

Recycling des Glases und der Siliziumzellen aus PV-Anlagen

ReGCell

Schlussbericht

Berlin, den 28.02.2022

Projektleitung: Prof. Dr. Gesa Beck
ZE: SRH Berlin University of Applied Science
Aktenzeichen: 34987/01
Laufzeit des Projektes: 15.02.2020 – 30.06.2021



06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	34987/01	Referat	Fördersumme 90.702,00		
Antragstitel		ReGCell. Recycling des Glases und der Siliziumzellen aus PV-Anlagen			
Stichworte		PV Modul Recycling, Green Chemistry, Flachglasrecycling			
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
1 Jahr und 5 Monate		15.02.2020		30.06.2021	
Bewilligungsempfänger	SRH Berlin University of Applied Sciences Ernst-Reuter-Platz 10 10587 Berlin			Tel +49 30 515650-804	
				Fax +49 30 374 374-375	
				Projektleitung Prof. Dr. Gesa Beck	
				Bearbeiterin Arantza Ramirez	
Kooperationspartner		Fraunhofer-Anwendungszentrum für Ressourceneffizienz (ARess) Bum-Ki Choi, Brentanostraße 2, 63755 Alzenau TH Aschaffenburg Prof. Dr. Hartmut Bruhm und Prof. Dr. Alexander Czinki, Würzburger Straße 45 63743 Aschaffenburg IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich, Intzestraße 3, 52056 Aachen			
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Das Ziel des ReGCell-Projektes war die Entwicklung eines ökologisch und ökonomisch sinnvollen Verfahrens zum Recycling von PV-Dickschichtmodulen. Dazu wurde ein vierstufiges Delaminierungsverfahren entwickelt und seine Umweltauswirkungen sowie seine Wirtschaftlichkeit bewertet.</p> <p>Damit sollen alle Materialien dieser Module aus den wachsenden PV-Abfallmengen (ca. 56.000 Tonnen allein 2021 in Deutschland) einer möglichst nachhaltigen Kreislaufwirtschaft zugeführt werden. Bisherige Recyclingverfahren ergeben u.a. unreine Glasfraktionen, so dass hierbei ein Down-Cycling zu Hohlglas oder Glaswolle erfolgt. In ReGCell sollen alle enthaltenen Materialien und hierbei die intakten Solarglas-Scheiben und Si-Zellen wiedergewonnen werden.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Die Experimente wurden parallel an der SRH und bei den Projektpartnern durchgeführt. Ein Unterziel bestand darin, die chemische Delaminierung von Dickschichtmodulen im Sinne der „Green Chemistry“ – vor allem mit möglichst unbedenklichen Chemikalien und wenig Energieeintrag - zu erreichen. Zusätzlich wurden Versuche zur konventionellen und zur mikrowellenunterstützten Pyrolyse zur Delaminierung der Module angewendet. Schließlich wurden mechanische und maschinengestützte Methoden durchgeführt.</p> <p>Die Pyrolyse- und Verbrennungsversuche führten zwar zur Entlaminierung der PV Module, allerdings wurde in allen Experimenten hierzu das PV-Glas kontaminiert und/oder zerbrochen und die Kunststoffe zersetzt. Erfolgreich konnte durch Kombination von zwei chemischen und zwei mechanischen Schritten eine effektive Entlaminierung erreicht werden. Zunächst wird hierbei in einem 1. Schritt die Rückseite der Module einer mechanischen Vorbehandlung unterzogen, bei der die Oberfläche der Rückseitenfolie nach einem bestimmten Muster gefräst wird. Diese Vorbehandlung ermöglicht einen homogenen Angriff des Delaminierungsmittels im 2. Prozessschritt, um die EVA-Verkapselung anzulösen. Dabei verbleiben die PV-Module für 3 Tage in einem Tauchbad bei Raumtemperatur. Nach chemischer Reinigung und Trocknung im 3. Schritt, werden die Module mit einem Schneiddraht im 4. Schritt mechanisch komplett delaminiert.</p> <p>Darüber hinaus erfolgte eine Nachhaltigkeitsbewertung des ReGCell-Prozesses. Dazu wurde die Wirtschaftlichkeit mit Hilfe einer Marktanalyse und einer Materialflusskostenanalyse (MFCA) ermittelt. Die ökologischen Auswirkungen des Prozesses wurden mit Hilfe einer Ökobilanzierung (LCA) sowie der Ermittlung des Risikopotenzial der</p>					

eingesetzten Chemikalien für Umwelt und Anwender basierend auf den GHS-Kriterien bewertet. Mit dem letzten Aspekt (Bewertung der Arbeitssicherheit) wird damit im gewissen Maße auch die soziale Säule neben der ökonomischen und ökologischen Säule der Nachhaltigkeitsbewertung erfasst.

Ergebnisse und Diskussion

Der entwickelte ReGCell-Prozess enthält die vier oben beschriebenen Schritte. Am Ende werden die Solarglasscheiben intakt erhalten, ohne dass ihre Qualität (Form, Oberflächenstruktur, Zusammensetzung und Transparenz) beeinträchtigt wird. Daneben wird der sortenreine Kunststoff der Rückseitenfolie gewonnen. Die Wiedergewinnung intakter Si-Zellen kann mit dem beschriebenen „ReGCell-Verfahren“ nicht erreicht werden, da die sehr dünnen Zellen während der Entlaminierung durch ein Aufquellen des Laminats brechen. Das Silizium und die elektrischen Kontakte (aus Kupfer, Blei, Zinn und Silber) verbleiben im EVA eingekapselt. Einige elektrische Kontakte können entnommen werden. Eine Recherche hat ergeben, dass das EVA/Si-Laminat in der Pyrometallurgie als Reduktionsmittel (hier wirkt das Silizium) eingesetzt werden kann, wobei die Wiedergewinnung des Kupfers und des Silbers aus den eingeschlossenen elektrischen Kontakten möglich ist. In einer noch laufenden Studienarbeit wird außerdem eine Methode entwickelt, dieses Laminat in reine Materialfraktionen aufzutrennen. Hier kommen auch noch andere Delaminierungsmittel zum Einsatz.

Im Rahmen der wirtschaftlichen Bewertung des ReGCell-Prozesses konnten für die wiedergewonnenen intakten Solarglas-Scheiben keine Interessenten gefunden werden, aber Flachglasrecycler würden das Produkt abnehmen und in Form von Scherben in ihre Flachglasproduktion geben. Für das EVA-Laminat mit Silizium und den elektrischen Kontakten bietet ein Edelmetallrecycler zumindest den Preis für das enthaltene Silber. Einnahmen durch die erhaltenen Rückseitenfolien wurden wegen der geringen Kunststoffpreise vernachlässigt. Die MFCA ergibt, dass das Verfahren zurzeit keine Gewinne abwirft. Daher läuft aktuell die oben angesprochene Studienarbeit. Eine angepasste MFCA zeigt, dass durch den zusätzlichen Verkauf der weiteren Materialfraktionen (vor allem Silizium, Kupfer und Silber) das Verfahren voraussichtlich gewinnbringend durchgeführt werden kann. Neben der parallelen Rückgewinnung der weiteren Materialfraktionen ist eine Umstellung des Verfahrens sinnvoll, bei dem mit geschredderten Modulen gestartet wird. Damit würden die Prozesskosten gesenkt, aber die gleichen Einnahmen erzielt, da das wiedergewonnene Solarglas sowieso nicht als Scheiben verwertet wird, sondern nur als Scherben ins Flachglasrecycling geht. In Zusammenarbeit mit dem Startup Ashford und Beck Circular Technologies und QCells wird gerade an der Beantragung eines Anschlussprojekts gearbeitet, bei dem dieses abgewandelte Verfahren in die Anwendung gebracht werden soll.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse der Arbeit sind in zwei Vorlesungen der SRH Berlin University of Applied Sciences eingeflossen. Außerdem wurden sie im dortigen Colloquium sowie in dem des Fraunhofer IWKS vorgestellt. Darüber hinaus wurde auf der von der DGM (Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V.) organisierten Materials Week 2021 im Rahmen der Session „Circular Materials“ ein Poster mit den wichtigsten Ergebnissen des Projektes präsentiert. Für die internationale „Material Science and Engineering Conference 2022“ wurden zwei Beiträge zur Vorstellung von ReGCell und der laufenden Studienarbeit eingereicht.

Des Weiteren wird gerade eine Veröffentlichung zu den Projektergebnissen fertiggestellt. Diese soll bei der Zeitschrift „Waste Management: International Journal of Integrated Waste Management, Science and Technology“ im März 2022 eingereicht werden.

Im Rahmen des Projektes wurde über den Austausch mit verschiedenen deutschen Akteuren in der PV- und PV-Recycling-Industrie für die Bekanntheit des Verfahrens gesorgt. Dieses sind u.a. Dr. Wambach (Mitbegründer von PC Cycle und Organisator der 38. Europäischen Konferenz und Ausstellung für Photovoltaische Solarenergie), Herr Liebscher (Meyer Burger Industries GmbH), Dr. Palitzsch (LuxChemtech GmbH) und Herr Heitmann (Vertreter der Reiling GmbH & Co. KG).

An der TH Aschaffenburg wurde im Rahmen des Projektes eine Bachelorarbeit durchgeführt und an der SRH Berlin eine Master- und eine Studienarbeit. Eine weitere Studienarbeit wird noch abgeschlossen. Es ist zudem das oben genannte Anschlussprojekte in Planung. Neben den oben erwähnten Ansätzen soll sich in einem weiteren Projekt mit der elektrochemischen Wiedergewinnung von Technologiemarkaterialien aus Dünnschicht-Photovoltaikmodulen beschäftigt werden. Daneben hat Hanwha Q Cells das Projekt begleitet und möchte das

ReGCell-Verfahren für die Analyse von Testmodulen nach Testmessungen einsetzen.

Fazit

Im Rahmen des Projektes wurde erfolgreiches ein 4-Schritt-Verfahren zur Entlaminierung von Solarmodulen entwickelt. Dieses ReGCell-Verfahren basiert auf zwei mechanischen sowie zwei chemischen Schritten. Es benötigt weitgehend unbedenkliche Chemikalien und wenig Energie, da ausschließlich bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann. Die beiden Produkte sind das intakte Flachglas und die in einem EVA-Laminat eingekapselten Siliziumzelle mit den elektrischen Kontakten. Das Flachglas kann wiederverwendet oder wiederaufbereitet werden. Es erfolgt keine Down-Cycling des Glases zu qualitativ schlechterem Hohlglas oder zu Glaswolle, wie es bei den meisten anderen PV-Recyclingprozessen erfolgt. Die Firma Reiling hat nach Analyse des Produktglases ihr Interesse signalisiert, dieses in das Flachglasrecycling einzubringen und einen Abnahmepreis angeben. Das zweite Produkt, nämlich die noch eingekapselten Siliziumzellen mit Kupfer/Blei/Zinn/Silber-Drähten, kann in die pyrometallurgische Aufbereitung gegeben werden. In einer laufende Studienarbeit wird ein Verfahren entwickelt, das die Auftrennung dieses Laminats zusätzlich ermöglicht.

Eine Marktrecherche und Materialflusskostenanalyse (MFCA) hat ergeben, dass die Umsetzung des jetzigen ReGCell-Verfahrens ohne die gleichzeitige Wiedergewinnung des Siliziums und des Silbers nicht wirtschaftlich ist. Deshalb soll in einem Nachfolgeprojekt mit deutschen Firmen geprüft werden, wie die Installation eines abgewandelten Verfahrens in absehbarer Zukunft durchgeführt werden kann.

Inhalt	
1	Einführung 1
2	Methodik 4
2.1	Entlaminierung und Charakterisierung der Materialien 5
2.1.1	Chemische Behandlung 5
2.1.2	Mechanisch Vorbehandlung 8
2.1.3	Thermische Behandlung 9
2.1.4	Abtrennung des Solarglases händisch und robotergestützt 12
2.1.5	Charakterisierung der Materialien vor und nach der Delaminierung 20
2.2	Nachhaltigkeitsbewertung 21
2.2.1	Ökonomische Bewertung 21
2.2.2	Ökologische und soziale Bewertung 22
3	Projektergebnisse 23
3.1	Aufbau der Module 23
3.2	Ergebnisse der Entlaminierungsversuche 24
3.2.1	Chemische Behandlung 24
3.2.2	Thermische Behandlung 32
3.2.3	Abtrennung des Solarglases händisch und robotergestützt 38
3.2.4	Mechanische und chemische Kombination 40
3.2.5	Produktcharakterisierung 43
3.2.6	Entwickelter ReGCell-Prozess 45
3.3	Ergebnisse der Nachhaltigkeitsbewertung 46
3.3.1	Marktforschung 46
3.3.2	Materialflusskostenanalyse 51
3.3.3	Ökobilanzierung (LCA) 57
3.3.4	Risikopotential anhand der GHS-Kriterien 60
4	Öffentlichkeitsarbeit 61
5	Fazit 63
6	Literaturverzeichnis X

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Zusammensetzung verschiedener PV-Module ²⁴	3
Tabelle 2 Versuchsparameter der Delaminierungsversuche. Die grau markierten Versuche wurden im Rahmen einer anschließenden Studienarbeit durchgeführt.	6
Tabelle 3 Versuchsparameter zur konventionellen Pyrolyse.	10
Tabelle 4 Experimentelle Matrix für die Mikrowellenpyrolyse.	11
Tabelle 5 Ergebnisse der chemischen Entlaminierungsversuche.	25
Tabelle 6 Ergebnisse der Versuche zur Reproduzierbarkeit bei der sukzessiven Behandlung im Tauchbad mit Chemikalie X (t = 48 Stunden) und D-Limonen (t = 4 Tage).	28
Tabelle 7 Masse der entlaminierten Solarglasproben in g.	43
Tabelle 8: Analyse des Eisengehalts in den Solarglasproben mittels XRF in Gewichts-Prozent.....	43
Tabelle 9 Ergebnisse der Transparenzuntersuchungen.....	44
Tabelle 10 Überblick über das Angebot von Unternehmen im Bereich des PV-Recyclings.....	49
Tabelle 11 Zusammenfassung Materialflusskostenanalyse.....	55
Tabelle 12 Eingabe-/Ausgabetablelle für QC2 Chemisches Tauchbad	56
Tabelle 13 Vergleich der ökologischen Auswirkungen von ReGCell und der traditionellen Glasherstellung.	59
Tabelle 14 Risikomatrix zur Einstufung der eingesetzten Chemikalien hinsichtlich der Gefahren für Mensch und Umwelt.	60

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Beispielhafte Darstellung eines Testmoduls der Firma Hanwha Q Cells GmbH mit den Maßen 20 cm x 21,5 cm: a) Frontseite; b) Rückseite	4
Abbildung 2 Mittels Wasserstrahlschneider geschnittene Probe aus einem Testmodul der Firma Hanwha Q Cells mit den Maßen 2 cm x 4 cm.	5
Abbildung 3 Versuchsaufbauten zur Entlaminierung in a) Chemikalie X bei T= 20° C, t= 24 Stunden, 300 U/min; b) D-Limonen bei T= 25° C, t= 24 Stunden; c) Chemikalie X und D-Limonene bei T= 40° C und 60° C, t= 45 min und 15 min sowie 2000 W; d) Chemisches Tauchbad.....	8
Abbildung 4 Versuchsaufbau für die konventionelle Pyrolyse.....	9
Abbildung 5 Versuchsaufbau der Mikrowellenpyrolyse.	11
Abbildung 6 Versuchsaufbau Drahtzug	13
Abbildung 7 Versuchsaufbau Drahtzug mit gerissenem Draht bei einer Zugkraft von mind. 100 kg.	14
Abbildung 8 Trennung des Prüfkörpers mittels Schneidedraht und gleichzeitiger Erwärmung des Prüfkörpers mittels Heißluftgebläse.....	15
Abbildung 9 Versuchsaufbau für die Klängenabtrennung.....	16
Abbildung 10 Versuchsaufbau für die Klängenabtrennung mit 100 kg Zugkraft.	17
Abbildung 11 Versuchsaufbau mit EVA als Laminat: a) Luft einschließen nach der Wärmebehandlung des Prüfkörpers mittels Heißluftgebläse; b) Ablöseverhalten des EVA-Laminats nach dem Versuch.	18
Abbildung 12: Versuchsaufbau zur Modulspreizung	19
Abbildung 13 Versuchsaufbau mit angebrachtem Saugnapf	20
Abbildung 14 Delaminierte Solarglasprobe	21
Abbildung 15 Fotos (a und b) sowie digitalmikroskopische Aufnahmen (c und d) der eingesetzten Module in unterschiedlicher Ansicht und Vergrößerung.....	23
Abbildung 16 Mikroskopaufnahme (200x) des Querschnittes eines Beispiels der Kunststoff/Siliziumzellen-Fraktion	24
Abbildung 17 Entfernen einer Rückseitenfolie von der Probe mit Chemikalie X bei T = 60 °C und t = 30 min; (links) entfernte Rückseitenfolie; (rechts) nicht getrenntes Laminat von EVA, Si und Glas... ..	25
Abbildung 18 links: getrenntes Glas, Mitte und rechts: Rückseitenfolie bei. t=20 °C und T= 48 Stunden.....	27
Abbildung 19: Produkte nach der sukzessiven Behandlung einer Probe durch Chemikalie X und D-Limonen: a) Frontglas; b) Nahaufnahme des Frontglases (50-fache Vergrößerung); c) Nahaufnahme der mit EVA laminierten Siliziumzelle (50-fache Vergrößerung).....	27
Abbildung 20 Sukzessive Behandlung eines ganzen Testmoduls nach: a) 1 Woche in Chemikalie X; b) 1 Woche in D-Limonen.	29
Abbildung 21 Ergebnisvergleich zwischen Toluol und D-Limonen bei: a) 30°C für 60 Minuten, b) 30°C für 90 Minuten, c) 60°C für 60 Minuten, d) 60°C für 90 Minuten, e) 90°C für 60 Minuten, f) 90°C für 90 Minuten	30
Abbildung 22 Separierte Materialien aus D-Limonen Behandlung bei 60°C.	31
Abbildung 23 a) Vorder- und b) Rückseite der Probe nach Einwirkung von Chemikalie Y bei 70°C für 3 Stunden.....	31
Abbildung 24 Zusammensetzung des bei der konventionellen Pyrolyse entstehenden Gases.....	32
Abbildung 25 Proben des Testmoduls: a) vor der Wärmebehandlung; b) nach der konventionellen Pyrolyse.	34
Abbildung 26 Temperatur im Aktivkoks und im Testmodul während der Mikrowellenpyrolyse bei einer Leistung von 12,6 kW und einer Expositionszeit von 800 s.....	35
Abbildung 27 Zusammensetzung des bei der Mikrowellenpyrolyse von Testmodulen und Aktivkoks erzeugten Gases.....	36
Abbildung 28 Zusammensetzung des bei der Mikrowellenpyrolyse mit Aktivkoks erzeugten Gases bei einer Leistung von 12,6 kW und einer Expositionszeit von 800 s	37

Abbildung 29 Proben der untersuchten Testmodule nach der Mikrowellenwärmebehandlung: a) einmalige Bestrahlung mit 8,4 kW und einer Verweilzeit von 1200 s; b -f) zweimalige Bestrahlung mit jeweils 12,6 kW und einer jeweiligen Expositionszeit von 400 s.	37
Abbildung 30 a) Wärmebild zu Beginn des Experiments: b) Wärmebild am Ende des Experiments. .	38
Abbildung 31 a) Wärmebild zu Beginn des Experiments: b) Wärmebild am Ende des Experiments. .	39
Abbildung 32 Testmodul (Dicke von 4,2 mm, wovon 3,1 mm Glas sind): a) nach der Fräsvorbehandlung; b) im Tauchbad aus D-Limonen	40
Abbildung 33: a) Vorderansicht nach 48 Stunden in D-Limonen, mit Skalpellbehandlung; b) Rückansicht nach 48 Stunden in D-Limonen, mit Skalpellbehandlung	41
Abbildung 34: Testmodul nach einer chemischen Behandlung in D-Limonen für 120 Stunden: a) Vorderseite; b) Rückseite	41
Abbildung 35:a) Versuchsaufbau; b) Modul nach dem Versuch; c) Solarglas mit Folienrückständen .	42
Abbildung 36 Zurückgewonnenes Glas nach dem Versuch.....	42
Abbildung 37 EVA-, Si- und Rückseitenfolienrückstände nach dem Experiment.....	43
Abbildung 38: Fließbild des ReGCell-Gesamtprozesses zur Separation des Solarglases von Dickschichtphotovoltaikmodulen.....	46
Abbildung 39 Mengenzentren (QC) des Gesamtprozesses zur Separation des Solarglases von Dickschichtmodulen.....	51
Abbildung 40: Grafische Darstellung der Kosten und Einnahmen der einzelnen Mengenstellen Q ₀ bis Q ₅	54
Abbildung 41 Vergleich der ökologischen Auswirkungen von ReGCell und der traditionellen Glasherstellung.	58
Abbildung 42 Poster über den Gesamtprozess zur Separation des Solarglases von Dickschichtmodulen im Rahmen der Konferenz „MaterialsWeek 2021“ der DGM e.V. am 07.09.2021.	62

Abkürzungsverzeichnis

EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
PET	Polyethylenterephthalat
PVF	Polyvinylfluorid
Si	Silizium
MFCA	Material Flow Cost Analysis, Materialflusskostenanalyse
LCA	Life Cycle Analysis, Ökobilanzierung
GHS	Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals
IARS	Institut für Angewandte Ressourcenstrategien
THAB	TH Aschaffenburg
IME	Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH
QC	Mengenzentren (Englisch Quantity Center)

Zusammenfassung

Ziel dieses Projekts war die Entwicklung eines ökologisch und ökonomisch sinnvollen Verfahrens zum Recycling von Dickschicht-Photovoltaikmodulen. Das Ergebnis ist ein vierstufiges Verfahren, welches die Prozessschritte „mechanische Vorbehandlung“, „chemisches Entlaminierung“, „mechanische Trennung“ sowie „Reinigungs- und Trocknung“ beinhaltet. Hierbei wird zunächst die Rückseitenfolie der Module nach einem bestimmten Muster gefräst und anschließend in einem Tauchbad in ein Delaminierungsreagenz gelegt, um das EVA-Laminat bei Raumtemperatur anzulösen. Nach einem chemischen Reinigungs- und Trocknungsprozess werden die Module mittels einer Klinge bei Raumtemperatur an der Phasengrenze Solarglas/EVA-Laminat mechanisch getrennt. Am Ende wird das Solarglas intakt erhalten, ohne dass seine Qualität (Form, Oberflächenbeschaffenheit, chemische Zusammensetzung und Transparenz) beeinträchtigt wird. Die Siliziumzellen verbleiben innerhalb des EVA-Laminats und können z.B. in der pyrometallurgischen Metallgewinnung eingesetzt werden. Parallel dazu wurde ebenfalls die Entlaminierung mittels Pyrolyse- und Verbrennung untersucht. Hierbei werden die Solargläser allerdings kontaminiert und brechen.

Außerdem wurde eine techno-ökonomische Bewertung vorgenommen, welche neben einer Marktanalyse eine Materialflusskostenanalyse (MFCA) beinhaltet. Darüber hinaus erfolgte die Bewertung von ökologischen und sozialen Auswirkungen des ReGCell-Prozesses. Dazu wurden eine Ökobilanzierung (LCA) durchgeführt sowie das Risikopotenzial der eingesetzten Chemikalien für Umwelt und Anwender basierend auf den GHS-Kriterien bewertet. Diese Bewertungen ergaben, dass das entwickelte Verfahren technisch durchführbar ist und die Auswirkungen sowie die Risiken für die Umwelt und die Arbeiter gering sind. Damit das Verfahren gewinnbringend durchgeführt werden kann, muss allerdings noch die Wiedergewinnung des Siliziums und des Silbers realisiert werden. Damit ist die Installation des Verfahrens in einigen Jahren in einer deutschen Firma denkbar.

1 Einführung

Solarmodule können in drei Kategorien eingeteilt werden: kristallines Silizium (monokristallin oder multikristallin, auch Dickschichtmodule genannt); Dünnschicht (amorphes Silizium, Cadmiumtellurid, Kupfer-Indium-Gallium-Selenid - CIGS); sowie Konzentrator-Photovoltaik und aufkommende Technologien. Da monokristalline und polykristalline Siliziummodule einen höheren Umwandlungswirkungsgrad als Dünnschichtmodule haben, sind sie derzeit die am häufigsten verwendeten kommerziellen Solarmodule und werden voraussichtlich auch in Zukunft sein^{1,2}. Jedes Jahr steigt die Zahl der installierten Photovoltaik (PV) Module in Deutschland und weltweit, angetrieben durch die Vorteile der Solarenergie auf dem Weg zur klimaneutralen Energieerzeugung. Trotz der enormen Vorteile, die das Wachstum der Solarstromerzeugung weltweit mit sich bringt, können ausgediente Solarmodule zu einer Quelle von Sondermüll werden. Die Internationale Agentur für Erneuerbare Energien (IRENA) hat berichtet, dass die Preise für Photovoltaik-Module (PV-Module) in den letzten zehn Jahren um 80 % gefallen sind, während die installierte Leistung im gleichen Zeitraum von 40 GW auf über 600 GW gestiegen ist³ und bis 2050 voraussichtlich weiter auf 4500 GW ansteigen wird. Unter Berücksichtigung einer durchschnittlichen Modullebensdauer von ca. 25 Jahren wird erwartet, dass der weltweite Solar-PV-Abfall bis 2030 zwischen 4 % und 14 % der gesamten Erzeugungskapazität erreichen und bis 2050 auf über 80 % (ca. 78 Millionen Tonnen) ansteigen wird. Daher wird die Entsorgung von PV-Modulen in den nächsten Jahrzehnten zu einem wichtigen Umweltthema werden⁴.

Der Ausbau der Photovoltaik (PV) startete in Deutschland bereits im Jahr 1990 mit dem 1000-Dächer-Programm in Verbindung mit dem Stromeinspeisungsgesetz 1991⁵. Der folgende deutsche Marktwachstum steht in direktem Zusammenhang mit der Einführung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) im Jahr 2000⁶. Nach einem Bericht des Fraunhofer-Instituts für Solare Energiesysteme (ISE) deckte die Photovoltaik im Jahr 2020 bereits ca. 9,2 % des Bruttostromverbrauchs. Ende 2020 waren in Deutschland PV-Module mit einer Nennleistung von 54 GW installiert, verteilt auf 2 Mio. Anlagen⁷. Damit liefert die Photovoltaik auch einen signifikanten Beitrag zur Vermeidung von CO₂. So liegt der Vermeidungsfaktor für PV-Strom bei 700 g CO₂-Äq./kWh. Zum Vergleich emittiert ein Steinkohle-Kraftwerk ca. 949 g CO₂-Äq./kWh und ein Braunkohlekraftwerk ca. 1153 g CO₂-Äq./kWh.⁷

Mittlerweile haben die ersten Module ihr End-of-Life erreicht und es wird immer wichtiger, an dem notwendigen Schritte zur umweltfreundlichen Entsorgung und End-of-Life-Behandlung zu arbeiten⁸. Das derzeitige Entsorgungs- und Sammelsystem ist noch nicht geeignet, für eine optimale Ressourceneffizienz und den optimalen Umweltschutz zu sorgen⁹.

Neben den zunehmenden Mengen durch Deinstallation wird gleichzeitig der Bedarf an Rohstoffen durch das steigende Installationsvolumen ansteigen. Deshalb ist die Entwicklung geeigneter Recyclingwege notwendig, die idealerweise eine komplette Wiederverwertung der eingesetzten Materialien ermöglichen. Damit ginge ebenso eine Verringerung der energieaufwendigen und emissionsintensiven Produktion an Primärrohstoffen und der Energierücklaufzeiten für PV-Anlagen einher. Da die meisten der aktuellen Recyclingverfahren von Photovoltaik-Modulen das Glas zerstören, kann dieses nur maximal dem üblichen Hohlglas-Recyclingprozess zugeführt werden^{1,10,11}. Hierbei ist es, aufgrund des höheren Anteils an Verunreinigungen (insbesondere Eisen), nicht möglich aus diesem Glasschrott neues Solarglas zu produzieren¹².

Vor diesem Hintergrund werden Recyclingverfahren wirtschaftlich und ökologisch sinnvoll, bei denen ein wertstoffhaltendes Recycling (also kein Down-Cycling) hochwertiger Materialien anzustreben ist. Die Bestandteile von PV-Anlagen sind zwar für die verschiedenen Technologien unterschiedlich, aber insbesondere Glas, Aluminium, Polymere, Kupfer und andere wertvolle Materialien wie Silber sind die Hauptbestandteile aller kommerzieller Photovoltaiktechnologien und machen zusammen mehr als 90 % des Wertstoffanteils aus. Dabei ist besonders der Anteil hochwertigen Solarglases mit 74 % bis 95 %, je nach verwendeter Technologie, am höchsten, so dass insbesondere hier von einer großen Hebelwirkung neuer Recyclingstrategien ausgegangen werden kann.¹³

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die Zusammensetzung der verschiedenen Modultypen¹⁴, die später zur Kostenschätzung in der Materialflusskostenanalyse verwendet wurden.

Tabelle 1 Zusammensetzung verschiedener PV-Module²⁴

Anteil in %	c-Si	a-Si	CIS	CdTe
Glas	74	90	85	95
Aluminium	10	10	12	< 0,01
Silizium	ca. 3	< 0,1		
Polymere	ca. 6,5	10	6	3,5
Zink	0,12	< 0,1	0,12	0,01
Blei	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,01
Kupfer (Kabel)	0,6		0,85	1,0
Indium			0,02	
Selen			0,03	
Tellur				0,07
Cadmium				0,07
Silber	< 0,006			< 0,01

Das Ziel dieses Vorhabens war es, einen wesentlich effizienteren und emissionsärmeren Recyclingprozess als die bisher vorhandenen Prozesse für ausgediente Photovoltaik-Module zu entwickeln, der bei der Dickschichttechnologie jeweils die Materialien mit dem höchsten Wertgewinn liefert. Dabei sollten folgende Ziele erreicht werden:

- Wiedergewinnung von intakten Siliziumzellen aus Dickschichtmodulen
- Wiedergewinnung von intaktem Solarglas aus Dickschichtmodulen

Um dieses zu erreichen sollten die Module entlaminieren werden. Als Entlaminierung wird generell die Ablösung von Schichten in Verbundwerkstoffen, zum Beispiel in Faserverbundwerkstoffen bezeichnet. Die Entlaminierung kann auch in einem Materialgemisch (z. B. aus Polymerkomponenten) auftreten. Der Mechanismus der Mehrschichtablösung kann mechanisch durch externe Einwirkung einer Trennkraft oder durch die chemische Auflösung von Verbindungen (Zersetzung Zwischenschicht oder Auflösung Grenzflächenmaterial) an der Grenzfläche von zwei Materialien des Laminats erfolgen¹⁵. Zum Entlaminieren der Dickschichtmodule sollten zwei innovative Verfahren getestet werden. Zum einen soll mit ökologisch unbedenklichen Chemikalien¹⁶ (Green Chemistry) gearbeitet werden und zum anderen mit der sog. Mikrowellenpyrolyse/-thermolyse.

Die im Rahmen des Vorhabens verwendeten Verfahrensschritte sind größtenteils in der Industrie übliche Prozesse. Das Besondere an diesem Vorhaben ist aber zum einen, dass, im Gegensatz zum aktuellen Recycling, kein Down-Cycling vom Glas stattfindet und das Glas somit für eine direkte Wiederverwendung (Re-Manufacturing) bzw. zur Flachglasherstellung zur Verfügung steht. Zum anderen werden in diesem Vorhaben gesundheits- sowie umweltschädliche Chemikalien vermieden und stattdessen ökologisch unbedenklichere Chemikalie eingesetzt.

Zur zerstörungsfreien Wiedergewinnung der Solargläser und -zellen nach dem thermischen oder chemischen Zersetzen der EVA-Folie wurde ein neuer Verfahrensschritt – nämlich die vorsichtige Abtrennung des Solarglases – mit der Unterstützung eines Roboters (Mensch-Roboter-Kooperation) getestet.

2 Methodik

Zur Durchführung des Projektes wurden vom assoziierten Partner Hanwha Q Cells GmbH verschiedene Testmodule auf Siliziumbasis zur Verfügung gestellt (Abbildung 1). Dabei haben sich die Module im Aufbau sowie teilweise im verwendeten Material minimal unterschieden. Aufgrund des gewerblichen Urheberrechtsschutzes konnten keine detaillierten Informationen über diese Unterschiede seitens der Firma Hanwha Q Cells weitergegeben werden. Letztendlich waren die von uns untersuchten Testmodule aber im Wesentlichen vergleichbar mit dem Unterschied, dass sie zum Teil mit Backsheets aus PVF oder aus PET versehen waren.

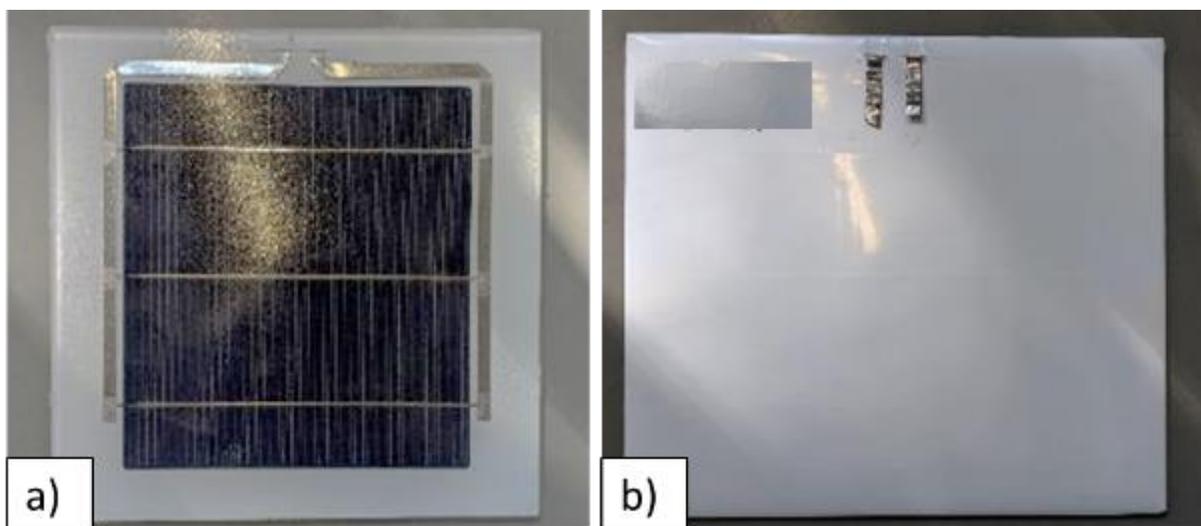


Abbildung 1 Beispielhafte Darstellung eines Testmoduls der Firma Hanwha Q Cells GmbH mit den Maßen 20 cm x 21,5 cm: a) Frontseite; b) Rückseite

2.1 Entlaminierung und Charakterisierung der Materialien

2.1.1 Chemische Behandlung

Zur Vorbereitung der Experimente wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, um festzustellen, welche Chemikalien prinzipiell zur Entlaminierung von Photovoltaikmodulen geeignet sind. Dabei wurde die Stabilität von EVA, PET und PVF gegen verschiedene Chemikalien recherchiert^{17,18,19}. Für die Versuche wurden anschließend Chemikalien ausgewählt, die laut der GHS-Einstufung ökologisch und gesundheitlich möglichst unbedenklich sind, aber die relevanten Kunststoffe angreifen sollten. Über denen aus der Literatur bekannten Chemikalien wurden auch weitere „Green Chemistry“ Chemikalien geprüft. Zusätzlich wurden Chemikalien, die zwar von der GHS-Einstufung bedenklich sind, aber bekanntermaßen die Kunststoffe angreifen als Vergleich untersucht.

Zu Beginn wurden Streifen der Kunststoff-Folien in die jeweiligen Chemikalien gelegt, um eine mögliche Zersetzung oder Anlösung des Kunststoffs zu ermitteln und darauf aufbauend die geeignete Chemikalie für die nachfolgenden experimentellen Arbeiten einzusetzen.

Im Weiteren wurde mit kleinen Probengrößen aus den Testmodulen (4 cm x 2 cm) gearbeitet, die durch Wasserstrahlschneiden beim Projektpartner TH Aschaffenburg erhalten wurden. Eines dieser Proben ist in Abbildung 2 dargestellt.

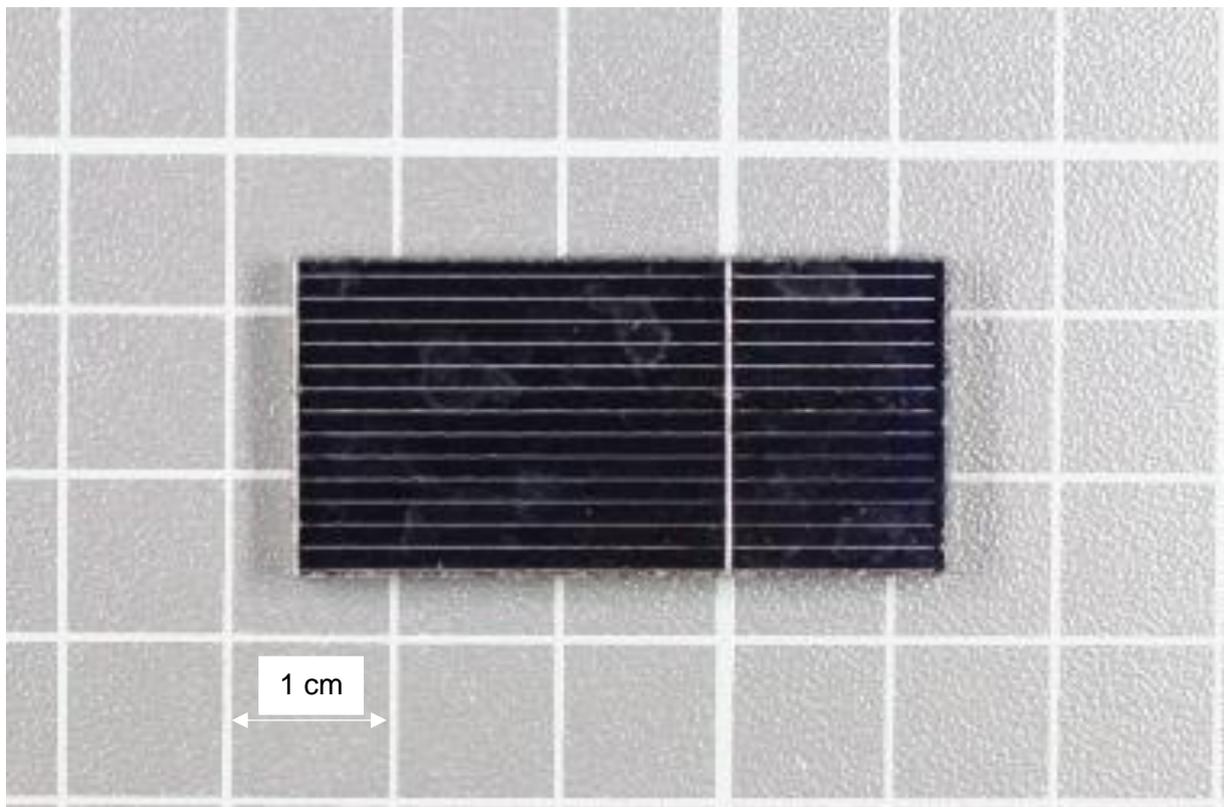


Abbildung 2 Mittels Wasserstrahlschneider geschnittene Probe aus einem Testmodul der Firma Hanwha Q Cells mit den Maßen 2 cm x 4 cm.

In Tabelle 2 sind die Versuchsparameter aufgelistet. Nach den Prinzipien der „Green Chemistry“ wurden die Experimente u.a. mit D-Limonene, A-Pinene, Chemikalie X¹, Chemikalie Y², Ethylacetat, Essigsäure, Hefekonzentrat und Xylene durchgeführt. Um die Wirksamkeit der gewählten Chemikalien im Vergleich zu gefährlicheren zu prüfen, wurde auch Toluol getestet. Bei den Versuchen wurden neben den Chemikalien ebenfalls weitere Parameter wie Verweilzeit, Temperatur und Rührgeschwindigkeit sowie zusätzlicher Energieeintrag mittels Ultraschalls variiert.

Tabelle 2 Versuchsparameter der Delaminierungsversuche. Die grau markierten Versuche wurden im Rahmen einer anschließenden Studienarbeit durchgeführt.

Delaminierungsmittel	Dauer der Versuche	Temperatur in °C	Ultraschall in W	Rührung in U/min
	24 Stunden	R.T.		300
Chemikalie X	30 Minuten, 2 Stunden, 24 Stunden	40		
	30 Minuten, 2 Stunden	50		
	10 und 30 Minuten und 24 Stunden	60		
	10 und 30 Minuten	70		
	10 und 30 Minuten, 2 Stunden	80		
D-Limonen	45 Minuten, 24 Stunden, 120 Stunden	R.T.		
	10 Minuten	40	2000	
	10, 15 und 30 Minuten, 2 Stunden	50		
	10 Minuten	60		
	10 und 15 Minuten	70		
	10 Minuten	80		
	10 Minuten	90		
Kombination: zuerst in Chemikalie X und danach in D-Limonen	12 Stunden und 48 Stunden	R.T.		
	12 Stunden und 48 Stunden	R.T.	2000	
	15 Minuten, 15 Minuten	40° C, 60° C	2000	
	15 Minuten, 15 Minuten	50° C, 60° C	2000	
	15 Minuten, 15 Minuten	60° C, 70° C	2000	
	45 Minuten, 15 Minuten	40° C, 60° C	2000	
	15 Minuten, 15 min	50° C, 60° C	2000	
30 Minuten, 15 Minuten	50° C, 70° C	2000		
M-Xylol	120 Stunden	R.T.		
α-Pinen	120 Stunden	R.T.		

¹ Diese Chemikalie wurde der DBU bereits offengelegt, werden aber aus Gründen einer möglichen Patentierung in dieser Publikation nicht veröffentlicht.

² Diese Chemikalie wird aus Gründen einer möglichen Patentierung in dieser Publikation nicht veröffentlicht.

Hefekonzentrat	3 Stunden	R.T., 60 °C		
	120 Stunden	R.T.		
Aceton	3 Stunden	R.T., 60 °C		
	120 Stunden	R.T.		
Essigsäure	3 Stunden	R.T., 60 °C, 90 °C		
	120 Stunden	R.T.		
Chemikalie Y	3 Stunden	R.T., 60 °C, 75 °C, 90 °C, 110 °C		
Toluol	60 Minuten	R.T., 60 °C, 75 °C, 90 °C, 110 °C		
	90 Minuten	R.T., 60 °C, 70 °C, 90 °C, 110 °C		
	15 Minuten	75 °C	3500	
	120 Minuten	75 °C	3500	

Für die Versuche wurden zum Teil mit einem Ultraschallbad der Firma Bandelin Sonorex, einem KPG-Rührwerk der Firma Velp Scientifica, einem Thermostat der Firma Lauda und mit Temperierbechern sowie verschiedenen einfachen Aufbauten (mit Wannen und Kolben) gearbeitet. Nachdem die Versuche mit kleinen Probengrößen abgeschlossen waren, wurden anschließend die erfolgreichsten Methoden auf ganze Testmodule übertragen. Abbildung 1 a-c zeigt einen Teil der Versuchsaufbauten zur chemischen Behandlung der geschnittenen Module und Abbildung 3d ein chemisches Tauchbad.

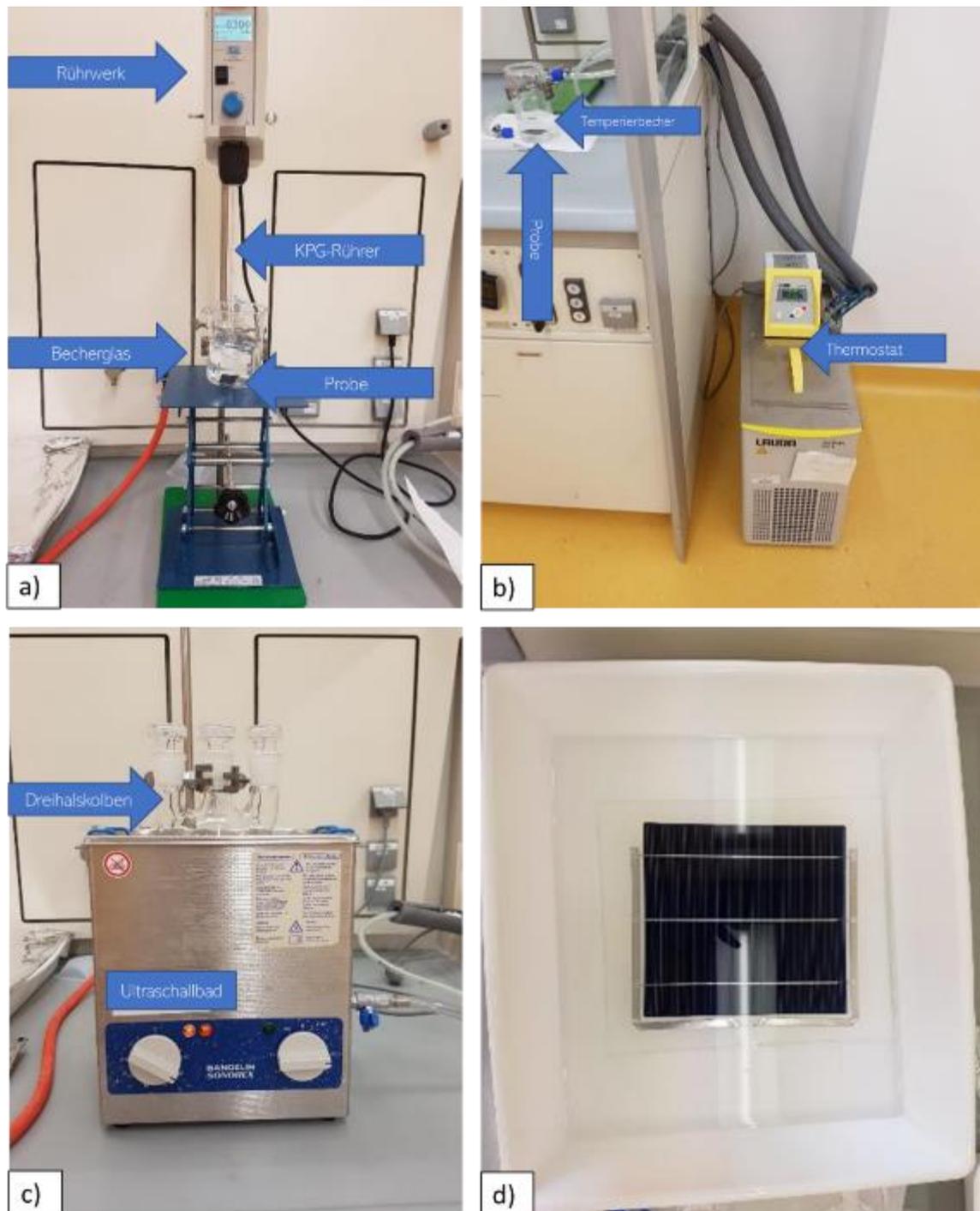


Abbildung 3 Versuchsaufbauten zur Entlaminierung in a) Chemikalie X bei $T=20^{\circ}\text{C}$, $t=24$ Stunden, 300 U/min ; b) D-Limonen bei $T=25^{\circ}\text{C}$, $t=24$ Stunden; c) Chemikalie X und D-Limonene bei $T=40^{\circ}\text{C}$ und 60°C , $t=45\text{ min}$ und 15 min sowie 2000 W ; d) Chemisches Tauchbad.

2.1.2 Mechanisch Vorbehandlung

Da sich in den Löseexperimenten der ganzen Testmodule herausstellte, dass eine mechanische Vorbehandlung der Module von Vorteil sein könnte, wurde an der TH Aschaffenburg mit einer Fräse (Fräskopfdurchmesser: 2 mm) mehrere Bahnen durch das Backsheet gefräst. Nach einigen Versuchen mit unterschiedlichen Tiefen und Abständen und anschließenden Löseversuchen wurden vielversprechende Parameter gefunden. Diese waren, dass mit einem Abstand von 20 mm und einer

Tiefe von 0,85 mm Bahnen in die Rückseitenfolie geätzt wurden. Die Ätztiefe ist wichtig, da sie tief genug sein muss, um das Backsheet ausreichend zu penetrieren, aber flach genug, um das Glas nicht zu beschädigen.

2.1.3 Thermische Behandlung

Die thermischen Behandlungen der Module wurden am Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME) der RWTH Aachen als Unterauftrag durchgeführt. In der ersten Phase wurde die konventionelle Pyrolyse als Referenzmethode für die thermische Behandlung angewendet. In der zweiten Phase wurde eine Reihe von Versuchen im Mikrowellenofen durchgeführt.

2.1.3.1 Konventionelle Pyrolyse

Bei der konventionellen Pyrolyse wurden die Versuche in einem programmierbaren Widerstandsofen durchgeführt. Für diese spezielle Arbeit wurde eine Solltemperatur von 650 °C mit einer Heizrampe von 300 °C/h gewählt. Der Pyrolysereaktor hat ein Volumen von 1 Liter und ist mit einem wassergekühlten Deckel verschlossen, um eine vollständig geschlossene Umgebung zu schaffen. Weiterhin sind ein Druckmessgerät, eine Gasentnahmeöffnung für die Online-Gasanalyse, ein Thermoelement zur Messung der Temperatur auf dem Probeniveau, einen Trägergaseinlass (5 l/min Ar) und eine Abgasreinigung in einem Nasswäscher verbaut. Der Versuchsaufbau für die konventionelle Pyrolyse ist in Abbildung 4 dargestellt.

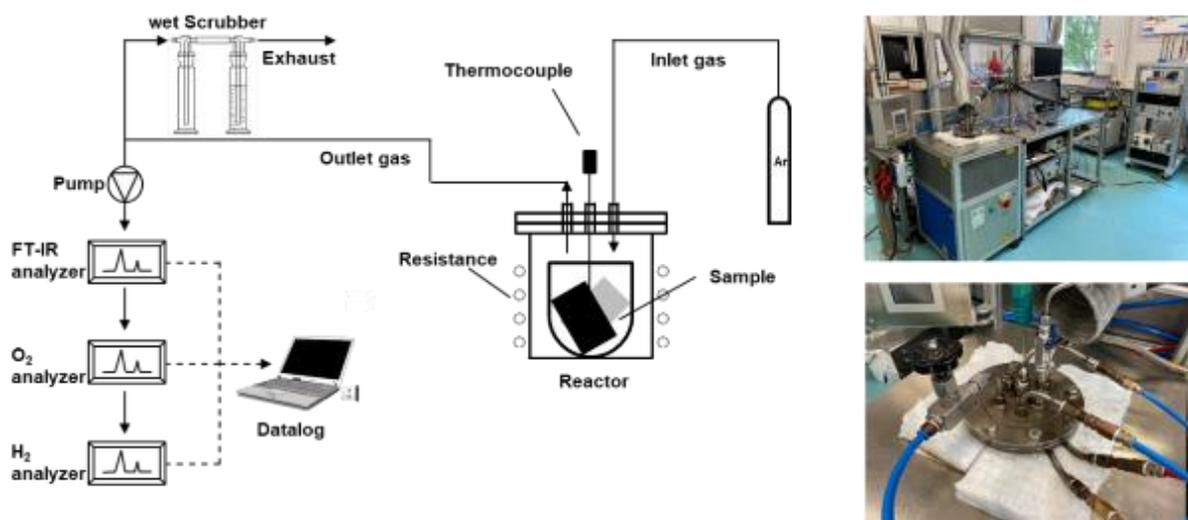


Abbildung 4 Versuchsaufbau für die konventionelle Pyrolyse.

Zu Beginn der jeweiligen Experimente wurde ein Tiegel mit etwa 200 g der Proben befüllt und in den Reaktor gestellt. Das Thermoelement (Typ K NiCr-Ni) wurde in der Mitte des Reaktors angebracht, um die Temperatur über dem Tiegel während des Prozesses zu messen und alle 20 s aufzuzeichnen. Der Reaktor wurde versiegelt und in den Ofen gestellt, und die Zwischenräume zwischen Reaktor

und Ofen wurden mit Glaswolle abgedeckt. Die Abgasleitung wurde an zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen angeschlossen, wobei die erste Flasche leer war, um zu verhindern, dass die Flüssigkeit aus der zweiten Flasche bei einem Druckverlust in die FTIR-Pumpe in den Reaktor gelangt. Die zweite Flasche enthielt destilliertes Wasser, um das produzierte Gas zu reinigen und zu verhindern, dass Sauerstoff in den Reaktor gelangt. Die Gasentnahmeentlüftung wurde an die Entnahmesonde angeschlossen, um während des Prozesses alle 20 s Gasproben zu entnehmen. Der FTIR-Analysator und der O₂-Analysator wurden eingeschaltet und so lange belassen, bis ihre Messzellen 180 °C bzw. 5 °C erreicht hatten. Die Volumenströme der Hauptpumpe sowie der Pumpe des O₂-Analysators betragen jeweils 1,5 l/min und 0,5 l/min. Zur Generierung von repräsentativen Daten wurden vier Versuche bei gleichen Parametern durchgeführt (Tabelle 3)

Tabelle 3 Versuchsparameter zur konventionellen Pyrolyse.

Anfangsgewicht [g]	Tiegel [g]	Temperatur* [°C]	Aufheizrate [°C/h]	Haltezeit [h]
201,71	176,36	600	300	1
199,61	176,53	600	300	1
196,64	176,54	600	300	1
196,72	176,73	650	300	1

2.1.3.2 Mikrowellenpyrolyse

Für die Pyrolyseversuche im Mikrowellenofen wurde nach der gleichen Strategie wie bei der konventionellen Pyrolyse verfahren. Hierbei wurden etwa 200 g des Probenmaterials in einen Keramiktiegel in den Reaktor gegeben. Dieser wurde verschlossen und mit widerstandsfähigen Schrauben abgedichtet. Für die Gasanalytik sowie -wäsche wurde ebenfalls die gleichen Systeme wie bei der konventionellen Pyrolyse eingesetzt. Die tatsächliche Temperatur im Inneren des Tiegels wurde mit einem Thermoelement überwacht und aufgezeichnet. Das Mikrowellensystem umfasst eine Infrarotkamera, die die Temperatur an der Oberfläche des Tiegels überwacht und aufzeichnet. Vor Beginn der Mikrowellenbestrahlung wurde Argon (6 l/min) zugeführt, um eine inerte Atmosphäre zu schaffen und den Sauerstoffgehalt im Reaktor zu verringern. In Abbildung 5 ist der Versuchsaufbau der Mikrowellenpyrolyse dargestellt.

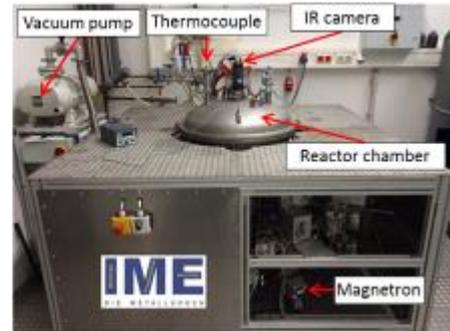
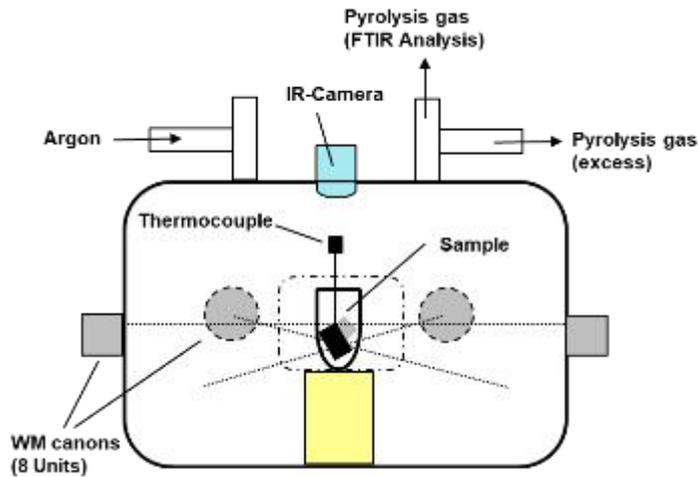


Abbildung 5 Versuchsaufbau der Mikrowellenpyrolyse.

Der für diese Arbeit verwendete Reaktor ist ein Mikrowellenreaktor mit hochkontrollierter Atmosphäre mit 8 Mikrowellengeneratoren (MW) von je 6 kW, kontinuierlicher kontrollierter Leistung und einer maximalen Kapazität von 0,033 m³. Für diese Arbeit wurden verschiedene Nettoleistungen (3 kW, 4,2 kW, 8,4 kW, 12,6 kW), Expositionszeiten (480 s-1600 s) und einige Additive (Si-C-Sticks, Aktivkoks) verwendet, um die Mikrowellenkopplung mit dem Material zu fördern. In der Tabelle 4 sind die Versuchsparameter aufgelistet.

Tabelle 4 Experimentelle Matrix für die Mikrowellenpyrolyse.

Lfd. Nr.	Leistung in kW	Zeit in s	Additiv	Bemerkung
1	3	480	-	
2	3, 4.2	450, 100	-	
3	4.2	700	Si-C Stangen	
4	4.2	700	Si-C Stangen	
5	4.2	800	Si-C Stangen	
6	4.2	700	Si-C Stangen	
7	8.4	1600	Si-C Stangen	
8	8.4	1600	Aktivkoks	
9	8.4	1200	Aktivkoks	
10	8.4	1600	Aktivkoks	Sukzessive Bestrahlung für jeweils 800 s
11	12.6	800	Aktivkoks	Sukzessive Bestrahlung für jeweils 400 s
12	12.6	800	Aktivkoks	Sukzessive Bestrahlung für jeweils 400 s
13	12.6	800	Aktivkoks	Sukzessive Bestrahlung für jeweils 400 s
14	12.6	800	Referenz (Aktivkoks)	Sukzessive Bestrahlung für jeweils 400 s
15	12.6	800	Aktivkoks	Sukzessive Bestrahlung für jeweils 400 s
16	12.6	800	Aktivkoks	Sukzessive Bestrahlung für jeweils 400 s
17	12.6	800	Referenz (Aktivkoks)	Sukzessive Bestrahlung für jeweils 400 s

Die Temperaturmessung in mit Mikrowellen bestrahlten Proben kann eine Herausforderung darstellen, da diese in einem heterogenen Muster absorbiert werden. Das Absorptionsvermögen des bestrahlten Materials variiert mit der Temperatur, wodurch heiße Stellen im Material entstehen. Dieser Effekt kann in Verbindung mit der Rauchentwicklung die korrekte Messung der Temperatur in der Probe durch die IR-Kamera verfälschen. Daher wurden für die Versuche mit dem Aktivkoks zwei Thermoelemente verwendet. Eines befindet sich im Koks, das andere in dem Probenmaterial. Das untersuchte Material hat eine geringe Kontaktfläche mit dem Thermoelement, was die Wärmeübertragung für eine korrekte Aufzeichnung verzögert. Daher wurde die Bestrahlung der Proben so durchgeführt, dass mindestens 280 °C erreicht wurden, die im Material gemessen wurden. Es wird erwartet, dass das Material bei dieser Temperatur beginnt sich zu zersetzen. Anzumerken ist, dass im Gegensatz zur konventionellen Pyrolyse bei der Behandlung mit der Mikrowelle in wenigen Sekunden höhere Temperaturen als 650 °C erreicht werden können. Sie kann jedoch nicht kontrolliert oder gehalten werden, da diese Temperatur nur das Ergebnis der Absorptionseigenschaften des Materials ist.

2.1.4 Abtrennung des Solarglases händisch und robotergestützt

Die Abtrennung des Solarglases wurde an der TH Aschaffenburg untersucht. Das Ziel war das Glas unbeschädigt vom Rest des Moduls zu trennen. D.h., dass sowohl Laminatrückstände als auch Kratzer durch die verwendeten Werkzeuge auf der Glasoberfläche vermieden werden mussten. Um eine geeignete Methode zu entwickeln, wurden verschiedene Ansätze getestet. Dabei wurde anfangs mit Modellsystemen der Module gearbeitet. Hierfür wurden insgesamt drei verschiedene Modellsysteme gestaltet. Bei allen drei Modellsystemen wurden jeweils zwei Scheiben aus PMMA miteinander verklebt, um den Aufbau eines PV-Moduls nachzubilden. Dabei wurden jeweils doppelseitiges Klebeband (Modellsystem 1), EVA-Folie (Modellsystem 2) sowie Klettstreifen (Modellsystem 3) verwendet.

2.1.4.1 Händisches Ziehen eines Drahtes durch das Modellsystem 1

Die Idee war einen Draht an zwei Aufnahmepunkten rechts und links des Probekörpers einzuhaken und ihn dann mit ausreichender Kraft durch die Klebstoffschicht zu ziehen. Es wurde erwartet, dass das Klebematerial verdrängt wird und ein Trennvorgang ermöglicht wird. Hierfür wurde ein Stahldraht mit einem Durchmesser von 1,5 mm bzw. von 1 mm an beiden Enden mit Zugkraftmessgeräten verbunden. Zur Überprüfung dieses Aufbaus wurde ein Prüfkörper aus zwei Plexiglasscheiben mit doppelseitigem Klebeband verbunden. Der Prüfkörper wurde in Zugrichtung mit drei Schrauben auf dem Tisch fixiert, so dass dieser gegen die Vertikale gesichert war. In Abbildung 6 ist dieser Versuchsaufbau dargestellt.

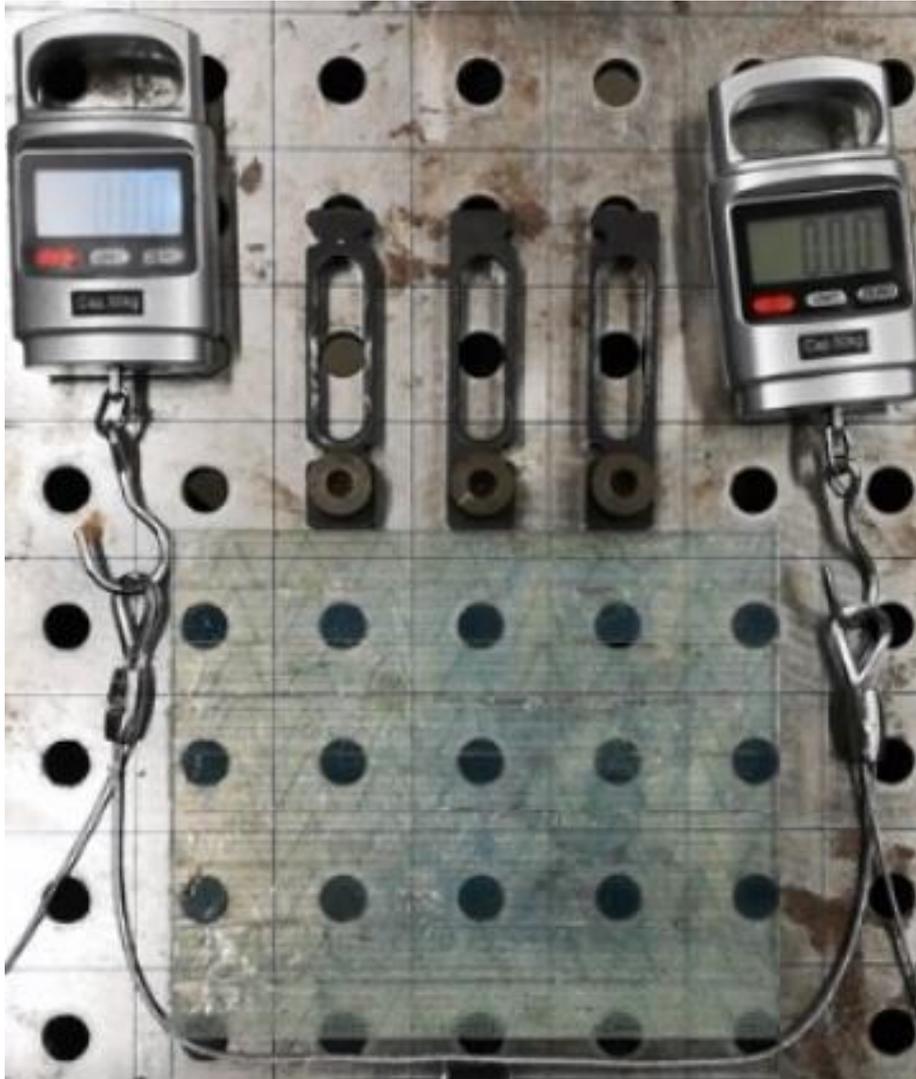


Abbildung 6 Versuchsaufbau Drahtzug

Während des Versuchs wurde die höchstmögliche Kraft mittels Muskelkraft aufgebracht, um den Draht durch den Probekörper zu ziehen und die Platten voneinander zu trennen. Da die Drahtstärke bei diesem Versuch ebenfalls eine wichtige Rolle spielt, wurden mit Drähten verschiedener Dicke (1,5 mm und 1 mm) gearbeitet. Es hat sich herausgestellt, dass letzterer der Belastung nicht standhalten konnte und gerissen ist. Abbildung 7 zeigt beispielhaft einen dieser Versuche. Wie zu erkennen ist, erreichten beide Kraftmessgeräte die jeweilige Messgrenze von 50 kg (dargestellt durch die Anzeige "Err"). Insgesamt wurden also mindestens 100 kg Zugkraft aufgebracht. Trotz dieser hohen Kräfte konnte kein nennenswerter Trennungsfortschritt erzielt werden.

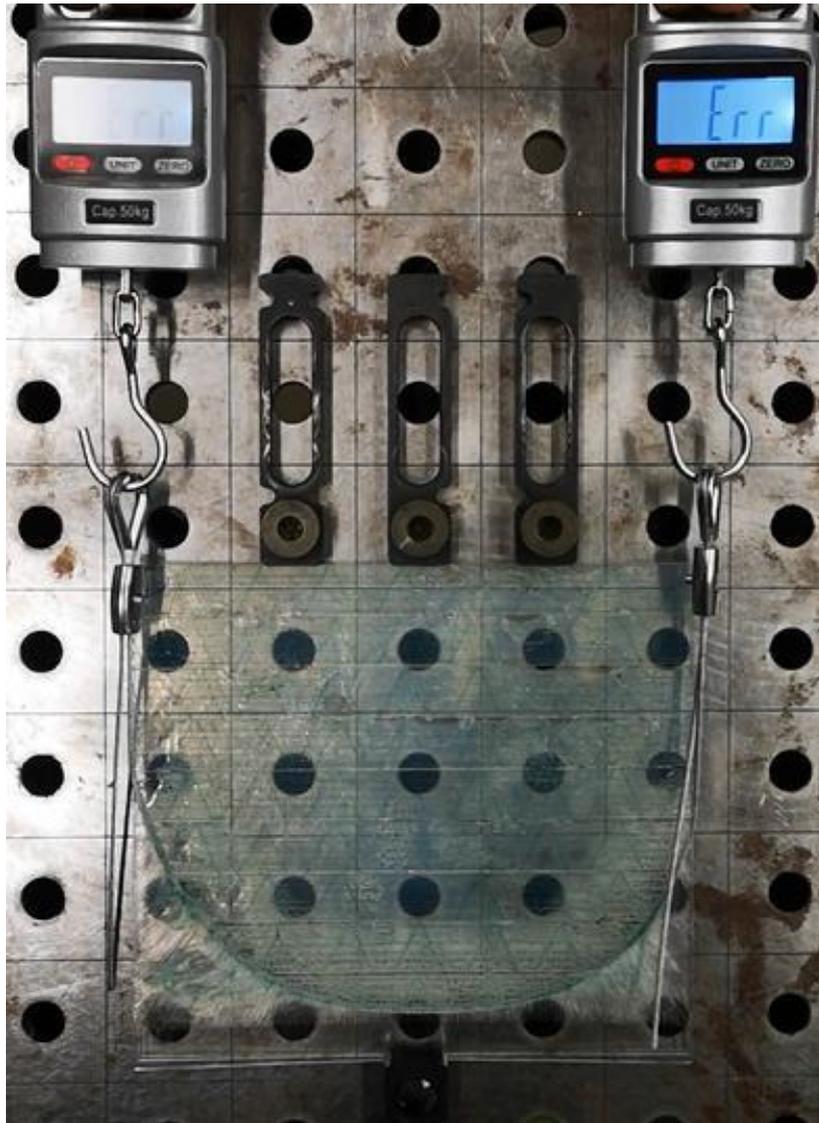


Abbildung 7 Versuchsaufbau Drahtzug mit gerissenem Draht bei einer Zugkraft von mind. 100 kg.

Im Anschluss wurde ein weiterer Versuch unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt, wobei diesmal der Klebstoff mittels -Heißluftgebläse mit einer Wärmeabgabe von 300°C erwärmt und somit aufgeweicht werden sollte (Abbildung 8). Während der gesamte Prüfkörper erwärmt wurde, wurde der Stahldraht durchgezogen. Dabei ist eines der Kraftmessgeräte zwar ausgefallen, aber es kann davon ausgegangen werden, dass der Zug auf beiden Seiten mit annähernd gleicher Kraft erfolgte. Der Spitzenwert betrug hierbei 26,76 kg; ein realistischer Gesamtmesswert liegt also zwischen 50 und 55 kg. Der entscheidende Unterschied bei diesem Versuch ist, dass durch Wärmezufuhr eine Trennung der Platten möglich ist.



Abbildung 8 Trennung des Prüfkörpers mittels Schneidedraht und gleichzeitiger Erwärmung des Prüfkörpers mittels Heißluftgebläse.

2.1.4.2 Händisches Ziehen einer Klinge durch die Modellsysteme 1 und 2

Alternativ zu dem Stahldraht sollte nun eine Klinge durch den Prüfkörper gezogen werden. Dabei sollte diese ebenfalls als eine Art Keil fungieren, der die beiden Modulteile voneinander trennt. An beiden Enden eingehakt, kann die Klinge gleichmäßig gezogen oder geschoben werden, und je weiter das Werkzeug eindringt, desto größer wäre der Keileffekt.

Generell unterscheidet sich dieser Versuchsaufbau nur in der Befestigung des Prüfkörpers. Hier ist die Klinge bereits zwischen den Kunststoffplatten positioniert ist und die untere sowie obere Scheibe des Prüfkörpers am Tisch befestigt ist (Abbildung 9). Somit wird verhindert, dass sich der Prüfkörper bewegen kann.

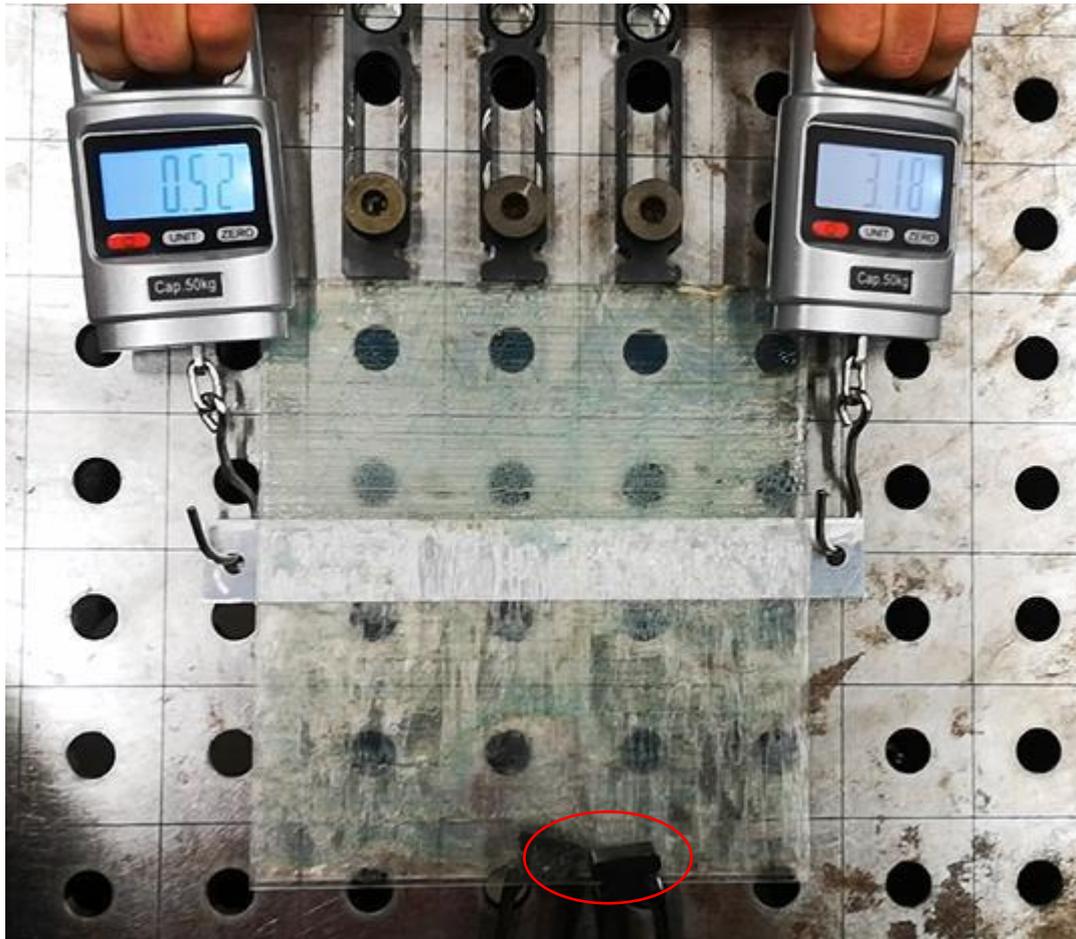


Abbildung 9 Versuchsaufbau für die Klingenabtrennung.

Zur Trennung der beiden Scheiben, wurden die Kraftmessgeräte mit maximaler Kraft gezogen. Wie in Abbildung 10 zu sehen ist, wird die Messgrenze (mindestens 100 kg Zugkraft) durch kontinuierliche Erhöhung der Kraft erreicht.

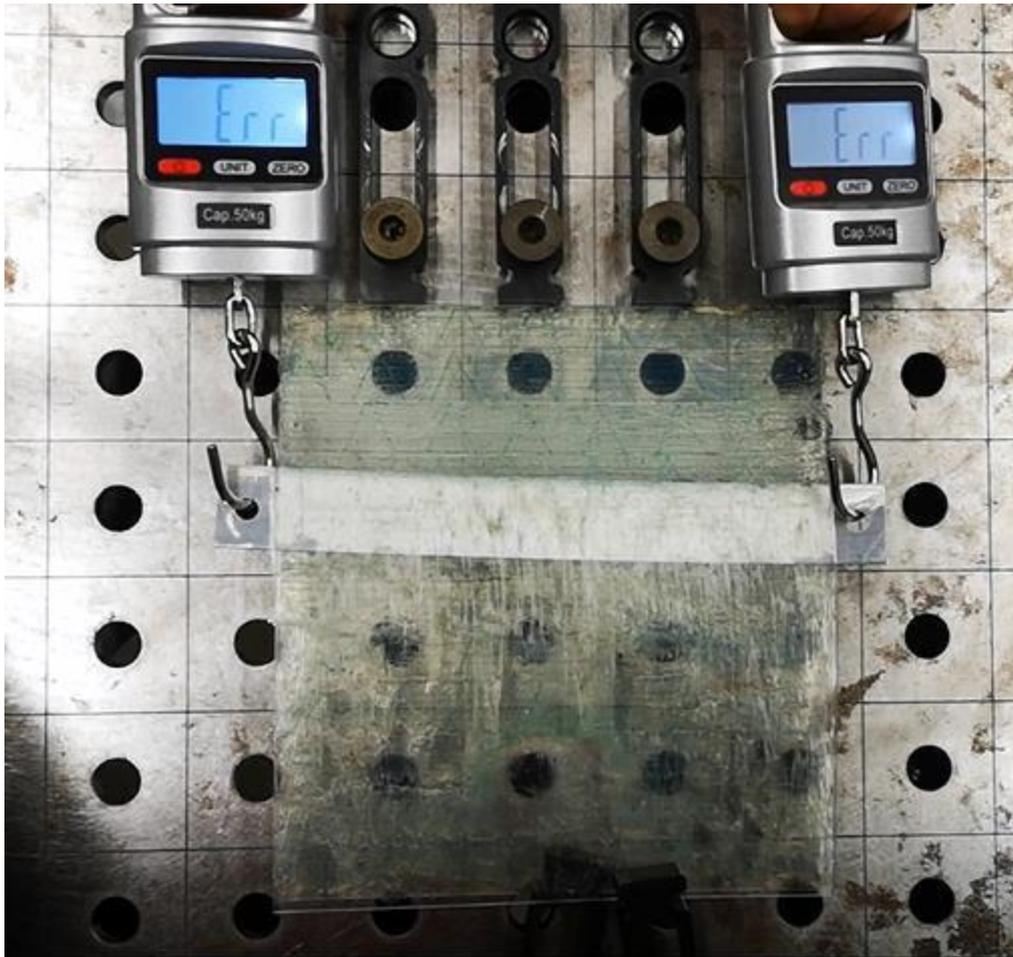


Abbildung 10 Versuchsaufbau für die Klingenabtrennung mit 100 kg Zugkraft.

Nach erfolgreicher Trennung beider Scheiben, wurde ein weiterer Prüfkörper hergestellt. Diesmal wurde anstelle des doppelseitigen Klebebandes (Modellsystem 1) die beiden Scheiben mit einer EVA-Folie (Modellsystem 2) verklebt. Somit sollten Parameter gefunden werden, welche eher der Realität entsprechen. Hierfür wurde EVA-Folie auf die Größe der Acrylscheiben zugeschnitten und mittels eines Heißluftgebläse wurden die Acrylplatten verklebt. Allerdings bildeten sich unter diesen nicht-industriellen Bedingungen einige Lufteinschlüsse zwischen den Platten (Abbildung 11a). Weiterhin wurde zur Erhöhung der Haftkraft der Prüfkörper beschwert. Abbildung 11b zeigt das Ablöseverhalten der EVA-Folie nach dem Versuch.

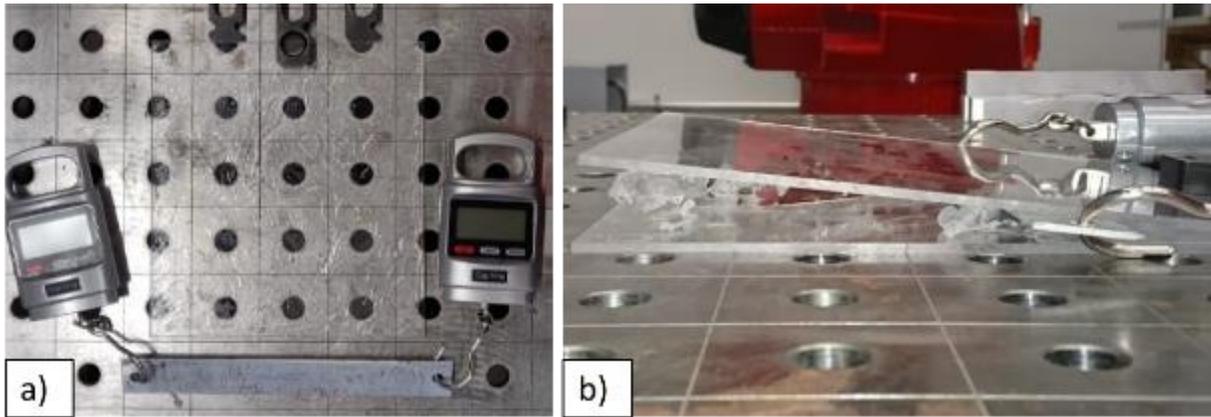


Abbildung 11 Versuchsaufbau mit EVA als Laminat: a) Luftschlüsse nach der Wärmebehandlung des Prüfkörpers mittels Heißluftgebläse; b) Ablöseverhalten des EVA-Laminats nach dem Versuch.

Die zur Trennung der Acrylplatten benötigte Zugkraft betrug 34,52 kg. Da dieser Wert weit niedriger als in den vorangegangenen Versuchen ist, kann davon ausgegangen werden, dass möglicherweise das zuvor verwendete doppelseitige Klebeband eine höhere Haftkraft aufweist als die EVA-Folie.

2.1.4.3 Spreizung des Modellsystems 3

Die Idee hinter der Modulspreizung war, einen oder mehrere Spreizer in den Prüfkörper zu schieben und dann den Prüfkörper durch Öffnen des Spreizers in zwei Teile zu teilen. Kleine Spreizer, bei denen nur geringe Kräfte auftreten, können mit Muskelkraft bedient werden. Größere Werkzeuge müssen jedoch mit Hilfe von Hydraulik betrieben werden. Gleichzeitig wird der Klebstoff mit einem Trennwerkzeug, zum Beispiel einer scharfen Klinge, getrennt. Durch das gleichzeitige Hebeln und Trennen des Klebstoffs wird eine leichtere Trennung erwartet. Um dies zu erreichen wurde eine (20x22) cm² großen Acrylplatten mit Klettstreifen versehen. Zur Sicherung der Platte wurde diese mittels Aluminiumprofile und sechs Klemmvorrichtungen auf dem Tisch befestigt (Abbildung 12).



Abbildung 12: Versuchsaufbau zur Modulspreizung

Anschließend wurde eine weitere Acrylplatte aufgelegt und mittels der Klettstreifen miteinander verbunden. Um die maximale Haftkraft zu erzeugen, wurde eine große Gewichtskraft auf die obere Platte ausgeübt, um die Verbindung zu gewährleisten. Um diese beiden Platten wieder voneinander zu trennen, wurde ein Saugnapf zunächst mittig auf dem Prüfkörper positioniert (Abbildung 13). Zur Bestimmung der Haftkraft wurde erneut eine Kraftwaage am Saugnapf eingehängt und mittels Muskelkraft langsam nach oben gezogen. Für weitere Versuche wurde der Saugnapf an verschiedenen Positionen auf dem Prüfkörper positioniert (Rand sowie Ecken).



Abbildung 13 Versuchsaufbau mit angebrachtem Saugnapf

2.1.4.4 Händische und robotergestützte Trennung der Modellsysteme 2 und der Testmodule mit Heizdraht und Klinge

In weiteren Experimenten wurden sowohl Modellsysteme mit EVA als auch chemisch vorbehandelt Testmodule mit einem Stahldraht zum Schneiden behandelt. In einigen dieser Experimente wurde der Draht erwärmt. Zusätzlich wurde bei weiteren Versuchen eine Klinge angebracht. Der Schneidvorgang sowie die Ergebnisse wurden z.T. mit einer Wärmebildkamera dokumentiert. Sie werden in Abschnitt 3.1.3 und 3.1.4 vorgestellt.

2.1.5 Charakterisierung der Materialien vor und nach der Delaminierung

Um mögliche Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Solargläser sowie des Verbundes aus EVA und Siliziumzellen zu untersuchen, wurden Elementanalysen mittels Röntgenfluoreszenz (XRF) durchgeführt. Bei der Analyse des Solarglases lag der Fokus vor allem auf dem Eisengehalt, da dieser für die mögliche Verwendung im Flachglasprozess besonders relevant ist. Für die Elementanalyse wurden insgesamt 11 Proben Solarglas aus den chemischen Entlaminierungsprozess untersucht. In Abbildung 14 ist beispielhaft eine dieser Solarglasproben dargestellt. Um die Zusammensetzung nach der Delaminierung vergleichen zu können, wurde ebenfalls unbehandelte Proben mittels XRF analysiert. Die Elementkonzentration jeder Probe wurde insgesamt drei Mal mit einer jeweiligen Messdauer von 300 s analysiert, um einzelne Messfehler weitestgehend ausschließen zu können.

Darüber hinaus wurden die metallischen Drähte auf ihre Zusammensetzung mit Hilfe der XRF-Analytik untersucht.

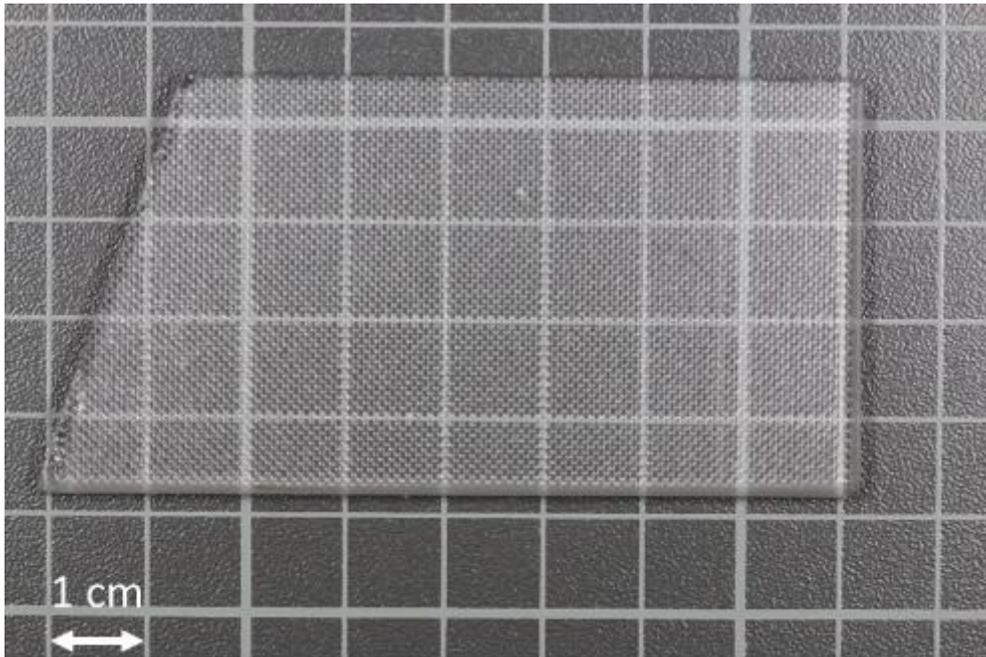


Abbildung 14 Delaminierte Solarglasprobe

Zusätzlich wurde ein Transparenz-Messgerät (NanoTechASTM D1003) verwendet, um das Glas vor und nach den chemischen und mechanischen Behandlungen zu untersuchen und somit den Einfluss der Behandlungen auf das Solarglas bewerten zu können. Darüber hinaus wurde die Oberfläche des Solarglases durch mikroskopische Untersuchung (Lichtmikroskop und Digitalmikroskop Keyence VHX-6000) auf mögliche Zerstörung durch die Delaminierung untersucht.

Außerdem wurden die Kunststoff-Rückseitenfolien mit Hilfe von Schmelzpunktbestimmungen untersucht sowie mit einem NIR-Messgerät (MicroNIR 1700 ES Kompakt-NIR-Spektrometer, Analyticon) vor und nach der Delaminierung charakterisiert.

2.2 Nachhaltigkeitsbewertung

2.2.1 Ökonomische Bewertung

Um eine ökonomische Bewertung der vorgestellten Methoden durchzuführen, wurde eine Marktanalyse zu den Mengen von End-of-Life Modulen und zur Wieder- und Weiterverwendung des wiedergewonnenen Solarglases bzw. des Laminats mit Silizium und den elektrischen Kontakten durchgeführt. Hierbei wurde der Stand der Technik und Forschung recherchiert und Interviews mit einigen der führenden Glasrecyclingunternehmen in Deutschland geführt. Zum anderen wurden die Materialflüsse in dem hier entwickelten Verfahren ökonomisch bewertet. Hierzu wurde die Materialflusskostenanalyse (MFCA) angewendet. Eine Materialflusskostenanalyse ist ein nützliches Instrument zur Berechnung der Kosten an Materialien, Energie, Abfallmanagement und System (z.B. Arbeitskosten, Invest) die in einem industriellen Prozess benötigt werden.

Sie umfasst die folgenden Schritte:

- Aufstellung des Materialfluss-Modells

- Aufstellung des Mengenfluss-Modells (in Menge pro Jahr)
- Ergänzung der monetären Einheiten (in Euro pro Jahr)

Der Rückgewinnungsprozess wurde in verschiedene Stufen unterteilt, die als Mengenzentren (Englisch: quantity center, QC) bezeichnet werden. Jedes Mengenzentrum hat seinen eigenen Input und Output (inklusive Abfall). Der Output eines Mengenzentrums ist der Input für das nachfolgende Mengenzentrum und Abfall, der durch grundsätzlich bei jedem technischen Verfahrensschritt entsteht. Die Abfallkosten an einer Mengenstelle enthalten auch die Energie- und Systemkosten der vorherigen Mengenstellen.

2.2.2 Ökologische und soziale Bewertung

Um die ökologischen Auswirkungen des Verfahrens zu ermitteln und es mit der herkömmlichen Flachglasherstellung aus Rohstoffen zu vergleichen, wurde eine Ökobilanz (LCA) erstellt. Die LCA ist ein Instrument zur Bewertung der Umweltauswirkungen eines Produkts, eines Prozesses oder einer Dienstleistung während seines gesamten Lebenszyklus. Die Grundsätze und Rahmenbedingungen sind in der ISO-Norm 14040 beschrieben²⁰.

Die folgenden entscheidenden Parameter wurden durch die Lebenszyklusinventur quantifiziert:

- Energiebedarf
- Bedarf an Rohstoffen
- Emissionen in die Atmosphäre
- Wasserbedingte Emissionen
- Emissionen in den Boden
- Feste Abfälle und andere Emissionen in die Umwelt

Die Ökobilanz des Projekts wurde auf der Grundlage der aus den Eingangsdaten der Materialflusskostenanalyse gewonnenen Details durchgeführt. Die für diese Analyse verwendete Software war openLCA 1.10.3. Implementierung der ReCiPe Endpunktmethode zur Analyse von Ursache und Wirkung während des Lebenszyklus des Glasrückgewinnungsprozesses zu analysieren. Außerdem wurde das Risikopotential der Delaminierungschemikalien, die erfolgreich eingesetzt werden konnten, basierend auf den GHS-Kriterien (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) bewertet. Damit kann der mögliche Einfluss der Chemikalien auf die Umwelt sowie auf die Arbeitnehmer, die die Prozesse durchführen, und damit auf die Arbeitssicherheit ermittelt werden.

3 Projektergebnisse

3.1 Aufbau der Module

In Abbildung 15 ist der Aufbau der Module in verschiedenen Vergrößerungen und Blickwinkeln erkennbar. Mit Hilfe von XRF-Elementanalyse wurde die Zusammensetzung der elektrischen Kontakte (der breiten Kontakte aus Abbildung 15a sowie die dünnen Drähte Abbildung 15c analysiert. Diese haben etwa die gleiche Zusammensetzung und bestehen vorwiegend aus Kupfer (ca. 30 bis 40 %), Blei (ca. 30 %), Zinn (ca. 30 %), wenig Silber (ca. 2 %) und Aluminium (ca. 2 %). Da die Zusammensetzung der Drähte entweder innerhalb der Module oder nach der Delaminierung bestimmt wurde, fanden sich auch immer noch Spuren von Silizium (1 bis 3 %).

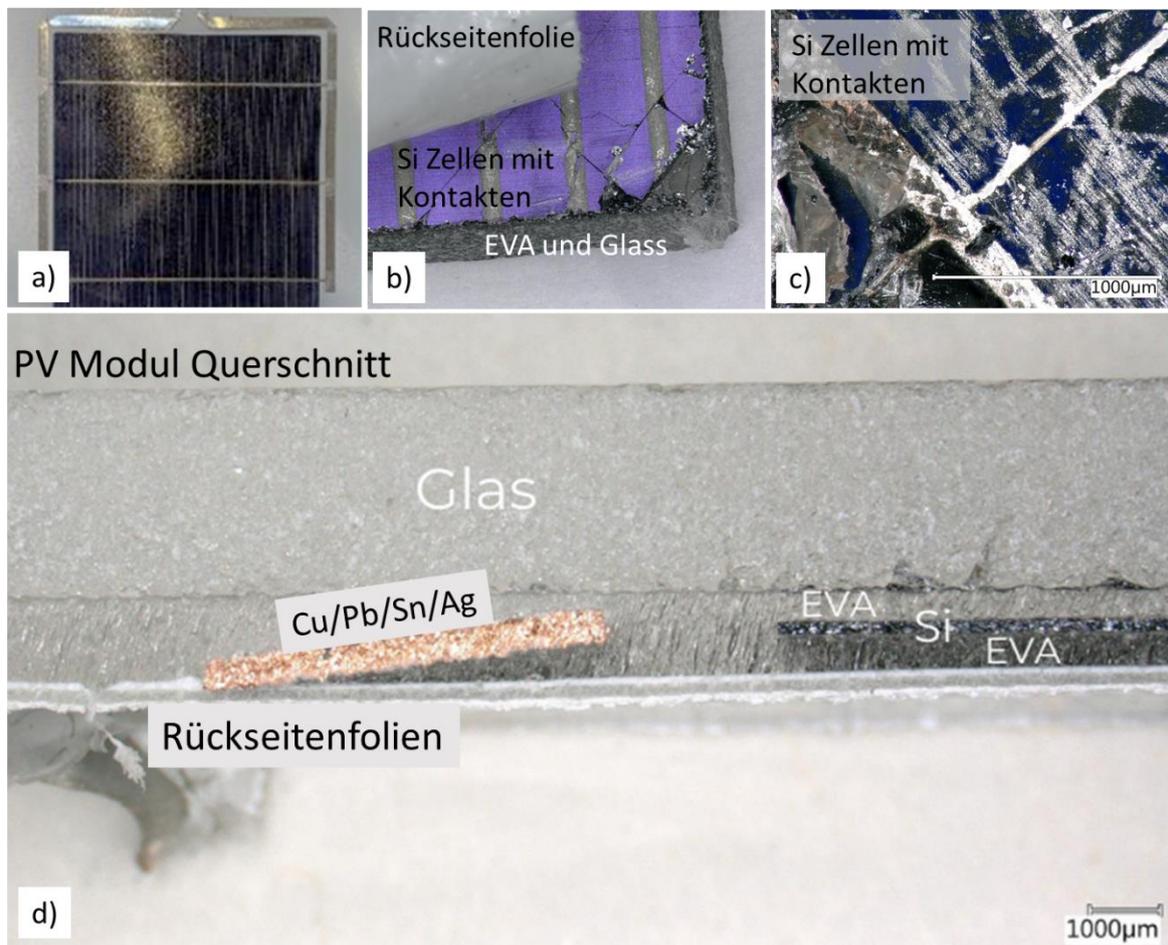


Abbildung 15 Fotos (a und b) sowie digitalmikroskopische Aufnahmen (c und d) der eingesetzten Module in unterschiedlicher Ansicht und Vergrößerung.

Auf der Rückseite der Module wurden fast immer zwei Folien gefunden. Die Analyse mit NIR-Spektroskopie ergab, dass diese zum Teil beide aus PET waren (vgl. Abbildung 17). In anderen Modulen war eine PET und eine PVF Folie zu finden. Das Solarglas wurde vor und nach der Delaminierung analysiert. Die Ergebnisse finden sich in Abschnitt 3.2.5.

3.2 Ergebnisse der Entlaminierungsversuche

Wie bereits erwähnt, wurden verschiedene Methoden untersucht, um Solarmodule zu entlaminieren. Die Ergebnisse werden im Folgenden in der gleichen Reihenfolge vorgestellt, in der auch die Methodik vorgestellt wurde.

3.2.1 Chemische Behandlung

Die ersten Experimente mit den kleinen Proben und verschiedenen Chemikalien zeigten ganz unterschiedliche Ergebnisse. In einigen Versuchen wurden nur die Rückseitenfolien in anderen nur das komplette Laminat vom Glas abgetrennt.

In Abbildung 16 ist beispielhaft eine Probe des von dem Solarglas separierten EVA/Siliziumzelle-Laminats mit den Rückseitenfolien zu sehen. Auffällig sind die Bruchstücke der Siliziumzelle, welche auf der gesamten Oberfläche der Probe zu finden sind. Das Brechen der Siliziumzelle lässt sich zum einen durch den mechanischen Prozess des Wasserstrahlschneidens der Module und zum anderen durch das Aufquellen der EVA-Folie während der chemischen Behandlung erklären.

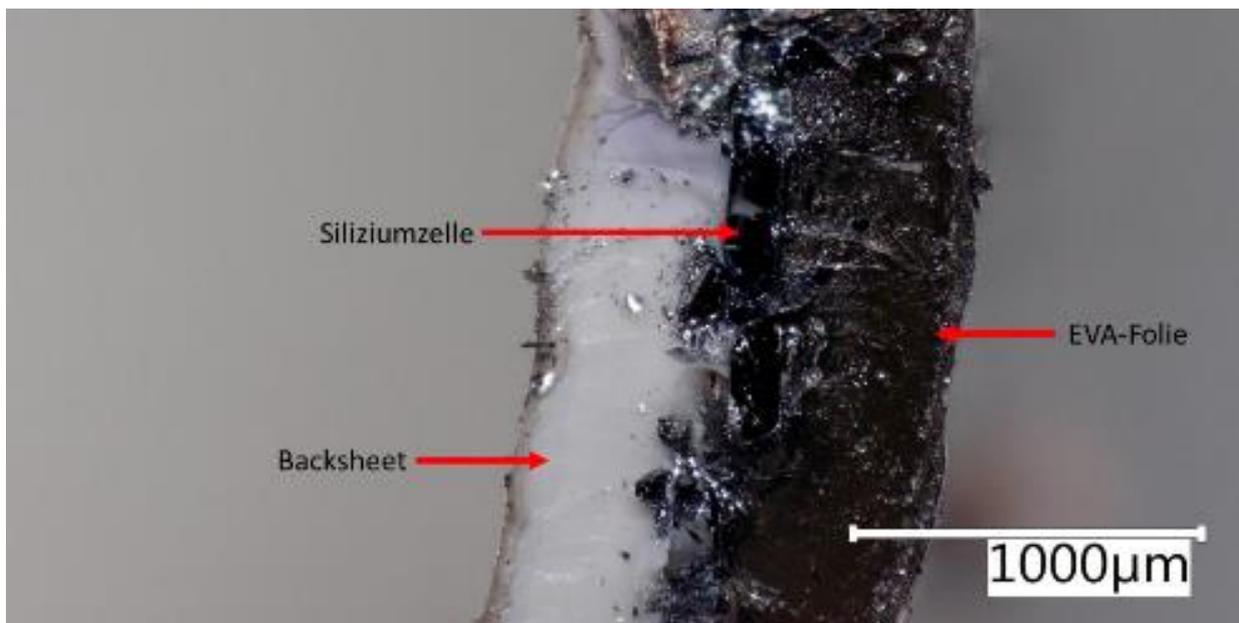


Abbildung 16 Mikroskopaufnahme (200x) des Querschnitts eines Beispiels der Kunststoff/Siliziumzellen-Fraktion

Abbildung 17 zeigt einen der Versuche, bei dem sich die eine Rückseitenfolie von der Probe gelöst hat. Die zweite und das EVA-Laminat haften noch.

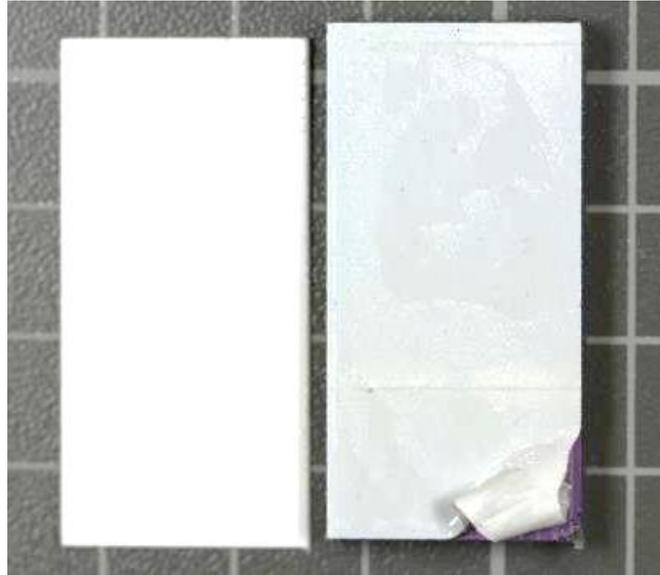


Abbildung 17 Entfernen einer Rückseitenfolie von der Probe mit Chemikalie X bei $T = 60\text{ °C}$ und $t = 30\text{ min}$; (links) entfernte Rückseitenfolie; (rechts) nicht getrenntes Laminat von EVA, Si und Glas.

Die folgende Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der ersten 50 Versuche mit verschiedenen Delaminierungsmitteln, Zeiten und Temperaturen. In den Spalten wird das Gewicht am Anfang und am Ende angegeben. Auffallend ist die Gewichtszunahme bei einigen Proben. Diese kann aus Verunreinigungen, Restfeuchte und auch durch Wiegefehler resultieren.

Tabelle 5 Ergebnisse der chemischen Entlaminierungsversuche.

Chemikalie	Dauer der Versuche	Temperatur in °C	Anfangsgewicht in g ($\pm 0,0004\text{ g}$)	Endgewicht in g ($\pm 0,0004\text{ g}$)	Unterschied in g ($\pm 0,0004\text{ g}$)	Rückseitenfolien entfernt	Abtrennung vom Glas
Chemikalie X	72 Stunden	R.T.	3,3007	3,3321	0,0314	Teilweise	Nein
	24 Stunden		3,7078	3,7436	0,0358	Nein	Nein
	30 Minuten	40	5,0178	5,0225	0,0047	Ja	Nein
	2 Stunden		6,0458	6,0562	0,0104	Nein	Nein
	24 Stunden		3,3048	3,3305	0,0257	Teilweise	Nein
	30 Minuten	50	9,2518	7,1684	-2,0834	Nein	Nein
	30 Minuten		7,0915	7,1684	0,0769	Nein	Nein
	2 Stunden		5,4321	6,0469	0,6148	Nein	Nein
	2 Stunden		6,9156	6,0634	-0,8522	Ja	Nein
	10 Minuten	60	6,0333	6,0634	0,0301	Nein	Nein
	30 Minuten		6,9563	6,7898	-0,1665	Ja	Nein
	24 Stunden		6,9807	6,8989	-0,0818	Teilweise	Nein
	10 Minuten	70	6,9678	6,8034	-0,1644	Ja	Nein
	30 Minuten		6,9746	6,8076	-0,167	Ja	Nein
	10 Minuten	80	7,0569	6,9389	-0,118	Ja	Nein
	30 Minuten		6,944	6,785	-0,159	Ja	Nein
	2 Stunden		7,3374	7,4125	0,0751	Ja	Nein
	2 Stunden		7,0461	7,1009	0,0548	Ja	Teilweise

D-Limonen	24 Stunden	R.T.	7,1769	7,2994	0,1225	Nein	Nein
	120 Stunden		7,0324	6,9687	-0,0637	Ja	Ja
	120 Stunden		6,9102	6,776	-0,1342	Ja	Nein
	10 Minuten	40	7,1447	7,1784	0,0337	Nein	Nein
	10 Minuten		6,9721	6,8282	-0,1439	Ja	Nein
	10 Minuten	50	7,1385	7,1717	0,0332	Nein	Nein
	30 Minuten		7,3081	7,3742	0,0661	Nein	Nein
	2 Stunden		7,3004	7,3715	0,0711	Nein	Nein
	10 Minuten	60	6,9067	6,7722	-0,1345	Ja	Nein
	15 Minuten	70	7,0585	6,8897	-0,1688	Ja	Ja
	15 Minuten		7,1261	7,311	0,1849	Nein	Nein
	15 Minuten		7,1663	7,2551	0,0888	Nein	Nein
	10 Minuten	80	7,1473	7,1862	0,0389	Nein	Nein
	10 Minuten	90	6,9984	6,8739	-0,1245	Ja	Nein
Kombination: zuerst in Chemikalie X und danach in D-Limonen	24 Stunden, 1,5 Stunden	R.T.	7,3278	7,4822	0,1544	Nein	Nein
	24 Stunden, 48 Stunden	R.T.	6,96	6,8053	-0,1547	Ja	Ja
	15 Minuten, 15 Minuten	40, 60	7,1407	7,1901	0,0494	Nein	Nein
	45 Minuten, 15 Minuten	40, 60	7,0276	6,8852	-0,1424	Ja	Nein
	15 Minuten, 15 Minuten	50, 60	6,2827	6,2594	-0,0233	Ja	Nein
	15 Minuten, 15 Minuten	50, 60	7,0635	6,9135	-0,15	Ja	Nein
	15 Minuten, 15 min	50, 60	7,0216	6,8891	-0,1325	Ja	Nein
	30 Minuten, 15 Minuten	50, 70	6,9327	6,4049	0,5278	Ja	Ja
	15 Minuten, 15 Minuten	60, 70	6,4582	5,542	-0,9162	Nein	Ja
M-Xylol	120 Stunden	R.T.	6,9327	6,4049	-0,5278	Nein	Nein
α -Pinen	120 Stunden	R.T.	6,9906	6,8599	-0,1307	Ja	Nein
Essigsäure	120 Stunden	R.T.	6,9386	6,7919	-0,1467	Ja	Nein

Es fällt außerdem auf, dass einige Ergebnisse nicht reproduzierbar sind. In Tabelle 5 sind Zellen gelb hinterlegt, die dieses veranschaulichen sollen. Eine Entfernung von Rückseite und Glas mit reiner D-Limonen konnte nur einmal erreicht werden. Wahrscheinlich sind die Proben durch das Wasserstrahlschneiden nicht komplett miteinander vergleichbar. Es ist anzunehmen, dass die verschiedenen Proben zum Teil bereits etwas mechanisch aufgetrennt oder die Lamine von vornherein unterschiedlich stark verschweißt sind.

Nichtsdestotrotz hat sich eine kombinierte Methode als besonders geeignet herausgestellt. Dabei wird die jeweilige Probe zuerst mit Chemikalie X behandelt und im Anschluss mit D-Limonen. Im ersten Schritt wird unter gewissen Versuchsbedingungen (Tabelle 5, grün) die Rückseitenfolie

abgetrennt und im zweiten Schritt löst sich das EVA/Si/-Laminat vom Glas. Es kann sogar bei Raumtemperatur erfolgreich durchgeführt werden. Abbildung 18 zeigt das Glas und die Rückseitenfolien nach der Behandlung. NIR-Messungen zeigen, dass hier eine aus transparentem und die andere aus weißem PET besteht. Augenscheinlich scheinen die Chemikalien das Probenmaterial nicht zu beschädigen, sondern lediglich die Haftkraft der jeweiligen Laminare zu reduzieren.

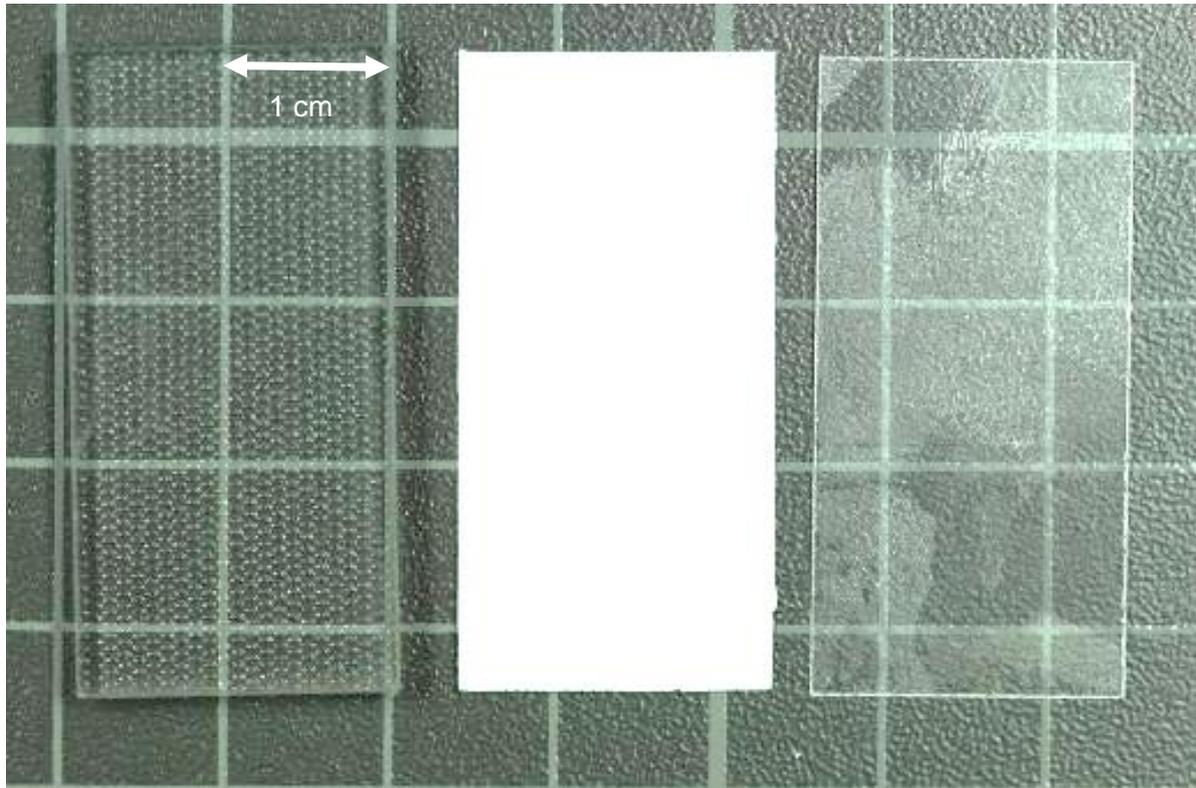


Abbildung 18 links: getrenntes Glas, Mitte und rechts: Rückseitenfolie bei $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $T=48$ Stunden.

Diese Raumtemperatur-Methode wurde intensiv auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft, in dem sie noch zehn weitere Male wiederholt wurde. Dabei wurde festgestellt, dass jedes Mal sowohl die Rückseitenfolie als auch EVA gleichmäßig vom Glas getrennt wurde. Abbildung 19 zeigt ebenfalls Produkte eines dieser Versuche, aber im Gegensatz zu Abbildung 18 auch das EVA-Laminat.

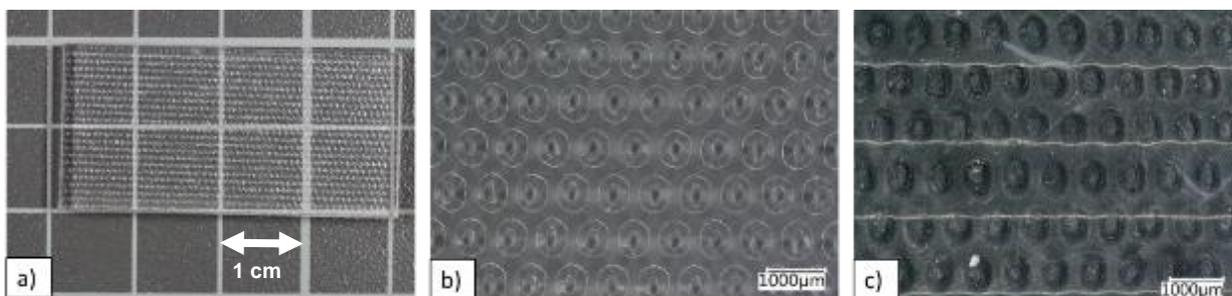


Abbildung 19: Produkte nach der sukzessiven Behandlung einer Probe durch Chemikalie X und D-Limonen: a) Frontglas; b) Nahaufnahme des Frontglases (50-fache Vergrößerung); c) Nahaufnahme der mit EVA laminierten Siliziumzelle (50-fache Vergrößerung).

Wie zu erkennen ist, wurde das Frontglas unbeschädigt von dem EVA-Laminat abgetrennt (Abbildung 19a-b). Die Siliziumzelle verblieb allerdings innerhalb des EVA-Laminats (Abbildung 19c). Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse der Versuche zur Reproduzierbarkeit bei der sukzessiven Behandlung im Tauchbad mit Chemikalie X und D-Limonen.

Tabelle 6 Ergebnisse der Versuche zur Reproduzierbarkeit bei der sukzessiven Behandlung im Tauchbad mit Chemikalie X (t = 48 Stunden) und D-Limonen (t = 4 Tage).

Material Rückseitenfolien	Anfangsgewicht in g ($\pm 0,0004$ g)	Masse des Frontglases in g ($\pm 0,0004$ g)	Masse der Rückseitenfolie in g ($\pm 0,0004$ g)	EVA+Si in g ($\pm 0,0004$ g)
Unbekannt	6,7174	5,7457	0,3603	0,8088
PVF / PET	7,3266	5,9275	0,1885	1,5192
PVF / PET	7,3068	5,9079	0,1873	1,5107
PET / PET	6,9511	5,8479	0,1631	1,4459
PET / PET	6,9108	5,7363	0,1607	1,6533
PET / PET	7,0266	5,811	0,1662	1,3519
PET / PET	6,9961	5,812	0,1578	1,4221
PVF / PET	7,1713	5,9436	0,1895	1,3292
PVF / PET	7,1308	5,909	0,1905	1,189
PVF / PET	7,1074	5,8824	0,1897	1,2852
PVF / PET	7,3408	5,898	0,19	1,5239

Da die verwendeten Parameter erfolgreiche Ergebnisse geliefert haben, wurde diese bei größeren Proben (den ganze Testmodule) angewendet. Wie in Abbildung 20 zu erkennen ist, konnte dabei allerdings weder das Backsheet noch das Solarglas vollständig separiert werden. Es wird vermutet, dass bei dieser Probengröße die Chemikalie nicht die gesamte Oberfläche der jeweiligen Schichten erreichen konnte. Deshalb wurde ein mechanischer Vorbehandlungsschritt entwickelt. Dieser sowie die danach erfolgte chemische Behandlung werden in Abschnitt 3.1.4 vorgestellt.

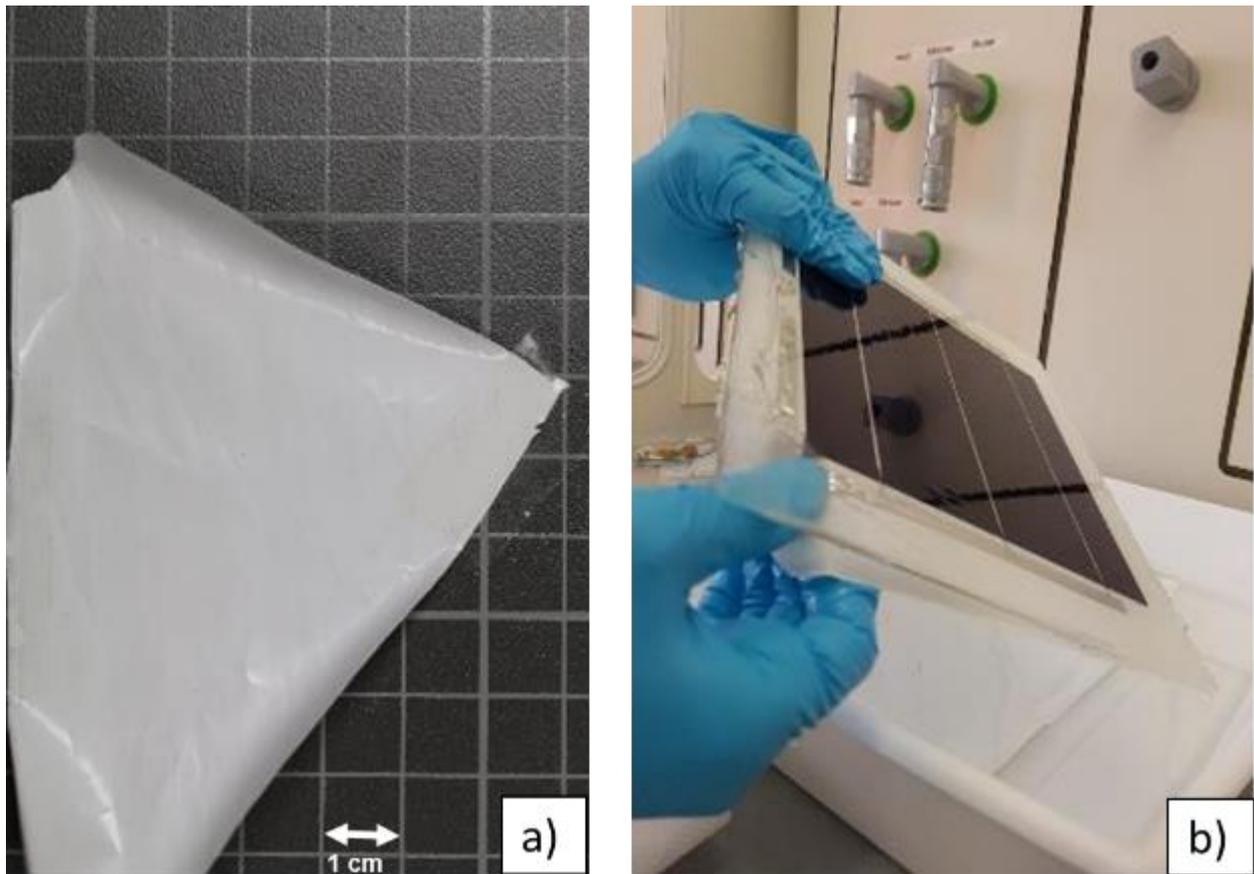


Abbildung 20 Sukzessive Behandlung eines ganzen Testmoduls nach: a) 1 Woche in Chemikalie X; b) 1 Woche in D-Limonen.

Außerdem wurden im Rahmen einer Studienarbeit noch die weiteren, in Tabelle 2 grau markierten Versuche durchgeführt. Der Vergleich zwischen Toluol, D-Limonen und einer Chemikalie Y ergab interessante Ergebnisse (Abb. 21 und 22). Wie in Abbildung 21 zu sehen ist, wirkt das Toluol bei 30°C effektiver als D-Limonen. Dies ändert sich, wenn die Temperatur erhöht wird. Bei Einwirkung der Chemikalien bei 60 °C für 90 Minuten erfolgt mit D-Limonen eine gute Delaminierung, bei der die Rückseitenfolie sogar intakt erhalten wird (Abbildung 21 c-d). Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt nicht zu besseren Ergebnissen (Abbildung 21 e-f).

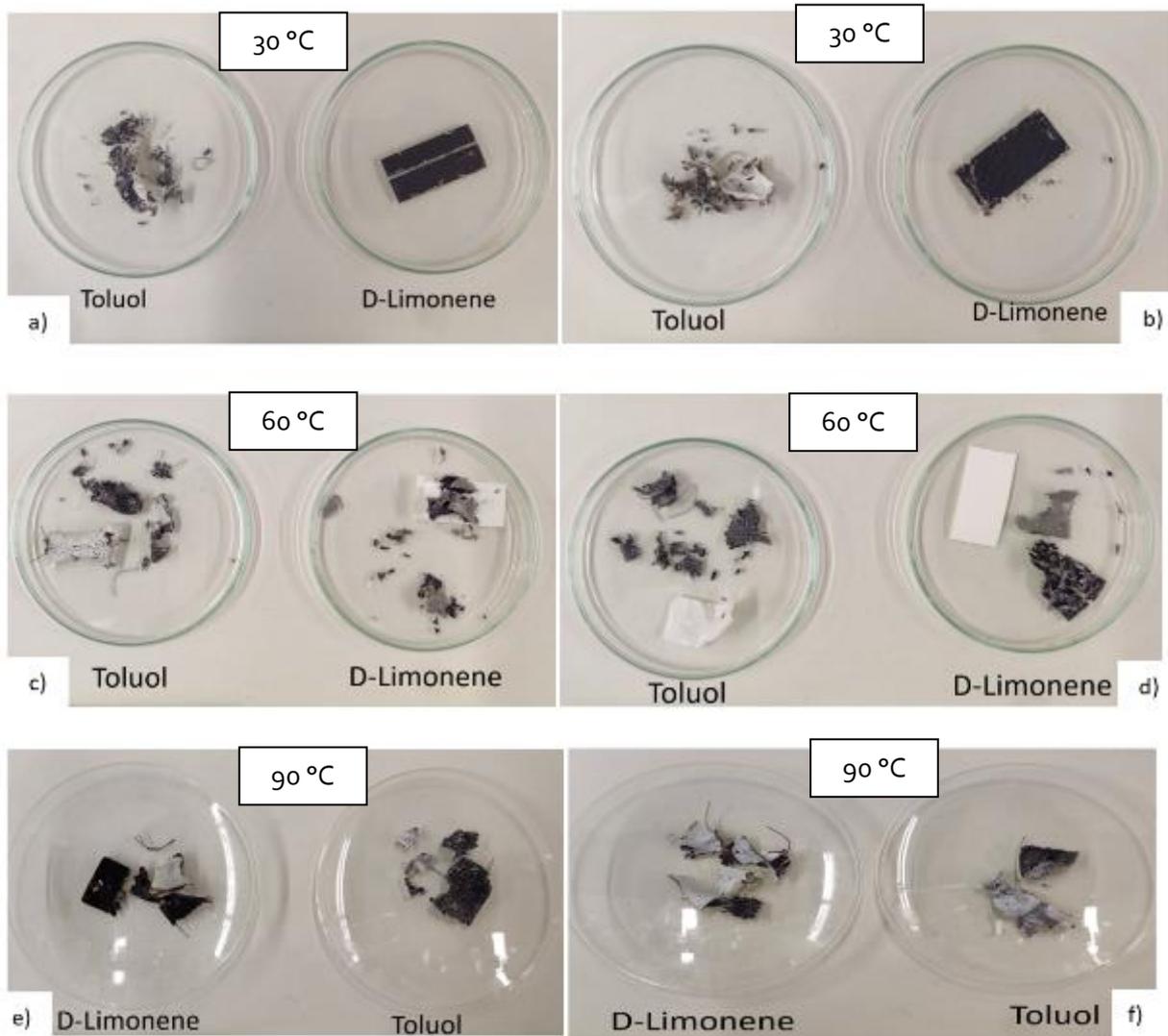


Abbildung 21 Ergebnisvergleich zwischen Toluol und D-Limonen bei: a) 30°C für 60 Minuten, b) 30°C für 90 Minuten, c) 60°C für 60 Minuten, d) 60°C für 90 Minuten, e) 90°C für 60 Minuten, f) 90°C für 90 Minuten

Unter längeren Einwirkzeiten in D-Limonen bei 60 °C kann sogar eine Ablösung der elektrischen Kontakte und teilweise des Siliziums erreicht werden (Abbildung 22). Dieses soll weiter optimiert werden.

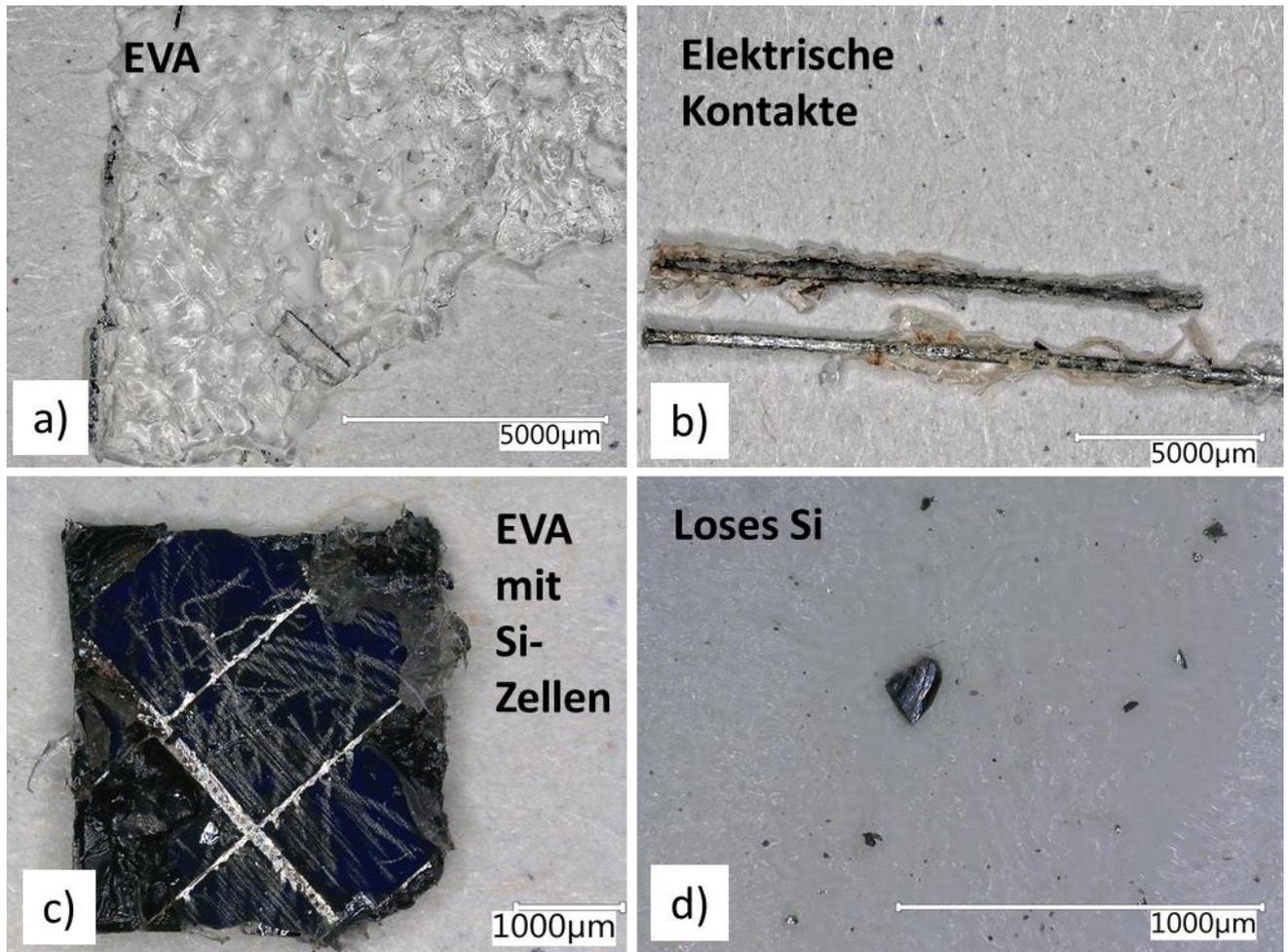


Abbildung 22 Separierte Materialien aus D-Limonen Behandlung bei 60°C.

Weitere erfolgreiche Versuche wurden mit einer Chemikalie Y durchgeführt. Auch hier konnte das Glas vom EVA/Si sowie von einer Rückseitenfolie getrennt werden, wie in Abbildung 23 zu sehen ist. Auch hiermit sind noch weitere Versuche geplant.

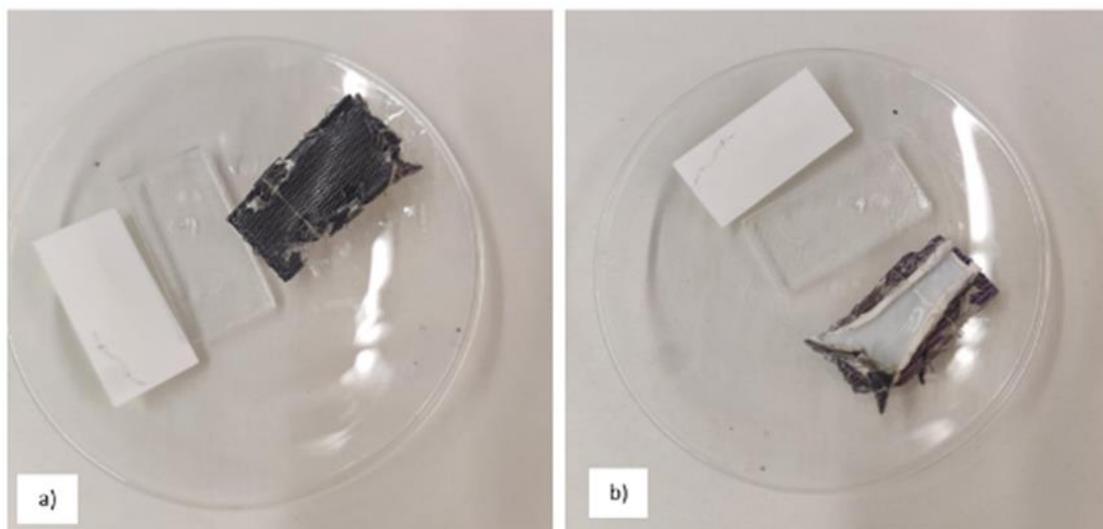


Abbildung 23 a) Vorder- und b) Rückseite der Probe nach Einwirkung von Chemikalie Y bei 70°C für 3 Stunden.

3.2.2 Thermische Behandlung

3.2.2.1 Konventionelle Pyrolyse

Der konventionelle Pyrolyseversuch ermöglicht es die thermische Stabilität der im untersuchten Material vorhandenen organischen Stoffe zu verstehen. Trotz der Hinweise auf den Zersetzungsprozess dieser durch die FTIR-Analyse handelt es sich immer noch um einen komplexen Prozess. Es bedarf intensiver Forschung, um den primären Zersetzungsmechanismus zu verstehen, der während des Pyrolyseprozesses auftritt. Wie in Abbildung 24 dargestellt, beginnt die Zersetzung der organischen Stoffe bei ca. 280 °C und kann bis ca. 500 °C registriert werden. Oberhalb dieser Temperatur ist keine Zersetzung der Materialien mehr zu verzeichnen. Während des gesamten Prozesses lassen sich mindestens zwei Perioden erkennen. Die erste ist mit einem markanten Peak bei 300°C mit der Bildung von CO₂ und Essigsäure (CH₃COOH) zu verzeichnen.

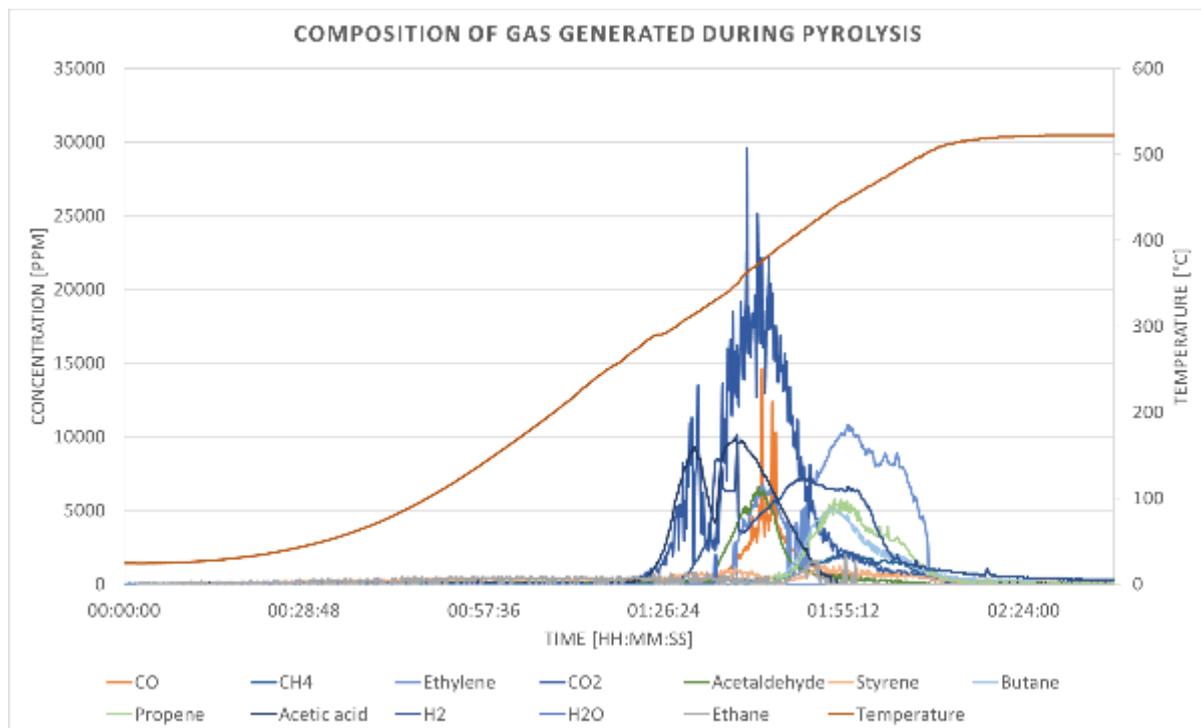
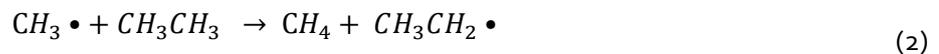


Abbildung 24 Zusammensetzung des bei der konventionellen Pyrolyse entstehenden Gases

Darüber hinaus wird eine anfängliche Bildung von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid registriert. Der Kurvenverlauf zeigt eine Abhängigkeit der Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxid-Bildung nur bei verminderter Aktivität der Essigsäure, was darauf schließen lässt, dass die Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxid-Bildung von der Spaltung der Essigsäuremoleküle abhängen könnte. Ein solches Crack-Phänomen kann bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen auftreten, was eher auf Reaktionen mit starken Oxidationsmitteln wie Hydroxylradikalen zurückzuführen ist. Diese Radikale finden sich in instabilen Kresolen (p- und m-Gruppe) aus Aromaten und Essigsäure^{21,22}. Die zweite Periode lässt sich bei etwa 400 °C feststellen. Die letzte Periode ist durch eine verringerte Aktivität

der Essigsäure gekennzeichnet, ein Hinweis auf die Bildung von Ethan und eine ausgeprägte Bildung von Ethylen und anderen langkettigen Kohlenwasserstoffen. Letzteres könnte auf einen weiteren Abbau von Ethan hindeuten, der zu einer verstärkten Wasserstoffbildung führt, was auch in der Grafik zu erkennen ist. Die stärkste Bildung von Ethan ist bei etwa 400 °C zu verzeichnen, und seine Konzentrationen nehmen drastisch ab, während andere kurze Moleküle zunehmen. Die Gleichungen 1-5 zeigen den Mechanismus des Ethancrackens. Bei diesem Prozess wird die kovalente Bindung im Ethanmolekül gebrochen, was zur Bildung von zwei Methylradikalen führt. Dieses Methylradikal entzieht einem anderen Ethylmolekül den Wasserstoff und wird dadurch stabil. Beim Cracken kann das instabile Ethylradikal in zwei Methylen- und Wasserstoffradikalmoleküle zerfallen, oder es kann sich mit anderen freien Radikalen zu einem einzigen langen freien Radikal verbinden. Die letzte Möglichkeit ist die unwahrscheinlichste^{23,24}. Bei der Pyrolyse von Photovoltaikmodulen kann die Bildung von Methan und Wasserstoff bei 400 °C festgestellt werden. Diese Gase schienen im weiteren Verlauf des Prozesses, der bei etwa 500 °C endete, stabil zu sein.



In der zweiten Phase des Crackprozesses ist auch die Bildung von Gasen wie Butan, Proben, Styrol und Acetaldehyd zu beobachten. Darüber hinaus ist die Bildung von CO₂ stark rückläufig. Letzteres könnte darauf hindeuten, dass die anfängliche Spaltung langkettiger Moleküle begrenzt ist und hauptsächlich von den Hydroxylradikalen während der Oxidationsreaktionen angetrieben wird, die aufgrund der geringeren Aktivität der Essigsäure als Hauptquelle der -OH-Radikale ebenfalls minimiert werden.

In Abbildung 25 sind die Proben vor und nach der thermischen Behandlung dargestellt. Wie zu erkennen ist, ist die Bildung von festem Teer und pyrolytischem Koks auf der Glasoberfläche offensichtlich und entspricht wahrscheinlich der Zersetzung des gebildeten Teers unter herkömmlichen Pyrolysebedingungen. Der gesamte Materialverlust während der konventionellen Versuche betrug $11,54 \pm 0,29$ Gew.-%. Die geringe Abweichung deutet also auf eine allgemeine Homogenität des untersuchten Materials hin. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass

Materialbestandteile wie Kontaktbänder und Schichten nur unter dem Einfluss der thermischen Zersetzung und ohne jegliche mechanische Vorbehandlung erfolgreich getrennt wurden.

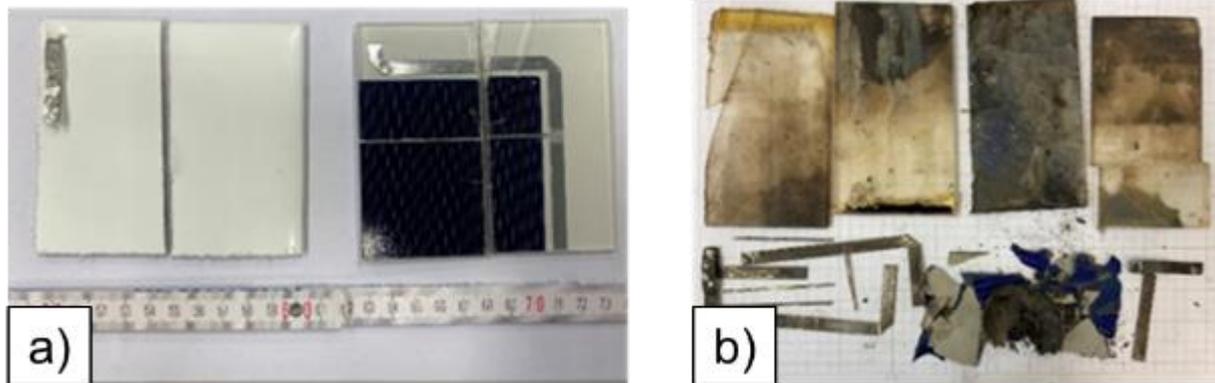


Abbildung 25 Proben des Testmoduls: a) vor der Wärmebehandlung; b) nach der konventionellen Pyrolyse.

3.2.2.2 Mikrowellen-unterstützte Pyrolyse

Bei der konventionellen Pyrolyse ist die Aufheizrate eine steuerbare Variable, die auf $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ eingestellt ist. Bei der mikrowellenunterstützten Pyrolyse ist das Wärmeprofil stark von den paramagnetischen Eigenschaften der untersuchten Probe abhängig. Darüber hinaus wurde in früheren Arbeiten festgestellt, dass diese Eigenschaften mit der Temperatur der Probe variieren können²⁵. In dieser Arbeit konnte, wie in Abbildung 26 dargestellt, eine Gesamterwärmungsrate in der Probe von über $2230^{\circ}\text{C}/\text{h}$ beobachtet werden. Das Temperaturprofil ist jedoch nicht proportional und zeigt an, dass die 280°C nach 430 Sekunden erreicht werden. Der Temperaturanstieg scheint im Material bis 500°C stabil zu sein. Wie erwartet, konnte auch ein Unterschied im Temperaturregister des Aktivkoks und des Materials nachgewiesen werden. Weiterhin hat sich herausgestellt, dass die Zugabe von Aktivkoks eine erfolgreiche Kopplung mit Mikrowellen bewirkt. Daher werden die Experimente mit Aktivkoks in diesem Bericht weiter behandelt.

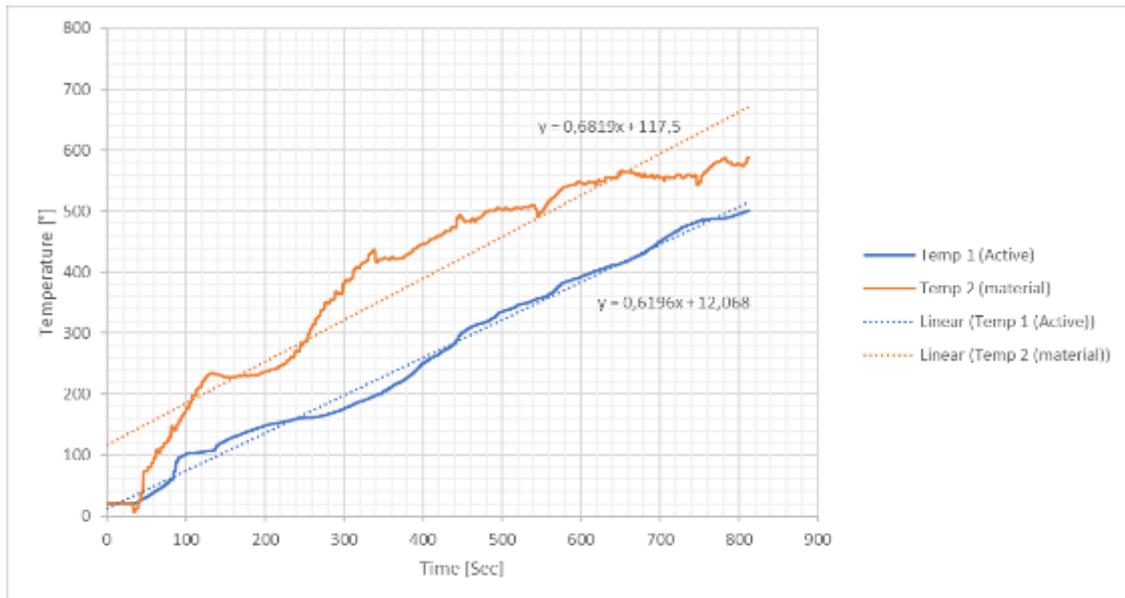


Abbildung 26 Temperatur im Aktivkoks und im Testmodul während der Mikrowellenpyrolyse bei einer Leistung von 12,6 kW und einer Expositionszeit von 800 s

Wie aus Abbildung 27 hervorgeht, hat die mikrowellenunterstützte Pyrolyse einen starken Einfluss auf die Erzeugung kleinerer Moleküle im Vergleich zur konventionellen Pyrolyse. Hier sind H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , Propan, Ethan und Ethylen angestiegen, während andere länger-kettige Kohlenwasserstoffe wie Essigsäure, Acetaldehyd und Styrol in ihrer Konzentration stark abnehmen. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass die Materialien durch die Mikrowellen nicht nur schnell erwärmt werden, sondern auch direkt das organische Material erreichen und das Aufbrechen der Bindungen fördern können. Dennoch kann das vollständige Verständnis des Abbaumechanismus komplexer sein und erfordert weitere Untersuchungen.

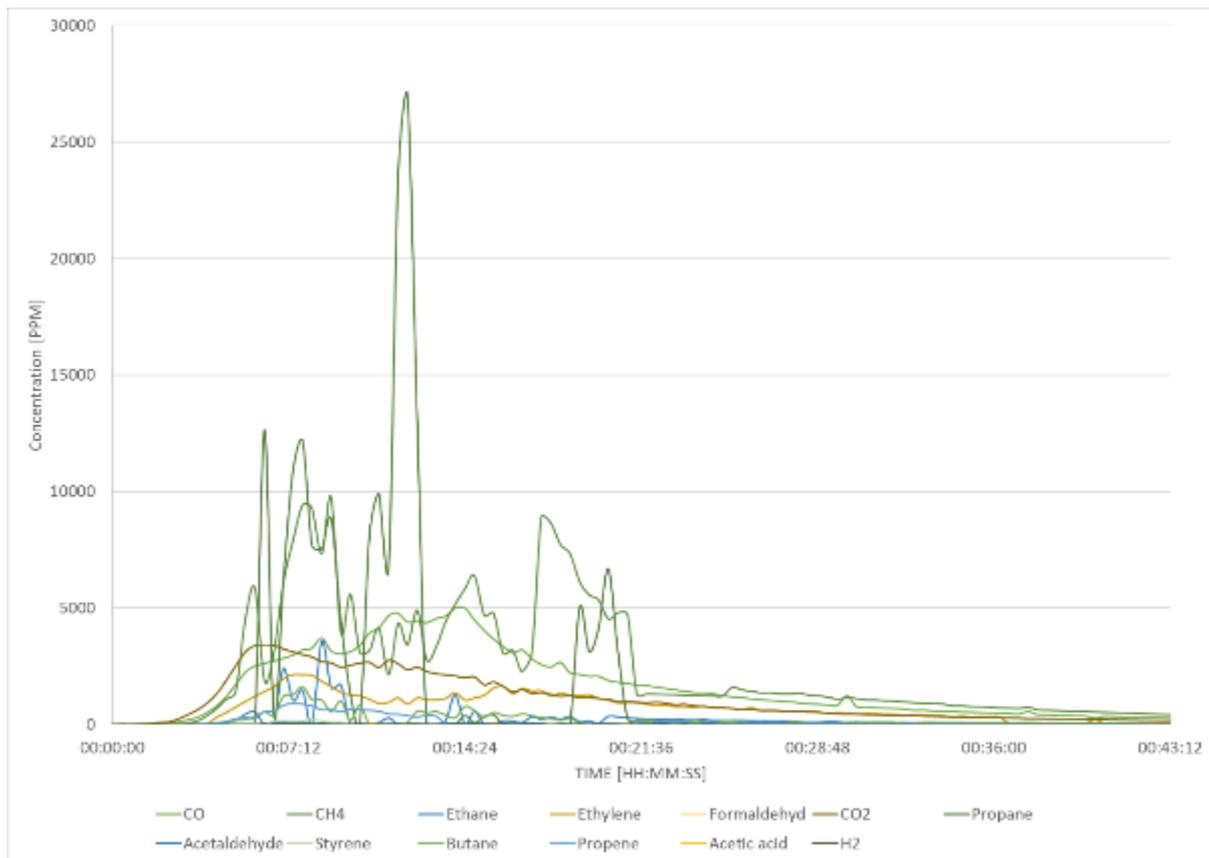


Abbildung 27 Zusammensetzung des bei der Mikrowellenpyrolyse von Testmodulen und Aktivkoks erzeugten Gases

Wie bereits erwähnt, wurden die Experimente mit Mikrowellen unter Verwendung von Aktivkoks als Absorbermaterial für Mikrowellen durchgeführt. Dieses Material wird verwendet, um die Heizleistung zu verbessern und die Homogenisierung der Wärmeübertragungsphänomene während des Heizens zu fördern. Zur Untersuchung der Degradation des Aktivkoks wurden zwei Referenzversuche bei einer Leistung von 12,6 kW und einer Verweilzeit von 800 s durchgeführt. In Abbildung 28 ist die typische Degradation des Aktivkokes ohne Photovoltaikprobenmaterial unter Verwendung von Mikrowellen dargestellt. Während in diesem Referenzversuch die Bildung von CO_2 , CO, CH_4 und Propan beobachtet werden konnte, konnte keine Bildung längerer Kohlenwasserstoffe festgestellt werden. Diese Beobachtung und die Tatsache, dass die Menge an Aktivkoks im Referenzversuch und in den Modellversuchen mit PV-Modulen unverändert blieb, deutet darauf hin, dass die Anwesenheit der Module auch den Abbau des Aktivkokes selbst beeinflusst. Dieses Phänomen kann auf die geringere CO_2 -, CO- und Methangaskonzentration während der MW-Behandlung zurückgeführt werden. Da jedoch keine weiteren Informationen, über die bei der Herstellung der Solarpaneele verwendeten Reinsubstanzen oder zusätzliche Experimente unter MW-Pyrolyse vorliegen, ist es noch nicht möglich, den Einfluss dieser Materialien auf den Crack-Prozess zu quantifizieren.

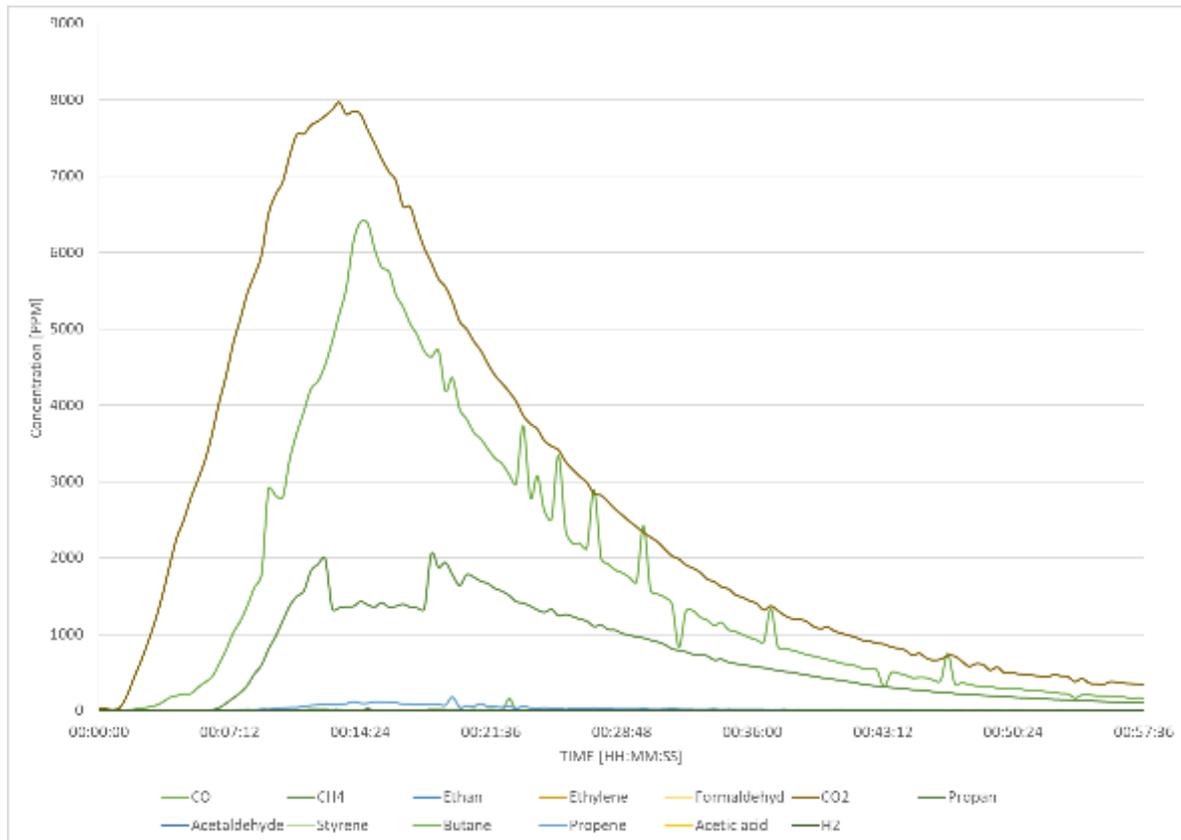


Abbildung 28 Zusammensetzung des bei der Mikrowellenpyrolyse mit Aktivkoks erzeugten Gases bei einer Leistung von 12,6 kW und einer Expositionszeit von 800 s

In Abbildung 29 sind die Produkte nach der MW-Behandlung abgebildet.

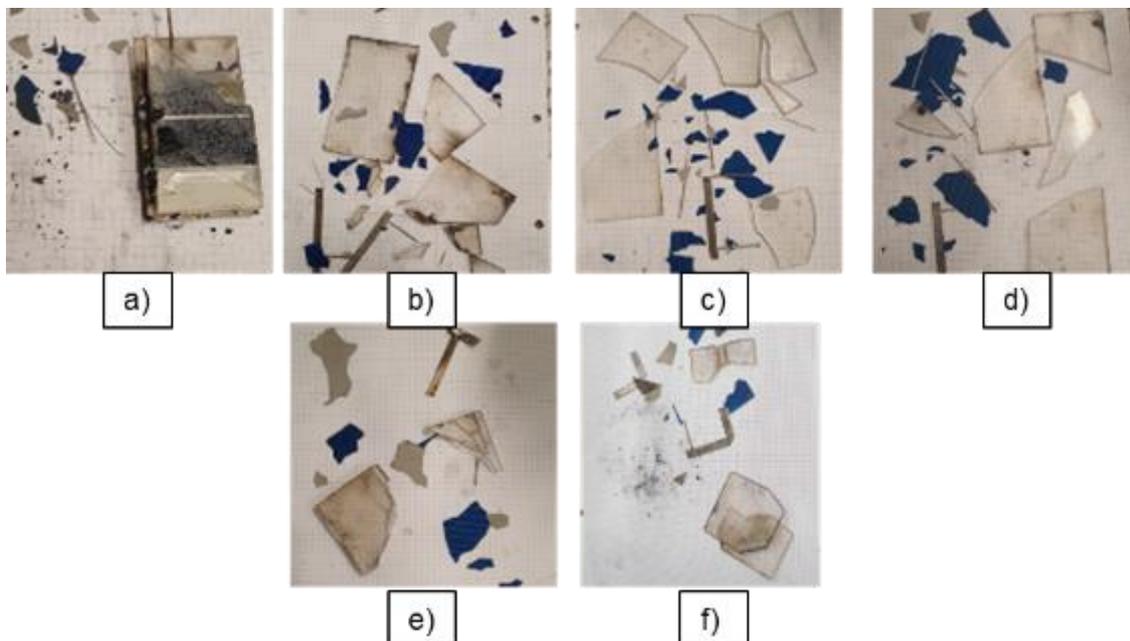


Abbildung 29 Proben der untersuchten Testmodule nach der Mikrowellenwärmebehandlung: a) einmalige Bestrahlung mit 8,4 kW und einer Verweilzeit von 1200 s; b -f) zweimalige Bestrahlung mit jeweils 12,6 kW und einer jeweiligen Expositionszeit von 400 s.

Wie in Abbildung 29 b-f zu sehen ist, gibt es einen großen Unterschied in der Reinheit des behandelten Glases im Vergleich zu dem bei der konventionellen Pyrolyse erhaltenen Solarglases. Vermutlich begünstigt die zweimalige Bestrahlung der Probe für jeweils die Hälfte der Zeit und mit der gleichen Leistung auch den Zersetzungsprozess. Dies lässt darauf schließen, dass bei einer einmaligen Bestrahlung die Zersetzung der organischen Bestandteile noch nicht abgeschlossen sind (Abbildung 29a). Die Mikrowellenbehandlung lässt den Schluss zu, dass die Mikrowellen die weitere Aufspaltung des erzeugten Teers des organischen Materials in den Modulen fördern. Infolgedessen wurde das Glas sauberer und fast frei von organischen Stoffen. Es kann auch beobachtet werden, dass andere abgetrennte Bestandteile ebenfalls frei von Teer sind und sich vollständig gelöst haben. Nach dem Verfahren wies das Material einen Gesamtgewichtsverlust von $13,27 \text{ g} \pm 0,13 \%$ auf. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Zersetzung und die Entfernung von organischen Stoffen durch die Mikrowellenbehandlung um mindestens 13 % effektiver sind. Dies führt zu einer verbesserten Qualität der abgetrennten Schichten und würde deren mechanische Trennung in der nächsten Phase des Recyclingprozesses begünstigen.

3.2.3 Abtrennung des Solarglases händisch und robotergestützt

Im Folgenden werden die Ergebnisse zum Trennen von Modellsystemen 2 mit einem erhitzten Stahldraht gezeigt.

Wie zu erwarten war, lässt sich die Probe bei höherer Temperatur schneller trennen. Es ist anzumerken, dass die eingesetzte Kraft sowie Krafrichtung bei dem Prozess sehr wichtig sind (Abbildung 30). Wie in den Wärmebildaufnahmen in Abbildung 30 zu erkennen ist, ist beim Ziehen des Drahtes mit einer undefinierten Kraft der auf 350 °C erhitzte Draht stark verbogen. Bei etwa einem Drittel des Trennfortschritts reißt der Draht.

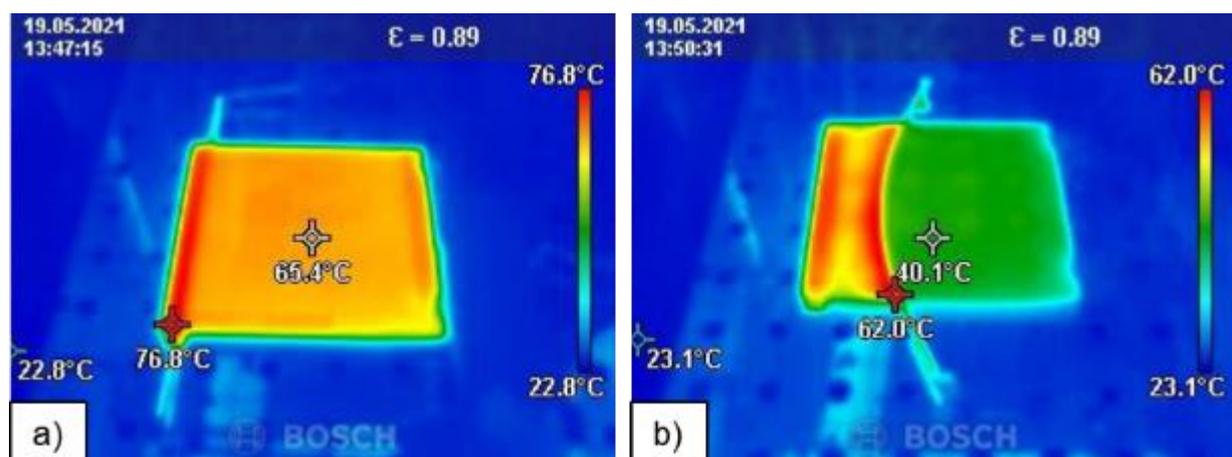


Abbildung 30 a) Wärmebild zu Beginn des Experiments: b) Wärmebild am Ende des Experiments.

In den Wärmebildern, die den Versuchsaufbau von der Seite zeigen, ist nicht nur die vorgewärmte Probe (bei ca. 65 °C , links), sondern auch der Heizdraht (rechts) zu sehen. Auffällig ist, dass die Temperatur des Probenkörpers innerhalb von drei Minuten (siehe Zeitangaben oben links) um etwa

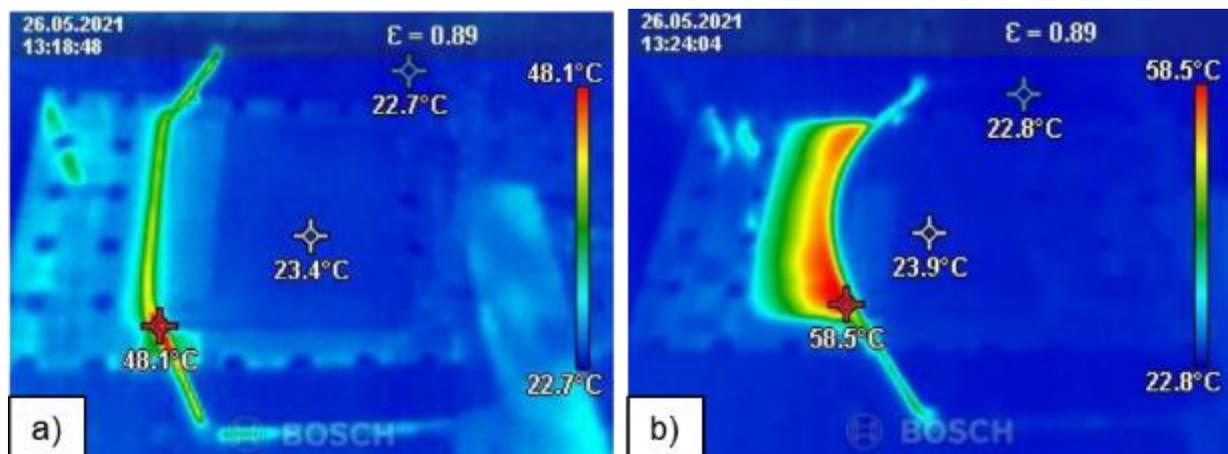
25 °C abfällt. Der untere Teil der Probe leitet offensichtlich die Temperatur an den Metalltisch und kühlt so die Probe relativ schnell ab.

Da Trennversuche mit dem Heizdraht allein nicht erfolgreich waren, wurden weitere Versuche mit einer zusätzlichen Klinge durchgeführt. Da der Heizdraht stromdurchflossen ist und die Klinge an der gleichen Stelle angebracht ist, an der der Heizdraht eingespannt ist, wird ein Isolierband auf die Kontaktstellen der Klinge geklebt, um einen unerwünschten Stromfluss zu verhindern.

Der erste Versuch wurde mit einer nicht vorgewärmten Probe durchgeführt, damit der Draht eine größere Chance hat, erfolgreich durch die Probe zu gleiten. Der Heizdraht wurde anschließend auf die maximal mögliche Temperatur eingestellt. Zunächst sollte der Draht und anschließend die Klinge in den Probekörper eingeführt werden. Während der Heizdraht, wie erwartet, durch das EVA-Laminat schnitt, konnte die Klinge nicht eingeführt werden und erzielte somit keine Spaltwirkung.

Abbildung

31



zeigt Wärmebildaufnahmen am Anfang als auch am Ende des Versuches.

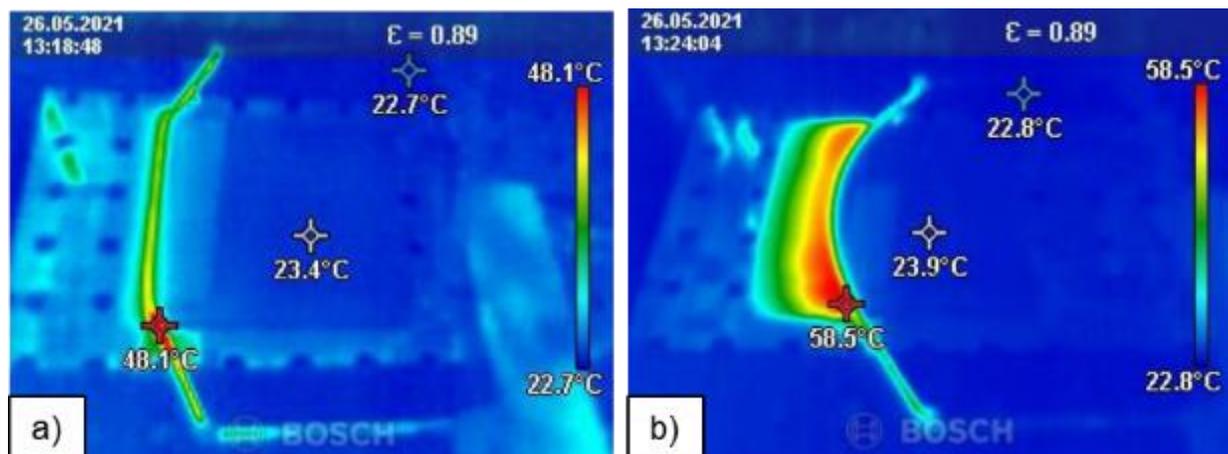


Abbildung 31 a) Wärmebild zu Beginn des Experiments: b) Wärmebild am Ende des Experiments.

Während der Durchführung des Versuches ist aufgefallen, dass der Draht trotz der Vorspannung beginnt sich zu verbiegen und das Material zu durchtrennen. Am Ende ist ein gewisser Fortschritt des Heizdrahtes erzielt worden und das Material, durch das der Draht gezogen wurde, enthält eine

gewisse Restwärme. Das Ergebnis war jedoch dasselbe und der Draht brach. Es hat gezeigt, dass die Temperatur des bearbeiteten Bereichs ebenfalls von Bedeutung ist. Die linke Kante des Probekörpers fällt in der Temperatur ab, was bedeutet, dass die Klinge nach einer bestimmten Zeit im Probekörper verbleiben muss, bevor sie sich wieder zu sehr abkühlt und ein Eindringen unmöglich wird. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass folgende Bedingungen für die folgenden Versuche am besten geeignet waren:

- Erhitzen der Probe auf mindestens 80 °C
- Setztemperatur des Drahtes auf die maximal 350 °C.

3.2.4 Mechanische und chemische Kombination

Die mit einer Fräse vorbehandelten Testmodule (vergl. 2.1.2) wurden für unterschiedliche Zeiten in ein Tauchbad aus D-Limonen gegeben. Abbildung 32a zeigt ein Testmodul nach der mechanischen Vorbehandlung und in Abbildung 32b ist die chemische Behandlung des Moduls in D-Limonen für 48 Stunden zu sehen. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die vertikalen Linien gefräst wurden und die horizontalen Linien Teil der Gestaltung des Moduls sind.

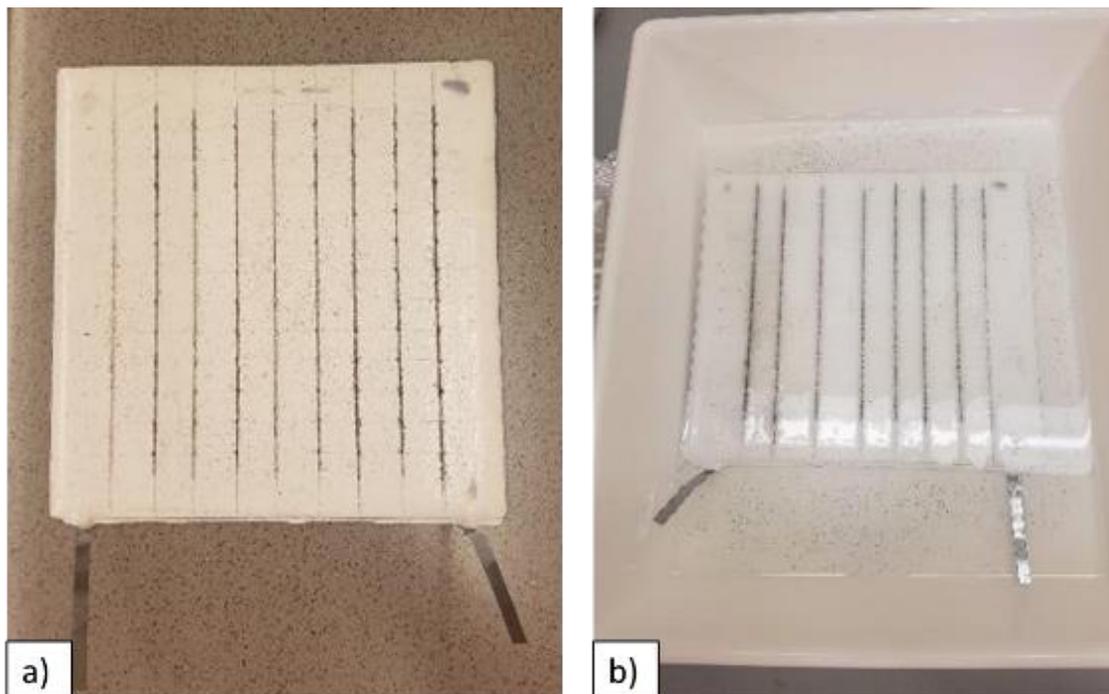


Abbildung 32 Testmodul (Dicke von 4,2 mm, wovon 3,1 mm Glas sind): a) nach der Fräsvorbehandlung; b) im Tauchbad aus D-Limonen

Nachdem das Testmodul 48 Stunden in D-Limonen gelegen hatte, wurde ein Skalpell verwendet, um einen Teil der eingekapselten Siliziumzelle zu entfernen. Dies ist in Abbildung 33b dargestellt.

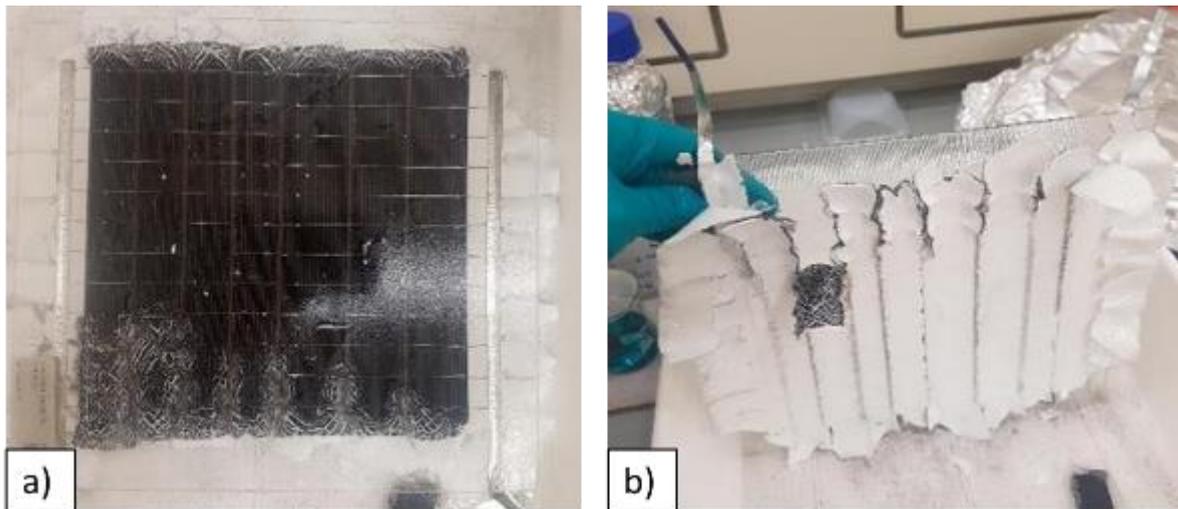


Abbildung 33: a) Vorderansicht nach 48 Stunden in D-Limonen, mit Skalpellbehandlung; b) Rückansicht nach 48 Stunden in D-Limonen, mit Skalpellbehandlung

Parallel dazu wurde ein weiteres Testmodul in einem Tauchbad aus D-Limonen für 120 Stunden behandelt (Abbildung 34).

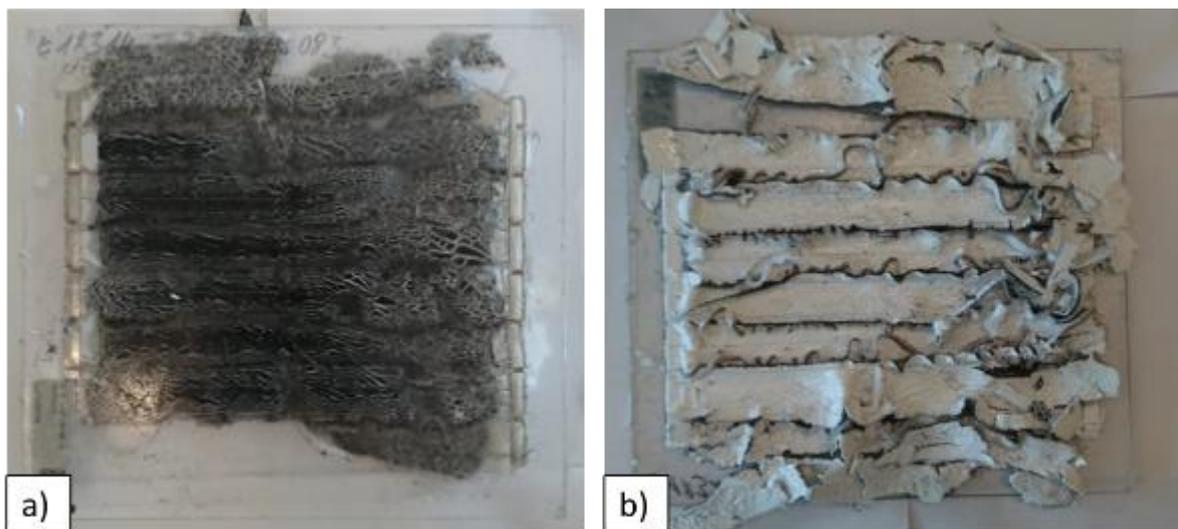


Abbildung 34: Testmodul nach einer chemischen Behandlung in D-Limonen für 120 Stunden: a) Vorderseite; b) Rückseite

Während die Abbildung 34a eine partielle Ablösung des EVA-Laminats zeigt, ist in Abbildung 34b die Wirkung der Delaminierungschemikalie auf den Kunststoff zu erkennen. Es scheint eine Quellung des Kunststoffes stattzufinden.

Zur mechanischen Trennung des Solarglases von dem so angelösten Kunststoff/Siliziumzellen-Verbund wurde das Modul auf einen Tisch eingespannt. Der Schneidedraht wurde erneut verwendet, allerdings bei Raumtemperatur. Dieses Mal wurde er von einem Roboter in der Kraftachse gezogen, so dass nur Zugkräfte in eine Richtung erzeugt wurden. Dabei glitt der Draht zwischen dem Solarglas und der EVA-Folie hindurch. Es wird angenommen, dass die Folie nicht durchtrennt, sondern lediglich die verbleibende Haftkraft der Folien auf dem Glas überwunden wurde. Abbildung 35 zeigt den experimentellen Aufbau sowie die Produkte nach dem Versuch.

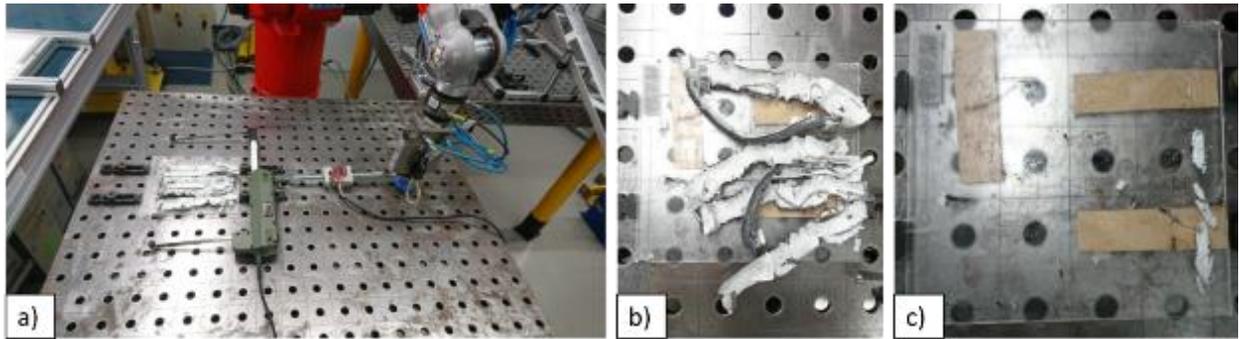


Abbildung 35: a) Versuchsaufbau; b) Modul nach dem Versuch; c) Solarglas mit Folienrückständen

Es ist zu erkennen, dass das Solarglas von der EVA-Folie abgetrennt werden konnte. Allerdings verblieb ein kleiner Rest des Kunststoffes auf dem Solarglas, welches sehr leicht durch Reinigung mit einem trockenen Tuch entfernt werden konnte. Abbildung 36 zeigt das Endergebnis.



Abbildung 36 Zurückgewonnenes Glas nach dem Versuch

Die Überreste der EVA-, Silizium- und Rückseitenfolie zeigt Abbildung 37. Es ist zu erkennen, dass die Siliziumzelle durch die Ausdehnung der Kunststofffolien ebenfalls gebrochen ist. Es wird davon ausgegangen, dass die chemische Zusammensetzung nicht verändert wurde und dass weitere experimentelle Arbeiten dazu beitragen könnten, diese Materialien zu trennen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die erfolgreiche, rückstandsfreie Trennung von Glas möglich ist. Dabei kann ein Roboter eingesetzt werden.



Abbildung 37 EVA-, Si- und Rückseitenfolienrückstände nach dem Experiment.

3.2.5 Produktcharakterisierung

Tabelle 7 listet die Proben sowie die Massen dieser auf. Wie zu erkennen ist, sind die Massen der Proben nahezu identisch. Hierbei stellt die erste Probe (Lfd. Nr. 1) eine unbehandelte Solarglasprobe dar.

Tabelle 7 Masse der entlamierten Solarglasproben in g.

Lfd. Nr.	Masse in g ($\pm 0,0004$ g)
1	-
2	5,7457
3	5,9275
4	5,9079
5	7,0201
6	5,8479
7	5,7363
8	5,8110
9	5,8120
10	5,9436
11	5,9090
12	5,8824

In Tabelle 8 ist der Eisengehalt der Proben mit den gleichen Nummern in Gewichtsprozent aufgelistet. Es ist anzumerken, dass hier ein Mittelwert der Konzentrationen aus jeweils drei Messungen dargestellt ist. Die gesamten Analyseergebnisse sind dem Anhang zu entnehmen.

Tabelle 8: Analyse des Eisengehalts in den Solarglasproben mittels XRF in Gewichts-Prozent.

Lfd. Nr.	Konzentration in Gew.-%	Konzentrationsdifferenz zum Ausgangsmaterial in Gew.-% ($\pm 0,0008$ %)
----------	-------------------------	--------------------------------------------------------------------------

1	0,0202	-
2	0,0225	0,0023
3	0,0205	0,0003
4	0,0207	0,0005
5	0,0170	-0,0032
6	0,0176	-0,0026
7	0,0183	-0,0019
8	0,0173	-0,0029
9	0,0203	0,0001
10	0,0191	-0,0011
11	0,0187	-0,0015
12	0,0189	-0,0013

Es ist zu erkennen, dass der Eisengehalt in den Solarglasproben – im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Lfd. Nr. 1) – nahezu identisch. Die einzelnen Konzentrationsdifferenzen befinden sich im Bereich des Messfehlers des Analysegerätes Spectroscout Geo+. Somit lässt sich zusammenfassen, dass die Behandlung der Solarmodule mit den organischen Chemikalien insgesamt keinen Einfluss auf den Eisengehalt hat.

Transparenzmessungen wurden auch an den gleichen unbehandelten Referenzsolarglas sowie an den 11 behandelten Proben durchgeführt. Die daraus resultierenden Werte sind in der folgenden Tabelle 9 aufgeführt. Die genauen Anforderungen an Transparenz in der Solarindustrie variieren von Hersteller zu Hersteller, aber aus der Literatur²⁶ geht hervor, dass eine Transparenz von mindestens 60% erforderlich ist. Die folgende Tabelle zeigt, dass das zurückgewonnene Glas nach dem Verfahren eine ausreichende Transparenz aufweist, um im Bereich der Photovoltaik wiederverwendet werden zu können.

Tabelle 9 Ergebnisse der Transparenzuntersuchungen.

Lfd. Nr.	Transparenz in % ($\pm 0,1$ %)
2	89,3
3	89,3
4	89,1
5	89,3
6	89,4
7	89,9
8	89,8
9	89,0
10	89,0
11	88,3
12	88,4

3.2.6 Entwickelter ReGCell-Prozess

Die Abbildung 38 zeigt das Fließbild des im Rahmen des Projektes ReGCell entwickelten Prozesses zur Trennung des Solarglases von Dickschichtmodulen. Dabei ist es möglich, Solarglas zu erhalten, ohne seine Eigenschaften zu verändern. Das zweite Produkt, nämlich die noch eingekapselten Siliziumzellen mit den elektrischen Kontakten, können in die pyrometallurgische Aufbereitung gegeben werden. In einer laufende Studienarbeit wird ein Verfahren entwickelt, das die Abtrennung aller enthaltenen Materialien zusätzlich ermöglichen soll.

Im Labormaßstab konnte das Verfahren mit geringem Energieaufwand erfolgreich durchgeführt werden, da sowohl das chemische Tauchbad als auch die mechanische Trennung bei Raumtemperatur stattfanden. Die Chemikalien, die sowohl für die Trennung des Glases vom Modul als auch für die anschließende Reinigung verwendet werden, sind weder für den Menschen noch für die Umwelt besonders gefährlich.

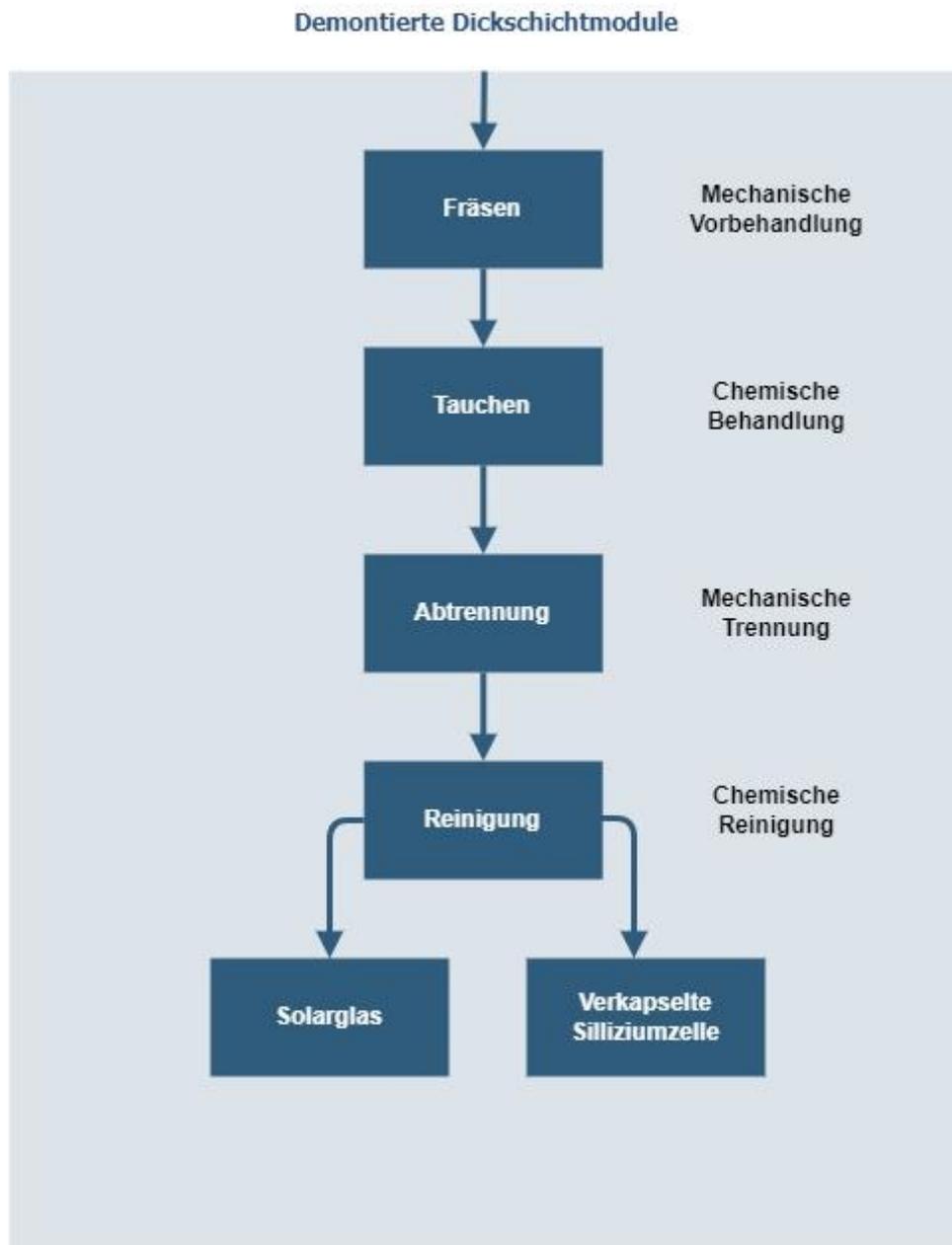


Abbildung 38: Fließbild des ReGCell-Gesamtprozesses zur Separation des Solarglases von Dickschichtphotovoltaikmodulen.

3.3 Ergebnisse der Nachhaltigkeitsbewertung

3.3.1 Marktforschung

Zur Bewertung des Recyclingprozesses von Dickschicht-Photovoltaikmodulen wurde zu Beginn eine Marktstudie durchgeführt. Andere Recyclingverfahren beruhen auf dem Zerkleinern ganzer Scheiben, was eine mögliche Wiederverwendung des Glases nicht zulässt. Ein Hauptziel des ReGCell-Projekts bestand darin, das Flachglas gemäß den Standards und Anforderungen der Photovoltaikhersteller zu recyceln.

3.3.1.1 Recyclingfirmen

Der erste Schritt bestand darin, die Unternehmen ausfindig zu machen, die in Deutschland PV-Recycling betreiben. Aktuell sind in Deutschland vier verschiedene kommerzielle Verfahren für das Recycling von Dickschicht-Photovoltaikmodulen im Einsatz.

Reiling GmbH & Co. KG

Die Firma Reiling verarbeitet Dickschichtmodule mit Hilfe von Schreddern und trennt die einzelnen Fraktionen über verschiedene Sortierverfahren ab. Grobe Verunreinigungen werden zunächst händisch aussortiert. Die Trennung der metallischen Bestandteile sowie Kunststoffe geschieht mittels einer Magnet- bzw. Wirbelstromabscheidung und Absaugung. Das Solarglas wird aufgrund des hohen Anteils an Verunreinigungen in die Schaumglas- oder Glaswolleproduktion zugeführt.²⁷

Heitec Rohstoffe GmbH

Bei der Firma Heitec Rohstoffe GmbH werden bei Dickschichtmodulen zu Beginn händisch der Aluminiumrahmen sowie die Kontakte entfernt. Anschließend wird das Frontglas mittels eines Walzverfahren abgetrennt. Trotz des sehr effektiven Verfahrens, kann das Glas aufgrund von Verunreinigungen nicht in die Flachglasproduktion zugeführt werden, so dass dieses z. B. für die Produktion von Industriefußböden eingesetzt wird.²⁸

LuxChemtech GmbH (Ehemalige Loser Chemie GmbH)

Diese Firma Loser hat ein Verfahren entwickelt, welches Dickschichtmodule recycelt ohne das Frontglas zu zerstören. Hierbei wird mit einem Wasserstrahl gearbeitet und die einzelnen Materialien schichtweise von der Rückseite des Moduls geschnitten. Dadurch wird das Solarglas als Ganzes wiedergewonnen. Die Si-Zellen sowie die EVA- und PVF-Folie werden in Splitterform erhalten.²⁹

PreZero (Ehemalige SUEZ Deutschland GmbH)

Im Rahmen eines durch das Forschungs- und Innovationsprogramm „Horizon 2020“ der Europäischen Union geförderten Projektes wird bei der Firma SUEZ Deutschland GmbH eine Anlage zum Recycling für Dickschichtmodule aufgebaut. Bei diesem Verfahren werden die Module zunächst mechanisch behandelt und zur Entfernung der Polymerschicht pyrolysiert. Dabei bildet sich laut den Projektteilnehmern ein Gasgemisch, das überwiegend aus Methan, Propan und Butan besteht. Anschließend können das Glas sowie der Aluminiumrahmen entnommen werden und direkt in der Produktion eingesetzt werden. Die Nachfrage bei den Projektpartnern ergab, dass es aber bisher noch nicht klar ist, in welcher Qualität das Glas erhalten wird. Angestrebt ist, dass das Glas als

Ganzes erhalten wird und wieder als Solarglas eingesetzt wird oder dass es der Floatglasherstellung zugeführt wird. Allerdings zeigen die bisherigen Versuche, dass einige der Solargläser beim thermischen Prozess zerspringen. Dieses entspricht auch den Ergebnissen unserer Pyrolyse-Untersuchungen. Aus den erhaltenen Solarzellen sollen elektrochemisch die enthaltenen Edelmetalle wiedergewonnen werden.³⁰

Zusätzlich zu diesen etablierten Unternehmen sind in den letzten Jahren mehrere neue Unternehmen aufgetaucht, die nicht unbedingt recyceln, sondern den Modulen ein zweites Leben schenken, entweder durch Aufarbeitung oder Umwidmung. Dies sind diese Unternehmen:

Rinovasol

Nach eigenen Angaben hat die Firma patentierte Technologie zu Aufarbeitungsdienstleistungen anzubieten. Sie können Module reparieren und dabei folgende Probleme beheben: Entlaminierung, Hot-Spots (unterschiedlicher Grad/Intensität), poröse Rückseitenfolien (die zu Rissen führen), Isolationsfehler, Schneckenräder (mit unterschiedlicher Zellenanzahl) sowie "andere Defekte".

Ihre Recyclingdienste beschränken sich auf das Entfernen von Verteilerkästen und Rahmen sowie auf die Entsorgung von Kunststoffen und Kupfer zum Recycling. Zerbrochenes Glas wird dem "Security Glass Recycling" zugeführt.³¹

Sun Crafter

Es handelt sich um ein Start-up-Unternehmen in Berlin, das sich auf die Nutzung von Second-Life-Komponenten spezialisiert hat, um "Energieslösungen" unabhängig von den bestehenden Stromnetzen anzubieten. Sie konzentrieren sich auf drei Marktbereiche:

- Zugang zu Energie und Anwendungen für den produktiven Einsatz: u.a. solarbetriebene Bewässerungspumpen, elektrische Kühlboxen, andere Produktionsmethoden. Sofortige Infrastruktur, z. B. Beleuchtung und Wasser; Betriebsbeleuchtung und andere grundlegende Stromversorgung (z. B. Mobiltelefone - Beleuchtung und Belüftung; netzunabhängige Kliniken.
- Intelligente Mobilität: z. B. E-Scooter/E-Bikes mit Reichweite. Keine Installation erforderlich. Kann in Städten aufgestellt werden.
- Grüne Veranstaltungen: Veranstaltungsmanagement. Geeignet für den Einsatz bei Nacht und in Gebäuden (mit Batterien). Markenfähig, Ladestation usw. 200 W Generator³²

Secondsol

Es handelt sich um einen Online-PV-Marktplatz, auf dem Nutzer Produkte kaufen, verkaufen, Dienstleister finden und eigene Dienstleistungen anbieten können. Sie bieten Reparaturdienste für

PV Module an (für Sturmschäden, Blitzschlag und Überspannung, Schneedruck, Frostschäden, Schäden durch Tiere, Materialschäden; gebrochene Bypass-Dioden, Anschlussdosen, Modulrahmen, Backsheets, Modulkabel, Solarverbinder). Ihr Angebot umfasst nicht Glasbruch, gebrochene Solarzellen, Delamination oder sonstige Schäden (z.B. Hotspots).³³

Take e-way

Sie bieten im Allgemeinen Lösungen für die Einhaltung der WEEE-, Batterie- und Verpackungsvorschriften in ganz Europa an. Nach eigenen Angaben entsorgen sie (unbrauchbare) PV-Zellen am Ende ihrer Lebensdauer. Darüber hinaus unterstützen sie Unternehmen bei Überprüfungsverfahren und stellen sicher, dass die Dokumentationspflichten, der Nachweis der Verwertung und die Entsorgung gesetzeskonform sind.³⁴

Die folgende Tabelle gibt einen zusammenfassenden Überblick über das Angebot der genannten Unternehmen im Bereich des PV-Recyclings.

Tabelle 10 Überblick über das Angebot von Unternehmen im Bereich des PV-Recyclings.

Name	Vollständiges Recycling	Teilweise Verwertung	Zweitverwertung (Second life)	Aufarbeitung/Reparatur	Entsorgung
Reiling GmbH & Co. KG	X	X			
Heitec Rohstoffe GmbH		X			
LuxChemtech GmbH	X				
PreZero	X				
Rinivasol		X			
Sun Crafter			X		
Secondsol				X	
Take e-way					X

3.3.1.2 Marktanalyse

Um das tatsächliche Aufkommen an Photovoltaikabfällen in Deutschland zu ermitteln, wurden zuerst die vorhandenen Studien gesichtet. Die beste Untersuchung fand sich in der IRENA-Studie von 2016³⁵. Die Ergebnisse daraus wurden im Folgenden für das Jahr 2021 extrapoliert. Daraus ergibt sich, dass theoretisch in Deutschland ca. 70.000 Tonnen PV-Abfälle anfallen würden. Davon sind ca. 80% Dickschicht-PV-Module. Wenn die durchschnittliche Masse dieser Module (ca. 20 kg) berücksichtigt wird, müssten theoretisch ca. 3 Mio. Module pro Jahr recycelt werden. Wobei nur etwa ein Viertel davon sichtbar intakte Module wären, so dass die in Deutschland im Jahr 2021 zu erwartende Anzahl an Modulen, die für den ReGCell Prozess geeignet wären, bei weniger als 1 Mio. liegen würde.³⁶

Unsere aktuelle Marktforschung für das Volumen von Photovoltaikmodulen weicht erheblich von dieser extrapolierten theoretischen Zahl ab. Zu unserer Marktforschung wurden PV Cycle, Take-e-way GmbH, BSW-Solar, Remondis GmbH & Co. KG, Germany Trade and Invest GmbH und die Deutsche Umwelthilfe kontaktiert. Die erhaltenen Informationen ergaben, dass tatsächlich bei den genannten Unternehmen viel weniger Module ankamen, da die meisten PV-Abfälle in den Export gehen (häufig Pakistan und Marokko) und nicht im Inland recycelt werden. Inoffiziell wurde uns mitgeteilt, dass PV-Cycle³⁷ und Take-e-way³⁸ in Deutschland für das Jahr 2021 insgesamt nur etwa 8.000 Tonnen PV-Abfall melden. Damit würden nur ca. 80.000 (anstatt 1 Mio.) sichtbar intakte Dickschichtmodule im Jahr 2021 in Deutschland für das für das ReGCell-Verfahren maximal zur Verfügung stehen. Für eine potentielle Installation des Verfahrens bei einer Firma muss noch berücksichtigt werden, dass viele dieser Module auch in anderen Firmen recycelt werden würden (vergl. 3.2.2).

Ein Ziel des Projektes war, dass die wiedergewonnenen Solarglasscheiben in die Produktion von neuen Photovoltaikmodulen gebracht werden (ReManufacturing). Um das zu realisieren, müssen die Scheiben die Qualitätsanforderungen an das Flachglas, das von Photovoltaik-Produzenten akzeptiert wird, erreichen. Prinzipiell wurde das ReGCell-Verfahren so konzipiert, dass das Glas von Photovoltaikmodulen jeder Größe zurückgewonnen werden kann und dass die Transparenz und Zusammensetzung des Glases unverändert bleiben. Damit wären sehr gute Voraussetzungen für ein ReManufacturing gegeben. Gängige Module haben eine Größe von etwa 2000 mm x 1000 mm x 35 mm. Der Marktpreis für solches Panel beträgt ca. 200 Euro pro Stück. Leider konnte aber kein Produzent in Deutschland gefunden werden, der an den Solarglasscheiben interessiert war. Gründe dafür sind zum einen, dass es nur noch sehr wenige PV-Hersteller in Deutschland gibt, und zum anderen, dass moderne Module viele unterschiedliche und wechselnde Formate haben. Dadurch ist es unwahrscheinlich, dass die Formate der wiedergewonnenen Scheiben geeignet für die Produktion neuer PV-Module sind.

Deshalb wurde außerdem geprüft, ob es Firmen gibt, die die erhaltene Solarscheiben in das Flachglasrecycling geben würden. Mit der Firma Reiling GmbH & Co. KG wurde ein passender Partner gefunden. Reiling ist Experte für Glasrecycling und seit mehr als 60 Jahren in diesem Geschäft tätig. Die Firma hat ihr Interesse an unserem Glas bekundet und auch mehrere Proben unserer Produkte analysiert. Diese Analysen haben ergeben, dass die Qualität für das Flachglasrecycling ausreicht, der Abnahmepreis allerdings von der Jahresmenge abhängen würde und zwischen 70 und 40 Euro pro Tonne betragen würde (vergl. 3.2.2).

Darüber hinaus wurden die Recyclingfirmen Aurubis, Umicore und Mairec Edelmetallrecycling kontaktiert, ob sie das erhaltene EVA-Silizium-Silber Laminat abnehmen würden. Nur letztgenannte Firma hat uns wenigstens einen Abnahmepreis im Rahmen des Silbergehaltes angeboten.

3.3.2 Materialflusskostenanalyse

Zur ökonomischen Bewertung des hier entwickelten Verfahrens im Pilotmaßstabs wurde zunächst alle Material- und Energieflüsse sowie die jeweiligen Kosten dieser identifiziert und anschließend die sogenannte Materialflusskostenanalyse (MFCA) durchgeführt.

Für die Berechnungen wurden die folgenden Annahmen getroffen (vergl. 3.2.1):

- 80.000 sichtbar intakte Dickschichtmodule stehen im Jahr 2021 in Deutschland zur Wiederverwertung zur Verfügung.
- 10 konkurrierende Unternehmen wurden in Betracht gezogen (darunter Recyclingunternehmen und Second-Life-Anbieter sowie potenzielle neue Anbieter), die sich den Markt teilen müssten. In Anbetracht der Größe dieser anderen Unternehmen rechnen wir mit 10.000 Modulen pro Jahr.
- Damit sind auf die produktiven Arbeitstage etwa 43 Module pro Tag für den ReGCell Prozess verfügbar.

Zur Berechnung der Kosten des Verfahrens wurde dieses in insgesamt sieben Schritten unterteilt, welche als Mengenzentren (Englisch Quantity Center, QC) bezeichnet werden (Abbildung 39). Für jede Mengenzentrale werden die einzelnen Kosten für den Input und Output in den jeweiligen Prozessschritt (Gerätekosten bei Abschreibung auf 5 Jahre, Energie-, Arbeits-, Material- und Abfallmanagementkosten sowie Kosten der Hilfsstoffe) berücksichtigt.

In Abbildung 39 ist eine visuelle und schriftliche Beschreibung der einzelnen QCs und der Reihenfolge, in der sie im gesamten Prozess ablaufen, dargestellt.

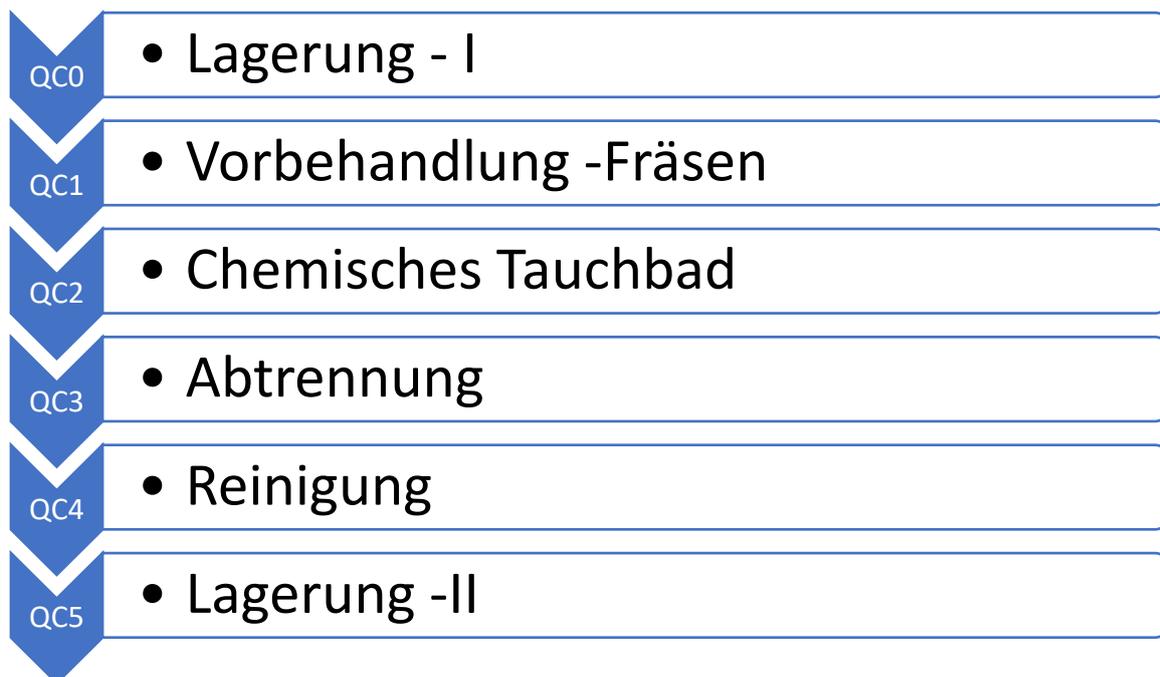


Abbildung 39 Mengenzentren (QC) des Gesamtprozesses zur Separation des Solarglases von Dickschichtmodulen.

3.3.2.1 QCo - Lagerung - I

Zu Beginn des Verfahrens werden die Einsatzmaterialien (hier: PV-Module sowie weitere Rohstoffe wie z.B. Chemikalien) angeliefert und in einem Lager den jeweiligen Sicherheitsbestimmungen entsprechend aufbewahrt. Die Endprodukte und Abfälle werden später in dem gleichen Lager aufgefangen. Angenommen wird, dass die Lieferung einmal pro Woche erfolgt. Es gibt geeignete Lagerboxen und Transportwagen. Vom Lager bzw. zum Lager erfolgt der Transport von zwei Arbeitskräften zum bzw. vom Produktionsprozess. Diese Arbeitskräfte sind auch mit den sonstigen Arbeiten im Lager beschäftigt.

3.3.2.2 QC1 - Vorbehandlung - Fräsen

In QC1 werden mit einer geeigneten Fräse etwa 100 Rillen auf der Rückseite der Platte angebracht. Die Rillen sind 0,85 Millimeter tief und 1 Millimeter breit. Diese Rillen verlaufen über die gesamte Breite des Moduls. Dadurch wird den Chemikalien eine größere Oberfläche geboten, um mit der Rückseitenfolie und dem Verkapselungsmaterial des Moduls zu interagieren. Für das Fräsen sind zwei Mitarbeiter jeweils 3 Stunden täglich beschäftigt. Darüber hinaus wird einer dieser Mitarbeiter für den Abtransport von beim Fräsen gebrochenen Modulen zuständig sein.

3.3.2.3 QC2 - Chemisches Tauchbad

In QC2 wird ein Tauchbad mit den Maßen 3 m x 2,4 m x 2,5 m mit 7000 Liter D-Limonen gefüllt. Pro Jahr wird die Flüssigkeit einmal insgesamt ausgetauscht (4 mal zu 25 %). Die Module aus dem vorherigen Schritt (QC2) werden in das Chemikalie mit Hilfe eines Zweiträgerkrans, der entlang der Breite des Bades in einer Höhe von 5 Metern über dem Boden angebracht ist, getaucht. Nach einer Verweilzeit von 72 Stunden im D-Limonen-Bad werden die Module in QC4 zur Reinigung in ein schnelles Tauchbad gelegt. Ein Mitarbeiter überwacht den Prozess etwa eine Stunde am Tag.

3.3.2.4 QC3 – Reinigung

In QC3 wird ein Tauchbad (identisch mit dem aus QC2) mit ebenfalls 7000 Litern aus Isopropanol und Tensiden gefüllt. Diese Flüssigkeit muss kontinuierliche aufgefüllt werden, so dass insgesamt pro Jahr wieder 7000 Liter anfallen. Die Module werden nur kurz eingetaucht, um überschüssiges Chemikalie aus dem chemischen Tauchbad (QC2) zu entfernen. Ein Mitarbeiter überwacht den Prozess etwa eine Stunde am Tag.

3.3.2.5 Q3 - Abtrennung

Über den Kran mit Hilfe von zwei Mitarbeitenden wird jedes Modul auf einem Tisch fixiert. Dort erfolgt mit Hilfe eines Schneiddrahtes, der entlang der Breite der Platte angebracht ist, die Abtrennung des Kunststoff/Si/Ag-Laminats. Dazu zieht eine Anlage, welche durch einen Elektromotor betrieben wird, die Klinge mit einem Drehmoment von 130 Nm durch das Modul.

Dadurch löst sich das Glas vom Kunststofflaminat. Die Solarglasscheiben sowie die Kunststoff/Si/Ag-Lamine werden separat gesammelt.

3.3.2.6 QC4 - Reinigung

In QC₃ wird ein Tauchbad (identisch mit dem aus QC₂) mit ebenfalls 7000 Litern aus Isopropanol und Tensiden gefüllt. Diese Flüssigkeit muss kontinuierliche aufgefüllt werden, so dass insgesamt pro Jahr wieder 7000 Liter anfallen. Das entlamierte Glas wird nur kurz eingetaucht, um überschüssiges Chemikalie aus dem chemischen Tauchbad (QC₂) zu entfernen. Ein Mitarbeiter überwacht den Prozess etwa eine Stunde am Tag. Das Solarglas wird nun zur letzten Stufe (QC₅) transportiert.

3.3.2.7 QC5 - Lagerung - II

Die Endprodukte werden ins Lager gebracht und dort bis zum Verkauf gelagert. Der Verwertungsprozess ist an dieser Stelle abgeschlossen.

Für eine Einschätzung der Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses wurden für die einzelnen Mengenstellen (QC) die jeweilige Eingabe (Input) sowie Ausgabe (Output) berechnet. Der Input beinhaltet immer alle Material-, Energie- und Personalkosten sowie die Kosten für die einzelnen Investitionen und das Abfallmanagement. Der Output von QC₀ bis QC₅ sind die Module, die entweder intakt oder beschädigt die nächste Mengenstelle erreichen. Am Ende werden die Produkte (Glas und Kunststoff/Si/Ag-Laminats) erhalten. Da es in jedem Schritt des gesamten Verwertungsprozesses zu physischen Schäden am Glas kommen kann, wurde darüber hinaus angenommen, dass der Verlust von Glasscheiben in jedem Mengenzentrum zwischen 1 % und 3 % liegt. Daher wurde für die Analyse des Outputs die Menge an Input entsprechend reduziert. Weiterhin wurde angenommen, dass ein PV-Modul, welches beschädigt wird, bevor dieses entlamiert werden kann, zur ordnungsgemäßen Entsorgung oder Weiterverwertung an entsprechende Unternehmen gegeben und das möglicherweise beschädigte Solarglas von entlamierten Modulen an ein Flachglasrecyclingunternehmen verkauft wird. Darüber hinaus wurden die potenziellen Einnahmen durch den Verkauf des wiedergewonnenen Flachglases an Reiling mit 50 Euro pro Tonne und die durch den Verkauf des Kunststoff/Si/Ag-Laminats an Mairec Edelmetallrecycling mit dem Preis für den Silbergehalt (ca. 1 %) angesetzt.

3.3.2.8 Ergebnisse der Materialflusskostenanalyse

In Abbildung 40 und Tabelle 11 sind die einzelnen Kosten des Gesamtprozesses dargestellt. Zusätzlich werden die durch Produkte und Nebenprodukte geschätzten Einnahmen ebenfalls aufgezeigt.

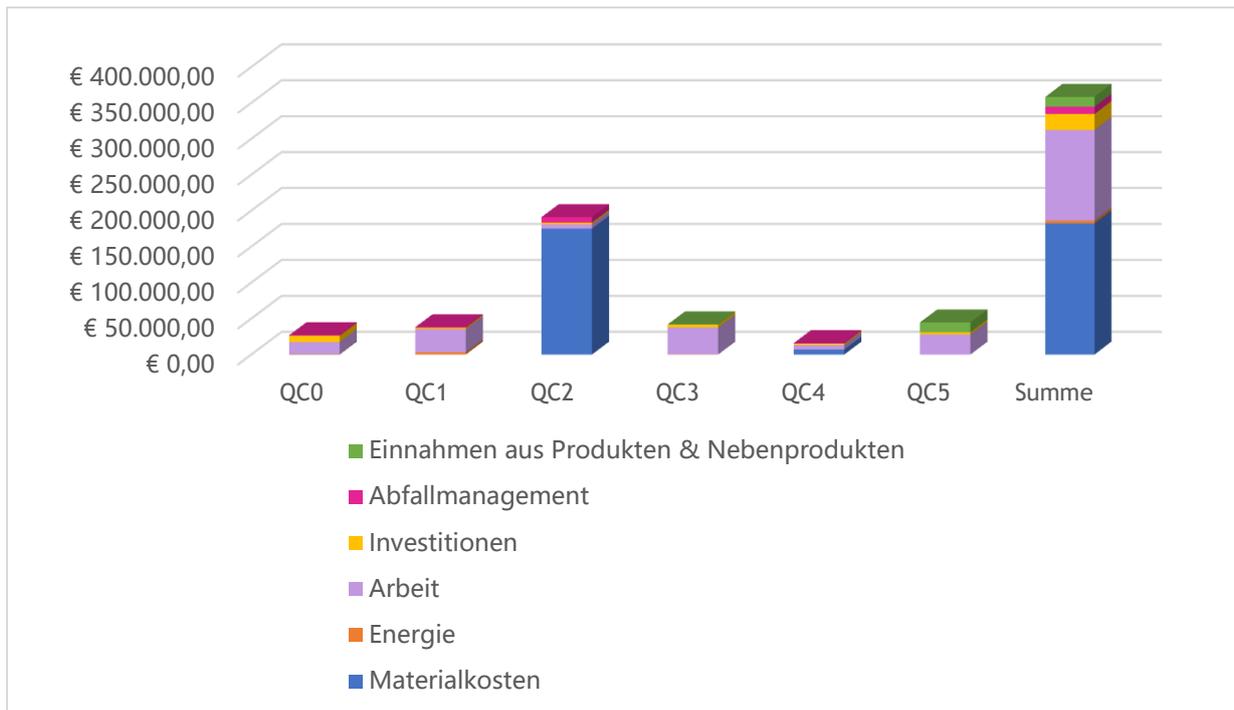


Abbildung 40: Grafische Darstellung der Kosten und Einnahmen der einzelnen Mengenstellen Q0 bis Q5.

Zur besseren Erläuterung der Berechnungen, die für jeden QC durchgeführt wurden, zeigt Tabelle 12 die Eingabe-/Ausgabetable (Input/Output) für QC2. Wie bereits erwähnt, werden dabei alle Eingaben berücksichtigt, einschließlich Energie, Material, Arbeit und Investitionen. Es werden auch alle Outputs berücksichtigt, einschließlich des Produkts, das zu den nächsten QCs geht, und der Kosten für die Abfallentsorgung. Es ist möglich, sich einen Überblick über die gesamte Phase des Prozesses zu verschaffen. Diese Berechnungen wurden für jeden QC durchgeführt.

Tabelle 11 Zusammenfassung Materialflusskostenanalyse

	QC0	QC1	QC2	QC3	QC4	QC5	Total
Materialkosten	-€ 270,00		-€ 175.000,00		-€ 7.000,00		-€ 181.151,20
Energie	-€ 526,80	-€ 3.246,14	-€ 13,04	-€ 103,44	-€ 13,04		-€ 3.879,18
Arbeit	-€ 16.560,00	-€ 31.824,00	-€ 6.084,00	-€ 37.440,00	-€ 6.084,00	-€ 28.037,14	-€ 125.013,68
Investitionen	-€ 8.760,00	-€ 2.250,00	-€ 2.113,33	-€ 4.040,00	-€ 2.113,33	-€ 3.008,00	-€ 22.101,18
Abfallmanagement	-€ 756,00	-€ 756	-€ 7756		-€ 756,00		-€ 10.024,00
Produkte & Nebenprodukte				€ 208,00		€ 13.561,00	€ 13.561,00
Gesamtsumme							-€ 355.730,24

Tabelle 12 Eingabe-/Ausgabetablelle für QC2 Chemisches Tauchbad

INPUT					
Energiebedarf	Energiebedarf/ kW	Laufzeit / Stunden/Jahr	Kosten / euro/kWh	Kosten / Euro/Jahr	Anmerkungen
Greifer/Rollensysteme	1,1	54,000	0,2195	€ 13,04	
MaterialeinsatzTab	Stück/Tag	Stück/Jahr	Kosten Euro / Stück	Kosten / Euro/Jahr	
Module	40	9.405	0,00		
D Limonene (Liter)	30	7.000	25	€175.000	25 Euro pro Liter
Arbeitszeit	Zeit / Stunden/Tag	Zeit / Stunden/Jahr	Gehalt / Euro/Std.	Kosten / Euro/Jahr	
Bediener 1	1,00	234	20	€ 4.680,00	
Fahrer	0,3	70,2	20	€ 1.404,00	Einmal pro Monat
Investitionen	Kosten/Euro	Amortisationszeit / Jahr	Vermögenswerte Bergungswert	Kosten / Euro/Jahr	
Badewanne	4000	5	0	€ 800,00	V=18720 L. Behälter mit einem Deckel.
Greifersystem	6566,67	5	0	€1.313,33	Aufgeteilt auf 3 QCs
Quantity Center					
Name des Prozesses	QC2: Chemisches Tauchbad				
OUTPUT					
Produkt	Stück/Tag	Stück/Jahr	Kosten Euro / Stück	Kosten / Euro/Jahr	
Modul	39	9.123			
Abfall	Stück/Tag	Stück/Jahr	Kosten Euro / Stück	Kosten / Euro/Jahr	
Gebrochene Module	1	282	3	€ 912	Geplante Sammlung 5 Tonnen
D Limonen Entsorgung	30,00	7000	1	€ 7.000,00	Einmal pro Jahr
Nebenprodukt	Gewicht / kg/Tag	Gewicht / kg/Jahr	Euro/kg	Kosten / Euro/Jahr	

Die MFCA ergibt mit den derzeitigen Annahmen, dass das Verfahren nicht kostentragend ist. Dies resultiert daraus, dass nach unserer jetzigen Marktrecherche ausschließlich über das wiedergewonnene Solarglas in Scherbenqualität sowie für das auf der Siliziumzelle befindliche Silber Einnahmen generiert werden können. Eine Break-Even-Analyse zeigt, dass ab Einnahmen von ca. 40 Euro das Verfahren kostendeckend arbeiten könnte. Dafür müssten die Einnahmen erhöht werden. Das könnte durch den Verkauf der Glasscheiben (nicht zum Scherbenpreis) und der weiteren enthaltenen Materialien erreicht werden. Ersteres erscheint nach unserer Recherche unwahrscheinlich. Um hier zu optimieren, läuft deshalb die erwähnte Studienarbeit für eine weitere Behandlung der Kunststoff/Siliziumzellen-Fraktion. Das Ziel ist das Silizium und die elektrischen Kontakte von der Kunststoffummantelung zu befreien und letztendlich durch einen einfachen Verfahrensschritt auch aus diesen Materialien Einnahmen zu generieren. Eine angepasste MFCA zeigt, dass durch diesen zusätzlichen Verkauf von dem Silizium das Verfahren insgesamt gewinnbringend durchgeführt werden könnte.

Außerdem könnte ein anderer Ansatz sein, mit geschredderten Modulen zu starten. Unsere Vorversuche zeigen, dass wir hieraus mit unserem chemischen Entlaminierungsschritt reine Solarglas-Scherben erhalten würden. Diese Scherben könnten genauso an die Flachglasrecycler verkauft werden, es könnten aber die beiden mechanischen Schritte im bisherigen Prozess eingespart werden. Damit wäre der Prozess kostengünstiger. Eine weitere Kostenreduzierung könnte durch den Einsatz der Chemikalien X und Y erreicht werden, da beide kostengünstigere Alternative zu D-Limonen darstellen. Damit würde das Verfahren noch wirtschaftlicher durchführbar sein. In Abschnitt 3.3.5 ist zu sehen, dass damit der Prozess auch noch mal geringere Risiken für die Umwelt und Arbeitnehmer beinhalten würde.

3.3.3 Ökobilanzierung (LCA)

Wie bereits erwähnt, wurden die LCAs im Vergleich zur Flachglasherstellung durchgeführt, um festzustellen, ob das RegCell-Verfahren ökologisch vorteilhaft ist. Die Analyse wurde für 1 Kilogramm einer zurückgewonnenen Glasscheibe durchgeführt. Die traditionellen Flachglasherstellung ist wesentlich energieintensiver. Es muss eine Temperatur von 1500° C gehalten werden. Einige Rohstoffe wie Branntkalk und die Herstellung von Soda tragen hier ebenfalls zur Umweltbelastung bei. Im ReGCell Verfahren sind dagegen weder hohe Energieeinträge notwendig, noch fallen große Umweltbelastungen bei der Herstellung von D-Limonen an.

Tabelle 13 zeigt einen detaillierten Überblick über die verschiedenen Kategorien, die bei der Erstellung dieser Ökobilanz berücksichtigt wurden. Abbildung 41 veranschaulicht diesen Vergleich.

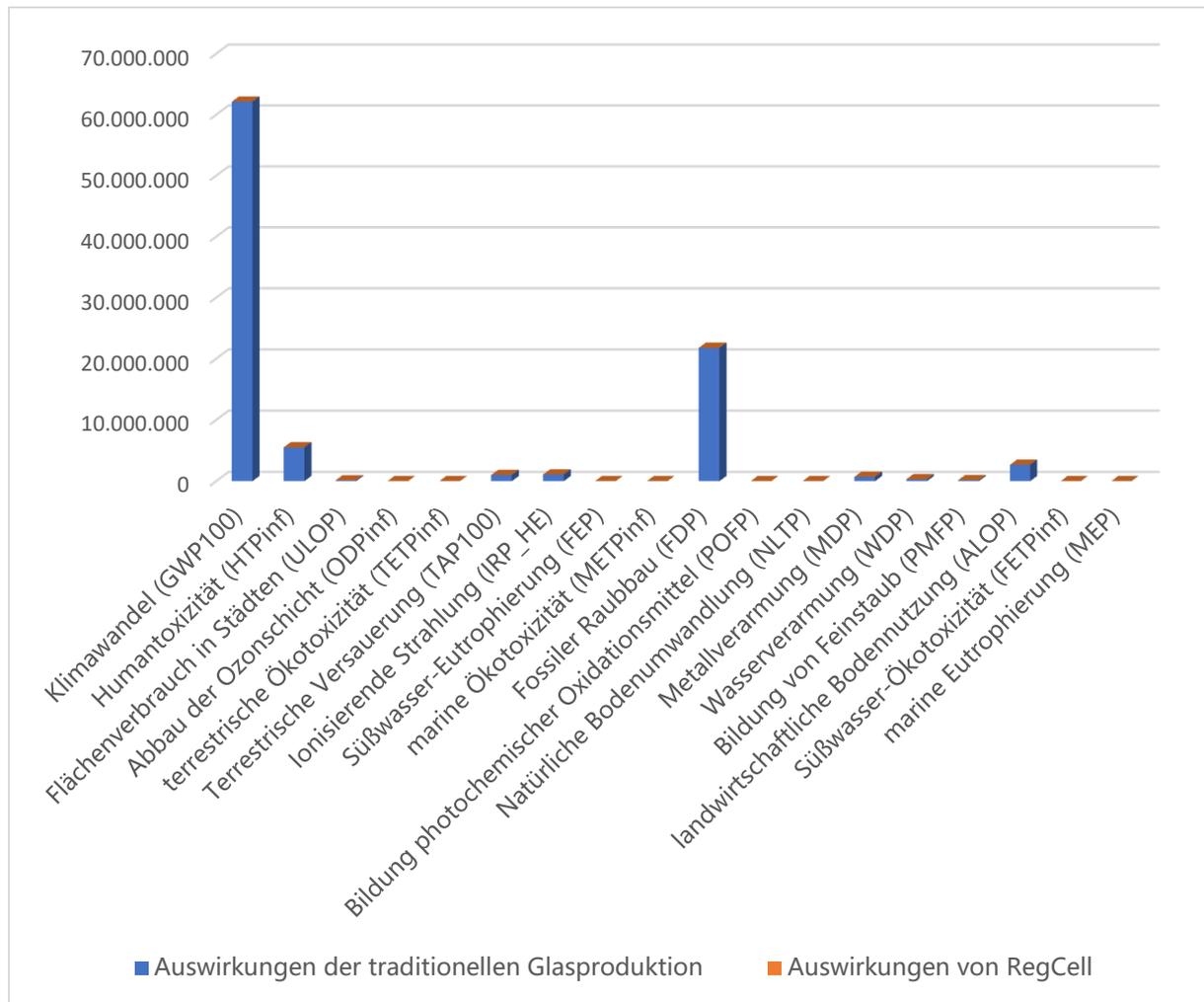


Abbildung 41 Vergleich der ökologischen Auswirkungen von ReGCell und der traditionellen Glasherstellung.

Die Ökobilanz bestätigt, dass das mit dem ReGCell-Verfahren zurückgewonnene Glas wesentlich umweltfreundlicher ist als das, das aus der Primärproduktion stammt.

Tabelle 13 Vergleich der ökologischen Auswirkungen von ReGCell und der traditionellen Glasherstellung.

Kategorie	Auswirkungen der traditionellen Glasproduktion	Auswirkungen von RegCell	Einheit
Klimawandel (GWP ₁₀₀)	62.125.164	0.00628	kg CO ₂ -Eq
Humantoxizität (HTP _{inf})	5.512.569	0.00285	kg 1,4-DCB-Eq
Flächenverbrauch in Städten (ULOP)	125.387	4	m ² a
Abbau der Ozonschicht (ODP _{inf})	6,92E+00	1,21E-03	kg CFC-11-Eq
terrestrische Ökotoxizität (TETP _{inf})	0.01017	4,39E-02	kg 1,4-DCB-Eq
Terrestrische Versauerung (TAP ₁₀₀)	1.003.461	3	kg SO ₂ -Eq
Ionisierende Strahlung (IRP_HE)	1.091.013	0.07774	kg U ₂₃₅ -Eq
Süßwasser-Eutrophierung (FEP)	0.04883	2,35E-01	kg P-Eq
marine Ökotoxizität (METP _{inf})	0.50070	3	kg 1,4-DB-Eq
Fossiler Raubbau (FDP)	21.766.089	0.00112	kg oil-Eq
Bildung photochemischer Oxidationsmittel (POFP)	0.78909	2	kg NMVOC-Eq
Natürliche Bodenumwandlung (NLTP)	-0.00826	-3,08E-02	m ²
Metallverarmung (MDP)	693.578	0.00044	kg Fe-Eq
Wasserverarmung (WDP)	302.168	0.00044	m ³ water-Eq
Bildung von Feinstaub (PMFP)	151.836	1	kg PM ₁₀ -Eq
landwirtschaftliche Bodennutzung (ALOP)	2.663.085	0.00064	m ² a
Süßwasser-Ökotoxizität (FETP _{inf})	0.40123	2	kg 1,4-DCB-Eq
marine Eutrophierung (MEP)	0.38945	5,85E-01	kg N-Eq

3.3.4 Risikopotential anhand der GHS-Kriterien

Eine grobe Analyse der Risikopotentiale ist in Tabelle 14 dargestellt. Diese basiert auf den GHS-Kriterien (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals). Sie soll im Rahmen der Studienarbeit noch detaillierter erfolgen und mit den Delaminierungspotentialen zusammengeführt werden.

Tabelle 14 Risikomatrix zur Einstufung der eingesetzten Chemikalien hinsichtlich der Gefahren für Mensch und Umwelt.

	Umweltschädlichkeit gering	Umweltschädlichkeit medium	Umweltschädlichkeit hoch
Arbeitssicherheit hoch		D-Limonen	
Arbeitssicherheit medium	Chemikalie X Chemikalie Y		
Arbeitssicherheit gering		Toluol	

4 Öffentlichkeitsarbeit

Die wichtigsten Ergebnisse des Projektes wurden bereits bei der Materials Week 2021 der DGM (Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V.) im Rahmen der Session „Circular Materials“ in einer online Posterpräsentation einem internationalen Publikum vorgestellt. Außerdem wurden zwei Beiträge für die MSE 2022 eingereicht, die im September dieses Jahres in Darmstadt stattfinden soll. Darüber hinaus ist ein Artikel in Arbeit, der in der Zeitschrift „Waste Management: International Journal of Integrated Waste Management, Science and Technology“ publiziert werden soll.

Das ReGCell-Projekt dient in zwei Vorlesungen der SRH Berlin University of Applied Sciences als Beispiel. Es wurde zudem innerhalb des Colloquiums der Berlin School of Technology der SRH Berlin sowie innerhalb des Colloquiums des Fraunhofer IWKS vorgestellt.

Im Rahmen des Projektes wurde zudem über den Austausch mit verschiedenen deutschen Akteuren in der PV-Recycling Industrie für die Bekanntheit des Verfahrens gesorgt. Dieses sind u.a. Dr. Wambach (Mitbegründer von PV Cycle und Organisator der 38. Europäischen Konferenz und Ausstellung für Photovoltaische Solarenergie), Herr Liebscher (Meyer Burger Industries GmbH), Dr. Palitzsch (LuxChemtech GmbH) und Benedikt Heitmann (Vertreter der Reiling GmbH & Co. KG).

An der TH Aschaffenburg wurde im Rahmen des Projektes eine Bachelorarbeit durchgeführt und an der SRH Berlin wurde eine Masterarbeit und eine Studienarbeit fertiggestellt, eine weitere Studienarbeit ist in Bearbeitung.

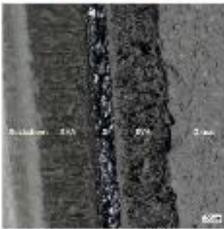
REGCCELL

RECYCLING OF GLASS AND SILICON CELLS FROM PV SYSTEMS

BY DAMIREZ, ARANTZA; ADAMIETZ, LUKAS; BRUNN, PARTNUT; CZINKI, ALEXANDER; DIAZ, FABIAN; BECK, GISELA

INSTITUTE OF APPLIED RESOURCE STRATEGIES AT THE GILKIN UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES, RWTH AACHEN UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES, IAS - INSTITUTE FOR METALS AND METAL RECYCLING, INSTITUTE AND CHAIR AT RWTH AACHEN UNIVERSITY

INTRODUCTION



The goal of the project was to develop an environmentally and economically feasible process to recycle broken PV solar panels and to demonstrate process.

It was conducted at laboratory scale working with test modules (2022 cm² on average). Figure 1 shows the general construction of PV test modules consisting of the front cell, a substrate, a layer of silicon (Si) or monocrystalline silicon (Si) and a backsheet followed by the spacer. It is a three-step process that includes mechanical pretreatment of the panels, a chemical step, a chemical step, a chemical step, and other recycling steps that are not yet fully tested mechanical separation.

As an alternative to the chemical/mechanical pretreatment, chemical and microwave pretreatment was investigated.

MACHINE ASSISTED MECHANICAL SEPARATION

03



Following a cleaning and drying process, the module (see Fig. 1) was subjected to machine-assisted mechanical separation. The waste water was collected in a container (Fig. 2).

CONVENTIONAL PYROLYSIS

High-temperature treatment of PV modules at 450°C.

- Generation of smaller gas molecules
- Generation of condensable gases
- Generation of condensable solid waste
- High energy consumption



MICROWAVE PYROLYSIS

Low-temperature treatment of PV modules at 100°C.

- High energy consumption
- High energy consumption
- High energy consumption



MECHANICAL PRETREATMENT

01



Figure 2 shows the first step of the process, during which the surface of the module was subjected to mechanical pretreatment. The surface of the monocrystalline silicon was milled to a low homogeneous distribution of the chemical solvent in the next step.

CHEMICAL BATH

02



Following the principles of green chemistry, the module is first placed in a chemical bath. The goal is to dissolve the EVA encapsulation at room temperature. Figure 3 shows the beginning of the process. Figure 4 and 5 show how the EVA breaks down with time (24 hours and 48 hours).

OUTCOME



In the end, it was possible to obtain the glass front (Figure 6), with almost no change in integrity. It contained the low-low concentration (0.01-0.02) of silicon.



The Si₂ was recovered at 100°C (Fig. 7).

SUMMARY

- The project proved successful as it produced an eco-friendly and improved recycling process.
- The research determined the quality and quantity of the products.
- The study revealed some problems in the EVA recycling process, possibly the need in some materials for efficient processes.
- Several particles and intermediate components were considered to address the same requirements to be used as a recycling process.
- As part of the project, there was a technical discussion on the process, which included the material recovery and the PV. The material should be further technically improved, conditions in Germany, don't allow for it, to the number of panels that are available for recycling is too low for the project to be viable at present.

The authors acknowledge the financial support from the German Federal Environmental Foundation (2016/2017 Bundesstiftung Umwelt (BSU)) for the project 1800001 (project number 599400).






Abbildung 42 Poster über den Gesamtprozess zur Separation des Solarglases von Dickschichtmodulen im Rahmen der Konferenz „MaterialsWeek 2021“ der DGM e.V. am 07.09.2021.

5 Fazit

Im Rahmen des Projektes wurde erfolgreiches ein 4-Schritt-Verfahren zur Entlaminierung von Solarmodulen und zur Rückgewinnung von intakten Solarglas-Scheiben für die Wiederverwendung oder Wiederaufbereitung entwickelt. In diesem Verfahren erfolgt keine Down-Cycling des Glases wie es bei den meisten PV-Recyclingprozessen erfolgt. Das hier entwickelte Verfahren basiert auf zwei mechanischen sowie zwei chemischen Schritten. Es benötigt wenig gefährliche und umweltrelevante Chemikalien und wenig Energie, da ausschließlich bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann. Die Produkte sind die intakten Flachglasscheiben und die in einem EVA-Laminat eingekapselten Siliziumzelle mit Leiterbahnen. Eine laufende Studienarbeit soll die erfolgreiche Trennung dieser Materialien zusätzlich ermöglichen.

Eine Marktrecherche und Materialflusskostenanalyse (MFCA) hat ergeben, dass die Umsetzung dieses Verfahrens in Deutschland derzeit nicht wirtschaftlich ist. Dies liegt hauptsächlich daran, dass die intakten Solarglas-Scheiben nur zu einem Preis verkauft werden kann, welcher Flachglas-Scherben entspricht. Abnehmer für die Scheiben konnten nicht gefunden werden. Daher werden aktuell verschiedene mögliche Szenarien erarbeitet, um die Wirtschaftlichkeit des Prozesses weiter zu erhöhen. Zumal sich bestätigt hat, dass das Verfahren unter Umweltgesichtspunkten viel besser ist als die Herstellung von neuem Glas aus Rohstoffen. Hierzu soll unter anderem in einem weiteren Verfahrensschritt das Silizium wiedergewonnen werden. Auch der Einsatz von geschredderten Modulen und der zusätzlichen Wiedergewinnung der Kunststoffe wird zusammen angedacht. Daneben hat Hanwha Q Cells das Projekt begleitet und möchte das Verfahren für die Analyse von Testmodulen nach Testmessungen einsetzen. Außerdem soll in einem Anschlussprojekt an der Firma Ashford und Beck Circular Technologies zusammen mit Hanwha QCells zukünftig das optimierte ReGCell-Verfahren installiert werden.

6 Literaturverzeichnis

- (1) Wambach, K. *Life Cycle Inventory of Current Photovoltaic Module Recycling Processes in Europe* *Life Cycle Inventory of Current Photovoltaic Module Recycling Processes in Europe Operating Agent*; 2017.
- (2) Xu, Y.; Li, J.; Tan, Q.; Peters, A. L.; Yang, C. Global Status of Recycling Waste Solar Panels: A Review. *Waste Manag.* **2018**, *75*, 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.036>.
- (3) *Global Photovoltaic Power Potential by Country*; 2020. <https://doi.org/10.1596/34102>.
- (4) Chowdhury, M. S.; Rahman, K. S.; Chowdhury, T.; Nuthammachot, N.; Techato, K.; Akhtaruzzaman, M.; Tiong, S. K.; Sopian, K.; Amin, N. An Overview of Solar Photovoltaic Panels' End-of-Life Material Recycling. *Energy Strateg. Rev.* **2020**, *27*, 100431. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.100431>.
- (5) Informationsportal Erneuerbare Energien - Erneuerbare-Energien-Gesetz https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Dossier/eeg.html?cms_docId=71110 (accessed Jun 2, 2021).
- (6) Jäger-Waldau, A. *PV Status Report 2019*; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2019. <https://doi.org/10.2760/326629>.
- (7) Wirth, H.; Fraunhofer ISE. *Aktuelle Fakten Zur Photovoltaik in Deutschland*; 2021.
- (8) Umwelt Bundesamt. *Empfehlungen Des UBA Für Die Weiterentwicklung Der Behandlungsanforderungen Nach ElektroG Bericht*; 2020.
- (9) Deutsche Umwelthilfe. *Kreislaufwirtschaft in Der Solarbranche Stärken. Alte Photovoltaik-Module Für Den Klima- Und Ressourcenschutz Nutzen*; 2021.
- (10) Dufloy, J. R.; Peeters, J. R.; Altamirano, D.; Bracquene, E.; Dewulf, W. Demanufacturing Photovoltaic Panels: Comparison of End-of-Life Treatment Strategies for Improved Resource Recovery. *CIRP Ann.* **2018**, *67* (1), 29–32. <https://doi.org/10.1016/J.CIRP.2018.04.053>.
- (11) Deng, R.; Chang, N. L.; Ouyang, Z.; Chong, C. M. A Techno-Economic Review of Silicon Photovoltaic Module Recycling. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *109* (April), 532–550. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.020>.
- (12) Kühnle, E. Nachhaltige Recyclingkonzepte für Photovoltaikindustrie https://www.top50-solar.de/experten-forum-energiewende/fileadmin/user_upload/PDF/498-243-Kuehnle-Recycling.pdf (accessed Aug 13, 2021).
- (13) Hahne, A.; Hirn, G. *Recycling von Photovoltaik-Modulen*; 2016.
- (14) Sander, K. et. al. *Studie Zur Entwicklung Eines Rücknahme- Und Verwertungssystem Für Photovoltaische Produkte*; 2007.
- (15) Kaiser, K.; Schmid, M.; Schlummer, M. Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review. *Recycling* **2018**, *3* (1). <https://doi.org/10.3390/recycling3010001>.
- (16) Lamarche, M.; Dang, M. T.; Lefebvre, J.; Wuest, J. D.; Roorda, S. Limonene as a Green Solvent for Depositing Thin Layers of Molecular Electronic Materials with Controlled Interdiffusion. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (7), 5994–5998. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.7B00779>.
- (17) Chen, W. S.; Chen, Y. J.; Chen, Y. A. The Application of Organic Solvents and Thermal Process for Eliminating EVA Resin Layer from Waste Photovoltaic Modules. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2019**, *291* (1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/291/1/012012>.
- (18) Wang, T. Y.; Hsiao, J. C.; Du, C. H. Recycling of Materials from Silicon Base Solar Cell Module. *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* **2012**, 2355–2358. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2012.6318071>.
- (19) Klugmann-Radziemska, E.; Ostrowski, P. Chemical Treatment of Crystalline Silicon Solar Cells as a Method of Recovering Pure Silicon from Photovoltaic Modules. *Renew. Energy* **2010**, *35* (8), 1751–1759. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.11.031>.
- (20) ISO - ISO 14040:2006 - Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework <https://www.iso.org/standard/37456.html> (accessed Feb 18, 2022).

- (21) Basu, P. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. *Elsevier* **2010**.
- (22) Experimental Combustion: An Introduction - D. P. Mishra - Google Books
<https://books.google.de/books?hl=en&lr=&id=ocuuAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=D+P+Mishra,+Experimental+Combustion,+CRC+Press,+2014&ots=vvs3MC5jXT&sig=nn7WKkKZeCsZNciX2wPx1qRIFZA#v=onepage&q=D+P+Mishra%2C+Experimental+Combustion%2C+CRC+Press%2C+2014&f=false> (accessed Sep 29, 2021).
- (23) Lin, M. C.; Back, M. H. THE THERMAL DECOMPOSITION OF ETHANE PART 11. THE UNIMOLECULAR DECOMPOSITION OF THE ETHANE MOLECULE AND THE ETHYL RADICAL.
- (24) Lin, M. C.; Back, M. H. THE THERMAL DECOMPOSITION OF ETHANE: PART I. INITIATION AND TERMINATION STEPS. <https://doi.org/10.1139/v66-068> **2011**, 44 (4), 505–514.
<https://doi.org/10.1139/V66-068>.
- (25) Diaz, F.; Wang, Y.; Moorthy, T.; Friedrich, B. Degradation Mechanism of Nickel-Cobalt-Aluminum (NCA) Cathode Material from Spent Lithium-Ion Batteries in Microwave-Assisted Pyrolysis. *Met.* **2018**, Vol. 8, Page 565 **2018**, 8 (8), 565. <https://doi.org/10.3390/MET8080565>.
- (26) Transparent Solar Panels: Reforming Future Energy Supply <https://solarmagazine.com/solar-panels/transparent-solar-panels/> (accessed Sep 19, 2021).
- (27) Reiling : Photovoltaik <https://www.reiling.de/en/photovoltaik> (accessed Jun 10, 2021).
- (28) HeiTec Recycling GmbH <https://www.heitec-recycling.de/Startseite/> (accessed Oct 25, 2021).
- (29) LuxChemtech GmbH - Ressourcen, Circular Economy, Environment <https://lc-freiberg.de/?lang=en> (accessed Oct 25, 2021).
- (30) PreZero <https://prezero.de/> (accessed Oct 25, 2021).
- (31) Rinovasol <https://www.rinovasol.de/recycling> (accessed Oct 25, 2021).
- (32) SunCrafter | Upcycled Off-Grid Solar <https://suncrafter.org/en/> (accessed Jun 4, 2021).
- (33) SecondSol <https://www.secondsol.com/> (accessed Oct 25, 2021).
- (34) Take e-way https://www.take-e-way.de/?gclid=CjwKCAjwqgmLBhB2EiwAuYdMtRu2XGazo4lKAQONDJNW5KsTghN5Kbdis6LFilxFnpKelEG6Jnj5sBoClpQQAvD_BwE (accessed Oct 25, 2021).
- (35) International Renewable Energy Agency. *Renewable Energy Statistics 2016*; 2016.
- (36) Scholz, T. *Gemeinsame Aufbereitung Verschiedenartiger Photovoltaikmodule Zur Wertstoffrückgewinnung*; Duisburg, 2019.
- (37) Interview - U. Didszun, Country Manager Germany, PV Cycle, 11.02.2021. 2021.
- (38) Interview - J. Hoffmann, Disposal and Recycling of PV Modules, Take-e-Way GmbH Jan 25, 2021. 2021.