

文章编号:0254-0096(2020)04-0014-06

废光伏组件EVA热失重动力学及产物分布研究

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: 利用热失重分析仪和管式炉对光伏组件中的乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)进行热失重和热分解实验, 研究EVA的热失重动力学机理和热分解产物分布。结果表明: 在N₂和空气气氛下, EVA分为2个阶段失重, 热失重率均在99%以上; 根据Coats-Redfern方程计算, 2种气氛下不同升温速率中, 第1阶段为二级反应, 相关系数R²均在0.98以上, 第2阶段的反应级数随升温速率的变化而不同。在管式炉试验中, 在各温度段的产物分布规律与热失重曲线基本吻合。气体产物以CO₂和C₄以下的烃类为主, 液体产物以C₁₆以上长直链的烯烃和烷烃为主。

关键词: 热失重; 动力学; 光伏组件; EVA; 产物分布

中图分类号: X705

文献标志码: A

0 引 言

乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)是由结晶性、无极性乙烯单体和非结晶性醋酸乙烯酯(VAc)单体共聚得到的聚合物^[1]。由于弹性、柔性、透明性、耐候性优良, 耐化学品腐蚀性良好, 常被用作光伏组件的胶黏剂^[2], 这也是报废后光伏组件处理处置的关键。目前, 光伏组件回收处理的主要方法主要有物理法、化学法和热处理法等。物理法主要通过液氮进行深冷破碎至一定粒径的小颗粒, 再通过风选等方法进行分离, 该方法无法进行单一组分的分离。化学法^[3-4]主要通过有机溶剂或混合酸将EVA溶解, 该方法反应时间长、效率较低、成本高。热处理法^[5-7]可通过温度控制有效实现光

伏组件各部件的分离, 该方法快速简单, 为目前普遍使用的方法。

中国是光伏组件生产大国和消费大国^[8], 报废光伏组件的处理处置是无法回避的问题。本文对光伏组件用EVA的热性能进行动力学和产物分布规律研究, 以期对光伏组件热处理资源化利用起到指导作用。

1 实 验

1.1 实验材料

光伏组件用封装材料EVA(VAc含量约33%, 杭州福斯特光伏材料股份有限公司生产), 元素分析和工业分析见表1。

表1 EVA的元素分析和工业分析表

Table 1 Elemental analysis and industrial analysis of EVA

元素分析/%wt				工业分析/%wt				热值/MJ·kg ⁻¹
[C]	[H]	[O]	其他	水分	灰分	挥发分	固定碳	
76.48	12.85	10.30	0.37	0.27	0.32	96.84	2.56	39.930

1.2 实验方法

1.2.1 EVA热失重实验

热失重实验采用Perkin Elmer公司生产的热重分析仪(pyris1 TGA), 可获得试样的热失重曲线(TG)和微商热重曲线(DTG)。N₂和空气的流量均为80 mL/min, 常压, 样品以5、10、15、20 °C/min的速率从室温升至600 °C。

1.2.2 产物分布规律实验

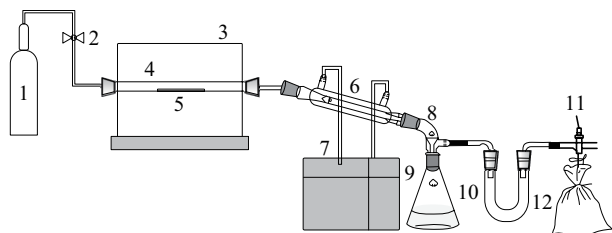
采用管式炉对EVA进行产物分布规律实验装置见图1。将一定量的EVA样品放入石英管中, 通入高纯N₂(空气), 以5 °C/min的升温速率分别升到350、400、450、500 °C, 在各终点温度下停留10 min后停止加热。恒温水冷凝器保持水温25 °C, 出口收集液体。不凝气

收稿日期: 2017-09-26

基金项目: 中国环境科学研究院中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2006001001004003)

通信作者: 刘景洋(1974—), 男, 博士、研究员, 主要从事固体废弃物资源化技术方面的研究。liujy@craes.org.cn

体经过变色硅胶干燥后进入气体采样袋待测。固体残留物量由加热前后石英管质量差测定, 气体产物利用气相色谱(Agilent, GC7890C)定量测定, 液体产物量由反应前样品质量与残留固体物量和气体产物量之差测定。



1. 气瓶 2. 流量计 3. 管式加热炉 4. 石英管 5. 样品
6. 冷凝管 7. 恒温水冷凝器 8. 牛角管 9. 液体收集瓶
10. 硅胶干燥管 11. 三通阀 12. 气体采样袋

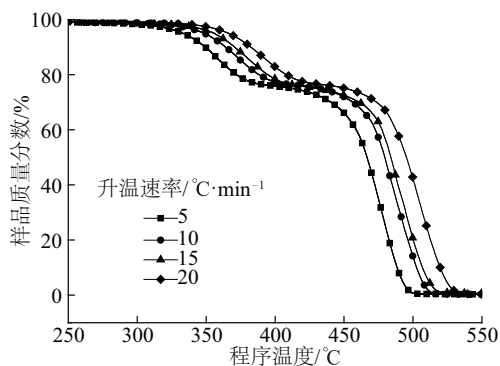
图1 管式炉实验装置图

Fig. 1 Diagram tube type furnace experiment device

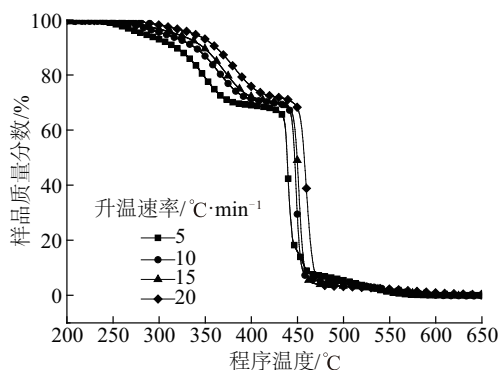
2 实验结果和分析

2.1 热失重曲线分析

由图2可知, 升温速率对EVA的热失重特性有显著影响。这与样品内外的传热及传质速率有关, 随着升温速率的增大, 各条曲线的起始反应温度、最大失重峰以



a. N₂气氛



b. 空气气氛

图2 EVA在N₂/空气气氛下的TG曲线

Fig. 2 TG curve of EVA in N₂/air atmosphere

及终止温度均向高温侧移动, 主反应区间也发生相应变化。随着升温速率的增大, 样品要达到相同温度所需的反应时间越短, 反应程度越低。同时, 升温速率可影响样品外层与内部间的温差, 导致热滞后现象加重, 使得曲线向高温侧移动。升温速率越大, 对应的失重峰越高, 但对总失重量无明显影响。

2.1.1 N₂气氛中的热失重分析

N₂气氛中的DTG曲线见图3。从单个升温速率的TG和DTG曲线来看, EVA在N₂气氛中的热失重分2个阶段。在第1个失重峰时, EVA侧基的酯键发生断裂, 乙酸从中脱离出来, 最后生成以CO₂、甲烷和小分子挥发性烃类为主的气体混合产物^[9]。在第2个失重峰时, 由于乙酰基脱离了醋酸乙烯(VA)^[10], 产生的新键重新组合生成芳香族挥发物, 而乙烯聚合物则断裂形成挥发性脂肪烃。整个失重过程中, EVA的质量损失高达99%, 失重曲线参数见表2。

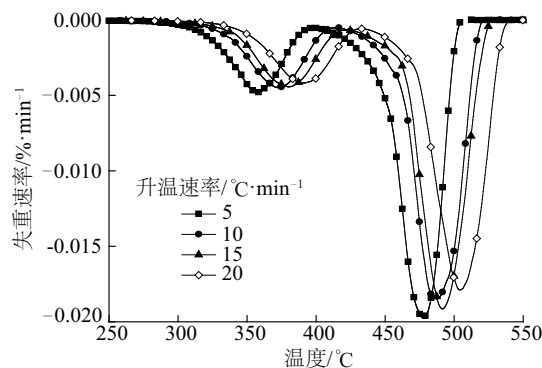


图3 EVA在N₂气氛下的DTG曲线

Fig. 3 DTG curve of EVA in N₂ atmosphere

2.1.2 空气气氛中的热失重分析

空气气氛中的DTG曲线见图4。在空气气氛中, EVA的热失重峰主要分为2个阶段。第1阶段与N₂气氛中相似, EVA侧基的酯键发生断裂, 乙酸从中脱离生

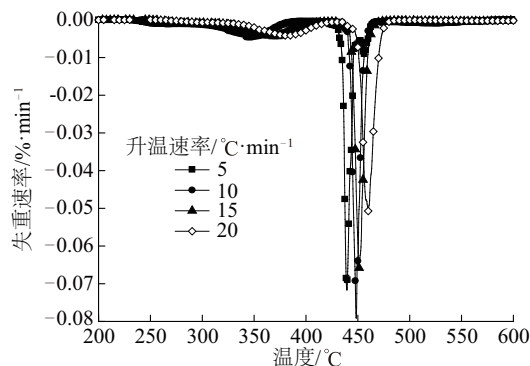


图4 EVA在空气气氛下的DTG曲线

Fig. 4 DTG curve of EVA in air atmosphere

成 CO_2 。在第 2 阶段时,由于有氧的参与,乙酰脱离醋酸乙烯的同时被氧化,生成脂肪烃化合物和芳香族化合物

等^[11-12],乙烯则与 O_2 反应生成 CO_2 。在失重过程结束时,EVA 的质量损失同样在 99% 以上失重曲线参数见表 3。

表 2 EVA 在 N_2 气氛中的热失重曲线参数

Table 2 Thermal gravimetric parameters of EVA in N_2 atmosphere

项目		升温速率/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$			
		5	10	15	20
第 1 阶段失重	最大失重温度/ $^{\circ}\text{C}$	357	372	380	390
	最大微商热重值/ $\%\cdot\text{min}^{-1}$	-0.0048	-0.0045	-0.0044	-0.0042
第 2 阶段失重	最大失重温度/ $^{\circ}\text{C}$	478	487	492	504
	最大微商热重值/ $\%\cdot\text{min}^{-1}$	-0.0197	-0.0185	-0.0191	-0.0179

表 3 EVA 在空气气氛中的热失重曲线参数

Table 3 Thermal gravimetric parameters of EVA in air atmosphere

项目		升温速率/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$			
		5	10	15	20
第 1 阶段失重	最大失重温度/ $^{\circ}\text{C}$	345	362	372	382
	最大微商热重值/ $\%\cdot\text{min}^{-1}$	-0.0047	-0.0041	-0.0043	-0.0041
第 2 阶段失重	最大失重温度/ $^{\circ}\text{C}$	439	448	451	460
	最大微商热重值/ $\%\cdot\text{min}^{-1}$	-0.0716	-0.0788	-0.0657	-0.0506

2.2 热失重曲线动力学分析

每个式样的热分解实验可认为是一系列挥发分解、释放的综合行为,忽略温度对活化能的影响,根据 Coats-Redfern 方程:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\varphi E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}, \quad n=1 \quad (1)$$

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\varphi E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}, \quad n \neq 1 \quad (2)$$

式中, n ——反应级数; α ——转化率; R ——气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; φ ——升温速率, K/min ; E ——表观活化能, J/mol ; A ——频率因子, min^{-1} 。

令: $a = \ln\left[\frac{AR}{\varphi E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$ 对于大多数 E 值, $\frac{E}{RT} \gg 1$, 则 $1 - \frac{2RT}{E} \approx 1$, 因此在反应通常发生的温度范围内。 a 通常为常数, 可令 $Y = \ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$

($n=1$ 时), $Y = \ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$ ($n \neq 1$ 时), $b = -\frac{E}{R}$, $X = \frac{1}{T}$, 则

有 $Y = a + bX$, 作图求出该直线的斜率, 进而可求得活化能 E 和频率因子 A , 得到 EVA 在 N_2 和空气气氛中的动力学参数见表 4。 n 的取值范围为 0~2, 间隔点为 0.5, 取最大相关系数作为反应级数。活化能 E 和

反应级数 n 越大, 表明样品在热反应时的热稳定性越高, 热解机理越复杂。在热处理过程中, 活化能 E 在产物生成所需的能量阈值。反应级数 n 表征热解反应机理, 频率因子 A 则表示在反应时忽略能量等级时分子的冲撞频率。在热解情况下, E 描述反应过程中在炭化阶段有机分子的破坏和新的高分子质量化合物的生成。随着热解反应的进行, 反应级数 n 增加, 表明在炭化阶段反应机理非常复杂。

从图 2 可看出在不同升温速率下, 均显示出有 2 个峰值, 即有 2 组动力学数集。在第 1 个峰值前后, 当反应级数为 2 时, 动力学方程的相关系数最大。活化能 E 和频率因子 A 均随升温速率的增大呈先增后减的趋势。表明增大能量输入的速度, 有助于降解材料快速挥发, 同时减少了分子碰撞的频率, 此时反应体系中以热力学为主。在第 2 个峰值前后, 随升温速率的增大, 反应级数 n 发生不同变化, 这是由于升温速率显著影响了反应物的炭化反应。空气气氛中的活化能 E 明显大于 N_2 气氛中, 活化能 E 越大, 表明反应对温度越敏感。当温度变化时, 其反应速率越快, 这与图 3 和图 4 的 DTG 曲线相吻合。各升温速率下空气气氛中的频率因子 A 明显小于 N_2 气氛中, 表明分子间自由碰撞的频率较小, 对炭化反应造成了一定影响。

表4 Coats-Redfern法分析结果
Table 4 Analysis result of Coats-Redfern

气氛	升温速率 $\varphi/\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	温度段/ $^{\circ}\text{C}$	线性关系	相关系数 R^2	反应级数 n	表观活化能 $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	表观频率因子 A/min^{-1}
N_2	5	325~375	$Y=-15001.3X-9.0012$	0.9947	2.0	124.77	9.25
		445~495	$Y=-12632X-3.19697$	0.9885	0	105.06	2583.28
	10	340~390	$Y=-15699.2X-9.47062$	0.9923	2.0	130.57	12.10
		460~510	$Y=-18448.3X-10.7687$	0.9926	0.5	153.43	3.88
	15	345~400	$Y=-15145X-8.41196$	0.9887	2.0	125.96	50.49
		465~515	$Y=-30011.4X-26.2574$	0.9961	1.0	249.60	1.79×10^{-6}
	20	355~415	$Y=-16641.2X-9.97927$	0.9905	2.0	138.40	15.43
		480~530	$Y=-14023.1X-4.10815$	0.9914	0	116.63	4611.94
空气	5	250~370	$Y=-7541.85X-2.12599$	0.9901	2.0	62.73	4500.89
		435~460	$Y=-57437.7X-67.7758$	0.8959	2.0	477.71	1.06×10^{-24}
	10	265~390	$Y=-8036.71X-1.80691$	0.9921	2.0	66.84	13197.87
		440~460	$Y=-109343X-138.959$	0.9711	2.0	909.41	4.89×10^{-55}
	15	270~400	$Y=-8711.8X-0.949616$	0.9943	2.0	72.46	50575.81
		445~460	$Y=-96784.1X-120.663$	0.9918	1.5	804.95	5.74×10^{-47}
	20	275~410	$Y=-10197.1X-0.988967$	0.9948	2.0	84.81	75885.79
		450~470	$Y=-57951.2X-65.8398$	0.9901	1.0	481.98	2.95×10^{-23}

2.3 不同温度和气氛下产物分布规律及产物成分分析

2.3.1 产物分布规律

图 5a 为 N_2 气氛中不同温度下热解产物的分布规律。随着温度的升高,固体产物的质量分数由 80.20% 降至 0.48%,液体产物由 19.44% 增至 98.31%,气体产物则由 0.36% 增至 1.21%。在管式炉中,各温度段 EVA

失重率与热失重曲线基本吻合。温度对热解产物的分布具有较大影响,随着温度的升高,EVA 的固体残留物减少,液体产物增多。由于挥发物液体产物凝结温度较高,大部分被冷凝,只有少部分常温气体通过气路进入最后的气袋。气袋中的气体质量分数较低,气体产量较低。图 5b 为空气气氛中不同温度下热解产物的分布规律,与 N_2 气氛中产物分布规律类似,随着温度的升高,

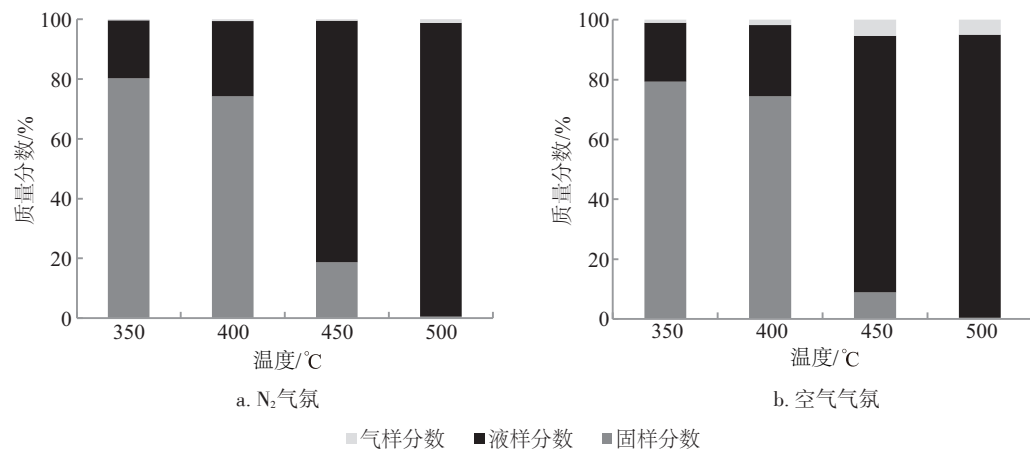


图5 N_2 /空气气氛下不同温度气、液、固质量比

Fig. 5 Mass ratio of gas, liquid and waste product in N_2 /air at different temperature

固体产物的质量分数由 79.81%降至 0.31%,液体产物的质量分数由 19.71%增至 94.48%,气体产物的质量分数由 0.98%增至 5.01%。各温度段中的不同失重率与热失重曲线较为吻合,温度对产物分布影响较大。与 N_2 气氛中不同,在 500 $^{\circ}C$ 时,空气气氛中的气体产物质量分数较高。在空气中 O_2 的参与下,有部分炭迹被氧化成 CO_2 ,使气体产物中 CO_2 含量增加,造成气样质量分数增多。

2.3.2 产物成分分析

利用 GC-MS 对液体产物和气体产物进行成分分析。在 2 种气氛中,EVA 的气体产物均以 CO_2 和小分子 C4 以下的烃类物质为主;EVA 的液体产物以 C16 以上的长直链烯烃和烷烃为主,还有少量的醇、酮及芳香族化合物,见表 5。

表 5 气体、液体产物主要成分表

Table 5 Major composition of gas or liquid product

产物类别	序号	保留时间/ min	物质名称	相对 分子量
气体产物	1	1.541	甲烷	16
	2	2.087	二氧化碳	44
	3	2.629	乙炔	26
	4	2.822	乙烯	28
	5	3.051	乙烷	32
	6	8.925	丙烯	42
	7	9.527	丙烷	44
液体产物	1	9.863	3-十六稀	224
	2	10.201	2-甲基-萘	142
	3	11.216	2-十四烯	196
	4	11.316	十四烷	198
	6	11.901	2,3 二甲基萘	156
	7	12.492	十六醇	242
	9	12.958	1,6,7 三甲基萘	170
	11	13.706	7-十六烯	224
	12	13.797	十六烷	226
	13	14.939	十七烷	240
	14	15.959	5-二十烯	280
	15	17.006	5-十九烯	266
	16	17.073	十八烷	254
	17	18.001	二十环烷	280
	19	18.954	二十一醇	312
	20	19.863	十九烯	266
	21	20.740	1-二十三烯	322
	22	21.578	二十四环烷	336
	23	22.382	二十二烯	308
	24	23.159	9-二十三烯烃	322
	25	23.940	二十四烷	338
	27	24.659	二十烷	282
	28	25.349	二十八烷	394
	29	26.006	二十九烷	406

3 结 论

1) EVA 在 N_2 和空气气氛中均分为 2 个阶段失重,第 1 阶段为挥发分的析出,第 2 阶段为 EVA 的碳化。随着升温速率的增大,热失重曲线均向高温区移动,最终失重率均在 99% 以上。

2) 利用 Coats-Redfern 积分法分别计算在空气和 N_2 气氛下不同升温速率不同升温段的动力学参数。在 2 种气氛下,第 1 阶段均为 2 级反应,相关系数 R^2 均在 0.98 以上, N_2 气氛中的活化能 E 均大于空气气氛;在第 2 阶段,反应级数因升温速率的不同而不同,表明在碳化阶段热解反应机理较为复杂,受升温速率影响较大。

3) 在管式炉实验中,各产物分步规律为:各温度段中气体产物总占比较少,随着温度的升高液体产物逐渐增多,固体残留物逐渐减少。各温度段的产物分布规律与热失重曲线基本吻合。

4) 对气体和液体产物进行分析,气体产物以 CO_2 和 C4 以下的挥发烃为主,液体产物以 C16 以上长直链的烯烃和烷烃为主。

[参考文献]

- [1] 梁晓霏. 国内乙烯-乙酸乙烯共聚物发展现状及市场前景分析[J]. 石油化工技术与经济, 2015(5): 6-13.
LIANG X F. Development status and market prospect analysis of ethylene- acetate copolymer in China [J]. Petrochemical technology and economy, 2015 (5): 6-13.
- [2] 韩素卓, 张翼飞, 尹丽华. 光伏组件封装胶膜的种类及特性研究[J]. 科技与企业, 2013(7): 382.
HAN S Z, ZHANG Y F, YIN L H. The research on categories and characteristics of the photovoltaic module encapsulates film [J]. Technolog & business, 2013 (7): 382.
- [3] TAKUYA D, IZUMI T, HIROAKI U, 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.
- [4] 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(5): 317-322.
- [5] BOMBACH E, RÖVER I, MÜLLER A, et al. Technical experience during thermal chemical recycling of a 23 year old PV generator formerly installed on

- Pellworm island [C]//Proceedings of 21th Eurpean Photovoltaic Solar Energy Confence, Dresden Gemany, 2006: 2048-2053.
- [6] MARCO T, JURI R, VALERIA F, et al. Thermal treatment of waste 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.
- [7] PABLO D, SELENE J, MARIANA B, et al. Recycling WEEE: Polymer characterization and pyrolysis study for waste of crystalline silicon photovoltaic moduels [J]. Waste management, 2017, 60: 716-722.
- [8] 王勃华. 我国光伏产业2016年回顾与2017年展望 [R]. 北京: 中国光伏行业协会, 2015.
- WANG B H. Review of Chinese photovoltaic industry in 2016 and prospect of 2017 [R]. Beijing: China Photovoltaic Industry Association, 2015.
- [9] 董莉, 刘景洋, 周潇云, 等. 废晶体硅光伏组件中乙烯-醋酸乙烯共聚物热处理及产物分析[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(10): 61-66.
- DONG L, LIU J Y, ZHOU X Y, et al. EVA in waste crystalline silicon photovoltaic modules thermal treatment and products analysis [J]. Environmental pollution & control, 2016, 38(10): 61-66.
- [10] SIMON P. Polymer degradation by elimination of small molecules [J]. Macromolecular material & engineering, 1994, 216(1): 187-203.
- [11] RINMEZ B, RAHIER H, VAN ASSCHE G, 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 & stability, 2008, 93(6): 800-810.
- [12] BUGADA D C, RUDIN A. Molecular structure and melting behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers [J]. European polymer journal, 1992, 28 (3) : 219-227.

RESEARCH ON THERMOGRAVIMETRIC DYNAMICS AND PRODUCTS DISTRIBUTION OF EVA IN WASTE PHOTOVOLTAIC MODULES

Dong Li, Zhou Xiaoyun, Liu Jingyang, Qiao Qi

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences, State Environmental Protection Key Laboratory of Eco-Industry, Beijing 100012, China)

Abstract: The thermogravimetric and thermal decomposition experiments of vinyl acetate copolymer (EVA) in waste photovoltaic modules were carried out by means of thermogravimetric analyzer and tube furnace. The kinetic mechanism of EVA and the distribution of thermal decomposition products were studied. The results show that under N_2 and air atmosphere, EVA is divided into two weightlessness stages, and the thermal weightlessness rate is over 99%. According to the Coats-Redfern equation, among the different heating rates in the two atmospheres, the first stage is a second-order reaction, and the correlation coefficient R^2 is above 0.98. In contrast, reaction orders of second stage varies with the heating rate. In the tube furnace experiment, product distribution law in different temperature range is in accordance with the thermogravimetric curve. The gas products of EVA are CO_2 and alkanes and alkenes that bellow C_4 and the liquid products are mainly long-straight alkanes and alkenes.

Keywords: thermogravimetry; dynamics; photovoltaic modules; EVA; product distribution