



Wiedergewinnung von Wertstoffen der Photovoltaik, Anreicherung und Dekontamination

RESOLVED



LIFE04 ENV/D/000047



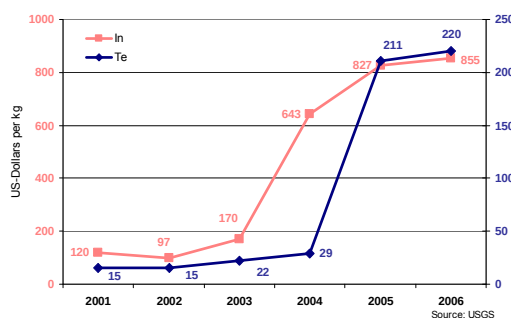
Einleitung

Die Photovoltaik ist eine der viel versprechenden, zukunftsorientierten Technologien der erneuerbaren Energien. In den letzten Jahren ist die Produktion ständig angestiegen und hat im Jahr 2006 innerhalb der EU eine Gesamtkapazität von 3400 MWp erreicht.

Die Dünnschichttechnologie auf der Basis von CdTe und Kupfer-Indium-Diselenid/ Disulfid gewinnt auf Grund der vergleichsweise geringen Produktionskosten und des niedrigen Energie- und Materialverbrauchs bei der Herstellung zunehmend an Bedeutung.

Gleichzeitig steigt der Weltmarktpreis für die relativ seltenen Halbleitermaterialien Indium und Tellur kontinuierlich.

Mit der erwarteten verstärkten Nachfrage nach Dünnschicht-PV-Modulen und auf Grund der begrenzten Rohstoffvorräte wird zukünftig das Recycling dieser Wertstoffe zunehmend an Bedeutung gewinnen.



Jährliche Durchschnittspreise für reines Tellur (99.95 %) und Indium (99.97 %)

RESOLVED – Hintergrund

Im Vergleich zu fossilen Energieträgern wird besonders von erneuerbaren Energietechnologien erwartet, nach Stand der Technik optimierte Umweltverträglichkeit im gesamten Lebenszyklus umzusetzen. Es ist demzufolge erforderlich zu untersuchen, wie ein Fortschritt bezüglich der Umweltverträglichkeit bei der Herstellung, dem Betrieb und dem „End-of-Life-Zyklus“

von PV-Systemen erreicht werden kann.

Innerhalb des RESOLVED-Projektes (Recovery of Solar Valuable Materials, Enrichment and Decontamination) wird die Machbarkeit eines nachhaltigen Recyclingprozesses für Dünnschicht-Photovoltaik-Module demonstriert.

Im Recycling von Dünnschichtmodulen werden zurzeit oftmals nasschemische Aufbereitungsverfahren, z.B. unter Verwendung von Säuren, eingesetzt. Das Projekt RESOLVED zielt auf die Demonstration eines alternativen nass-mechanischen Aufbereitungsverfahrens für das PV-Recycling unter Einsatz eines Minimums an Chemikalien ab.

Das RESOLVED-Projekt hat ein Budget von 1,147,877 €, wovon 563,288 € durch die Europäische Union gefördert wurden.

Die Projektarbeiten wurden koordiniert durch die

**Bundesanstalt
für Materialforschung
und -prüfung (BAM)**



in Kooperation mit den Partnern

First Solar Inc.



Deutsche Solar AG



Universität Utrecht



Universiteit Utrecht

Universität Miskolc



Problemstellung des Recyclings von Dünnschicht- PV- Modulen

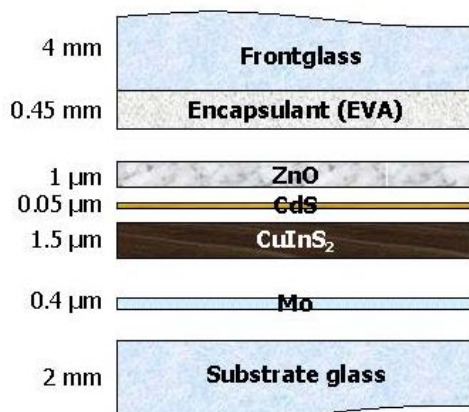
Im Rahmen des RESOLVED-Projektes wurde das Recycling von Dünnschicht-Photovoltaik-Modulen auf der Basis von

- Cadmium-Tellurid (CdTe) und
- Kupfer-Indium-Diselenid/Disulfid (CIS)

untersucht.

Die sehr dünnen Schichten von < 3-7 µm werden von zwei Glasplatten umschlossen. Um die Wertstoffe recyceln zu können, muss der Modulverbund zerstört werden. Die so freigesetzten Halbleitermaterialien lassen sich in den nachfolgenden Prozessen rückgewinnen.

Letzte Schritte sind die Anreicherung und Aufreinigung der Wertstoffe.



Schematischer Aufbau eines CIS-Moduls
(Quelle: Sulfurcell)

Technischer Lösungsweg

Um beide Möglichkeiten des Recyclings von Dünnschicht-PV-Modulen, d.h. von komplett erhaltenen sowie zerbrochenen Modulen, in Betracht ziehen zu können, wurde eine Doppelstrategie in Form von zwei geschlossenen, sich in der Endphase vereinigenden Kreisläufen entwickelt.

Der in der nachfolgenden Abbildung auf der linken Seite dargestellte Kreislauf zeigt die Recyclingstrategie bei in Form und

Größe erhaltenen Modulen oder z.B. Produktionsausschuss, bei dem die Lamination fehlt (sogenannte Submodule). In einem ersten Schritt wird das komplette Modul thermisch geöffnet, um die Halbleiterschicht auf dem jeweiligen Trägerglas frei zu legen.

Im Falle der Submodule, bei denen es während des Herstellungsprozesses zu unkorrekten Beschichtungen gekommen sein kann, ist der thermische Behandlungsschritt nicht erforderlich.

In einem zweiten Behandlungsschritt wird die Dünnschicht mit den Wertstoffen mit Hilfe der Vakuumsaugstrahltechnik von der Glasmatrix abgetrennt.

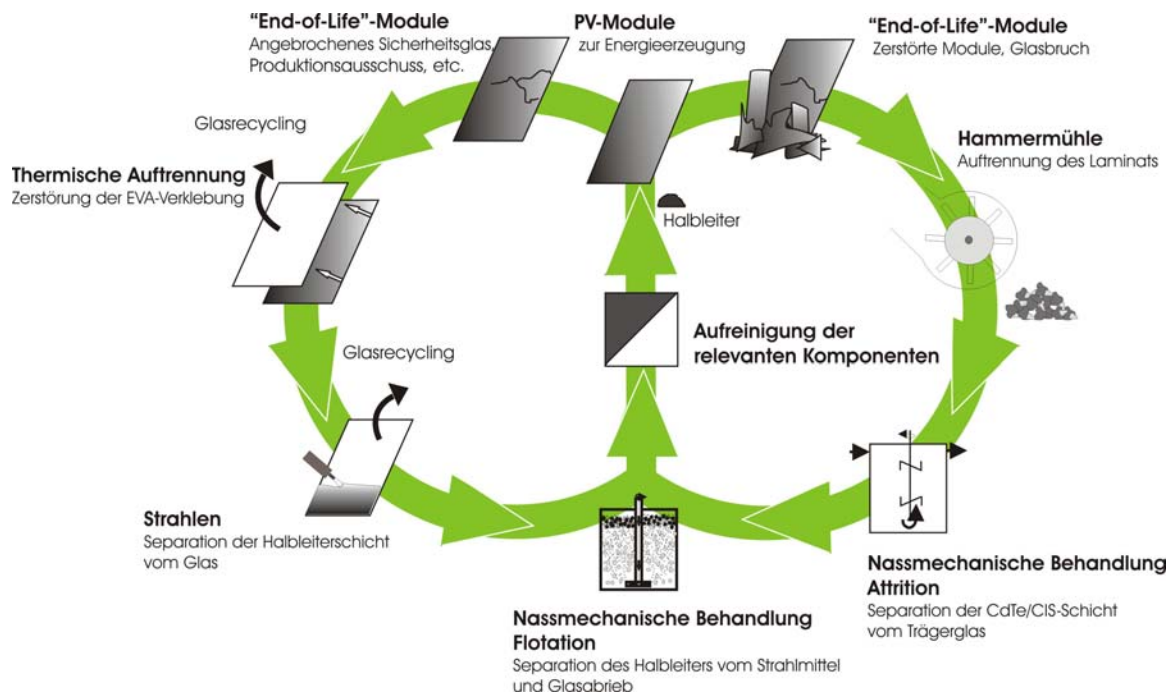
Abgestrahltes Trägerglas und nicht beschichtetes Glas können dem konventionellen Glasrecycling zugeführt werden.

Die durch das Abstrahlen entstehenden Feinanteile, welche das Halbleitermaterial sowie Strahlmittel- und Glasabrieb enthalten, können nachfolgend nassmechanisch, z.B. durch Flotation, behandelt werden, um die Wertstoffe CdTe oder Indium (aus den CIS-Modulen) in sog. Vorkonzentraten anzureichern.

Der Kreislauf auf der rechten Seite berücksichtigt alle Arten von PV-Modulabfällen einschließlich des Glasbruches (welcher im linken Kreislauf nicht zu behandeln ist).

Diese Technologie beinhaltet das Zerkleinern des gesamten Modulmaterials (zerstört und nicht zerstört) in einer Hammermühle, den Abtrag der Halbleitermaterialien vom Trägerglas durch Attrition in einem Intensivmischer sowie die Separierung der Wertstoffe durch nassmechanische Prozesse.

Die Zerkleinerung in der Mühle erzeugt nicht nur kleine Partikel, sie bewirkt auch die Zerstörung des Modulverbundes. Im zerkleinerten Material befinden sich neben Glaspartikeln auch größere Bestandteile der Ethylenvenylacetat- (EVA-) Folie, mit der die Glasscheiben zum Laminatverbund verklebt sind, und auf welcher auch Dünnschichtmaterial anhaften kann.



RESOLVED Recycling Strategie

Recycling von kompletten Modulen oder Submodulen

- Vorbehandlung durch thermisches Öffnen:**

Das Ethylenvenylacetat (EVA) wird bei Temperaturen von 450 – 500 °C zerstört. Im Verlauf der thermischen Behandlung wird das Modul in zwei einzelne Glasplatten zerlegt, wobei sich das Trägerglas für die Halbleiterschicht im Fall des CdTe auf der Vorderseite und beim CIS auf der Rückseite des Moduls befindet. Die jeweils gegenüberliegende Glasplatte ist beschichtungsfrei. Eine thermische Vorbehandlung der Submodule ist nicht erforderlich.

- Rückgewinnung der Wertstoffe mittels Vakuumsaugstrahlverfahren:**

Das Saugstrahlen ist eine Technik, bei der ein Strahlmittel durch Vakuum mit hoher Energie auf die zu strahlende Fläche gesaugt wird. Der Vorteil gegenüber konventionellem Sandstrahlen ist, dass keine Druckluft benötigt wird und dass Strahlmittel und abgetragenes Material im geschlossenen Kreislauf verbleiben. Es

wurden verschiedene Strahlmittel getestet. Der Abtragungserfolg wurde bewertet.



Vakuumsaugstrahlkanammer

Recycling des gesamten Modules inclusive Glasbruch

- Vorbehandlung-Zerkleinerung:**

Die Zerkleinerung der Module in der Hammermühle bewirkt nicht nur die Verminderung der Partikelgröße, es wird auch teilweise der Modulverbund zerstört wobei die Halbleiterschichten freigelegt werden. Daneben sind im zerkleinerten Material Folienreste mit anhaftendem Halbleitermaterial enthalten.

- Rückgewinnung der Wertstoffe durch nassmechanische Behandlung (Attrition):**

Technologisches Ziel der Attrition ist der nassmechanische Aufschluss des Halbleitermaterials und seiner Separierung vom Trägerglas. Zunächst wurde der Einsatz eines Rhönradmischers getestet. Hier erwies sich der zu geringe Energieeintrag als nachteilig. In einem nächsten Schritt wurden Intensivmischer unterschiedlicher Dimensionen der Maschinenfabrik Gustav Eirich eingesetzt. Mittels Reib- und Scherbeanspruchung wurde das Halbleitermaterial durch Abrieb unter weiterer Zerkleinerung vom Trägerglas entfernt. Für diesen Prozess war keine Zugabe von Chemikalien erforderlich, es wurde lediglich Wasser verwendet. Nach der Behandlung wurde das Gemisch aus Glas, Halbleitermaterial, EVA und Wasser über technische Siebe gespült. Die Glasfraktion blieb mit der EVA-Folie als Siebrückstand übrig und kann nach Abtrennung der Folie einem Glasrecycling zugeführt werden. Die Fraktion $< 150 \mu\text{m}$, die ein Vorkonzentrat des Halbleitermaterials und den Glasabrieb enthält, wird zur Anreicherung einem weiteren nassmechanischen Aufbereitungsschritt unterzogen.



Eirich-Intensivmischer (150 Liter)

Flotation, Aufreinigung und Prozessanalytik

Die Produkte beider Aufbereitungswege (d.h. thermischer Öffnung-Abstrahlen/Zerkleinerung-Attrition) wurden dann einer Flotation unterzogen, um die Wertstoffe des Halbleitermaterials vom Glasabrieb zu separieren.

Die Flotation ist eine nassmechanische Aufbereitungstechnologie, die eine breite Anwendung im Erzbergbau und der Kohleindustrie besitzt, um die Wertstoffe von störenden Komponenten zu trennen.

- Anreicherung der Wertstoffe durch Flotation:**

Die Flotation ist ein Verfahren zur Trennung feinkörniger Feststoffgemenge in einer wässrigen Aufschlämmung mit Hilfe von Luftblasen aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenbenetzbarkeit der Partikel.

Die Flotation wurde durchgeführt, um die Wertstoffe des Halbleitermaterials vom Glasabrieb zu trennen und ein Konzentrat für die nachfolgende Aufreinigung der Wertstoffe zu gewinnen. Die Hydrophobisierung der Partikeloberflächen der Halbleitermaterialien bewirkt, dass diese durch die Luftblasen adsorbiert und mit dem entstehenden Schaum getragen werden. Die Glaspartikel verbleiben im Wasser. Der Schaum wird als Flotationsprodukt abgezogen und enthält die Wertstoffe. Der Glasrückstand bildet die Berge am Boden der Flotationszelle.



Test mit PV-Material in einer Ein-Liter-Flotationszelle

• Aufreinigung durch Hydrometallurgie

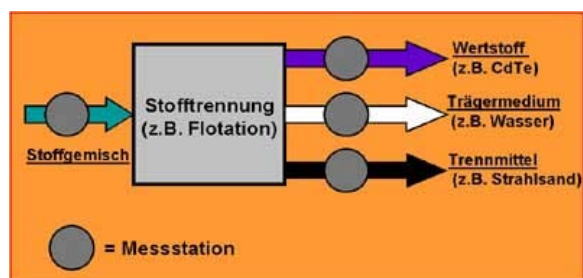
Die Halbleiterproduktion für Photovoltaik-Anwendungen erfordert einen extrem hohen Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials von 99.99999 %, auch als 5N bezeichnet. In Prozessen der Abfallbehandlung ist dieser Reinheitsgrad nicht zu erreichen. Aber auch die natürlichen Vorkommen liefern nicht die Reinheit in 5N-Qualität und müssen zu Reinstprodukten aufgearbeitet werden. Die Produkte der Flotation, die in relativ geringen Mengen anfallen, wurden chemisch behandelt, um die Wertstoffe zurück zu gewinnen, welche dann wieder in den Produktionsprozess neuer PV-Module eingeleitet wurden. So konnte der Recyclingkreislauf geschlossen werden.

• Prozessanalytik

Prozesse mit einem hohen Durchsatz inhomogener Materialströme erfordern eine schnelle und zuverlässige Prozessanalytik, um den Separierungserfolg überwachen zu können.

Die klassische nasschemische Analytik im Anschluss an eine chargenweise Probenahme ist nicht in der Lage, die erforderlichen Daten zu liefern. Innerhalb der Projektbearbeitung wurde eine zerstörungsfreie Methode für die Anwendung in Prozessen der Abfallbehandlung mit großen Massenströmen entwickelt. Es fand eine spezielle energiedispersive Online- Röntgenfluoreszenzanalytik Anwendung.

Die Analytik wird berührungsfrei durchgeführt, so dass keine gefährlichen Stoffe in die Umwelt gelangen können.



Der Input des Stoffgemisches wird mit den Stoffströmen der Wertstoffe bei der Attrition oder Flotation, der Berge und der Trägermedien verglichen

Ergebnisse

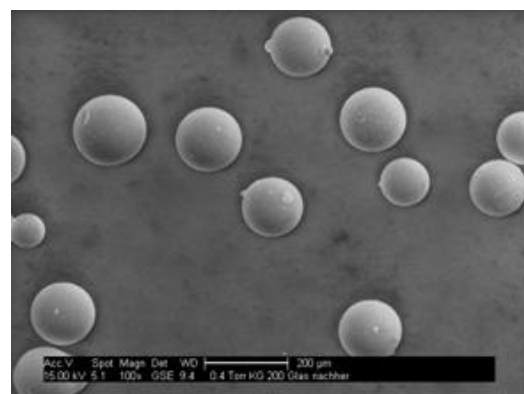
• Vorbehandlung der Module

Die thermische Zerstörung der EVA-Folie wurde erfolgreich demonstriert bei einer Temperatur von 500° C. Die Module wurden in zwei separate Glasplatten zerlegt, eine mit dem Halbleitermaterial beschichtete und eine nicht beschichtete Platte. Die thermisch geöffneten Module wurden zur Behandlung durch Abstrahlen überführt.

Mit Hilfe der demonstrierten Zerkleinerungsmethoden wurden die Module erfolgreich für die nachfolgenden nassmechanischen Trennprozesse vorbehandelt.

• Trennung des Halbleiters vom Glassubstrat

Das Vakuumsaugstrahlen erbrachte ausgezeichnete Ergebnisse beim Abtrag der Halbleiterschicht bei minimalem Glasabrieb. Effektivste Abrasiva waren Glaskugeln, Zirkonoxid, Aluminiumoxid und Eisen. Es wurde auch die Mehrfachnutzung der jeweiligen Strahlmittel erprobt. Dabei wurden die Strahlmittel visuell elektronenmikroskopisch mit Hilfe eines Environmental Scanning Mikroskops (ESEM) aufgenommen und bewertet. Die verwendeten Strahlmittel zeigten an den Oberflächen keinerlei Veränderungen.

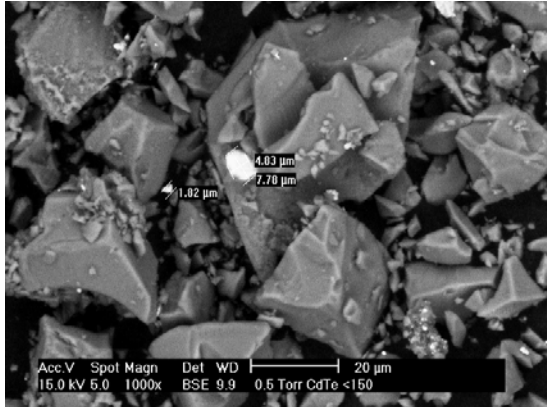


Verwendetes Strahlmittel (Glaskugeln), ESEM-Aufnahme

Die nassmechanische Aufbereitung war am effektivsten mit Hilfe der Eirich-Intensivmischer.

Die Wiederfindung von CdTe nach der Attrition betrug 78.7 %. Neben der Dekontamination der Glasfraktion wurde

der größte Anteil des CdTe in die Fraktion < 150 µm überführt, wobei gegenüber der Ausgangskonzentration von 643 mg/kg eine Anreicherung auf 2260 mg/kg stattfand.



CdTe-Material (weiß) zwischen Glaspartikeln (grau), < 150 µm nach Attrition im 25-L-Eirich-Intensivmischer; (ESEM-Aufnahme, 1000-fache Vergrößerung)

Bei der Attrition mit dem CIS-Material wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Ungefähr 54 % CIS-Anteils im Ausgangsmaterial wurde nach der Attrition wieder gefunden.

Ca. 40 % des wieder gefundenen Halbleitermaterials wurde in die Fraktion < 150 µm überführt. Das Ausgangs-

material für die Flotation enthielt 340 mg/kg Indium (CIS).

• Anreicherung der Wertstoffe

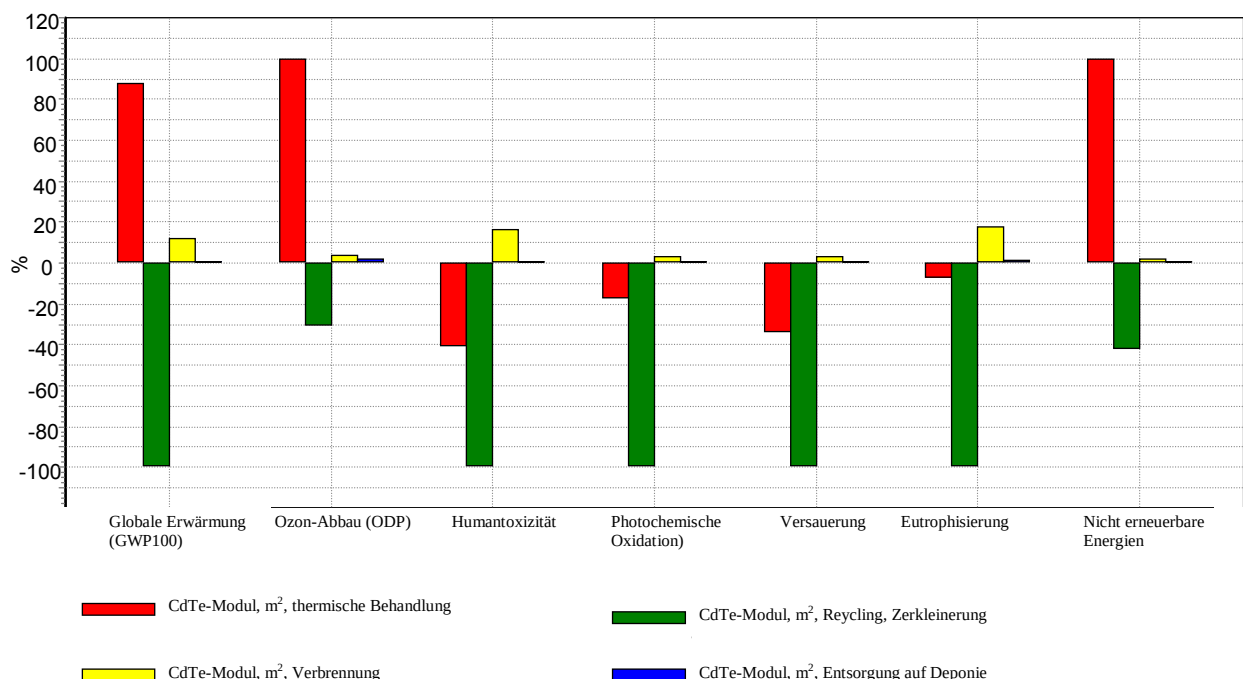
Die Machbarkeit der Flotation als neues Anwendungsgebiet für Halbleitermaterialien wurde demonstriert.

Unterschiedliche Flotationsreagenzien (Schäumer, Sammler, Drücker) wurden für CdTe- und CIS-Material getestet und ihr Einsatz wurde optimiert. Die besten Ergebnisse für die Wertstoffanreicherung wurden unter Nutzung der Kollektorgruppe der Xanthate erreicht. Glas wurde mit Hilfe von Wasserglas gedrückt.

Im ersten Flotationsstadium wurde eine Wiederfindung an CdTe von ca. 70 % erreicht, das Vorkonzentrat enthielt 4 % CdTe.

Umweltverträglichkeit des Recyclingprozesses

Erneuerbare Energietechnologien, wie die Photovoltaik, basieren auf dem Prinzip der Nachhaltigkeit. Um die Umwelt vor Risiken und schädlichen Einwirkungen zu schützen, ist die Umweltverträglichkeit von höchster Priorität.



Ergebnisse des LCA für verschiedene Recycling Optionen

Auch die Recyclingprozesse sind bezüglich ihrer Umweltverträglichkeit zu bewerten. Im Idealfall sollten Recyclingprozesse keine negativen Auswirkungen auf die Umwelt haben und wären somit nutzbringend.

Deshalb wurde auch im RESOLVED-Projekt eine Lebens-Zyklus-Analyse (Life Cycle Assessment -LCA) durchgeführt.

Es hat sich gezeigt, dass die Recycling-Option mit der Zerkleinerung der Module und anschließender nassmechanischer Aufbereitung nutzbringend in allen betrachteten Kategorien ist.

Die Variante mit der thermischen Öffnung der Module wirkt sich nachteilig auf die Kategorien globale Erwärmung, Ozon-Abbau, Potential and Verbrauch nicht erneuerbarer Energien auf Grund der Tatsache aus, dass dieser Prozess mehr Energie erfordert als die mechanischen Behandlungsschritte. Die Modulproduktion wurde nicht in die LCA einbezogen.

Insbesondere Tellur and Indium sind relativ seltene Elemente und der zukünftige Bedarf könnte auf Grund der Produktionsprognosen für Dünnschicht-PV-Module enorm steigen. Diese Tatsache sollte zukünftig den Recyclingprozess noch attraktiver machen.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Nachfolgend sind einige wichtige Ergebnisse des RESOLVED-Projektes zusammengestellt:

- Es wurde erstmals eine Doppelstrategie (zwei sich vereinigende Kreisläufe) für das Recycling von Dünnschicht-Photovoltaik-Module erarbeitet und vorgestellt.
- Es wurde der Nachweis der Machbarkeit sowohl der nassmechanischen Aufbereitung von End-of-Life-Modulen mittels Attrition und Flotation als auch der Kombination thermischer, trocken-(Vakuumstrahltechnik) und nassmechanischer Aufbereitungstechniken geführt.
- Die Machbarkeit wurde für alle Aufbereitungsschritte im halbertechnischen bzw. im Labormaßstab demonstriert.

- Es wurde eine neue umweltfreundliche Online-Vorgehensweise zur berührungsfreien Großmengenanalytik von großen Massenströmen von Abfallstoffen erarbeitet, als qualitätssichernde Maßnahme implementiert und demonstriert.
- Es wurde gezeigt, dass die mit Hilfe der nassmechanischen Aufbereitung vorkonzentrierten Wertstoffe so aufgereinigt werden können, dass sie wieder für die Produktion neuer Module eingesetzt werden können.
- Es wurde eine Lebens-Zyklus-Analyse (LCA) durchgeführt, nach der die aufgezeigte Variante der Modulzerkleinerung und nachfolgender nassmechanischer Aufbereitung klare Vorteile bezüglich der Umweltverträglichkeit gegenüber einer thermischen Behandlung aber auch einer Entsorgung durch Deponierung aufweist.

Bei einer Umsetzung der Recyclingstrategie wären noch zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten erforderlich. Dies betrifft insbesondere die Verbesserung des Spül- und Waschprozesses nach der Attrition und die Erhöhung der Selektivität bei der Flotation, um den Grad der Anreicherung der Wertstoffe steigern zu können. Hierbei und bei der Überführung der Prozesse in einen großtechnischen Maßstab wäre eine Kooperation mit geeigneten Firmen erforderlich.

Der prognostizierte Anstieg jährlicher Installationen von Photovoltaik-Anlagen und das damit in Zusammenhang stehende deutlich zunehmende Abfallaufkommen sowie die seit Jahren kontinuierlich steigenden Weltmarktpreise für Indium und Tellur lassen die Installation eines nachhaltigen PV-Recycling-Systems in den kommenden Jahren ökonomisch und ökologisch sinnvoll erscheinen.