

某太阳能光伏组件公司废密封胶及其污染物危废鉴别研究

王太杨 罗洁 祝艳涛*

四川省工业环境监测研究院, 四川 成都 610000

[摘要]光伏组件是太阳能发电系统中的核心部分, 主要功能是将太阳能转化为电能。密封胶作为组件边框的胶黏剂, 自动装框过程产生的废胶及污染物也随产能不断增加, 目前我国对于废胶及污染物定性不一, 导致监管部门和企业在管理和处置方面面临共同的难题。以某太阳能光伏组件公司废密封胶及其污染物为例, 明确其固废属性, 综合分析密封胶的原料成分、生产工艺、反应机理, 同时根据国家相关危险废物鉴别标准进行危废鉴别, 对同类固体废物的管理和处置有借鉴意义。

[关键词]废密封胶及污染物; 固体废物; 危废鉴别; 硅橡胶

DOI: 10.33142/nsr.v2i2.16978

中图分类号: X783.2

文献标识码: A

Research on Identification of Hazardous Waste from Waste Sealing Adhesive and Its Contaminants in a Solar Photovoltaic Module Company

WANG Taiyang, LUO Jie, ZHU Yantao*

Sichuan Province Academy of Industrial Environmental Monitoring, Chengdu, Sichuan, 610000, China

Abstract: Photovoltaic modules are the core part of solar power generation systems, with the main function of converting solar energy into electrical energy. As the adhesive for component frames, sealant generates waste adhesive and contaminants during the automatic framing process, which increases with production capacity. Currently, in China, the classification of waste adhesive and contaminants is inconsistent, leading to common challenges for regulatory authorities and enterprises in management and disposal. Taking the waste sealant and its contaminants from a certain solar photovoltaic module company as an example, the solid waste properties are clarified, and the raw material composition, production process, and reaction mechanism of the sealant are comprehensively analyzed. At the same time, hazardous waste identification is carried out according to relevant national hazardous waste identification standards, which has reference significance for the management and disposal of similar solid waste.

Keywords: waste sealant and contaminants; solid waste; identification of hazardous waste; silicon rubber

引言

研究背景: 在全球能源结构转型背景下, 光伏发电装机容量持续高速增长。据统计, 2022 年全球光伏组件年产量已突破 500GW, 随之产生的生产环节废弃物管理问题日益凸显。光伏组件专用密封胶作为核心封装材料, 其使用量以年均 15% 的速率递增, 而生产过程中产生的废密封胶及污染物因成分复杂、反应机理不明确, 长期面临危险特性判定争议。现有研究多聚焦于密封胶的黏接性能优化, 却鲜少关注其废弃阶段的潜在环境风险。

我国《“十四五”循环经济发展规划》明确提出“推进固体废物精细化管理”的要求, 而现行《国家危险废物名录》(2025 年版) 对有机硅类胶黏剂的分类尚未细化, 导致企业常陷入“过度处置”或“管理漏洞”的两难境地。以某头部光伏企业为例, 其单条产线每月产生 2.39t 废胶及污染物, 若按危废处置将增加约 80% 的运营成本, 反之则可能引发环境合规风险。这一矛盾凸显了开展系统化危险特性鉴别研究的迫切性。

研究目的: 本研究突破传统“以名录定性”的粗放管理模式, 创新性地提出“化学机理-工艺关联-多尺度检测”三位一体鉴别框架, 旨在建立光伏密封胶废弃物的科学鉴

别体系, 具体目标包括: 解析密封胶交联反应的化学机理, 明确特征污染物的生成路径及迁移规律; 构建“原料-工艺-产物”全链条分析框架, 识别关键危险特性指标; 制定符合《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298—2019) 的鉴别技术路线, 提供可复制的判定范式, 为修订《国家危险废物名录》中硅酮类胶黏剂分类提供数据支撑。

研究内容: 通过对密封胶的原料成分、生产工艺、反应机理等方面综合研判, 根据《固体废物鉴别标准通则》(GB 34330—2017)、《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1—GB5085.6—2007)、《危险废物鉴别标准》(GB 5085.7—2019)、《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298-2019), 首先进行特征污染物分析, 其次进行鉴别对象初筛分析, 最终根据鉴别检测结果判定鉴别对象是否含有危险特性^[1]。

1 鉴别对象概况

1.1 鉴别对象产生环节

鉴别对象为某太阳能光伏组件公司在自动装框过程产生的废密封胶及污染物。产生环节: 自动装框过程使用单组分密封胶对层压件边缘进行缓冲密封处理, 该过程会产生废密封胶及污染物, 其中废密封胶为原料包装袋附着的残留胶, 污染物为密封胶的原料包装袋以及自动装框预

清洗过程产生的少量抹布^[2]。

1.2 密封胶原辅料情况

通过企业提供的密封胶 MSDS 成分报告，确定其具体化学成分为聚二甲基硅氧烷、碳酸钙、气相二氧化硅、甲基三丁酮肟基硅烷。

1.3 特征污染物分析

首先根据密封胶原辅材料成分，其主要污染物包括 pH、锡及其有机化合物、铝、石油溶剂等。

其次，采用《固体废物 挥发性有机物的测定 顶空气相色谱-质谱法》(HJ 643—2013)和《固体废物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 951—2018)定性分析，发现废密封胶主要成分以硅氧烷和脂类化合物为主，根据样品挥发性有机物和半挥发性有机物 GC-MS 上机全扫谱图分析，VOCs 定性结果仅含有有毒物质 2-丁酮(又名“甲基乙基酮”)，SVOCs 定性结果不含毒性物质。因此，将 2-丁酮(甲基乙基酮)作为后续监测因子。

考虑到密封胶在使用过程(室温下)中，会吸收空气中的湿气并固化，可能会发生化学反应，释放出毒性物质，通过查阅《有机硅单体及聚合物》可知，密封胶使用过程会发生交联反应，反应类型主要包括 3 类：醋酸型、肟型、醇型。根据密封胶的成分报告，交联剂为甲基三丁酮肟基硅烷，属于肟型交联反应，其交联反应机理图如下。

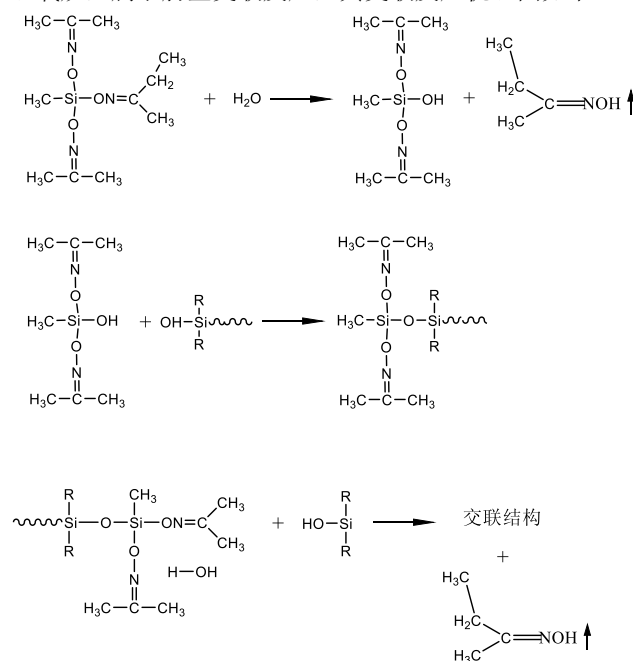


图1 密封胶肟型交联反应机理图

根据上图可知，密封胶在室温下与空气中的水分进行水解反应，甲基三丁酮肟基硅烷生成硅醇类单体和 2-丁酮肟，硅醇类单体和硅氧烷骨架原料胶(即聚二甲基硅氧烷)进行交联反应形成稳定的交联结构，同时也释放出 2-丁酮肟。反应过程中甲基三丁酮肟基硅烷作为交联剂使

用，同时加入碳酸钙等填料提高密封胶抗酸碱和抗腐蚀等理化性能。

交联反应过程中所生成的 2-丁酮肟基本上对基材不产生腐蚀性，且不属于 5085.3 和 5085.6 中毒性物质因子，因此不对其进行污染识别^[3]。

2 固废属性判断

2.1 属于固体废物的判断

废密封胶及沾染物来源于自动装框过程，属于《固体废物鉴别标准 通则》(GB 34330—2017)中 4.1(c)类“因为沾染、掺入、混杂无用或有害物质使其质量无法满足使用要求，而不能在市场出售、流通或者不能按照原用途使用的物质”。因此，可判定鉴别对象属于固体废物。

2.2 不属于危废名录的判断

对照《国家危险废物名录》(2025 年版)，胶黏剂相关危废类别均属于有机树脂类废物，根据密封胶成分报告、产品执行标准、《胶黏剂术语》(GB/T 2943—2008)，确定胶黏剂类别属于橡胶型胶黏剂，不属于有机树脂类胶黏剂。因此，可判断鉴别对象未列入《国家危险废物名录》(2025 年版)。

3 危险特性初筛

根据《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298—2019)“如危险特性全部来源于该物质本身，且在使用过程中危险特性不变或降低，应采集该物质未使用前的样品。”因此，危险特性初筛采集 1 个使用前的密封胶样品，进行腐蚀性、急性毒性、浸出毒性、易燃性、反应性、毒性物质含量样品初筛分析，结果如下^[4]。

3.1 腐蚀性初筛

根据《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别》(GB 5085.1—2007)，符合下列条件之一的固体废物，属于危险废物：

(1) 按照 GB/T 15555.12—1995 的规定制备的浸出液，pH≥12.5，或者 pH≤2.0；(2) 在 55℃条件下，对 GB/T 699 中规定的 20 号钢材的腐蚀速率≥6.35mm/a。

初筛样品 pH 值为 6.87(无量纲)，腐蚀速率测定结果为 0.109mm/a，均不满足《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别》(GB 5085.1-2007)中危险废物的判定要求。因此，排除腐蚀性危险特性。

3.2 急性毒性初筛

根据《危险废物鉴别标准 急性毒性初筛》(GB 5085.2—2007)^[5]，符合下列条件之一的固体废物，属于危险废物。

(1) 经口摄取：固体 LD₅₀≤200mg/kg，液体 LD₅₀≤500mg/kg；(2) 经皮肤接触：LD₅₀≤1000mg/kg；(3) 蒸气、烟雾或粉尘吸入：LC₅₀≤10mg/L。

初筛样品不易产生蒸气、烟雾或粉尘；同时，公司建立有严格的外来人员控制及职业卫生防护规定，不存在皮肤接触的可能，故排除其具有吸入急性毒性、经皮肤接触急性毒性危险特性。

工环院委托相关检测中心对初筛样品的急性经口毒性 LD_{50} 进行分析,对 KM 小鼠的急性经口毒性 $LD_{50} > 200\text{mg/kg bw}$, 不满足《危险废物鉴别标准 急性毒性鉴别》(GB 5085.2—2007) 中危险废物的判定要求。因此,排除急性毒性危险特性。

3.3 浸出毒性初筛

初筛样品产生过程不涉及农药,故排除有机农药类因子;根据特征污染物的分析和迁移,直接涉及的无机元素及化合物为铝, pH、锡及其有机化合物、石油溶剂不属于浸出毒性关注因子;通过 GC-MS 定性分析,浸出毒性需要考虑挥发性有机化合物和非挥发性有机化合物。

根据《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007) 第 3 条款:按照 HJ/T 299 制备的固体废物浸出液中任何一种危害成分含量超过标准中表 1 所列的浓度限值,则判定该固体废物是具有浸出毒性特征的危险废物。

监测结果显示,按照 HJ 299 方法进行浸出的初筛样品浸出液中检出汞、砷、钡、铅、锌、总铬、铜、镍、氟化物,其余均为未检出,检出物质浓度均低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007) 表 1 中浸出液中危害成分质量浓度限值。其中汞、砷、钡、铅、总铬、镍均在定量限附近,不是特征因子,且远低于标准限值,后续不再关注。因此,确定锌、铜、氟化物为浸出毒性后续检测因子。

3.4 易燃性初筛

初筛样品属于固态物质,根据其理化性质,在标准温度和压力 (25°C , 101.3kPa) 下,不会因摩擦或自发性燃烧而起火,经点燃后不能剧烈而持续地燃烧并产生危害,不满足《危险废物鉴别标准 易燃性鉴别》(GB 5085.4—2007) 中危险废物的判定要求。因此,排除易燃性危险特性。

3.5 反应性初筛

初筛样品在常温常压下稳定,不容易发生剧烈变化,不易发生爆轰或爆炸性分解反应,受强起爆剂作用或在封闭条件下加热,也不会发生爆轰或爆炸反应,排除反应性:具有爆炸性质。

根据初筛样品 MSDS 报告,不溶于水,与水混合不发生剧烈化学反应,不产生足以危害人体健康或环境的有毒气体、蒸气或烟雾,排除反应性:与水接触产生易燃气体或有毒气体反应性。

初筛样品不是易引起燃烧或爆炸的废弃氧化剂,也不是对热、震动或摩擦敏感的含过氧基的废弃有机过氧化物,排除反应性:废弃氧化剂或有机过氧化物反应性。

工环院委托相关检测中心对初筛样品进行氰化氢气体反应性和硫化氢气体反应性鉴别,监测结果显示,初筛样品的硫化氢气体反应性为 0.06mg/kg , 氰化氢气体反应性为未检出。排除反应性:氰化氢气体反应性和硫化氢

体反应性。

以上,均不满足《危险废物鉴别标准 反应性鉴别》(GB 5085.5—2007) 中危险废物的判定要求。因此,排除鉴别对象的反应性危险特性。

3.6 毒性物质含量初筛

初筛样品毒性物质含量因子确定:无机元素及化合物(汞、砷、硒、锑、钨、钙、锶、铝、铍、锡、钴、铈、锰、钒、钡、银、铅、镉、锌、六价铬、总铬、铜、镍、氟、氰根离子)、挥发性有机物(2-丁酮(甲基乙基酮))、石油溶剂。

监测结果显示,硒、铍、钨、铈、钒、银、铅、镉、六价铬、氰根离子、钡、镍等未检出或在定量限附近,不是特征因子,且远低于标准限值,后续不再关注;钙最不利以氰化钙计算,氰化物未检出,故后续不再对钙进行监测;锶最不利以铬酸锶计算,因含铬毒性物质含量应根据六价铬含量来进行换算和结果判断,六价铬未检出,故后续不再对锶和总铬进行监测;铝最不利为氟化铝,以氟进行计算,后续不再对铝进行监测;汞、砷、锑以最不利物质进行计算,对毒性物质含量结果贡献度很小(均低于 0.2%),因此后续不对汞、砷、锑进行监测。铜的毒性物质含量虽然未检出,但属于浸出毒性检出物质,因此后续对铜进行监测。

综上,确定针对铜、锌、锰、钨、锡、氟、石油溶剂、2-丁酮(甲基乙基酮)进行毒性物质含量检测。

4 危险特性鉴别

4.1 样品采集

根据《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298—2019),结合鉴别对象产生量(密封胶及沾染物为 2.39 t/月),确定本次鉴别采集份样数为 8 个,并按照 HJ/T 20 中随机数表法确定采样单元及样品。

4.2 浸出毒性鉴别

浸出毒性检出指标及结果如表 1 所示,无超标份样,不存在浸出毒性危险特性。

表 1 废弃密封胶及沾染物固体废物浸出毒性监测结果

鉴别对象	份样数	监测项目及结果(单位: mg/L)		
		铜	锌	氟化物
废弃密封胶及沾染物	1	<0.01	0.04	0.042
	2	0.05	0.15	0.034
	3	0.14	0.07	0.033
	4	0.10	0.07	0.056
	5	0.04	0.09	0.036
	6	0.03	0.10	0.036
	7	0.03	0.08	0.030
	8	0.32	0.06	0.034

(注:数据来源于工环院样品监测报告,按照 HJ 760、HJ 766、HJ 951、GB 5085.3 等检测。)

4.3 毒性物质含量鉴别

根据最不利物质换算原则,锰、钛以单质计算,铜以氰化亚铜钠计算,锌以氰化锌计算,锡以双(三正丁基锡)硫化物计算,氟化物以氟化铅计算,鉴别对象毒性物质含量监测结果,如表2~表4所示。

4.4 检测结果判断

本次采集的样品份样数为8个,8个样品浸出毒性和毒性物质含量的监测指标均未超过标准限值,样品超标份样数为0份,因此可以判定鉴别对象不属于危险废物。

表2 废弃密封胶剧毒物质含量计算结果表

鉴别对象	份样数	剧毒物质					
		氰化亚铜钠		氰化锌		总含量(%)	标准限值(%)
		分析指标含量(mg/kg)	含量计算结果(%)	分析指标含量(mg/kg)	含量计算结果(%)		
废弃密封胶及沾染物	1	<0.4	0.000000	205	0.037	0.037	0.1
	2	<0.4	0.000000	216	0.039	0.039	0.1
	3	<0.4	0.000000	190	0.034	0.034	0.1
	4	<0.4	0.000000	202	0.036	0.036	0.1
	5	<0.4	0.000000	214	0.038	0.038	0.1
	6	<0.4	0.000000	207	0.037	0.037	0.1
	7	<0.4	0.000000	210	0.038	0.038	0.1
	8	<0.4	0.000000	36.8	0.007	0.007	0.1

(注:数据来源于工环院样品监测报告及相关实验室,按照HJ 781检测,并按照GB 5085.6要求进行分析、汇总。)

表3 废弃密封胶有毒物质含量计算结果表

鉴别对象	份样数	有毒物质													
		锰		钛		双(三正丁基锡)硫化物		氟化铅		石油溶剂		丁酮(甲基乙基酮)*		总含量(%)	标准限值(%)
		分析指标含量(mg/kg)	含量计算结果(%)	分析指标含量(mg/kg)	含量计算结果(%)	分析指标含量(mg/kg)	含量计算结果(%)	分析指标含量(mg/kg)	含量计算结果(%)	分析指标含量(mg/kg)	含量计算结果(%)	分析指标含量(mg/kg)	含量计算结果(%)		
废弃密封胶及沾染物	1	21.6	0.00216	33.0	0.00330	27.8	0.0072	420	0.271	305	0.0305	126	0.013	0.327	3
	2	20.2	0.00202	43.5	0.00435	47.5	0.0122	400	0.258	300	0.0300	120	0.012	0.319	3
	3	20.4	0.00204	75.7	0.00757	43.4	0.0112	385	0.248	443	0.0443	84.9	0.008	0.322	3
	4	28.4	0.00284	36.2	0.00362	20.1	0.0052	440	0.284	408	0.0408	75.3	0.008	0.344	3
	5	21.8	0.00218	38.4	0.00384	15.9	0.0041	400	0.258	468	0.0468	10.6	0.001	0.316	3
	6	21.8	0.00218	29.8	0.00298	19.8	0.0051	460	0.297	455	0.0455	121	0.012	0.365	3
	7	22.8	0.00228	35.2	0.00352	53.6	0.0138	400	0.258	357	0.0357	12.7	0.001	0.315	3
	8	22.8	0.00228	28.8	0.00288	30.6	0.0079	450	0.290	457	0.0457	50.1	0.005	0.354	3

(注:数据来源于研究院样品监测报告及相关实验室,按照HJ 781、HJ 766、HJ 999、GB 5085.6等检测,并按照GB 5085.6要求进行分析、汇总。)

表4 废弃密封胶及沾染物累计毒性计算结果表

鉴别对象	份样数	剧毒物质总含量(%)	有毒物质总含量(%)	累计毒性(无量纲)	标准限值(无量纲)
废弃密封胶及沾染物	1	0.037	0.327	0.477	1
	2	0.039	0.319	0.494	1
	3	0.034	0.322	0.449	1
	4	0.036	0.344	0.477	1
	5	0.038	0.316	0.490	1
	6	0.037	0.365	0.493	1
	7	0.038	0.315	0.482	1
	8	0.007	0.354	0.184	1

5 结语

本次废密封胶及沾染物危废鉴别,综合分析企业原辅材料、生产工艺和可能存在的危险成分,并严格按照《固体废物鉴别标准通则》(GB 34330—2017)、《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-GB5085.7)、《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298—2019)等标准规范执行鉴别流程,判定该太阳能光伏组件公司废弃密封胶及其沾染物不具有腐蚀性、急性毒性、浸出毒性、易燃性、反应性和毒性物质含量危险特性,不属于危险废物。

[参考文献]

- [1]环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.《固体废物鉴别标准通则》(GB 34330-2017)[S].北京:中国环境科学出版社,2017.
- [2]国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-GB5085.6-2007)[S].北京:中国

环境科学出版社,2007.

- [3]生态环境部,国家市场监督管理总局.《危险废物鉴别标准 通则》(GB 5085.7-2019)[S].北京:中国环境科学出版社,2019.
- [4]生态环境部.《固体废物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 643-2013)[S].北京:中国环境科学出版社,2013.
- [5]生态环境部.《固体废物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 951-2018)[S].北京:中国环境科学出版社,2018.
- [6]晨光化工研究院有机硅编写组.《有机硅单体及聚合物》[M].北京:化学工业出版社,1986.
- 作者简介:王太杨(1991.11—),男,汉,四川省内江市威远县人,硕士研究生,研究方向为危废鉴别。