冶炼和火法冶炼。湿法炼锌是当今世界最主要的炼锌方法, 其产量占世界锌总产量的 85% 以上。与世界其他国家相比, 中国锌冶炼工艺目前湿法工艺占 70%, 火法占 30%。而近期世界新建和扩建的生产能力均采用湿法炼锌工艺。湿法冶炼工艺的标准流程是锌精矿焙烧(氧化)→浸出→净液→电解沉积→电锌产品。锌冶炼工艺从火法向湿法的转移, 很大程度上降低了锌冶炼过程中镉的大气排放量, 这是由于去除了火法冶炼工艺中的烧结过程(sintering)。按 Fthenakis^[4]的估计, 烧结工序的微粒排放造成的镉排放是 0.19 kg/t Zn , 占了总排放的 90%。去除烧结工序后的锌冶炼技术可将镉的大气排放降低到 0.02 kg/t Zn 。

中国自 2009 年起开始正式实施《铅锌行业准入条件》^[12], 严格规范铅锌冶炼企业的生产。根据行业准入条件, “利用火法冶金工艺进行冶炼的, 必须在密闭条件下进行。利用湿法冶金工艺进行冶炼, 必须有排放气体除湿净化装置。”其目标是 2010 年淘汰落后生产能力后, 将精铅年产能控制在 $4 \times 10^6 \text{ t}$ 以内, 锌年产能控制在 $5 \times 10^6 \text{ t}$ 以内。

由于行业准入规则门槛的提升及淘汰落后产能, 中国锌冶炼技术水平已经接近国际先进水平, 因此我们可以认为, 自 2010 年开始, 在中国现状下生产镉所涉及的排放可以取 40 g Cd/t Cd , 与 Fthenakis^[4]相同。但是由于锌和其他副产品的生产共同造成了这种排放, 这里必须同时考虑镉排放分配(allocation of Cd emission)^[4], 即锌产业链引起的镉排放量有多少可以归因于对镉的市场需求, 须依其产品经济价值在整个产业中所占的比重而定。依据 2009 年锌产

业的规模和各种副产品市场价格统计(表 2)得出的值为 0.26%(Fthenakis^[4]使用 2004 年市场价格得出 0.58%), 相当于 $0.11 \text{ mg Cd GW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的排放率。

1.3 镉的提纯

虽然 5 Ns 的纯度的 CdTe 就可以用于光伏器件生产, 但必须避免某些特殊元素杂质, 如铜等。因此, 冶金级的镉、碲应用于制备太阳能级的 CdTe 原材料都需要进一步提高纯度, 以去除可能影响光伏器件性能的杂质。而高纯镉的生产主要通过电解提纯配合熔炼雾化或真空蒸馏的方法实现。这样的生产工艺由于受知识产权保护, 披露很少。关于排放的数据也未见报道。根据其他工业生产工艺信息, 电解提纯工序一般不产生排放, 废料可以循环使用。而熔炼和雾化工序会产生粉尘而造成 2% 的排放, 再有高效微粒过滤器(HEPA)吸收捕捉。考虑到 HEPA 的收集率为 99.97%, 高纯镉生产引起的排放率为 6 g Cd/t Cd , 相当于 $6.44 \text{ mg Cd GW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。

1.4 碲的物理化学特性和使用

碲呈类似锡的银白色, 具有轻度毒性。其熔点为 449°C , 沸点为 988°C 。通常文献中引用的碲在地壳中的平均含量仅为 1~2 ppb(1 ppb = $1/10^9$), 属于最稀有的元素之一。明显低于这种元素的宇宙丰度(9 ppb)。这可能与其沸点低以及容易与氢结合成挥发性氢化物有关, 氢化碲可能在地壳形成初期的高温条件下被散发掉。

关于碲资源的丰富程度虽然各方争议不少, 但普遍认为可以实现至少 920 t 的年产量^[13]。虽然碲在冶金、橡胶等行业都有其特殊用途, 但随着高附加值的薄膜太阳能电池的快速发展, Te 在其他领域的应

表 2 基于 2009 年锌矿石各种产品的经济价值计算的排放分配

金属	2009 年价格 (\\$/kg) ^{a)}	初级产品 (10^3 t/a)	产品经济价值 ($10^6 \text{ \$/a}$)	排放分配 (%)
Zn	1.72	11100	19092	97.53
Cd	2.69	18.8	51	0.26
Ge	950	0.14	133	0.68
In	500	0.6	300	1.53
共计			19576	100

a) 数据来源于 US Geological Survey, Commodity Statistics and Information; 取 99.99% Zn, 99.95% Cd, 99.99% Ge, 99.97% In 产品 2009 年的价格

用将逐渐向光伏产业转移. 关于碲的资源与 CdTe 薄膜太阳能电池规模的关系, 以及碲在不同领域的应用, 我们将另外著文讨论.

当然, 除了碲的供应量, 影响 CdTe 薄膜电池发展规模的更重要元素是 CdTe 是一种高吸收率的光伏材料, 只需要 1 μm 就可以吸收超过 90% 的可见光. 保守的估计 0.67 μm 厚(目前技术的 1/5)、10% 效率的 CdTe 组件只需使用碲 22 t/GW_p^[14]. 如果, 考虑到目前的最高纪录效率 18.3%^[2]与理论效率 28%^[2]之间的差距, CdTe 电池还有 10% 的效率提升空间, 通过技术创新生产出效率高于 16% 的组件也是指日可待^[14], 届时碲的用量可能降低到 15 t/GW_p. 基于之前讨论过的技术原因, 我们认为, 当中国开始大规模生产和应用 CdTe 组件时, 1.5 μm 膜厚 CdTe 组件技术应该还是比较现实的.

因此, 以 10% 的转换效率和 1.5 μm 碲化镉厚度计算, 电池中的碲含量是 46.8 t/GW_p. 以 VTD 生产技术的实际利用率 70%~90% (考虑了回收废料) 计算, 那么实际平均消耗碲应为 5.85 g/m². 碲原料占碲化镉太阳能电池板的成本少于 0.013 \$/W_p (2009~2010 年 99.99% 的 Te 市场价格维持在 220 \$/kg 左右), 在电池成本中所占的比重也可以忽略不计. 可见, Te 的供应并不会为把 Cd 固化在光伏组件中带来成本问题.

1.5 碲的生产

现有的碲供应几乎完全从铜矿和铅矿精炼过程产生的副产品——阳极泥中提炼获得, 基本过程为矿产-火法冶炼-电解铜-阳极泥. 除铜之外, 碲也是其他贵金属如金、银、钛、钯的伴生矿^[15], 但提取率仅为 12%; 碲也可以从锌和铅的矿石中被提炼出来. 这些都是经济可行的金属级碲供应来源.

用于光电转换器件的 CdTe 和 CdHgTe 由于器件性能的要求, 通常需要比冶金级金属(99.99%, 即 4 Ns) 的纯度更高, 达 99.999%~99.9999% (即 5~6 Ns). 用于薄膜光伏器件生产的 CdTe 通常达到 5 Ns 的纯度就可以得到较合理的效率.

铜冶炼阳极泥产率依矿石品位而定, 一般约 0.2%~0.8% (一吨铜产出阳极泥约 2~8 kg), 可以取 0.4%. 阳极泥含碲量约 0.5%~5%, 可以取 1%^[16], 全球矿产铜约 1.312×10⁷ t. 这样全球每年从铜阳极泥可提炼碲原料约 525 t. 而生产 1 t 4 Ns 碲需要 1/0.95 t 的碲原料, 1 t 5 Ns 碲可考虑需 1/0.99 t 的 4 Ns 碲(从 4

Ns 生产 5 Ns 直接回收率不会这么高, 但考虑其稀缺会再利用), 共可获得太阳能级碲 493.5 t.

根据 Fthenakis 文中提到的铜生产镉排放可参照铅生产的 1/3~1/5. 但考虑到近 20 年来, 中国铜冶炼行业普遍采用国际先进的闪速熔炼、艾萨熔炼等先进工艺及高浓度烟气制酸技术, 大幅降低了镉在铜冶炼过程的排放, 因此我们认为铜生产镉排放参照铅冶炼排放值已不适宜. 考虑到铜精矿中铜镉比在 1000:1 以上, 认为可参照锌冶炼排放, 取 0.2 g Cd/t Cu. 这样得出生产粗碲的镉排放率为 5317 g Cd/t Te. 而 5, 4 Ns 碲生产可认为无镉排放. 考虑到铜生产还产出铜、硫酸、金银、硒等有价产品, 这样碲在铜冶炼过程应该承担的排放分配仅为 0.07% (表 3), 合 6.48 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹ 的排放率.

1.6 碲化镉的合成

目前太阳能级高纯 CdTe(5 或 6 Ns) 原材料是由高纯单质 Cd 和 Te 气相合成得到的. 碲和镉的合成工艺有多种, 但是以密闭气相合成法为主, 这类方法可以实现对大气的零排放. 其中一种工艺的具体步骤可简单描述为: 合成时按摩尔比 1:1 称量, 并将料装入涂碳石英管内, 在低于 3×10⁻⁶ Torr 的高真空下进行脱氧, 再在低于 1.5×10⁻⁶ Torr 的真空下密封石英管; 然后将密封好的石英管放入合成炉内进行合成; 必须缓慢升温, 以防止合成时镉的迅速蒸发引起炸管; 当温度升至 800℃ 时恒温 4 h, 然后缓慢升温到 1100℃, 整个合成时间为 14 h. 这个过程中引起的镉排放, 主要发生在气相合成后打开石英管时, 可能引起大气排放. 但是同样可以通过 HEPA 过滤器吸收捕捉. 这个排放率和气相运输法沉积 CdTe 光伏组件生产技术相同, 可认为有 1% 的 CdTe 进入尾气, 而

表 3 基于 2009 年铜矿石各种产品的经济价值计算的排放分配

金属	2009 年价格 (\$/kg) ^{a)}	初级产品 (10 ³ t/a)	产品经济价值 (10 ⁶ \$/a)	排放分配 (%)
Cu	5.16	15800	81528	50.81
Te	220	0.494	109	0.07
Se	50.7	1.5	76	0.05
Au	33509.7	2.35	78748	49.08
Ag	429.9	21.4	9200	5.73
共计			160461	100

a) 数据来源于 US Geological Survey, Commodity Statistics and Information; 取 99.95% Te 2009 年的价格

HEPA 过滤器可吸收其中的 99.97%，因此这个过程引起的镉排放率为 3 g Cd/t Cd，相当于 3.22 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹ (详见第 2 节)。这样得到的多晶 CdTe 再经研磨成粉末或细沙，直接供工业生产使用或压制成溅射靶材。研磨过程虽然会产生较大的颗粒，但仍可循环使用。

2 碲化镉薄膜电池生产过程中镉的释放

据不完全统计，截止目前，全球从事 CdTe 薄膜电池组件生成和开发的厂商主要集中在美国^[17]。主要所采用的技术为气相输运沉积法(vapor transport deposition)、近空间升华法(close space sublimation)、溅射(sputtering)等，皆属于真空物理气相沉积。某些欧美厂家使用的生产技术统计在表 4 中。目前也有德国厂商 Calyxo GMBH 使用常压气相沉积(atmospheric pressure vapor deposition)。曾经作为领先生产技术的电沉积法(electrodeposition)^[4]，虽然镉的使用率高达 99%，但随着 BP Solar 于 2003 年主动放弃这种技术而基本不再被使用。因此本文仅考虑真空物理气相沉积类技术的生产排放问题情况。由于这些生产技术均采用封闭空间，并使用高效微粒吸收过滤器(HEPA filter)控制尾气和维持空间中的 Cd 泄漏和扩散，本文仅以 VTP 为例进行介绍。

Solar Cell, Inc(SCI)公司是 First Solar 的前身，该公司开发的 VTD 方法^[18]使用粉末加料器向真空腔室中添加 CdS 或 CdTe 粉末，并由预热的惰性气体作为载气喷射入蒸发室蒸发。半导体粉末在 700℃以上的蒸发室中蒸发后分解成 Cd 和 Te₂ 气体，随同载气一起从蒸发室底部的开口喷出，并沉积在~600℃的低辐射(Low-E)玻璃上。这种薄膜生长技术可以实现每分钟两块组件(60 cm×120 cm)的生产速度。以目前中国市场零售价格计，其中 5 Ns 的 CdTe 原料在太阳能电池组件中的成本为 0.1~0.12 \$/W_p，不到组件生

产成本的 16.5%。

这种技术的半导体原料利用率(定义为最终进入电池板的量/原料使用量)为 35%~70%^[4]。大部分损失的半导体原料沉积在真空室内壁和传送装置上，但是可以周期性的进行回收。因此实际原料利用率可提升到 70%~90% (CdTe 厚度为 3~4 μm)。由于 CdTe 的熔点高达 1098℃ (表 1)，在 400℃时其蒸气压强约 ~10⁻³ Pa 的^[18]，CdTe 在常温下很容易凝结成固体。保守推测，通常只有不到 1%的气体随同载气进入尾气系统。通过在尾气排放和真空设备维护中使用高效过滤器(HEPA filter)，99.97%的尘粒(大于 0.3 μm)可以被吸收。其中滤片最终作为有害废物处置。因此生产过程的大气排放为每使用 1 t Cd 排放 3 g。按目前实际生产的单位使用量 15.5 g Cd m⁻² 计算，相当于 0.97 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹ 的大气排放。若以未来 1.5 μm 厚 CdTe 组件技术计算，生产环节的排放可降到约 0.48 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹。

然而，这部分的推算很大程度上依赖对气态镉随工作气体进入尾气系统的比例的推测。值得注意的是 First Solar 已于 2000 年发布过 Cd 的大气排放直接检测数据^[9]，只有 <1 (μg Cd/module)，即 0.29 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹。因此，本文采用此实验测量数据作为计算依据。

3 CdTe 光伏器件的运作过程中的镉的排放

3.1 碲化镉及其相关化合物的物理特性

碲化镉(CdTe)是一种黑色，高密度，立方结晶化合物。其熔点是 1098℃。常温下的蒸气压基本为零，800℃时的蒸气压只有约 300 Pa^[18]。CdTe 是一种不溶于水和非氧化性酸、碱的固体，在暴露于空气和水蒸气并加热时可以与 H₂O 和 O₂ 反应而分解。与单质镉和碲以及其他镉化合物相比，CdTe 更稳定，具有一定离子性晶体的特性。其熔点和溶解度的对比见表 1。作为光伏器件的吸收层，CdTe 是一种直接带隙半导体，在室温下具有理想的带隙 1.5 eV，其单节电池的理论效率达 28%^[2]。而且对可见光的吸收率高达 10⁴/cm^[18]。

3.2 光伏组件的常规释放

目前已进入市场的 CdTe 厂家(First Solar, Calyxo, 杭州龙焱等)均采用 60 cm×120 cm×0.6 cm 的标准规

表 4 主要的碲化镉薄膜电池生长技术及使用厂家

半导体薄膜生长技术	使用的厂家
气相输运	First Solar
	W&K Solar Group
	Calyxo (常压气相输运)
近空间升华	Abound Solar
	Arendi Spa (仅 CdTe)
	杭州龙焱能源科技
溅射	Xunlight 26
	Arendi Spa (仅 CdS)
	Antec Solar

格尺寸. 典型的 $3\ \mu\text{m}$ 厚 CdTe 的组件单位面积含镉 $8.25\ \text{g Cd m}^{-2}$. CdTe 通过各种沉积技术沉积在 $3\ \text{mm}$ 厚的 TCO 玻璃上, 然后再由另一块钢化玻璃板(通常 $3\sim 4\ \text{mm}$ 厚)封装将各层含镉的薄膜夹在两层玻璃之间(图 2). CdTe 薄膜太阳能电池组件在正常使用时(照度低于一个太阳强度)温度一般在 $65\ ^\circ\text{C}$ 左右. 由于 CdTe 的高熔点、极低的蒸气压和不溶性, 以及应用在夹层封装机构中, 因此正常使用条件下, CdTe 太阳能模板基本无蒸气或尘埃排放. 同时值得指出的是, CdTe 太阳能电池板的封装并非环保的要求, 而是基于保持产品性能稳定性的技术要求. 这一点与常规 a-Si 电池组件相同, 其封装技术也是相同的.

3.3 光伏组件的潜在的意外排放

在正常运行情况下, 成品 CdTe 光伏组件中的化合物进入人体的唯一途径是通过偶然摄入粉尘颗粒, 或吸入粉尘和气体烟雾. Steinberger^[20]曾讨论过镉在雨水中从破损的 CdTe 组件中浸出的潜在可能性, 并得出结论镉不可能从破损组件中排放出来. 对此各国都已有详尽严格的检测程序和标准执行.

另一种需要考虑的情形是火灾中高温引起的 Cd 释放. 这种情形通常只适用于建筑一体化 CdTe 光伏组件. 针对这种情形, Steinberger^[21]专门设计了对 First Solar 公司的 CdTe 组件的热重量分析实验, 显示有氧环境中的 CdTe 在 $1050\ ^\circ\text{C}$ 以上才出现不稳定, 在无氧环境中 $900\ ^\circ\text{C}$ 就开始蒸发. 而 Fthenakis 等人^[22]同时也指出在火灾情形下, 有氧环境下的数据才有实际意义, 因为无氧时灾火也会熄灭导致降温. 他们使用 First Solar 销售的标准组件产品, 即双玻璃夹层结构(如图 2), 并将样品分别加热到 $760\sim 1100\ ^\circ\text{C}$ (按 UL^[23]和 ASTM^[24]标准设计)以模拟不同的火灾环境温度. 结果发现除了少量的镉在玻璃熔化前从样品的周边漏出, 几乎所有(99.5%)的镉仍被封闭在熔化的玻璃中. 而泄漏的 Cd 只能从样品边缘、两层玻璃之间的开口处释放出来, 标准组件的周边开口面积与整体面积比只有 $1:80000$ (尺寸数据参考图 2). 电感耦合光学发射谱(ICP)分析清洗反应室内壁和排气口的玻璃绒滤片后的酸溶液发现, 不同温度加热后的 Cd 损失率没有明显变化, 都是每块组件 0.04% (即 $1.5\ \text{mg}$)的 Cd. 因此假设中国的火灾发生机率是 $1/10^4$ (与美国相似^[22]), 那么火灾能引起的 CdTe 光伏组件的 Cd 排放仅为 $0.043\ \text{mg Cd GW}^{-1}\ \text{h}^{-1}$, 可以忽略不计.

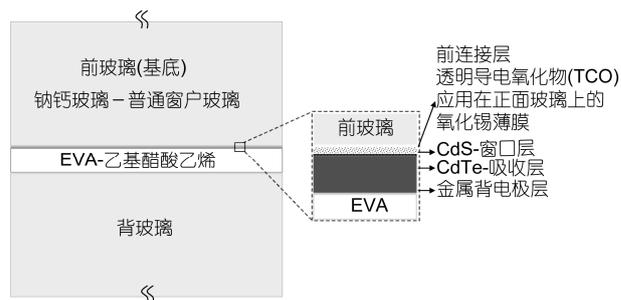


图 2 厚度按真实比例绘制的 CdS/CdTe 电池板横截面结构包含前玻璃板($3\ \text{mm}$), 透明导电氧化物薄膜连接层(大约 $500\ \text{nm}$), CdS 窗口层薄膜($100\sim 200\ \text{nm}$), CdTe 吸收层薄膜($3\sim 4\ \mu\text{m}$), 金属背连接层薄膜(几十至几百纳米), 乙基醋酸乙烯(EVA)黏合封装层($0.1\sim 1\ \text{mm}$), 以及背玻璃板封装盖($3\ \text{mm}$). 其中 CdS/CdTe 两层的总厚度占整个电池厚度的 0.05% . 标准组件的尺寸为 $60\ \text{cm}\times 120\ \text{cm}\times 0.6\ \text{cm}$

虽然玻璃封装的常规 CdTe 组件在火灾环境下的泄漏低到可以忽略不计, 但是对于目前正在开发中的柔性衬底 CdTe 电池技术, 这将是一个必需认真考虑的实际情况. 通常聚合物薄膜衬底在遇高温时会熔化, 在有氧环境下甚至会燃烧, 不足以封闭其中的 Cd 和支撑薄膜电池结构. 这将对火灾现场的人员造成危害. 以 Fthenakis^[22]的实验为例, 其热重分析实验中样品质量损失几乎全部来自 EVA 薄膜的蒸发.

另外值得注意的是, Fthenakis 的实验使用了从标准组件中间切下的部分样品, 而实际常规组件四边都留出 $1\ \text{cm}$ 宽的空白区没有含镉的材料. 这种组件设计是为了防止边缘漏电而做的去边处理. 因此实际上在遇火时周边部分的 Cd 需要扩散 $1\ \text{cm}$ 才能到达边缘开口处, 实际泄漏机率可能比 Fthenakis 的实验更低.

4 最终安置和回收中的镉排放

光伏组件的使用寿命至少在 $20\sim 30$ 年. 薄膜 CdTe 组件供应商通常也提供同样的产品保质年限, 并附加预支的报废组件收集和回收安置服务, 成为各厂商必备的服务项目. 由于组件的报废可分为意外破损和正常退役报废两种情况, 本文也分别讨论.

4.1 意外破损时的排放

对于组件破损的情形, 需要考虑破损组件被收集之前曝露在露天环境和不规范堆放等情况. 中国政府颁布的《国家危险废物名录》^[25]已明确将 CdTe

列为危险废物,但是对于少量含镉的薄膜组件废品并未作出明确划分,因此需要通过浸出毒性鉴别.以最严格的情形分析,即模拟废物在不规范处置时有害成分在酸雨影响下浸出而进入环境的情况,需取尺寸小于 9.5 mm 的组件样品,浸入硝酸/硫酸混合浸提剂溶液中并振荡不超过 20 h^[26].提取后的浸提剂通过电感耦合等离子体原子发射光谱法或质谱法、石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法中的一种进行分析,镉的限量是 1 mg/L (即 ppm)^[27].镉在浸提剂中的含量超过此标准的产品,其运输、贮存、利用或者处置均需按照危险废物进行管理.中国执行的浸出毒性鉴别方法和标准,与美国(美国环境保护局-US EPA 的 Toxicity Characteristic Leaching Procedure and Characteristic Wastes (TCLP))和德国(German DEV S4 - Deutsches Einheitsverfahren)非常相似,因此 CdTe 组件厂商在这两个国家的鉴别结果对其通过中国执行标准的鉴别有一定的参照价值.早期的 CdTe 组件通常不能通过这种严格的检测标准^[28].目前 First Solar 宣称独立实验研究表明在最严重情况下检测出的镉含量低于德国饮用水标准(http://www.firstsolar.com/Downloads/pdf/FastFacts_CdTe_EU.pdf),即 5 mg/L.

使用一个简单的模型进行考虑,以图 2 的典型 CdTe 组件结构模型为例,3 μm 厚的 CdTe/ CdS 层机构可能暴露于空气的面积占完整组件总面积的 0.125%,即使在 1 cm 大小破损碎片中(仍保留双层玻璃的夹层机构)也只有 0.45%.同时考虑到 CdTe 的不溶性,其在中性水中浸出的可能性可以忽略.但是鉴于 CdTe 在酸中的可溶性,以及中国酸雨影响面积较大的事实,我国有必要对该类组件进行独立的毒性浸出鉴别,从而规范意外情况产生的破损和报废组件的运输、贮存或处置等方面的管理.

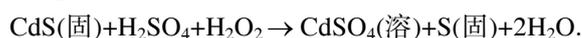
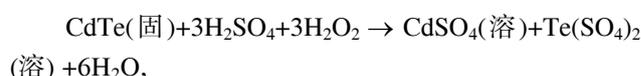
因此,从 Cd 排放的角度,在正常情况下,即破损组件至于干燥或中性水环境中,向周围环境浸出的量可以忽略不计.而在可能出现的酸雨环境中,这类 Cd 排放需要区别对待,并有待独立鉴别数据.

4.2 正常退役报废时的排放

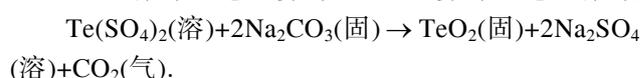
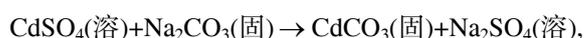
对于退役报废的 CdTe 组件,经多年的研究显示,薄膜 CdTe 电池组件的循环回收在技术上和经济上都是可行的.具备生产规模的回收技术已于 20 世纪 90 年代得到充分发展.报废电池组件的回收和循环回

收既避免了镉、铅等重金属对环境的危害,降低了企业的环境责任成本,又可实现 Te, In, Ga 等稀缺金属的再利用,减轻了这些金属的供应压力.其中以美国的 SCI 公司和 Brookhaven 国家实验室 (BNL)的工作具有代表性.碲化镉的回收有多种技术,最通常的方法是用酸液溶解分离半导体薄膜,然后在碱性环境中沉淀.因为多数金属会在碱性 pH 环境中形成沉淀.本文重点介绍 Bohland 等人^[29]的一种经济并已规模化使用的技术,以供参考.

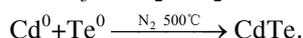
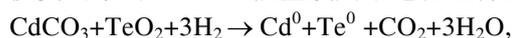
图 3 展示了 SCI 1997 年的技术工艺流程.首先拆解组件并回收铅制或铜制公共导线,然后用锤式破碎机粉碎封装半导体薄膜的两层玻璃. CdTe 和 CdS 薄膜、玻璃碎片、EVA 等被一同放入硫酸和过氧化氢的混合溶液中, CdTe 和 CdS 半导体与背电极金属一同溶解在酸液中.其主要反应式如下:



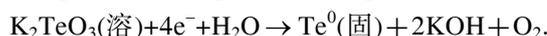
耗尽的溶剂被加入碳酸钠固体或泥浆,通过沉淀获得含 Cd 和 Te 的沉渣:



沉淀的 CdCO₃, TeO₂ 混合沉渣,可通过两种方式回收出有经济价值的产品.一种是氢气炉还原 CdCO₃, TeO₂ 泥饼,然后加热合成 CdTe.其反应式如下.这种方式的缺点是各种金属杂质,不能被去除,导致恢复出来的 CdTe 不能直接用于电池组件生产.



另一种方式是用 NaOH 或 KOH 浓溶液,淋溶浓缩的混合沉渣.这样可以重新溶解其中的碲,使其与其他金属(包括镉)分离.可以从得到的碲化钠或碲化钾电解液获得高纯度电解碲锭:



这种回收工艺的成本按处理 2 MW_p 组件的规模计算,仅为 0.02 \$/W_p,远低于美国的有害废物处置费用 0.5 \$/lb (1 lb=453.59 g).且碲回收率达到了 67% 以上. First Solar 公司^[30]在此基础上改进的方法可以生成高纯度(99.7%)的单质 Te,并达到 80% 甚至更高的回收率.

而 99% 以上的镉以沉淀形式被回收,只有少于

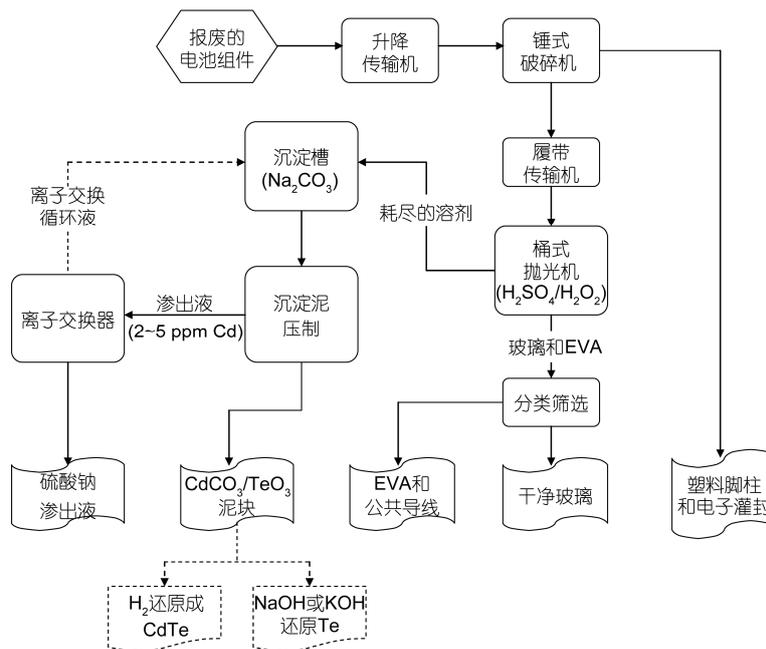


图3 CdTe 电池组件回收工厂作业流程图^[29]

1%损失在水液中. 这部分的镉再通过离子交换处理可以完全回收, 达到残余浓度ppb的水平. 但是考虑到大规模处理的成本效益问题, 使用低廉高效离子交换处理废液得到的Cd残留一般可以维持在低于0.1 ppm的水平, 满足中国工业废水最高排放标准 <0.1 mg/L的要求. 这样处理一块组件所需的腐蚀液、清洗、中和液各4 L, 共12 L进入排放系统^[31]. 处理2 MW_p组件直接产生约333 t含Cd 0.1 ppm的废水, 合346.9 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹. 然而在实际生产中由于使用了水循环系统, 可以将废水排放率降低到几乎为零, 故此Fthenakis^[4]认定此环节无排放; 我们假设即使采用不严格的水循环技术会排放1 t的废水, 则镉排放率也只有0.005 mg Cd m⁻², 即1.04 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹. 因此, 回收环节对水的循环处理技术的依赖性很高.

在美国, 含镉的泥块可以由专业的镉回收机构生产出供镉镍电池使用的镉原料. 美国这类机构如INMETCO 可以从废旧镉镍电池中回收 100%的镉. 同类回收镉镍电池的企业在中国也已在营运中, 因此也是可操作的.

5 碲化镉光伏产业链的镉排放总量

5.1 碲化镉光伏产业的间接镉排放

以上所讨论的是碲化镉光伏产业链引起的镉直

接排放, 然而由于消耗了电网电力, 通过其中占相当比例的煤电烟尘排放, 也可以引起间接的镉排放. 以2012 年为例, 我国电力工业全国发电装机总量已达 1.144×10^9 kW, 其中煤电占 71.6%^[32], 全年用电总量为 4.96×10^{12} kW h. 同时, 2012 年全国 6000 kW 及以上煤电供电标准煤耗率为 326 g kW⁻¹ h⁻¹. 有关资料显示, 当前我国每年火力发电的烟尘排放总量约 3.5×10^6 t^[33]. 因此, 在我国通过电网每消耗 1 kW h 电能, 产生烟尘排放 0.99 g kW⁻¹ h⁻¹. 假设我国的燃煤平均含镉量为 5 ppm(与美国相同), 则消耗电网电力引起的间接镉排放为 4900 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹. 可推算出我国 2012 年的火力发电共向大气排放了 17.5 t 镉进入.

First Solar 公司 2005 年^[34]提供的数据显示, 当时产能 25 MW_p 的生产线综合能耗为 1200 MJ/m² 组件 (即 333.3 kW h m⁻²), 若在我国生产将通过电网间接产生 1.7 mg Cd/m², 或 347 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹ 的大气排放. 这个数值比美国要高 48%(表 5), 是由于中国电网的煤电比重比美国高所致. 可见, 就我国的现实状况, 以 CdTe 光伏发电取代部分火力发电, 比在美国更具环保价值. 同时, 每投入 1 kW h 电能生产 CdTe 光伏组件并使用, 还可获得至少 14.4 kW h 的电力回馈.

当然, 组件生产中的主要能耗来自加热, 考虑开

表 5 产品全寿命周期 CdTe 光伏组件引起的镉排放数据与 Fthenakis^[4]数据对照表^{a)}

生产使用过程	大气排放 (g Cd/t Cd)		Cd 排放分配(%)		大气排放率					
					(g Cd/t Cd)		(mg Cd m ⁻²)		(mg Cd GW ⁻¹ h ⁻¹)	
	文献[4]	本文	文献[4]	本文	文献[4]	本文	文献[4]	本文	文献[4]	本文
锌矿石开采	2.7		0.58	0.26	0.0157	0.007	0.0001	4×10⁻⁵	0.02	0.01
锌冶炼/精炼	40		0.58	0.26	0.232	0.104	0.0016	6×10⁻⁴	0.3	0.11
镉提纯	6		100	100		6	0.042	0.033	7.79	6.44
碲的生产		5317		0.07		3.72		0.022		6.48
CdTe 原料合成	6	3	100		6	3	0.042	0.017	3.9	3.22
CdTe 光伏生产	3		100		3	0.25	0.021	0.0014	3.9	0.29
CdTe 组件运行	0		100		0		0		0.0	0.043
CdTe 组件回收	0		100		0		0	0.005	0.0	1.04
当前总直接排放					15.25	12.25	0.11	0.08	19.80	17.6
当前总间接排放								1.7	234	347
当前总排放率									254	364.6

a) 黑体字数据为本文根据中国实际情况和目前 CdTe 光伏组件的近期发展趋势所做的重新计算

发以天然气部分替代电作为热源,既有利于大大减少间接排放镉,又可以为厂家节约能耗成本.当然,本文讨论的间接排放只考虑了组件生产,而未考虑矿石开采、冶炼、提纯、合成和回收安置等环节消耗的电力.

5.2 碲化镉光伏产业的镉排放总量

本文结合中国的具体实际对 CdTe 光伏组件当前阶段的全周期镉直接排放做了更全面的估计(表 5),发现这部分的排放率为 17.6 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹.其中排放率最大的是碲生产、镉提纯和 CdTe 原料合成这 3 个环节.其中后两者的类似之处在于都是在真空密封环境中进行,造成的大气排放都是镉随尾气进入大气,但可以通过使用 HEPA 过滤器而得到有效的控制,技术上是可行的.而碲的生产引起的镉排放是不能忽略的.对于光伏组件的生产,我们使用了 First Solar 公布的对尾气镉排放测量结果为计算依据,因此得到了比 Fthenakis 更低的数值.

我们也重新审视了组件运行过程中的意外破损,即遇火灾和安置回收过程可能出现的排放.虽然得到意外情况的数据都在可忽略的范围,但值得注意的是,意外破碎虽然没有排放,考虑我国酸雨影响面积和 CdTe 在酸中的可溶性,我国应由专业机构提供针对这种情况的独立测试数据.

本文分析发现虽然安置回收环节的镉排放率可忽略,但对水的循环处理技术有很高的依赖性.在未使用循环系统,直接排放时,虽然容易达到废水的排

放标准,却会产生相当于 346.9 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹ 的排放,将成为最大的排放环节.可见有必要对此环节制定排放总量标准,而非含量标准,以避免稀释达标的做法.因此需要有足够的政府监管力度.

另外,我们假设 CdTe 组件中含镉薄膜的厚度只有 1.5 μm,而不是传统的 3~4 μm.同时中国的平均日照辐射量使用了 1600 kW h m⁻² a⁻¹,美国为 1800 kW h m⁻² a⁻¹.这些是造成我们的计算结果与 Fthenakis 存在差异的主要原因.

最终分析结果显示,CdTe 光伏发电全周期中光伏组件的生产、使用和回收引起的直接排放率只有 17.6 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹,包含间接排放的总排放率是 364.6 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹.直接排放只占总排放的约 1/22,而 CdTe 光伏发电的全周期镉排放只有我国当前的发电结构下传统电力镉排放的约 1/13.

5.3 镉排放率的计算方法

本文所涉及的镉排放率 E_m 是出产单位电量向环境所释放的排放量,单位为 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹.镉(Cd)的排放包括单质和化合物,但化合物只计算镉元素的质量.

$$E_m \equiv m/\bar{w}. \quad (1)$$

单位排放量 m (单位: mg Cd m⁻²)是指生产、使用、回收单位面积的 CdTe 薄膜组件所涉及的镉排放总量,其具体计算方法依各环节而定,即

$$m = \sum_{i=1}^N m_i. \quad (2)$$

单位面积 CdTe 薄膜组件的全周期发电量 w (单位: kW h m^{-2}) 的定义为

$$w \equiv \int_0^{t_0} I(t) \times \eta(I, t) dt, \quad (3)$$

其中 $I(t)$ 是日照辐射量 (单位: $\text{kW h m}^{-2} \text{ a}^{-1}$), 即到达地面水平表面的太阳光总功率. 为方便计算, 取年平均强度. 本文取中国平均日照辐射量 $I_0 = 1600 \text{ kW h m}^{-2} \text{ a}^{-1}$. 电池转换效率 $\eta(I, t)$: 在标准测试条件 (ASTM 标准 AM 1.5 G 光谱, 功率 1000 W/m^2 , 电池温度 25°C) 下, 光伏组件的最大输出功率点功率与入射光功率的比值, 即 $P_{\max}/(1000 \text{ W/m}^2)$. η 通常是 I 的函数, 随光照强度的减小而减少, 即所谓弱光效应, 在晶体硅电池中明显, 但在薄膜光伏组件中并不明显. 本文为计算方便假设 CdTe 组件在不同条件下 η 不变. 由于光至衰退, η 同时也是使用时间 t 的函数, t 应该计算到寿命周期 t_0 结束. 寿命周期是正常使用条件下, 电池组件在地面使用时效率衰减到零所用的时间. CdTe 电池组件的输出功率通常在加速衰退实验中呈近似线性衰减, 比如 First Solar 组件的功率输出保证 10 年衰减小于 10% 和 25 年小于 20%. 假设其组件 25 年之后的衰减速率不变, 则单位面积总发电量相当于维持输出功率不变情况下 63 年的发电量. 为计算方便且保守起见, 本文全部使用 $t_0=30$ 年, 超过部分不计; 且使用初始效率 η_0 . 即

$$\bar{w} \equiv I_0 \times \eta_0 \times t_0. \quad (4)$$

本文假设光伏组件中的 CdTe 薄膜厚度为 $1.5 \mu\text{m}$, 光伏系统的平均转换效率为 $\eta_0 = 10\%$. 由此可以得出排放率计算过程中的一些关键参数如下: $\bar{w} \equiv 4800 \text{ kW h m}^{-2}$; 生产消耗率为 51.5 t Cd/GW_p , 即 5.15 g Cd/m^2 ; 58.5 t Te/GW_p , 即 5.85 g Te/m^2 ; 1 t Cd 生产的组件全寿命周期可产生 932 GW h 的电力.

6 CdTe 的毒性, 及各国政策

虽然单质镉 Cd 是已知的有毒物质, 然而, 关于碲化镉 CdTe 的毒理学及其与单质镉的比较的数据有限. 基于 CdTe 较单质 Cd 更稳定, 可溶性更低的事实, 碲化镉可能较单质镉毒性更小. 一般认为 CdTe 的毒性只有在食入, 吸入的灰尘, 或者没有适当的处理情形下 (如使用手套不当) 才会对人体起作用^[35].

碲化镉的毒性不能仅仅认为是由于镉的成分造成的. 例如, 有研究发现虽然碲化镉量子点对细胞

膜、线粒体以及细胞核会造成大面积的破坏, 但仅仅是由于其高活性表面的氧化性引起的. 在伴随强的抗氧化剂的环境下, 碲化镉量子点对人体细胞组织的破坏作用可以减弱甚至完全消除^[36].

美国 CdTe 光伏产业界^[37]对暴露于镉化合物光伏生产线设施的工人实施严格的工业卫生控制和定期进行医疗检查, 没有发现明显的工人镉中毒现象. 美国 Brookhaven 国家实验室和美国能源部已申请将碲化镉列入国家毒理学计划 (NTP), 作为人体长期暴露研究的对象, 收集客观数据.

欧盟 RoHS^[38]对含镉的电子产品有严格的限制, 要求其中镉在材料中的含量不得超过 0.01% (即 100 ppm). 这意味着, 即使假设 CdTe 涂层与玻璃板之间是不可分隔的, 也需要将 CdTe 的厚度降低到 $0.5 \mu\text{m}$ 以下才可以达到这个标准. 使用这样厚度的碲化镉的电池板虽然未进入实际生产阶段, 但是从理论和实验上仍然是可行的.

Wild-Scholten 等人^[39]指出, RoSH 管制对象为家用电器商品, 光伏组件不在受限之列, 同时 CdS 和 CdTe 因为是非金属形态也不在被禁之列. 毋庸置疑 CdTe 光伏组件以其发电过程的零碳排放和全生产使用周期的低镉排放等方面的环保功能, 已经符合获得 RoSH 豁免的条件. 其科学依据正是本文重点讨论的问题.

2005 年 8 月生效的欧盟 WEEE 则要求含有受限之列元素产品的厂家提供资金用于召回并回收报废的产品. First Solar 公司的碲化镉电池板以及其成功的回收处理保险策略而得以在德国等主要欧盟市场被广泛接受. 目前建立第三方保证的回收机制已成为全球各 CdTe 光伏组件厂商进入市场的必备条件.

2010 年 6 月, 欧盟议会环境委员会分别将可再生能源产品和光伏组件分别从 RoSH 与 WEEE 的禁运清单中排除出去. 这将使得 CdTe 和 CIS 等含镉的光伏产品不再是被禁止的对象.

欧盟关于镉的管理政策已经对其他国家和地区起到了有力的示范作用, 并使得类似的政策在中国、韩国、日本以及美国加利福尼亚州得以实施. 以中国为例, 目前中国对含镉产品采取的限制标准^[40]与欧盟的 RoHS 相同. 其管理模式是通过制定《电子信息产品污染控制重点管理目录》, 若含有危害元素的产品, 其替代产品在技术和经济上已经可行, 则放入目录进行限制. 进入该目录的产品需要通过“中国强制

性产品认证制度”认证方可入市。不在目录所列的产品，或出口和军工产品则不受限制。最新颁布的《目录》^[41] 暂未将含 CdTe 和 CdS 的光伏产品列入此目录中。但是 CdTe 材料已经被列于《中国严格限制进出口的有毒化学品目录》(2010 年)中，其进口和出口需向中国环境保护部申请。

7 结论

本文全面地考虑了我国的太阳能资源丰富程度、

近期 CdTe 光伏技术的发展趋势、不同发电形式的比例以及煤电尾气除尘等现状，对在中国推行 CdTe 光伏大规模生产将产生的直接和间接镉排放进行了分析。数据显示，在中国推行 CdTe 光伏发电，引起总排放率只有目前传统发电结构引起的排放率的 1/13，其中直接镉排放率只占了 1/22。占比例最大的是由于使用电网电力间接通过煤电向大气排放的镉。同时，电力回馈率达到 14.4 倍。环保效益比在欧美发达国家更高。

参考文献

- Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables. *Prog Photovolt Res Appl*, 2013, 21: 1–11
- Kazmerski L L. Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview. *J Electron Spectrosc*, 2006, 150: 105–135
- 赵玉文. 中国光伏产业发展现状与前景. 第十二届中国光伏会议及国际光伏展会, 北京, 2012
- Fthenakis V M. Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production. *Ren Sust Energy Rev*, 2004, 8: 303–334
- Springer Materials - The Landolt-Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com>). doi: 10.1007/10681719_621
- U.S. Department of Energy, Brookhaven National Laboratory, National Renewable Energy Laboratory, First Solar, Inc. Nomination of Cadmium Telluride to the National Toxicology Program. United States Department of Health and Human Services, 2003
- Mineral Commodity Summaries. Technical Report. US Geological Survey, 2010
- Plotnikov V V, Kwon D, Compaan A D, et al. 10% efficiency solar cells with 0.5 μm of CdTe. In: *Proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Philadelphia: Institute of Electrical and Electronic Engineers Inc., 2009
- Plotnikov V, Liu X, Kwon D, et al. Thin-film CdTe cells: Reducing the CdTe. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 7134–7137
- McCandless B, Buchanan W. High throughput processing of CdTe/CdS solar cells with thin absorber layers. In: *Proceedings of the 33th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. San Diego: Institute of Electrical and Electronic Engineers Inc., 2008
- 熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用. 北京: 科学出版社, 2009. 478
- 铅锌行业准入条件. 北京: 国家发展和改革委员会公告第 13 号, 2007
- Green M. Estimates of Te and In prices from direct mining of known ores. *Prog Photovolt: Res App*, 2009, 17: 347–359
- Zweibel K. The impact of tellurium supply on cadmium telluride photovoltaics. *Science*, 2010, 328: 699–701
- Fthenakis V. Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells. *Renew Sust Energy Rev*, 2009, 13: 2746–2750
- Yang X W. Market analysis on the selenium and tellurium. In: *Proceedings of China International Copper Forum*, 2005. 122–131
- Ullal H S. Thin film solar electric technologies: An update. In: *Solar Power International*, Anaheim, 2009
- Luque A, Hegedus S. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Hoboken, NJ: Wiley, 2003
- Bohland J R, Smigielski K. First Solar's CdTe module manufacturing experience; environmental, health and safety results. In: *Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Anchorage: Institute of electrical and Electronic Engineers Inc., 2000
- Steinberger H. HSE for CdTe and CIS thin film module operation. In: Niewlaar E, Alsema E, eds. IEA Expert Workshop “Environmental Aspects of PV Power Systems”. The Netherlands: Utrecht University, Report No. 97072, 1997
- Steinberger H. Health and environmental risks from the operation of CdTe and CIS thin film modules. In: *2nd World Conference on PV Solar Energy Conversions*. Vienna: Joint Research Centre, European Commission, 1997
- Fthenakis V M, Fuhrmann M, Heiser J, et al. Emissions and encapsulation of cadmium in CdTe PV modules during fires. *Prog Photovolt: Res App*, 2005, 13: 713–723
- Underwriters Laboratories. UL1256 Standard: Fire test of Roof Deck Constructions, October 2002, Underwriters Laboratories Inc., Northbrook, IL
- American Society for Testing and Materials. ASTM E119-98, Fire Tests of Building Construction and Materials (UBC Standard No. 71), April 2001, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA
- 国家危险废物名录. 北京: 中华人民共和国环境保护部令第 1 号, 2008

- 26 中华人民共和国环境保护行业标准, 固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法(HJ/T299-2007). 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2007
- 27 中华人民共和国环境保护行业标准, 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB 5085.3-2007). 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2007
- 28 Fthenakis V, Moskowitz P. Thin-film photovoltaic cells: Health and environmental issues in their manufacture, use and disposal. *Prog Photovolt: Res App*, 1995, 3: 295–306
- 29 Bohland J, Anisimov I, Dapkus T. Economic recycling of CdTe photovoltaic modules. In: *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Anaheim: Institute of Electrical and Electronic Engineers Inc., 1997
- 30 Fthenakis V. End-of life management and recycling of PV modules. *Energy Policy*, 2000, 28: 1051–1058
- 31 Bohland J, Anisimov I I, Dapkus T J, et al. Reclaiming metallic material from an article comprising a non-metallic friable substrate. US Patent, US 6391165, 2002-5-21
- 32 国家能源局发布 2012 年全社会用电量. 北京: 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 2013
- 33 花福志. 电袋复合除尘器在火电厂的应用. *企业技术开发*, 2012, 8: 88–89
- 34 Fthenakis V M, Kim H C. Energy use and greenhouse gas emissions in the life cycle of CdTe photovoltaics. *Mater Res Soc Sym Proc*, 2006, 0895-G03-06.1
- 35 Zayed J, Philippe S. Acute oral and inhalation toxicities in rats with cadmium telluride. *Int J Toxicol*, 2009, 28: 259–265
- 36 Lovrić J, Cho S J, Maysinger D, et al. Unmodified cadmium telluride quantum dots induce reactive oxygen species formation leading to multiple organelle damage and cell death. *Chem Biol*, 2005, 12: 1227–1234
- 37 Fthenakis V, Morris S, Morgan D, et al. Toxicity of cadmium telluride, copper indium diselenide, and copper gallium diselenide. *Prog in Photovolt: Res App*, 1999, 7: 489–497
- 38 Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003. 2003, *Offic J Eur Union*, 37: 19–23
- 39 Wild-Scholten M de, Wambach K, Jaeger-Waldau A, et al. Implications of EU environmental legislation for PV. In: *Proceedings of 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Barcelona: James & James Science publishers, 2005
- 40 电子信息产品污染控制管理办法. 北京: 中华人民共和国信息产业部, 第 39 号令, 2007
- 41 电子信息产品污染控制重点管理目录(第一批). 北京: 中华人民共和国工业和信息化部, 2009

Life-cycle Cd emission analysis of CdTe PV in China national condition

LIU XiangXin¹ & YANG XingWen²

¹ *Institute of Electric Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

² *Jiangxi Copper Corporation, Guixi 335424, China*

This paper has discussed the potential life-cycle Cd environmental emission of CdTe thin film photovoltaic industry while produced and operated in China. And details of computation methods as well as analysis results have been provided in each step, such as material production and purification, module production, module operation and recycling-disposal. The analysis indicated that the total cadmium emission rate of CdTe PV is less than one-thirteenth of the one of China conventional grid electricity. We also found that the emission due to module recycling has a wide flexibility. In general, we expect that there will be a cadmium emission rate of only 382 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹ when cadmium telluride PV systems are manufactured and operated in China, which will be far lower than the emission rate of 4900 mg Cd GW⁻¹ h⁻¹ from coal-burning power plants. The environmental advantage of CdTe production and utilization in China is found greater than in USA.

photovoltaic, CdTe, Cd emission, life-cycle analysis, thin film

doi: 10.1360/972013-228