Abschlussbericht zum Verbundvorhaben

Rückgewinnung von seltenen strategischen Metallen aus EOL Dünnschicht-PV-Modulen ("PhotoRec")

Innerhalb der BMBF-Fördermaßnahme "r³ - Innovative Technologien für Ressourceneffizienz –

Strategische Metalle und Mineralien"

Projektkennzeichen: 033R083A

Teilprojekt 1: Konditionierung der PV-Module

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Kooperationspartner: gefördert durch das: **ACCUREC Recycling GmbH, Mülheim** Fricke & Mallah Microwave Technology GmbH, Peine IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, Institut und Lehrstuhl **RWTH Aachen**

Projektlaufzeit:01.05.2012 - 30.10.2015



Bundesministerium für Bildung und Forschung



Inhalt

Kurzdarstellung

- 1. Einleitung und Aufgabenstellung
 - 1.1. Projektvoraussetzungen und Rahmenbedingungen
 - 1.2. Aufgabenstellung
 - 1.3. Zeitlicher und inhaltlicher Verlauf der Arbeitsschritte
 - 1.4. Wissenschaftlich/technischer Stand
 - 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eingehende Darstellung

- 2. Darstellung des Projektes
 - 2.1. Ergebnisdarstellung, Mittelverwendung und Zielabgleich
 - 2.2. Zusammenfassung der zahlenmäßigen Nachweises
 - 2.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten
 - 2.4. Verwertbarkeit der Ergebnisse durch voraussichtliche Nutzung
 - 2.5. Allgemeiner Fortschritt des TF-Solar Recyclings (außerhalb d. Projekts/-zeit)
 - 2.6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Erfolgskontrollbericht

- 3.1 Beitrag zu den förderpolitischen Zielen
- 3.2 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse
- 3.3 Fortschreiben des Verwertungsplans
- 3.4 Arbeiten die zu keiner Lösung geführt haben
- 3.5 Einhaltung des Kosten- und Zeitplanes

Kurzfassung Berichtsblatt

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Projektvoraussetzungen und Rahmenbedingungen

1.1.1 Entwicklung des deutschen PV Marktes

Der photovoltaische Anlagenbestand kumuliert sich in Deutschland in 2015 auf ca. 39 GWp, (Bundesnetzagentur, 2015). Die meisten Module wurden seit 2005 installiert, so dass die heutigen Anlagen bis zu etwa 10 Jahre alt sind. Vor dem Jahr 2005 wurden PV Systeme von zusammen nur ca. 1 GWp nomineller Kapazität errichtet.

Die verschiedenen Änderungen des Energieeinspeisegesetzes (EEG) der letzten Jahre führten zu einem signifikanten Rückgang der jährlichen Installation nach dem Maximum des Zubaus zwischen 2010 und 2012 auf nur noch ca. 1,9 GW in 2014; für 2015 werden ca. 1,3 GW Neuinstallationen erwartet. Dies liegt deutlich unter dem mittleren Ausbauziel der Bundesregierung in Höhe von 2,5 GW/a. Nimmt man optimistisch dennoch einen künftigen weiteren mittleren Ausbau von 2,5 GWp im Jahr an, werden im Jahre 2020 ca. 54 GWp und im Jahre 2030 rund 80 GWp in Deutschland installiert sein. Bei einer erwarteten Lebensdauer der Photovoltaikmodule von 25 -30 Jahren werden daher die Meisten auch im Jahre 2030 unabhängig von der verwendeten Technologie noch einsatzfähig sein.

Die relative Verteilung der PV Installationen auf die deutschen Bundesländer zeigt die Abbildung 1 (Bundesnetzagentur, 2015). Die süddeutschen Länder Bayern (27,9%) und Baden Württemberg (13,3%) stehen dabei für ca. 41% des Anlagenbestandes, gefolgt von NRW (10,5%), Niedersachsen (8,7%) und Brandenburg (7,4%).





Technologie	2013	2020	2030
krist. Si	85,5%	73,3%	44,8%
CIGS	4,7%	5,2%	6,4%
CdTe	6,4%	5,2%	4,7%
konzentr. PV (CPV)	1,2%	1,2%	0,6%
organ. PV, Grätzel-Zellen (OPV/DSSC)	0,0%	5,8%	8,7%
fortgeschr. krist. Si	1,2%	8,7%	25,6%
CIGS Alternativen, Schwermetalle, fortgeschr. III-V Halbleiter	0,0%	0,6%	9,3%

Tabelle 1: Zeitliche Veränderung der Zellentechnologien nach Lux_Research Inc., 2013

Weltweit fanden in den letzten Jahren starke Investitionen in PV-Produktionsanlagen statt, die Modulpreise wurden deutlich gesenkt. Durch den raschen Preisverfall der Photovoltaikmodule und den im Vergleich zu Dünnschichttechnologien rascheren Ausbau der kristallinen Siliziumtechnologie dominieren gegenwärtig die kristallinen Silizium-Module den weltweiten Markt mit ca. 91 – 92%. Die meisten Dünnschichtmodule (insgesamt 7 – 9% Marktanteil) wurden auf Basis von Cadmiumtellurid (CdTe 1,9 GW in 2014) gefolgt von Kupfer-Indium-Diselenid (CIGS 1,7 GW in 2014) hergestellt (ISE 2015). First Solar, als dominierender CdTe Hersteller, erwartet für 2015 eine Auslieferung von ca. 2,9 GW CdTe Modulen weltweit.

Amorphes oder micromorphes Silizium verfügt nur noch über einen sehr kleinen Marktanteil. Andere Techniken wie Konzentratormodule, Perowskite oder organische PV sind in Deutschland derzeit ebenfalls nur wenig verbreitet (ISE 2014). Diese Technologien werden daher in den nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt.

Nach (Lux_Research Inc., 2013) verändern sich die Modulmarktanteile global gemäß den technologischen Entwicklungen tendenziell entsprechend Tabelle 1. In erster Näherung wird für die Erstellung der Prognose angenommen, dass die Marktanteile sich weltweit ähnlich abbilden, je nach nationalen Förderprogrammen kann es aber regional durchaus zu Abweichungen kommen.

Den modernen Dünnschichttechnologien ist gemein, dass die wertvollen Halbleiter nur in sehr dünnen Schichten von einigen Mikrometern auf einen Träger aus Glas, Metall oder Kunststoff aufgebracht werden. Die lichtempfindliche Schicht kann dabei auf dem Frontglas aufgebracht sein (Superstrat-Aufbau, Beispiel CdTe) oder auf dem rückseitigen Glas bzw. Träger (Substrat-Aufbau, Beispiel CIGS). Der in der PV generell anhaltende Kostendruck

führt auch in den nächsten Jahren zu einer weiteren Senkung der Materialverbräuche bei gleichzeitiger Wirkungsgraderhöhung der aktiven PV-Schichten. Aufgrund dieser Entwicklung wird z.Z. wegen vergleichsweise ausreichender aber knapper Verfügbarkeiten einiger Halbleiterkomponenten keine länger anhaltenden Verfügbarkeitsbeschränkungen der kritischen Metalle erwartet, die folglich den Ausbau beschränken könnten. Dies gilt vorbehaltlich einem ggfs. stark veränderten Bedarf dieser kritischen Metalle in anderen industriellen Segmenten.

Der hohe Preisdruck auf Solarmodule wird auch in Zukunft die Hersteller zu einer ständigen Verbesserung der Produktionsweisen, Erhöhung der Wirkungsgrade und Materialeinsparungen veranlassen. Die danach zu erwartenden, künftigen Veränderungen der Produkte wurden aus den Quellen der Arbeitsgruppen der Internationalen Energieagentur (IEA, 2014) und dem Halbleiterverband SEMI (ITRPV, 2014) entnommen, (Raithel, 2014). Generell werden Gewichtsreduzierungen durch Erhöhung der Prozessausbeuten, Einsparungen an Glas, Rahmen und Kunststoffen bei gleichzeitiger Wirkungsgraderhöhung erwartet. Das spezifische Leistungsgewicht (1 Wp nomineller Leistung/Gewicht) wird in den kontinuierlichen Verbesserungsprozessen unter Einführung von neuen Technologien auch in den nächsten Jahren noch weiter reduziert werden. Die Hauptkomponenten der Dünnschichtmodule sind Glas, Kunststoff und Aluminium aus den Rahmen (sofern vorhanden). Die Verbindungshalbleiterschichten tragen nur geringfügig zur Gesamtmasse bei, können aber knappe, wertvolle und teilweise auch toxische Komponenten enthalten, die insgesamt eine sachgerechte Verwertung der verbrauchten PV-Module erforderlich machen. Die PV-Dünnschichtelemente können Materialien wie Cu, Sn, Sb, Pb, Ag, Cd, Zn, Te, Mo, Ni, Ga, In oder Se - je nach Technologie enthalten.

Die spezifischen, leistungsbezogenen Gewichtseinsparungen wurden bei der Abschätzung der künftigen Mengenentwicklungen an PV-Modulen in Kapitel 1.1.2.2 mit einbezogen (ITRPV, 2014), (IEA, 2014).

Abgeleitet aus den historischen Installationen und zukünftigen Wachstumsraten rückt damit der bislang vernachlässigte Aspekt der Modul-Entsorgung ins Blickfeld. Bisher standen weder marktrelevante Entsorgungskapazitäten für Silizium- oder TF-basierte PV-Module zur Verfügung, noch waren glaubwürdige Investitionen angekündigt. PV-Panels wurden und werden unspezifisch in verdünnter Dosierung dem Stoffstrom Altglas beigemengt, oder thermisch entsorgt – in jedem Falle gehen dabei die Wertmetalle dissipativ verloren. Diese suboptimale Entsorgungssituation war und ist noch gegenwärtig die Triebfeder für das hier berichtete Photorec-Projekt.

Mit diesem Photorec-Abschlussbericht wurden die Marktdaten einschließlich 2015 aktualisiert, wobei die Anzahl auswertbarer Marktdaten aus Literaturquellen mangels Veröffentlichungen stark eingeschränkt ist.

Hinsichtlich der ökonomischen Rahmenbedingungen ist noch zu ergänzen, dass mit der Photovoltaik-Novelle 2012 und der Novelle des EEG in 2014 eine außerordentlich starke Kürzung für die Photovoltaik beschlossen wurde. Infolge fiel der Vergütungssatz für Photovoltaik-Anlagen, von ursprünglich mind. 48,1 Cent/kWh auf 12 Cent/kWh. Der Nachfragerückgang, aber auch zunehmende Überkapazitäten im Markt drückten die Verlaufspreise von PV-Modulen unter die langjährige Preis-Erfahrungskurve und im Wettbewerb mit chinesischen Herstellern teilweise sogar unter die Herstellungskosten vieler Produzenten. Große Lagerkapazitäten wurden in ,fire sales' verkauft, ohne Rücksicht auf die Herstellungskosten. So vielen die Preise für kristalline PV-Module von 5.000 €/kWp in 2001 auf 2.500 €/kWP in 2011 und auf 1.300 €/kWP in 2015 (Bezugsdaten: Fraunhofer-Veröffentlichung vom 7.11.2015 in: www.pv-fakten.de). Diese Entwicklung stellte besonders die Hersteller der Dünnschichttechnologien vor große Probleme: Die niedrigere Effizienz wurde nicht mehr durch niedrigere Verkaufspreise aufgewogen. Infolge sind Dünnschicht-Module vom Markt weitestgehend verdrängt worden. Die noch im Entwicklungsstadium befindlichen Dünnschichttechnologien zeigen aber durchaus vergleichbare Spitzeneffizienzen mit konventionellen Silizium-Modulen, sodass sich das Marktbild abhängig von der Gesamtmarktlage wieder ändern kann.

1.1.2 Abfallmengenprognosen

Das künftige Abfallaufkommen von PV-Produkten steht in direkter Korrelation mit dem Wachstum des PV-Marktes und in erster Näherung mit einem zeitlichen Versatz von Installation zu Demontage und Entsorgung von etwa 30 Jahren. Abfälle aus der Produktion von Dünnschichtsolaranlagen werden zum jährlichen Abfallaufkommen in Deutschland und anderen europäischen Staaten nur eine vergleichsweise geringe Rolle spielen. Da zahlreiche Herstellerbetriebe in Europa stillgelegt worden sind, bestimmen die hohen Importe an Modulen derzeitig das Hauptabfallaufkommen. Die defekten Module stammen aus dem Transport und nicht mehr wie vor einigen Jahren noch aus Produktionsabfällen. In der Abfallmengenschätzung für die kommenden Jahre wird daher der Beitrag aus Produktionsschrotten zunächst vernachlässigt.

6

Die Quantifizierung der zukünftig erwarteten Abfallmengen ist aufgrund vieler Unsicherheitsfaktoren schwierig, da bisher kaum verlässliche statistische Daten veröffentlicht wurden. Die wichtigsten Faktoren, die die Abfallmenge als Massenangabe beeinflussen sind:

- Installierte Kapazitäten
- Qualität der Installationen, und damit:
- Anzahl der installationsbedingten Ausfälle
- Anzahl Transport- und Installationsschäden
- Ausfallrate während der Nutzung,
- Erwartete Lebensdauer
- Modulgewicht pro Wp,

Die relevanten einzelnen Beiträge dieser Parameter können sich je nach der Technologie und auch Hersteller, Produktionsserien und Anlage unterscheiden. Die öffentliche Verfügbarkeit solcher, oft sensiblen Daten, ist jedoch sehr eingeschränkt.

1.1.2.1 Abschätzung der Mengen PV-Modulabfälle durch die Stiftung Elektroaltgeräteregister

PV-Module werden derzeit vorwiegend gemäß den Abfallschlüsselnummern nach Tabelle 2 zugeordnet, wobei die meisten Abfälle derzeit nicht als gefährliche Abfälle eingestuft werden. Gegenüber der älteren Studie von PV CYCLE (Sander, 2007) haben sich die Zusammensetzungen der Dünnschichtmodule nur wenig geändert, allerdings sind erhebliche technologische Fortschritte durch Wirkungsgraderhöhungen vollzogen worden.

In Vorbereitung zum nun eingeführten ElektroG2 hat die Stiftung EAR kürzlich die neuen Berechnungsgrundlagen für die Bildung der nachzuweisenden hinterlegten Sicherheiten für PV-Module veröffentlicht. Danach geht sie zunächst einmal von einer mittleren Lebensdauer der PV-Produkte von 20 Jahren und einer Rücklaufquote von 30% aus, was möglicherweise in der nächsten Zeit noch nicht erreicht werden kann, da viele der Module (sh. auch Abbildung 1) noch recht neu sind, und bei weitem nicht das Ende Ihrer mittleren Lebensdauer von 20 Jahren bzw. der maximalen Lebensdauer von 40 Jahren nach EAR erreicht haben. Darüber hinaus stellt diese angenommene mittlere Lebensdauerannahme eher einen Worst-Case Ansatz dar, branchenüblich sind heute 30 Jahre.

PV-Module gelten unabhängig von Ihrer Nutzung generell als B2C-Produkte, da sie grundsätzlich auch von privaten Endkunden genutzt werden können. Dies ist in erster Linie für die Hinterlegung der Sicherheitsleistung, jedoch nicht für den Art der Anfallstelle (Gewerbe-, Hausmüll, etc.), relevant.

Die voraussichtlichen Entsorgungskosten werden von EAR zunächst mit 200 €/t angesetzt. Die Höhe der zu hinterlegenden Sicherheitsleistung soll bei ca. 60 €/t liegen.

Туре	Code	Bemerkung
Cryst. Si	200136	gebrauchte elektrische und elektronische Geräte mit Ausnahme derjenigen, die unter 20 01 21, 20 01 23 und 20 01 35 fallen
	160214	gebrauchte Geräte mit Ausnahme derjenigen, die unter 16 02 09 bis 16 02 13 fallen
Cd-haltige Module	160214	gebrauchte Geräte mit Ausnahme derjenigen, die unter 16 02 09 bis 16 02 13 fallen
	200136	gebrauchte elektrische und elektronische Geräte mit Ausnahme derjenigen, die unter 20 01 21, 20 01 23 und 20 01 35 fallen
	160213*	gefährliche Bestandteile enthaltende gebrauchte Geräte mit Ausnahme derjenigen, die unter 16 02 09 bis 16 02 12 fallen
	200135*	gebrauchte elektrische und elektronische Geräte, die gefährliche Bauteile enthalten, mit Ausnahme derjenigen, die unter 20 01 21 und 20 01 23 fallen
Amorphe Silizium Module	170202	Glas

Tabelle 2: mögliche Abfallschlüsselnummern für verschiedene Modultypen

Bei 30% voraussichtlicher Rücklaufquote würden laut EAR bei einem geschätzten künftigen Zubau von – optimistisch - 2,5 GW/a ca. 80.000 t/a in Deutschland als Abfall anfallen. Diese Zahlen sind möglicherweise recht hoch angesetzt, zumal der gegenwärtige jährliche Zubau mit erwarteten 1,3 GW für 2015 weit unter dem Ausbauziel liegt.

Bis 2016 soll eine Überprüfung der Recycling-/Verwertungsquoten, der möglichen Erfassung einer Wiederverwendungsquote, und die Möglichkeit von Output-Quoten für Solarmodule durch die EU-Kommission erfolgen, was allerdings durch das Fehlen belastbarer statistischer Daten und bisher geringer Sammelerfahrung erschwert werden wird.

1.1.2.2 Andere Abfallmengeneinschätzungen

In jüngeren Veröffentlichungen erfolgte eine Prognose der künftigen, möglichen Abfallmengen nach (Wambach ISFR, 2015). In dieser Schätzung der künftigen Zubau- und Abfallmengen wird ein pauschales, jährliches Marktwachstum im Zubau für die Jahre bis 2030 in Höhe von 18% berücksichtigt. Aufgrund des in den letzten Jahren deutlich reduzierten Produktionsvolumens in Deutschland und Europa (geschätzt 1,2 GW, nur noch

3% Marktanteil in 2013) wurde aus den Produktionen kein Beitrag zur Abfallmengenschätzung hinzu gerechnet. Die Hersteller der PV-Elemente geben heute üblicherweise Leistungsgarantien von 25 Jahren, d.h. die technische Lebensdauer der Produkte liegt mindestens in diesem Bereich. In der Branche wird inzwischen üblicherweise sogar von einer mittleren Lebensdauer in Höhe von 30 Jahren ausgegangen, was auch typisch für Lebenszyklenanalysen verwendet wird, und hier daher zur Erstellung der Abfallmengenprognose herangezogen wurde.

Da bisher weltweit kein Monitoring der Modulrücknahmen durchgeführt wurde, und somit keine statistischen Auswertungen vorliegen, wird die Schätzung der derzeitigen und künftigen Abfallmengen an PV im wesentlichen aus den folgenden Quellen abgeleitet, unter Berücksichtigung pauschaler Verlustfaktoren über alle PV-Technologien: (EAR, 2015),(PVCYCLE, 2015), (IEA, 2014), (Sander, 2007), (Defrenne, 2013), (Wambach EUPVSEC, 2015).

In Abbildung 2 sind die in Deutschland bisher installierten PV Kapazitäten umgerechnet auf die installierte Tonnage angegeben. In 2014 blieb der Zubau mit etwa 1,9 GW auf ca. 37,8 GW unter dem Zielwert der Bundesregierung zurück und für 2015 wird ein noch geringerer Zubau von etwa 1,3 GW erwartet. Inwieweit die in der Abbildung 2 dargestellten Installationszahlen von geplanten 2,5 GW künftig wieder erreicht werden, ist gegenwärtig nicht abzusehen. In der Abfallprognose (Abbildung 3) sind daher die Zubautrends für 2,5 GW/a und 1 GW/a mit einbezogen (Wambach 2015). Die geringere Steigung kumulierter Installationen ist der Berücksichtigung von Gewichtseinsparungen und die höheren Wirkungsgrade bei reduzierten Modulgewichte geschuldet. Der eingefärbte Bereich wird an der unteren Grenze durch Ausfallwahrscheinlichkeiten nach Weibull-Statistik bei einer angenommenen mittleren Modul-Lebensdauer von 30 Jahren bestimmt (Kuitsche, 2010). Die obere Grenze ergibt sich aus der Einbeziehung von berichteten Frühschäden an PV-Anlagen während der ersten 15 Jahre nach der Installation (Wambach, 2015).



Abbildung 2: Ausbau der PV bis 2014 nach Angaben der Bundesnetzagentur (Bundesnetzagentur, 2015), danach hochgerechnetes Wachstum von 1 GW_p in 2015 aus den Halbjahresmeldungen und 2,5 GW_p pro Jahr in den Folgejahren gemäß früher veröffentlichtem Ziel der Bundesregierung



Abbildung 3: Mögliche PV-Abfallmengenentwicklungen in Deutschland nach (Wambach, 2015) und (Wambach ISFR, 2015)

Wenn angenommen wird, dass im Mittel 1 kWp installierte PV-Leistung ca. 0,095 t mittlerem Modulgewicht entsprechen, sind damit bisher ca. 3,6 Millionen Tonnen PV-Module in Deutschland verbaut worden. Die in Verkehr gebrachten PV-Massen entsprechen dabei ohne weiteres der Größenordnung von einzelnen EAR-Kategorien von elektronischen Geräten und werden damit künftig signifikant zur Gesamtmasse von Elektroaltgeräten beitragen.

Vor dem Jahre 2005 wurden nur etwa 1 GW installiert, so dass der weit überwiegende Teil der Module erst deutlich weniger als die Hälfte seiner mittleren Lebensdauer erreicht hat. Selbst im Jahre 2030 werden die meisten der heute installierten Module noch Strom produzieren. Aus diesem Grunde sind gegenwärtig auch noch keine großen Rücklaufmengen zu beobachten. So berichtet etwa PV CYCLE in seinem Zwischenbericht 9/2015 / (PVCYCLE, 2015), dass in Europa ca. 12.245 t seit Beginn (2010) der Sammlung durch ihr Rücknahmesystems gesammelt wurden, davon etwa 7.074 t in Deutschland. Der Anteil von kristallinen Siliziummodulen betrug dabei ca. 81,3%. Darüber hinaus wurden 15,6% CIGS-Module, 1,2% CdTe-Module und etwa 1,9% flexible Module gesammelt. Eine Menge von geschätzten 300 Jahrestonnen CdTe Dünnschichtmodulen kann noch hinzugezählt werden, die von First Solar als Eigenrücknahme eingesammelt und verwertet werden.

Der niedrige Anteil CdTe Modulen ist dabei wahrscheinlich auf die Konkurrenz mit dem herstellereigenen Rücknahmesystem der Firma First Solar zurückzuführen, die deutlich Marktführer in der CdTe-Technologie ist. Zudem gibt es in Deutschland und Europa zurzeit mehr Produzenten von CIGS-Modulen als CdTe.

Die französische Sammelorganisation der PV CYCLE erstellte mit der Firma S+T-Consulting (Defrenne, S., Bilimoria, N., 2013. The evolution of photovoltaic waste in Europe: http://www.sandtconsulting.eu/english-1/our-publications/Accessed 10/10/2014) in 2013 eine Prognose zur Abfallmengenentwicklung, die einen 30 jährigen Versatz zwischen Installation und Entsorgung der PV-Anlagen zugrunde legte (Defrenne, 2013), und daher ab 2025 einen steilen Anstieg der Abfallmengen prognostizierte.

	Stand Antrag (Antragsstellung im Jahr 2010)	Stand 2015
Relativer Anteil TF an PV-Fertig kapazitäten	22 %	< 10 %
Marktanteil 2020	40%	< 7 %

Tabelle 3: Fertigungsanteile TF an gesamt PV in EU

Sie korrigiert, wie in Tabelle 3 angegeben, einen Marktanteil der Dünnschicht-Module (TF) von den ursprünglich (2010) prognostizierten 40 % auf nunmehr < 7 % jeweils im Jahr 2020.

Die Zahl der installierten CdTe-Module ist von 250.000 t in 2010 auf 280.000 t in 2015 angestiegen, die installierte CIS und CIGS Menge in 2015 wurde mit 90.000 t recherchiert.

Damit ergibt sich aus durchschnittlichen Modulzusammensetzungen ein Potenzial der Antragsbezogenen kritischer Rohstoffe entsprechend Tabelle 4.

Tabelle 4: Rohstoffpotenzial Stand 2015 in EU

	Rohstoffpotenzial aus 3.5 Mio CIGS und 14 Mio CdTe Modulen
Те	220 t
In	4.0 t
Ga	2.4 t

1.1.3 Trends bei Cadmiumtellurid-Modulen

1.1.3.1 Entwicklung, Aufbau der Module

Mit einem theoretischen Wirkungsgrad von 29,7 % und der Möglichkeit, Cadmiumtellurid (CdTe) auf verschiedene Weisen sehr einfach und kostengünstig großflächig abzuscheiden, war diese Zellentechnologie schon in den 1990er Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Aber erst in jüngerer Zeit wurden Wirkungsgrade im Labor um 20% erzielt, 25% sind als langfristiges Ziel genannt. Für 2030 werden 19% Wirkungsgrad in der Produktion erwartet (Marini, 2014), (Raithel, 2014).

In Abbildung 4 ist ein Beispiel für den Aufbau einer CdTe-Solarzelle nach NREL, 2011 dargestellt. Die Zelle wird wegen besserer Wirkungsgrade meist in Superstrat-Struktur aufgebaut. Nach der Abscheidung der transparenten Frontelektrode (TCO) und einer CdS-Pufferschicht erfolgt die eigentliche Abscheidung des CdTe. Je nach Hersteller und Entwicklungsstand kann die Zusammensetzung der Rückseitenelektroden (häufig metallhaltige C-Pasten oder Metalle) sehr unterschiedlich sein.



Abbildung 4: Beispielaufbau einer CdTe-Solarzelle nach NREL www.nrel.gov/pv/thinfilm.html

Das transparente, leitfähige Oxid (TCO) besteht häufig aus SnO_x:F, (Indium-Zinnoxid (ITO), ZnO:Al oder CdSnO₄), Zwischenschichten aus CdS und CdTe werden auf dem Natron-Kalk Superstratglas abgeschieden. Die typische CdTe-Schichtdicke beträgt 3µm, und kann auf bis zu ca. 1 µm in der Zukunft reduziert werden (ITRPV, 2014). Als Rückseitenmetallisierungen sind Cu/Au, Cu/Graphit oder Graphit mit Dotierungen von Cu gebräuchlich. Die Au-haltigen Schichten sind heute allerdings kaum gebräuchlich.

Eine typische Zusammensetzung eines CdTe-Modules für das Jahr 2013 und eine mögliche für 2030 zeigt die Tabelle 5. Der Trend zur Materialeinsparung ist deutlich erkennbar und der Anteil toxischer Substanzen wird weiter reduziert werden. So wird die Schichtdicke des CdTe deutlich reduziert und es werden höchstwahrscheinlich dünnere Gläser verwendet werden.

CdTe		Jahr		Jahr	
		2013		2030	
Moduldaten		g/Wp	%	g/Wp	%
Gewicht/Leistung [*]					
Wirkungsgrad			11.7		19.9
Schichtdicke CdTe			3µm		1µm
Frontseitenmaterial	Glas	61,6	48,9	22,6	47,8
Verbundmaterial	EVA	3,5	2,8	1,8	3,8
Rückseitenmaterial	Glas	60,3	47,9	22,6	47,8
Rahmen (bei einigen Typen)	AI	kein		kein	

Tabelle 5 : Beispiel für die Zusammensetzung eines CdTe-Moduls nach NREL 2011, Marini 2014, Marwede 2013

Zellen und Verbinder	Cd	0,085	0,067	0,017	0,035
	Те	0,073	0,058	0,014	0,030
	S	0,006	0,005	0,001	0,002
	Ag	0,004	0,003	0,002	0,005
	AI	0,078	0,062	0,046	0,096
	Cu	0,225	0,179	0,132	0,280
	Pb, Sn, Ni, Zn, Cr, Sb	0,020	0,016	0,012	0,025
Versiegelungen und Gußmassen	PIB, TPT, andere	-		-	

* ohne Anschlussdose

1.1.3.2 Hersteller von CdTe-Modulen

CdTe Module wurden zu Beginn der 2000er Jahre in größerem Maße durch die Firma First Solar, vormals Solar Cells Inc., mit großem Erfolg zunächst vor allem in Freiflächenanlagen eingeführt. Die Herstellung, Qualität und Leistung der Module wurde ständig verbessert und CdTe entwickelte sich rasch zu einer führenden Dünnschichttechnologie. First Solar baute dazu in Deutschland eine Fabrik in Frankfurt/Oder in der auch das Recycling von Produktionsabfällen und von CdTe-Modulen angesiedelt wurde. Heute wird dort nur noch das Recycling von Modulen betrieben, die Modulherstellung erfolgt in USA und Malaysia.

Die Firma Calyxo, die an die Fa. Solar Fields (USA) veräußert wurde, ist gegenwärtig der einzige Hersteller von CdTe-Modulen in Deutschland.

Im Vergleich zur Wettbewerbstechnologie CIGS gibt es derzeit nur noch wenige weitere Aktivitäten weltweit, in den Jahren 2012/13 erfolgten beispielsweise die Insolvenzen der Firmen Abound Solar (USA) und Willard &Kelsey (USA). Die Firma RSI, zuvor REEL Solar, betrieb einen bei niedrigen Temperaturen erfolgenden Elektrodepositions-Abscheideprozess für CdTe für große Glasscheiben. Die Firma soll an einen nicht genannten chinesischen Investor verkauft worden sein. Eine Reihe weiterer Firmen haben die Geschäftsaktivität inzwischen eingeschränkt, eingestellt, wurden verkauft oder sind insolvent. Beispiele sind nachfolgend genannt unter (http://www.enfsolar.com/directory/panel/cdTe_pro).

- Advanced Solar Power (China)
- CNBM (Chengdu) Optoelectronic Materials (China)
- Dmsolar (USA)
- Iris Hellas (Griechenland)
- Nexcis (Frankreich)
- Abound Solar (USA),
- Willard & Kelsey (USA)
- RSI (China)
- Golden Photon (China)
- Antec Solar (Deutschland)
- Matsushita Battery (Japan)
- BP Solar (Großbritannien).

First Solar übernahm das Know-how der Firma Primestar (General Electric).

1.1.4 Trends bei Trends bei Kupferindiumdiselenid-Modulen

1.1.4.1 Entwicklung, Aufbau der Module

Als zweite wichtige Dünnschichttechnologie nach CdTe haben sich Chalcopyrit-Zellen Cupfer-Indium-Diselenid (CI(G)S)) mit der allgemeinen Formel Cu(In,Ga)(S,Se)2 etabliert. Die Zusammensetzung der Module kann ja nach Entwicklungsstand und Hersteller schwanken, meist werden sie nach der allgemeinen Formel CuInxGa1-xSe2 hergestellt. Eine häufige Zusammensetzung kann durch die Summenformel CuIn0.7Ga0.3Se2 beschrieben werden, die eine optimale Anpassung an das Sonnenlichtspektrum erlaubt. Als direkter Halbleiter weist das Material hohe Absorption auf, so dass schon sehr dünne Schichten von 0,1 -0,3 μ m theoretisch ausreichen. In der Produktion werden meist 2 μ m und mehr aufgebracht.

Die Übergangsschichten bestehen aus CdS und intrinsischem ZnO. ZnO bildet den transparenten Frontkontakt, die Leitfähigkeit kann durch Dotierung mit Al, In, Ga, or B verbessert werden. Einige Hersteller bringen ein Ni/Al als Frontkontakt Netz auf (Bekkelund, 2013). An der Substitution der CdS-Schicht wird geforscht, Kandidaten sind Zn(S,O), ZnS, ZnSe, ZnInSe oder In2Se3 (Bekkelund, 2013). Für 2030 können Cd-freie Module erwartet werden. In 2013 betrug der Wirkungsgrad ca. 12%, für 2015 nannte Solar Frontier 15% als Ziel, in den 2020ern können ca. 20% erwartet werden (Solar_Frontier, 2014) (IRTPV, 2014).

Da die Elemente Indium und Gallium nur limitiert verfügbar sind, finden umfangreiche Forschungsaktivitäten zur Substitution der beiden Elemente statt. Ein Beispiel für den Aufbau einer CIGS-Solarzelle zeigt Abbildung 5. Die möglichen Zusammensetzungen für Module der Jahre 2014 und 2030 gibt Tabelle 6 wieder. Die Absorberschichtdicke wird von heute ca. 2 auf etwa 1 µm in 2030 reduziert werden (Pearce, 2014). In den letzten Jahren konnten die Schichtdicken des Absorbers deutlich reduziert werden. Als transparente Elektrode wird neben Indium-Zinnoxid (ITO) auch ZnO verwendet. Die CIGS Module enthalten deutlich weniger Cd als die CdTe Produkte, es wird nur noch eine dünne CdS Pufferschicht benötigt. An einer weiteren Substitution des Cd wird intensiv gearbeitet. Zur Herstellung wird auf einem Substrat aus Glas zunächst eine Mo-Schicht als Rückseitenelektrode abgeschieden, darauf folgen die Verbindungshalbleiterschicht CIGS sowie die Pufferschicht zur transparenten Frontelektrode. In der Tabelle 6 ist ebenso wie im Falle des CdTe der deutliche Trend zu Materialeinsparungen sichtbar.



Abbildung 5: Beispielaufbau einer CIGS Solarzelle nach NREL (www.nrel.gov/pv/thinfilm.html)

CIGS		Jahr		Jahr	
		2013		2030	
Moduldaten	Material	g/Wp	%	g/Wp	%
Gewicht/Leistung *		129,3		54,1	
Wirkungsgrad			13		20
Zelldicke			2µm		1µm
Frontseitenmaterial	Glas	59,4	45,96	25,8	44,1
Verbundmaterial	EVA	5,5	4,3	2,3	4,0
Rückseitenmaterial	Glas	55,5	42,9	25,8	44,1
Rahmen	AI	8,6452	6,687	4,495	7,676

Tabelle 6: Beispiel für die Zusammensetzung eines CIGS Moduls nach (ROMEO, 2008) und NREL, 2011) sowie (IRTPV 2014)

Zellen und Verbinder	Мо	0,0235	0,0181	0,008	0,013
	Cu	0,0831	0,0643	0,052	0,096
	In	0,0233	0,0180	0,008	0,013
	Ga	0,0076	0,0059	0,002	0,005
	Se	0,0370	0,0286	0,012	0,021
	Cd	0,0003	0,0002	0	0
	Zn, Ni, Sn, Sb	0,0389	0,0301	0,0135	0,0230
Diverse Versiegelungen und Gußmassen					

* ohne Anschlussdose

1.1.4.2 Hersteller von CIGS-Modulen

Der japanische Hersteller Solar Frontier ist gegenwärtig mit Abstand der größte Hersteller von CIGS-Modulen mit einer Produktionskapazität von 1 GW und treibt die Entwicklung voran. Durch die Know-How Akquisitionen der letzten Jahre wird auch der Firma Hanergy eine künftige, starke Position zugetraut. Die Firma Avancis wurde mit ihren CIGS-Aktivitäten an die chinesische CNBM verkauft, die nun in China mit dem Bau eines 1,5 GW Werkes in China begann.

In den nächsten Jahren könnte sich die Technologie zu einem starken Wettbewerber des CdTe entwickeln, es sind deutlich mehr Unternehmen in diesem Bereich aktiv als bei CdTe-Modulen. In Deutschland dominiert operativ die japanische Firma Solar Frontier den CIGS Markt. Weitere wichtige Hersteller sind Avancis, Hanergy-Solibro, Manz (als Anlagenbauer) und Bosch Solar CIS Tech GmbH, wobei letztere angekündigt hat den Geschäftsbetrieb demnächst einzustellen. Auch bei Manz steht die Aktivität auf dem Prüfstand.

Die weiteren, nachstehenden Firmen haben derzeit nur geringe Bedeutung oder wurden sogar eingestellt:

- Ascent Solar Technologies (USA, an TFG Radiant verkauft)
- Hanergy- Global Solar Energy (an Hanergy), USA
- Hanergy-Miasole, (USA)
- International Solar Electric Technology (ISET, USA)
- Dow Solar, Nuvosun, (USA)
- Precursor Energetics (USA)
- Siva Power (USA)
- Stion Corp (USA)

- SoloPower (USA)
- HelioVolt (USA)
- Nanosolar (USA)
- Solyndra (USA)
- AQT Solar (USA)
- Axuntek Solar Energy Co. Ltd. (China)]
- Hulk Energy Technologies (HULKet, Taiwan)
- Hanergy-Solibro (D)
- Odersun (Deutschland)
- Soltecture (Deutschland)
- TSMC Solar (Deutschland)
- Flisom, Schweiz)
- Honda Soltec (Japan)

1.1.5 Klassifizierung und separate Erfassung und von Altmodulen

Da die Dünnschichttechnologien zur Rückgewinnung der Halbleiterschichten vom Glassuperstrat oder -substrat nach den ersten (auch mit der gleicher Verfahrenstechnik erreichbaren) Zerlegeschritten eine separate (häufig chemische) Entschichtungsbehandlung benötigen und aufgrund des Cadmiumgehaltes weitergehende Arbeitsund Umweltschutzmaßnahmen besonders für die entsprechenden Outputprodukte erfordern, werden die Module zweckmäßig in die folgenden 3 Gruppen nach Tabelle 7 unterteilt. Eine Unterscheidung der Modultechnologien für die Einteilung in die Gruppen ist dabei besonders bei Fehlen ordnungsgemäßer Typenschilder auch für gut geschultes Personal nicht immer einfach.

Technologie	ressourcenrelevante Inhaltsstoffe	toxische Inhaltsstoffe
CdTe	Те	Cd
CIGS	In, Ga, Se	Cd, Se, (In/reizend)
Andere (amorphes und mikrokr. Si, organische Halbleiter usw.)	(In), (Ge) andere	(In/reizend), andere

Es kann aufgrund der oben angegebenen Zusammensetzungen der verschiedenen Module angenommen werden, dass CIGS-Module wahrscheinlich entsprechend ihrer Werthaltigkeit recycelt werden, für andere Module werden aber zusätzliche Anreize notwendig. In Deutschland sind Module im Rahmen des ElektroG2 zu recyceln, so dass grundsätzlich bei allen Modultypen von einer gesetzeskonformen Verwertung ausgegangen werden soll. Die Verarbeitung in der Recyclinganlage würde durch eine separate Sammlung deutlich erleichtert.

Gerade in den Boom-Jahren der deutschen Photovoltaikinstallationen (2008 bis 2013) wurden zahlreiche Anlagen auf Dächern oder in Form von Solarparks (Freifeldanlagen) errichtet, die Gewährleistungs- bzw. Garantiezeiträume sind daher heute häufig noch nicht abgelaufen. Im Falle eines Defektes wird der Anlagenbesitzer daher (sofern keine anderen Gründe vorliegen, wie z.B. Sturmschäden), den Vertragspartner im Rahmen der Gewährleistung oder von Garantien zu einer Reparatur zu veranlassen. Eine Demontage von defekten Elementen wird dann im wesentlichen durch den Installateur vorgenommen. Dies gilt überwiegend ab Anlagengrößen von mehreren Kilowatt, insbesondere bei Dachanlagen mit Netzeinspeisung. Die defekten Module werden dabei vom Installateur zur Überprüfung an den Hersteller, Versicherer oder auch zur Verwertung gegeben.

Bei Großanlagen können neben dem Errichter auch Servicefirmen, Solarparkbetreiber, Stromversorger usw. tätig werden. Für größere Entsorgungsleistungen werden dabei häufig mehrere Angebote eingeholt und der Auftrag nach wirtschaftlichen Kriterien vergeben. Eine Entsorgung wird dann vielfach auch einzelvertraglich geregelt.

Man kann generell davon ausgehen, dass größere Modulmengen (z.B. ab einigen 10 Stck.) eher vom Hersteller abgeholt werden (müssen), einzelne Module – auch durch den Installateur – aber an geeigneten Sammelstellen abgegeben werden. Was bei der Abgabe bei den öffentlich rechtlichen Sammelstellen (örE) dabei als haushaltsüblich angesehen werden wird, wird die Erfahrung zeigen. An kommunalen Sammelstellen werden die verschiedenen Modularten höchstwahrscheinlich zunächst nicht separat gesammelt. Damit wäre eine Sortierung durch den Erstbehandler für ein abgestimmtes Recycling sinnvollerweise anzustreben. Eine Abholung zum Recycler soll erst ab einem gefüllten Containervolumen von 2,5 m³ erfolgen, so dass an vielen Sammelpunkten derzeit lange Standzeiten der Container bis zur Abholung erwartet werden können.

Es ist derzeit vom Gesetzgeber keine Trennung in Solarmodule verschiedener Bauart vorgesehen, obwohl dies insbesondere im Falle von kristallinen und Dünnschichtsolarmodulen für ein optimales Recycling sinnvoll ist. Dazu bieten einige Rücknahmesysteme bereits heute standardisierte, eigene Behälter an ihren Sammelstellen an. So unterscheidet beispielsweise PVCYCLE zwischen kristallinen Siliziummodulen und Dünnschichtmodulen um diese möglichst einer separaten Verwertung zuzuführen. Alternativ

19

zu den speziellen Boxen können auch gebrauchte Originalverpackungen, Gitterboxen, Container, Bigbags und Paletten benutzt werden.

1.1.6 Allgemeine Arbeits- und Umweltschutzanforderungen

In den Recyclingprozessen sollte auf eine möglichst geringe Staubentwicklung, die toxische Komponenten enthalten könnten, geachtet werden. Entsprechende Arbeits- und Umweltschutzmaßnahmen müssen einschlägige Vorschriften und Sicherheitsdatenblättern eventuell vorgesehen werden. Im Recyclingprozess können jedoch je nach verwendetem Verfahren Anreicherungen an vorhandenen bzw. neuen toxischen Stoffen stattfinden, so dass auf entsprechende Kapselungen der Prozesse, Absaugungen und gezielte Sammlung der Stoffe sowie eine sachgerechte Entsorgung bzw. Verwertung geachtet werden muss, um potentielle Kontamination von Luft, Wasser und Boden zu vermeiden.

Da im Laufe der Zeit mit zahlreichen neuen Produktvarianten gerechnet werden kann, müssen die Hersteller sachgerechte Demontage, Entsorgungs- und andere Gefährdungshinweise zum Beispiel über Datenblätter, Webseiten u.a. beistellen. Durch die kontinuierliche technische Weiterentwicklung können neue potentiell gefährdende Stoffe mit hinzukommen, so wird die Verwendung von Spuren von Schwermetallen, nano-Schichten, Verwendung von Graphenen, Kohlenstoff-Nano-Röhrchen usw. diskutiert. Die Durchführung des Recyclings erfordert damit ein entsprechendes Wissen über potentiell mögliche gefährliche Komponenten.

1.2 Aufgabenstellung

Gesamtziel des Projektantrags ist die Entwicklung eines thermischen und hochselektiven Rückgewinnungsverfahrens von strategischen Wertstoffen aus Dünnschichtmodulen, für die bis dato kein Verfahrensvorschlag einen ökonomischen Nachweis erbringen konnte.

Zum Recycling vorgesehene Solarmodule sollen im ersten Prozessschritt nach Bautypen (CdTe, CIGS, etc) identifiziert und sortenrein nach den unterschiedlichen Bautypen der Demontage zugeführt werden. Nachfolgend sollten die Module von Anbauteilen wie Rahmen, Kabeln, Schnittstellenelektronik, etc. befreit werden. Daran anschließend sollen die Solarmodule durch eine im Projekt zu entwickelnde mechanische Prozesskette geführt werden.

Ziel der mechanischen Aufbereitung ist es die Module so zu behandeln, dass die durch Mikrowellenerwärmung verdampfenden Metalle auf möglichst kurzem Weg gasförmig aus dem Verbund austreten können und der Kondensation zugeführt werden. Hierdurch soll eine Rückkondensation der Metalldämpfe an kälteren Verbundteilen vermieden werden. Vorzugsweise soll die mechanische Aufbereitung möglichst viele Mikrorisse erzeugen, da hierdurch die Wege, welche die Metalldämpfe zurücklegen müssen am kleinsten sind. Die Module sollen ebenfalls so weit variabel zerkleinert werden können, dass sie von der Größe her in die Behandlungskammer der Mikrowelle beladen werden können.

Während das Einsatzmaterial im Labormaßstab batchweise behandelt werden muss, ist im späteren Produktionsmaßstab eine verknüpfte Behandlungsstraße mit kontinuierlichem Durchsatz anzustreben.

Die vorkonditionierten zerkleinerten Gläser sollen anschließend portioniert in der Mikrowellen-Vakuum-Destillationsanlage (MVD), mit angeschlossenem Kondensator behandelt und die Metalle durch Verdampfung getrennt werden. Die Panels werden in der MVD nur kurzzeitig, und damit energieeffizient der Mikrowellenbestrahlung unterzogen. Eigene Entwicklungsvorleistungen im Gramm-Maßstab hatten bereits gezeigt, dass die Mikrowellenenergie überwiegend in die Metall-, bzw. Halbleiterschicht eingekoppelt wird, und so ein gezieltes Einbringen der Heizleistung zur Flash-Verdampfung der Dünnschichtmetalle führt.

Die dampfförmigen Dünnschichtmetalle müssen dann in einem zu entwickelnden Kondensator außerhalb des Mikrowelleneinflusses abgeschieden, charakterisiert und einer spezifischen Metallraffinationsroute zugeordnet werden.

Das Verfahrensprinzip der Mikrowellen-Erhitzung im Vakuum kann zu außerordentlich günstigen Behandlungsparametern führen, da bei niedrigem Prozessdruck, niedrigem Sauerstoffpartialdruck und sehr hoher, fokussierter Energiedichte die strategischen Zielkomponenten im metallischen Zustand verbleiben. Darüber hinaus führen diese Prozessparameter zu einer beschleunigten Reaktionskinetik, die das ökonomische Verfahrenspotenzial kurzer Behandlungszeiten wiederspiegelt. Das vorgeschlagene Verfahren (Abbildung 6) verbindet damit einen hohen Ressourcen-Wirkungsgrad mit optimierter Energieeffizienz und hohem Produktivitäts-potenzial.

Im Hinblick auf den Material-Output wurde in den einzelnen Fraktionen größtmögliche Selektivität angestrebt. Für die anfallenden Stoffströme wurde einerseits das direkte Einbringen in bestehende Primär- bzw. Recyclingrouten geprüft, sowie die Nachbehandlung respektive Raffination für eine ökomische Optimierung des Prozesses untersucht.

21



Abbildung 6: Flowchart "PhotoRec"

Insgesamt lässt sich das untersuchte Recyclingkonzept mit seinem hohen Innovationsgrad für die wirtschaftliche Rückgewinnung strategischer Metalle durch seine ursprünglichen Entwicklungsziele charakterisieren und die Aufgabenstellung dadurch präzisieren:

- eine prozessstufenarme und Reststoff minimierte Behandlungstechnik
- höchstmögliche Ressourceneffizienz
- eine Stoffsystem-flexible Technik
- geringstmöglichen Betriebsmitteleinsatz
- geringstmöglichen Energieaufwand
- eine geringen Störgrößen-Empfindlichkeit
- eine "zero waste/zero emission"-Technologie durch vollständig geschlossenes System

1.3 Zeitlicher und inhaltlicher Verlauf des Projektes in Arbeitsschritten

Das Projekt wurde nach einer genehmigten, kostenneutralen Verlängerung um 6 Monate in der damit vorgegebenen Zeitplanung von 3,5 Jahren durchgeführt und vollständig bearbeitet. Der zeitliche Verlauf im Zusammenhang aller Arbeitspakete sowie der 3 beteiligten Projekt-teilnehmer stellt sich durch das Planungsdiagramm in Tabelle 8 dar.



Tabelle 8: Zeitlicher Zusammenhang des Photorec Projektes mit Arbeitspaketen

Im Einzelnen waren die im folgenden aufgeführten - Accurec betreffenden - Aufgabenstellung in den Arbeitspaketen platziert:

AP1 Mikrowellen-Vakuum-Destillation (MVD) Technologie

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde zunächst ein Konzept für einen MVD-Prototypen unter Berücksichtigung anlagenspezifischer Kennwerte ausgearbeitet. Der Fokus dieses "basic engineering" lag dabei neben der Anlagengeometrie auf den elektrischen Parametern wie Leistung und Frequenz. Auf Basis dieser Spezifikationen erfolgte im anschließenden Schritt die Konstruktion der Anlage durch die Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH. Kern dieses Arbeitspaketes war dann die Aufstellung und Inbetriebnahme der entwickelten MVD-Anlage inklusive Kondensator am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling in Aachen.

Arbeitensket 1		beteiligte Projektpartner			
Albeitspaket	ACC	FM	IME	Ext.	
1.1 Auslegung der Anlage	x	x	х		
1.2 Anlagenfertigung		x			
1.3 Aufbau und Inbetriebnahme		x	х		
1.4 Modifikation Hard/Software	X	x	x		

AP2 Mechanische Vorkonditionierung und Separation

Die mechanische Vorbehandlungskette wurde aus Demontagelinie und anschließender Zerkleinerung und nachfolgender Mehrwalzen-Druckbehandlung ausgelegt. Zusätzlich erfolgte der Entwurf einer mechanischen Verbund-Trennanlage zur Separation von MVDvorbehandelten Modulglas und EVA-Verbindungslaminaten aus dem MVD-Prozess. Zur Realisierung der Konzepte waren zunächst die Anlagen- sowie Geräteparameter bestimmt worden, ein geeigneter Maschinenhersteller ausgewählt und die Bestellungen ausgelöst. Wissenschaftliches Ziel dieses Arbeitspaketes war im wesentlichen die Bestimmung, Auswertung und Optimierung der Flächenporositätsparameter zur Minimierung des Dampfaustrittswiederstandes. Für die Beschaffung und Bereitstellung von vorkonditionierten Dünnschichtmodulen der unterschiedlichen Bauformen und Bautypen über den gesamten Versuchszeitraum hat Accurec mit unterschiedlichen Vertriebspartnern kooperiert.

Lösungswog Arboitspakot 2	beteiligte Projektpartner				
Losungsweg Arbeitspaket 2	ACC	FM	IME	Ext	
2.1 Projektierung der Aufbereitungstechnik	x				
2.2 Ausschreibung/Vergabe/Verfolgung	x				
2.3 Aufbau/Installation	x				
2.4 Inbetriebnahme/Vortest	x				
2.5 Materialbeschaffung/Bereitstellung	x			x	

AP4 Prozessentwicklung MVD

Gegenstand dieses Arbeitspaketes war die Prozessvalidierung bzw. –optimierung in Hinblick auf die Recyclingfähigkeit von TF-Solarpanels in der entwickelten MVD-Anlage. Dazu wurden zunächst Kopplungs- bzw. Verdampfungsverhalten in einer externen Laboranlage durchgeführt um die Zeit der Lieferschwierigkeiten teilweise überbrücken zu können. Insgesamt dienten die Basisuntersuchungen dem Zweck der für die in Arbeitspaket 3 durchgeführten Modellierungsrechnungen. Die anschließende Evaluierung der Prozessparameter floss in die Entwicklung des Prozessmodells aus Arbeitspaket 3 ein. Auf Basis aller bis dahin gewonnenen Erkenntnisse sollten in mehreren Versuchsreihen mit CIS-, CdTe- Material unter Variation aller Einflussgrößen (Vormaterial, Anlagentechnik, Prozessparameter) Versuche durchgeführt werden. Ziel war hier eine bestmögliche Materialausbeute bei maximaler Selektivität. Zudem umfassten die Ziel folgende 5 Gesichtspunkte: Aufstellen einer Massenbilanz / Abschätzung der Energiebilanz für den MVD-Prozess / Benchmarking des Prozesses mit bestehenden Verfahrensansätzen anhand von Ressourceneffizienz und Rentabilität

Lösungsweg Arbeitspaket 4		beteiligte Projektpart. FL			
		FM	IME	REI	
4.1 Test Ankopplung/Verdampfung Reinsubstanzen	x	х	х		
4.2 Prozessvalidierung/-optimierung CIS-Panels	x	х	х		
4.3 Prozessvalidierung/-optimierung CdTe-Panels	x	х	х		
4.4 Versuchsauswertung/Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	x		х		

AP 5 Materialcharakterisierung/Verwertbarkeitsprüfung

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden alle Eingangsmaterialien und Zielprodukte aus den Arbeitspaketen 3 und 4 eingehend untersucht. Hierbei stand vor allem die Analyse des produzierten Kondensats sowie des verbleibenden Glassubstrats im Mittelpunkt, deren Qualität bzw. Zusammensetzung maßgeblich ihre Verwertbarkeitsmöglichkeiten beeinflussen. Da die Halbleiterschicht in den Solarpanels aufgrund ihrer Schichtbauweise ein komplexes Konstrukt darstellt, waren Begleitelemente im Kondensat zu erwarten. Im Rahmen einer Literaturrecherche sind zunächst, ausgehend von der Kondensatzusammensetzung, Möglichkeiten zur metallurgischen Weiterverarbeitung bzw. Separation der strategischen Metalle aufgezeigt und anschließend ein Konzept für diesen Zweck ausgearbeitet worden. Die Analysen des Kondensats wurden am IME mittels ICP-OES, Funkenspektrometrie, AAS, RFA, Gasanalytik (C,S,N,O,H), DTA, DSC, GDOS und Lichtmikroskopie durchgeführt. Das in der MVD-Anlage verbleibende Glassubstrat wurde von Accurec mit Unterstützung von Branchenfachleuten hinsichtlich Qualität und Verwertbarkeit geprüft.

Lösungsweg Arbeitspaket 5		beteiligte Projektpartner			
		FM	IME	Ext	
5.1 Analyse Eingangs-/Zielprodukte	х		х		
5.2 Verwertbarkeitsprüfung Glassubstrat	x			x	
5.3 Verwertbarkeitsprüfung Kondensat	x		x		

Die Arbeitspakete konnten in weiten Teilen unabhängig von den Projektpartner bearbeitet werden. Abgerundet wurden diese mit dem administrativen Teil, insbesondere der Erstellung des Schlussreports.

1.4 Wissenschaftlich/technischer Stand

1.4.1 Technologien zum Recycling von Dünnschichtmodulen

Die Forschungsarbeiten zum Recycling von Solarmodulen sind schon sehr früh aufgenommen worden, viele Arbeiten erschienen dazu ab den 1990ern in Europa und USA, in neuerer Zeit sind zusätzlich auch zahlreiche Aktivitäten in Asien zu beobachten. Einige aktuelle – außer den eigenen – Recyclingaktivitäten in Deutschland sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Name	Region	Modultyp	Status
First Solar	USA, Malaysia,	CdTe	Produktion
	Deutschland		
5N PLUS, 5N PV	Kanada, USA,	CdTe, CIGS	Pilot
	Deutschland		
Loser Chemie	Deutschland	Dünnschicht, c-Si	Pilot
(Saperatec)	Deutschland	Dünnschicht, c-Si	Pilot, beendet
Lobbe	Deutschland	Dünnschicht, c-Si	FuE, Status nicht bekannt

Tabelle 9: Recyclingaktivitäten für Dünnschichtmodule

In vielen Prozessen werden die Dünnschichtmodule bevorzugt mit einer Kombination von mechanischen Aufarbeitungsschritten und chemischer Behandlung recycelt (First Solar, Loser Chemie). So wird die Trennung Glas/Polymer mittels verschiedener mechanischer und chemischer Prozesse in Lösemitteln (Mazeration), Säuren und Basen erreicht. Derartige Verfahren werden unter anderem bei (Sander, 2007) beschrieben. Beispiele aus neuerer Zeit zur Entwicklung von Recyclingverfahren in Deutschland stellen die Aktivitäten der Firmen Saperatec und Loser Chemie. In einem EU-Life Projekt untersuchte die BAM, Berlin, die Recyclingmöglichkeiten. Würth Solar untersuchte Recyclingprozesse für CIGS-Module im EU-Projekt SENSE.

Die Vielzahl bisheriger Konzeptstudien zum Recycling von TF-Photovoltaikmodulen sind nur in einigen Fällen mit labortechnischen Vorversuchen untermauert, veröffentlichte Verfahrensideen oder Testanlagen dienen in der Regel nur zur Vorbehandlung. Im Folgenden werden die aussichtsreichsten Ansätze kurz beschrieben:

- Solarworld/Uni Freiberg: Förderkennzeichen BMBF 03I0304A/B

Thermische Vorbehandlung von kristallinen Si-Wafer Modulen zur Entfernung von Kunststoffen, ohne Rückgewinnung der Halbleitermaterialien; vorproduktiver Maßstab

- Solarworld/Uni Freiberg: Förderkennzeichen BMBF 0327566A

Thermische Vorbehandlung mit nachfolgendem Ätzprozess zur Entfernung von Sibasierten PV-Dünnschicht; keine Systemlösung für CdTe oder CIS-Module entwickelt -Solarworld/Pilkington: Förderkennzeichen BMBF 0329530

Thermische Vorbehandlung zur Entfernung von Kunststoffen, Rückgewinnung der Halbleitermaterialien; produktiver Maßstab (

Problembezogene Forschungs- und Entwicklungsprojekte im Zuge der europäischen FP6+7 Programme konnten nicht recherchiert werden.

Die bislang erfolgten F&E-Projekte, ihre partiellen Umsetzungen sowie privatwirtschaftliche Entwicklungen in einem ersten Produktionsmaßstab haben einen <u>Stand der Technik</u> erreicht, der wie folgt zusammengefasst werden kann:

• <u>First Solar GmbH, Frankfurt/Oder¹</u>

Aufgrund der Toxizität des in den dünnen Halbleiterschichten enthaltenen Cadmiums sind eine leistungsfähige Sammlung (nahezu 100% Rücklaufquote ohne weitere Zerstörung der Module) und spezifische Abfallbehandlung erforderlich, um eventuelle Umweltprobleme mit dem krebserzeugend eingestuften Schwermetall zu vermeiden. Solange die Module intakt sind, wird von keiner Gefahr für die Umwelt ausgegangen, eine Deponierung bzw. Recycling kann aufgrund der erwähnten Eigenschaften aber durchaus nennenswerte Kosten erzeugen.

First Solar begann schon in frühen Jahren der CdTe-Entwicklung mit der parallelen Untersuchung der Recyclingmöglichkeiten und verbesserte kontinuierlich das Recyclingverfahren auch in Zusammenarbeit mit Instituten (Brookhaven National Laboratory, NREL, Columbia State University, und Firmen wie 5N plus. In Deutschland wurde das Recycling in Frankfurt/Oder fertigungsbegleitend mit aufgebaut.

First Solar betreibt seit langem in USA, Malaysia und Deutschland einen Recyclingprozess für die eigenen Solarmodule im Umfang von mehreren tausend Tonnen im Jahr. Der Prozess wurde ständig weiterentwickelt und die Anlagen modernisiert. Der Prozess besteht aus den Schritten (P. Sinha, 2012):

 Schreddern der Module und weitere Zerkleinerung in der Hammermühle auf etwa 5mm Teilchengröße zum Aufbrechen der Kunststoff/Glasbindungen. Der entstehende Staub wird in einem Schwermetall geeigneten Feinstaubfiltersystem gesammelt.

¹ First Solar GmbH, Frankfurt/Oder, Ökobilanz des Recylcings von CdTe-Dünnschichtmodulen, Recycling & Rohstoffe Band 3, Thomé-Kozmiensky/Goldmann

- 2) Die Halbleiterschichten werden vom Glas mit einer Schwefelsäure/H2O2 Mischung abgelöst.
- Nach dem Abtrennen der Lösung von den Feststoffen werden Glas und größere EVA Stücke über ein Schwingsieb entfernt. Abschließend wird das Glas mit Wasser abgespült und auf einem Bandfilter getrocknet.
- 4) Die gelösten Metalle im flüssigen Filtrat werden über Ionenaustauscher abgetrennt und gefällt. Eine weitere Reinigung der Cd- und Te-Niederschläge kann über Partnerunternehmen erfolgen, um eine für Solaranwendungen erforderliche Reinheit zu erzielen. Über diesen Prozess werden 90% Glasausbeute und 95% Halbleitermaterialausbeute erwartet.

Emissionen bei der mechanischen Vorbehandlung müssen durch HEPA-Filter gesenkt werden. Entsprechend den hydrometallurgischen Erfordernissen werden erhebliche Mengen Lösungssäure sowie weitere notwendige Betriebsmittel zur Neutralisation, Fällung und Abfallkonditionierung eingesetzt. Die Aufnahmekapazität wird auf deutlich unter 1.000 t/a geschätzt und ausschließlich für gezielt zurückgeführte Module des Herstellers First Solar zur Verfügung gestellt. Der finale Verbleib der abgefilterten Halbleitermetallhydroxide soll über eine Wiederraffination bei 5NPlus erfolgen. Nach dem Schließen des Herstellungswerkes der Firma First Solar in Frankfurt/Oder, ist die Anlage noch für eine Karenzzeit von einem Jahr betrieben worden. Über eine weitere Betreibung ist nicht entschieden, gilt jedoch als unwahrscheinlich. In Eisenhüttenstadt wurde ergänzend dazu ein Tochterunternehmen von 5N plus, die 5N PV, für das Recycling des CdTe und CIGS angesiedelt. 5N PV spezialisierte sich auf die metallreichen Produktionsabfälle und entwickelte Aufbereitungsprozesse für die Halbleitermaterialien aus dem hydrometallurgischen Prozessen von First Solar.

Projekt RESOLVED

Die Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung BAM untersuchte in einem EU LIFE Projekt in Zusammenarbeit mit den Partnern First Solar Inc., Deutsche Solar AG, der Universität von Utrecht und der Universität von Miskolc, ein mechanisches und hydromechanischem Recycling von Dünnschichtmodulen (CdTe):

Die Abbildung 7 zeigt schematisch das RESOLVED Verfahren für die Behandlung von Dünnschichtmodulen mit der Anreicherung von Metall enthaltenden Fraktionen.



Abbildung 7: Schematischer Ablauf der Dünnschichtmodulaufbereitung durch BAM im Projekt RESOLVED

• Loser Chemie GmbH, Hainichen/Sachsen⁶

Im den vergangenen Chemie hydrometallurgisches Jahren hat Loser ein Separationsverfahren für Dünnschichtmodule im Pilotmaßstab getestet und weiterentwickelt. Das Anlagenprinzip besteht darin, die laminierten Schichten mechanisch so zu behandeln, dass Glas und Kunststoffe getrennt werden. Anschließend können die Metall- bzw. Halbleiterschicht mit einer 15% igen Salzsäure chemisch behandelt werden, wobei mit Wasserstoffperoxid der Lösungsvorgang gesteuert wird. Mit den Halbleitermetallen bilden sich gelöste Hydroxide. Zielprodukte des Verfahrens sind Metallhydroxidkomplexe, die aufkonzentriert werden, gereinigtes Glas sowie Kunststoffe zur thermischen Entsorgung. Das Verfahren ist als Patent unter DE102008058530A1 abgesichert.

In einer weiteren Prozessentwicklung versucht Loser Chemie (Palitzsch, 2014) die Verbindungshalbleiter nach vorheriger Zerkleinerung der Module anzureichern (Abbildung 8). Die salzsauren Lösungen wird dabei durch Methylsulfonsäure abgelöst und anschließend selektiv gefällt. Auf der EUPVSEC 2015 in Hamburg stellte darüber hinaus die Firma Loser ein neues Vorbehandlungs-Trennverfahren für die Doppelglasverbunde vor. Das Verfahren ist wahrscheinlich ähnlich wie in der Patentschrift EP2133923 (A3) der Fa. Jenoptik beschrieben.



Abbildung 8: Schematischer Ablauf des Recyclingverfahrens der Loser Chemie

Nach der Abrasterung (vollständiges Abfahren der Modulefläche) der Moduloberfläche mit dem Laser kann der Verbund an der Phasengrenze transparenter Leiter/EVA einfach durch Abheben getrennt werden. Es ist noch nicht klar, inwieweit das Verfahren auf Modulscherben mit zufälliger Geometrie angewendet werden kann (W. Palitzsch et al., "Integrated PV-Recycling – More Efficient, More Effective "EUPVSEC 2015, Hamburg, und W. Palitzsch et al. "About the Implementation of Our Zero Waste Concept for the PV Recycling", EUPVSEC 2015, Hamburg).

<u>SENSE-Projekt</u>

Das EU-Projekt "Sustainability Evaluation of Solar Energy Systems (SENSE)" wurde zwischen 2001 und 2006 für Module auf der Basis von Culn1-xGaxSe2 (CIGS) durchgeführt. Die Abbildung 9 zeigt den im SENSE-Projekt entwickelten Recyclingprozessvorschlag für CIS-Module (Würth Solar, ZSW, Gaiker).



Abbildung 9: Schematischer mechanischer Ablauf des SENSE Recyclingverfahrens



Abbildung 10: Schematischer chemischer Ablauf des SENSE Recyclingverfahrens

In einem ersten Schritt werden die Verbindungshalbleiterschichten entweder mit H2SO4/H2O2 mit H3PO4 Zusatz als Stabilisator oder mit HNO3 aufgelöst und eine fest/flüssig Trennung durchgeführt. In einer Extraktion mit D2EHPA (Di-2-ethylhexyl phosphoric acid - Baysolvex®, Lanxess) oder Cyanex® 923 (Cytec Industries) werden dabei Indium und Ga abgetrennt.

Nach einem Stripping mit HCI wird eine wässrige, indiumhaltige Lösung erhalten, die frei von den anderen Metallen (Mo, Zn, Cu) ist. Daraus kann Indium als Hydroxid beispielsweise mit Natronlauge gefällt werden. Alternativ kann es auch elektrolytisch abgeschieden werden. Das Selen wird aus der anorganischen Lösung nach einer Behandlung mit Natriumsulfit entfernt und ein Niederschlag von elementarem, rotem Selen abfiltriert. Das in Lösung verbliebene Gallium kann danach als Hydroxid ausgefällt werden. Es wird grundsätzlich empfohlen, die Trennung von In und Ga in darauf spezialisierten Betrieben z. B. durch Einsatz einer Elektrolyse durchführen zu lassen (z.B. Umicore, 5N plus).

Im SENSE - Projekt wurden auch verschiedene mechanische und thermische Methoden auf ihre Anwendbarkeit zum Recycling wie

- Wasserstrahltrennung,
- thermische Behandlung
- Zerbrechen, Mahlen und Sieben, Windsichtung

untersucht. Das Projekt wurde nicht industriell implementiert.

• FAIS/NEDO

Mit Förderung der Nedo (New Energy and Industrial Technology Development Organisation, Japan) errichtete FAIS einen Pilotanlage zur Trennung von Modulen auf der Basis von kristallinem Silizium oder CIS. Das Verfahrensschema ist in Abbildung 11 dargestellt. Eine Besonderheit des Verfahrens ist die Entfernung der Rückseitenfolie vor dem thermischen Prozess, damit keine fluorierten Kohlenwasserstoffe bzw. HF im Abgas vorhanden sind. Im Falle der CIS-Doppelglasmodule (in der keine Flourid-haltige Folie verbaut ist) wird der Aufbau pyrolytisch getrennt. Über die weitere Aufarbeitung wird derzeit noch nichts gesagt.



Abbildung 11: Schematischer Ablauf des FAIS/NEDO Recyclingverfahrens (Keiichi Komoto, Workshop on PV Life Cycle Management & Recycling, Amsterdam, the Netherlands, 23 September 2014)

• <u>Seperatec GmbH, Bielefeld</u>

Die Firma Saperatec entwickelte mit Actenza (Tensidforschungsgruppe in Berlin Adlershof <u>www.actensa.de</u>) in Berlin ein Verfahren zur Trennung von Verbunden mit Hilfe von sogenannten Mikroemulsionen, die die Haftkräfte zwischen Glas-Kunststoff und Solarzellen aufheben. Es handelt sich um einen Grenzflächen- und Quellprozess, die Verbindungshalbleiterschichten liegen danach in Form von Fragmenten vor und können von der Flüssigkeit abgetrennt werden. Grundsätzlich lässt sich die Mirkoemulsion nach einer Reinigung wieder neu einsetzen, so dass nur geringe Verluste ausgeglichen werden müssen. Ein Schema zeigt die Abbildung 12, (Quellen: Sebastian Kernbaum "Umsetzung des Recyclings von (Dünnschicht-) PV-Modulen", 9. TÜV-Rheinland Workshop "Photovoltaik-Modultechnik", 30.11.2012, Kernbaum, Saperatec, 3rd International Conference on PV-Module Recycling, Rom 2013). Ein Nachteil des Prozesses ist die lange Einwirkungszeit der Medien bis zur Erreichung einer vollständigen Trennung. Er wird daher zur Zeit nicht mehr weiter verfolgt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bisherige Recyclingansätze für Dünnschichtmodule eine rein hydrometallurgische Verfahrensroute verfolgen. Ihnen ist bereits im Vorbereitungsschritt ein aufwendiger, emissionsintensiver mechanischer Aufschluss gemein, um die im Verbundsystem kompakt eingeklebten Zielmetalle den Lösungssäuren zugänglich zu machen. Darüber hinaus ist ein großer hydrometallurgischer Betriebsmittelaufwand (Säuren, Laugen, etc.) notwendig, da für die Lösung der <2% Zielmetalle mehr als 98% unbeteiligtes Glassubstrat behandelt werden müssen. Die hydrometallurgischen Verfahren überzeugen zwar durch ihre hohe Selektivität, jedoch verlieren sie aufgrund der deutlich höheren Anzahl an notwendigen Prozessschritten und der Vielzahl entstehender Abwässer und Schlämme an ökologischer und ökonomischer Attraktivität.



Abbildung12: Schema Saperatec-Prozess

Weitere Forschungs- und Entwicklungsverfahren

Weltweit finden gegenwärtig zahlreiche Untersuchungen zum Recycling von Solarmodulen statt. Eine Übersicht bietet beispielsweise Jing Tao, Suiran Yu, "Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules", Solar EnergyMaterials&SolarCells141(2015)108–124 Zahlreiche Arbeiten werden nun auch in Asien (Japan, Korea, China) veröffentlicht, allerdings sind noch keine kommerziellen Umsetzungen bekannt geworden

Unternehmen	Verfahren/Quelle	Status	Modulart
Colorado School of mines	S2012325676 (A1) - PROCESS TO RECYCLE END OF LIFE CDTE MODULES AND MANUFACTURING SCRAP	Labor	CdTe
ZHUZHOU SMELTER GROUP CO LTD	CIGS als Anode, elektrolysiert <u>CN104032136 (A) - Method</u> <u>for recycling copper, indium,</u> <u>gallium and selenium from</u> <u>waste material</u>	Labor	CIGS
INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES	<u>CN103866129 (A) -</u> <u>Recycling method of CdTe</u> <u>solar cell module</u>	Labor	CdTe
Antec Solar	CdTe-Trennung	Labor (eingestellt)	Dünnschicht
Drinkard Metalox	Elektrolytische Rückgewinnung der Metalle aus CdTe und CIGS <u>US5897685 (A) - Recycling</u> <u>of CdTe photovoltaic waste</u> US5779877 (A) - Recycling of CIS photovoltaic waste	Pilot	Dünnschicht
5NPLUS	CdTe hochreine Darstellung, CIGS	Pilot und Produktion	Dünnschicht
Interphases Research	CIGS, elektrochemisches Metallrecycling	Labor	Dünnschicht

Tabelle 10: Übersicht weiterer Verfahrensentwicklungen

1.4.2 Potenzielle Outputprodukte

Strategiemetalle

Hochwertige Materialkonzentrate wie Cu, Ag, In, Te, Se, Ga können durch hydro- und pyrometallurgische Verfahren bei spezialisierten Unternehmen wie Aurubis, Umicore, 5N, Indium Corporation, Heraeus, PPM u.ä. in hoher Raffinationsqualität zurückgewonnen werden.

Modulrahmen

Der Rahmen besteht typisch aus seiner extrudierten Aluminiumlegierung (AlMgSi0,5). Je nach Anwendungsgebiet kommen auch andere Legierungen in Frage, z.B. bei Anforderungen von Seewasserbeständigkeit. Typisch wird das Aluminium zu 100% über die etablierten Al-Metallverwertungsrouten recycelt.

Glas

Das verwendete Glas ist typischerweise ein Natron-Kalk Glas mit niedrigem Eisengehalt, um eine hohe Lichttransmission zu erzielen. Dabei werden Floatgläser, Guß- und Walzgläser verwendet. Je nach Herkunft und Art des Herstellungsprozesses kann die Glaszusammensetzung schwanken und auch signifikante Antimongehalte (bis einige hundert ppm) aufweisen. In den letzten Jahren werden häufig auch Gläser mit Antireflexbeschichtungen zur Verbesserung der Modulleistungen eingesetzt. Häufige Schichtsysteme sind typisch: MgF2, poröses SiO2 und andere. Bei hohen Temperaturanforderungen im Herstellungsprozess kommen vereinzelt auch Boroxidhaltige Gläser (Borofloat, Hersteller z.B. Schott) zum Einsatz, die aufgrund ihres höheren Erweichungspunktes aber nicht mit den anderen Gläsern gemischt werden dürfen.

Das Rückseitenglas ist in der Regel ein normales, eisenhaltiges Natron-Kalk Glas.

Die Dicke der Gläser ist meist um 3 mm, in neuerer Zeit auch darunter, langfristig wird eine Reduzierung der Glasdicken auf 1,4 bis 2 mm erwartet.

Das Glas aus dem Recyclingprozess der Solarmodule kann je nach erreichter Qualität wieder in verschiedene Glasprozesse der Flachglas- (mit starken Beschränkungen), der Behälterglas, der Schaumglas- oder der Glasfaserindustrie eingesetzt werden. Diverse mindere Qualitäten werden auch als Glassplit oder Glassand, Verfüllstoff für Asphalt oder Beton oder als Mineralfraktionen in Deponien eingesetzt. Die wirtschaftlichen Spielräume für den Verkauf des aufbereiteten Glases sind gering, die Erlöspreise sind vergleichsweise gering. Die Transportkosten erlauben häufig kaum Entfernungen über 50 – 100 km.
Das Glasrecycling hat in Deutschland einen hohen Entwicklungsstand, so gibt es ein dichtes Netzwerk an Recyclern für Bau- und Automotivgläser (die teilweise auch schon heute Si-PV-Module in verdünnter Form verwerten), sowie Behälterglas. Da die Qualitätsanforderungen an Scherben in den vergangenen Jahren durch neue Lebensmittelverpackungsverordnungen deutlich angestiegen sind, haben die Abnehmer der Scherben strenge Spezifikationen entwickelt, um schädliche Prozessbeeinflussungen zu vermeiden. Die Anforderungen an ein Recycling im Floatbereich sind dabei als besonders hoch einzustufen. So wird großer Wert auf sortenreine, saubere – möglichst Fertigungsscherben gelegt. Eine Spezifikation lautet beispielhaft:

Tabelle 11: Spezifikation Floatglasscherben nach F. Witte, Interregla GmbH, Recycling von Flachglas –Verfahren und Konzepte, Vortrag auf der Glasstec, Düsseldorf 1994

Spezifikation: Eigenscherben inkl. Scherben aus glasverarbeitenden Betrieben	
Nur klare Scherben oder Splitter ohne jegliche Beschichtungen, Färbungen oder Verunreinigungen	< 5% Gußglasanteil
FE-Metalle (magnetisierbar) und NE- metalle außer Al	< 5g/t
Stanniol, Aluminium	<5g/t
Steine, Keramik, Ton, >10mm	nicht zulässig
< 10mm	20g/t
Holz >20 mm	keine
<20 mm	15 g/t
Papier	5g/t
Andere organ. Verunreinigungen, Kunststoff >15mm	nicht zulässig
<15mm	15g/t
Nicht tolerabel ist ferner:	
hitzebeständiges Glas (Pyrex, Duran, Borofloat)	
Spezifikation: Behälterglas	
Steine, Keramik, Ton, Holz	Toleranz bis 100g/t
Kunststoff	max 5g/t
Cerankochfelder, Bildschirme, Bleiglas	nicht zulässig
Spiegelglas	max 2%
hitzebeständiges Glas (Pyrex, Duran, Borofloat)	nicht zulässig

Magnetische Metalle stellen kein besonders großes Problem dar, da diese relativ leicht magnetisch oder über Wirbelstromscheider aussortiert werden können. (swarco)

Wegen der hohen Anforderungen an die Scherbenqualität im Floatglasbereich ist der Anteil hier recycelter Scherben eher gering im Vergleich zum Anfall an Automotiv und Bauscheiben. Es werden schätzungsweise nur 5% aus dem Flachglasrecycling wieder im Floatbereich eingesetzt (ISI 1998, Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung ISI "Werkstoffeffizienz", FKZ 0327313A, Fraunhofer IRB Verlag, 2004) Die Abtrennung von Verunreinigungen wie keramischer Siebdruck, Verbundkunststoffe, Isoliermaterialien, Beschichtungen, Rahmenprofile usw. erfordern einen hohen Aufbereitungsaufwand, der rasch an wirtschaftliche Grenzen stoßen kann. Solarmodule sind teilweise noch komplexer im Aufbau und der überwiegende Anteil an Scherben aus bestehenden Recyclingprozessen geht wegen des Verunreinigungsniveaus daher heute in die Schaumglas oder Glasfaserindustrie und kann hier beispielsweise als Baustoff oder Wärmedämmung verwendet werden.

Weil Flachglas (Float- und Gussglas) mit etwa 1.500 °C eine deutlich höhere Schmelztemperatur als Hohlglas aufweist, muss es getrennt davon gesammelt und verwertet werden. Altglasfraktionen, die sich aus Qualitätsgründen nicht für die Herstellung neuer Flachgläser eignen, können in geringem Umfang bei der Herstellung von Behälterglas eingesetzt werden, aber auch bei der Herstellung von Dämmwolle, Schmirgelpapier, Schaumglas und Glasbausteinen. (UBA 2013)

Bei Recyclern werden zur Optimierung der Qualitäten häufig verschieden Sammelgruppen eingerichtet, wie zum Beispiel:

Sammelgruppe I:

- Isolierglas inkl. Randverbund
- Verbundglas
- Drahtglas
- Panzerglas
- Brandschutzglas
- Farb- und Spiegelglas
- Herausgeschlagenes Glas aus Altfenstern mit geringen Kittanhaftungen

Sammelgruppe II

- Farbglas und Spiegel ohne Verunreinigungen

Sammelgruppe III

- Floatglas (reine Schnittscherben ohne jeglichen Verunreinigungen)

Sammelgruppe IV

- Hohlglas, gemischt
- Hohlglas, weiss
- Hohlglas, grün
- Hohlglas, braun

Für die Behälterglasspezifikationen werden in der industriellen Spezifikation im Wesentlichen 2 Hauptarten der möglichen Verunreinigungen hinsichtlich Fremdstoffen und Farbe unterschieden. Nicht akzeptabel sind:

- Medizinische oder chemische Rückstände, Nadeln oder Spritzen, Flaschen und Behälter mit flüssigen oder festen gefährlichen oder giftigen Anhaftungen, Kohle oder Kohlenstaub.
- Produktschädigenden Materialien wie nicht magnetische Metalle (Al und Pb), Kabel, Holz, Plastik, Textilien usw.

Es gibt drei Grundtypen an Farben, die separat gesammelt werden: weiß, grün und braun, häufig wird auch noch eine unspezifizierte Mischfraktion mit eingeführt. In den letzten Jahren wurden die Farbsortiermaschinen sehr viel leistungsfähiger, so dass über Nachsortierprozesse die Qualität deutlich verbessert werden konnte.

Für die Scherben wurde mit der T 101 *Literaturhinweis: Leitlinie zur "Beprobung von Glasscherben zum Einsatz in der Behälterglasindustrie" vom 25.03.2013* vier Qualitätsabstufungen A bis D je nach Farbsortierung, Verunreinigung und Scherbengröße eingeführt.

zulässig	weiß	braun	grün	
Scherbenart A	Andere Farben 4%	Andere Farben 5%	Andere Farben 5%	
	Verunreinigung: max 0,5%	6 organisch, 0,1% Fe und 0,2%	NE.	
Scherbenart B	braun 6%	andere Farben >15%	andere Farben >30%	
	Verunreinigung: max 0,5% organisch, 0,1% Fe und 0,2% NE.			
Scherbenart C	braun >6%	andere Farben >15%	andere Farben >30%	
Verunreinigung: bis 1,0% organisch, 0,2% FE und 0,4% NE				
Scherbenart D	braun >6%	andere Farben >15%	andere Farben >30%	
Verunreingung: bis 3% organisch, anorganisch, FE und NE.				

Tabelle 12: Scherben Spezifikation nach T 101

z.B. http://www.letsrecycle.com/prices/glass/glass-specifications/

Einen besonders hohen technischen Aufwand erfordern die Farbreinheitsansprüche der Altglasscherben. Für die Herstellung von weißem Behälterglas ist bei einer Altglasscherbenzugabe von 50 % eine Farbreinheit von 99,7 % erforderlich, um eine ausreichende Produktqualität erzielen zu können. Der Fehlfarbenanteil im Braunglas darf die 8 %-Marke

nicht überschreiten. Lediglich grünes Glas lässt einen Fehlfarbenanteil von bis zu 15 % zu. Die Grenzwerte sind je nach Anforderungen der Hütte nicht überall gleich gesetzt.

Die Scherben sollen möglichst nur aus Behälterglas bestehen. Es soll nicht unnötig weiter zerkleinert werden. Sofern mehr als nachstehend angegeben Verunreinigungen vorhanden sind, kann eine Berichtigung der Klassifikation als Mischfraktion erfolgen.

Die Behälterglasindustrie und ihre Zulieferer entwickelten in den vergangenen Jahren 2 Leitlinien: das Standardblatt BV Glas T120 (Leitlinie zu Qualitätsanforderungen an Glasscherben zum Einsatz in der Behälterglasindustrie) und BV Glas T121 (Beprobung von Glasscherben, inhaltsgleich zu TR101) Quelle: BVSE, <u>http://www.bvse.de/342/496/7</u> Altglas Qualitaetskriterien Produktspezifikationen).

Da die Herstellung von Glas energieintensiv ist, besteht ein großes Interesse an einem Scherbeneinsatz in den Hütten, können doch 2 - 3 % an Energie pro 10% Scherbenanteil eingespart werden.

Tabelle 13: Auszug aus der Spezifikation für die Behälterglasindustrie

Verunreinigungen nach T120

KSP (g/t) Keramik, Steine, Porzellan	20 / > 50
NE Metalle (g/t)	3 / > 5
Fe Metalle (g/t)	2 / > 5
Glaskeramik > 10 mm (g/t)	5 / > 5
Glaskeramik \leq 10 mm (g/t)	10 / > 30
lose Organik (g/t)	300 / > 500
Feuchte (%)	2 / > 5
Schwermetalle (ppm) Pb, Cd, Cr(VI), Hg	200 (Richtwert)

Korngröße nach T120

< 6,3 mm Quadratsieb (%) 18 / > 25 < 1mm Quadratsieb (%) 5 / >

Nicht erlaubt sind bestimmte Gläser wie Bleiglas, nicht aufbereitetes Sicherheitsglas, Glaskeramik, Leuchtmittel, TV-Glas, Quarzglas, Borosilikatglas, sonstige bleihaltige Gläser sowie alle Stoffe, die den Schmelz- und Produktionsprozess stören (z. B. Korund).

Der hohe Wert von 200ppm Schwermetalle rührt aus einer Ausnahmegenehmigung der Verpackungsverordnung für die Behälterglasindustrie.

Die Lieferspezifikation erfordern regelmäßige Beprobungen mit Qualitätssicherungsanalysen, die sich voraussichtlich erst ab einer Liefermenge von einigen hundert Tonnen pro Jahr an die Behälterglasindustrie wirtschaftlich darstellen. Daher bieten sich Direktbelieferungen von Herstellern von Schaumglas oder Glasfaserdämmstoffen in der Region aus Kostengründen an. Alternativ könnten die Scherben auch zu einem Glasaufbereiter wie zum Beispiel Rhenus oder Reiling (Gladbeck) verbracht werden, und später mit steigenden Mengen eine Direktbelieferung der Abnehmer erfolgen.

Verkapselungs- und Rückseitenmaterialien

Ein weit verbreitetes Einkapselungsmaterial für Module ist Ethylenvinylacetat (EVA), das in großen Mengen vergleichsweise kostengünstig, verfügbar, erprobt und autoklavenfrei verarbeitbar ist. In neuer Zeit werden außerdem auch -allerdings mit deutlich geringeren Marktanteilen- Ionomere, Polyethylene und andere Polyolefine, Polyvinylbutyrale (PVB), sowie Acrylate, Silikone oder Polyurethane (PU) eingesetzt. (Oreski, 2014). Für Dünnschichtmodule ist häufig eine niedrige Sauerstoff und Wasserdampfpermeabilität wichtig, es kommen dann neben Glas vereinzelt auch PET-Folien mit Al/PVF-Kaschierung, Tefzel, oder Metallfolien (Edelstahl) zum Einsatz. Die meisten Verkapselungsmaterialien und Rückseitenfolien von Solarmodulen werden heute nicht recycelt, da sie teils duroplastisches Verhalten zeigen, teils zu komplex aufgebaut, stark verunreinigt oder nichtwirtschaftlich abtrennbar sind.

Die Abtrennung des Verkapselungsmaterials wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht: z.B. durch mechanische Zerkleinerung (Berger et al., 2010; Giachetta et al., 2013), thermische Behandlung (Wang et al., 2012), organische Lösemittel (Kang et al., 2012; Doi et al., 2001), Pyrolyse und Vakuum Strahlen (Berger et al., 2010; Kushiya et al., 2003), Mikroemulsionen (Marwede et al., 2013), und Ultraschallbestrahlung (Kim and Lee, 2012).

Aussichten

Ausgehend von der Annahme, dass möglicherweise die Materialkosten aufgrund von Ressourcenschwund und Konsum knapper Metalle in PV Modulen steigen werden, besteht für die Hersteller die Notwendigkeit gegebenenfalls neue Materialien einzusetzen oder einzelne Stoffe zu substituieren. Die Marktpreise können durch Verknappung, Spekulationen, langfristige Speicherung in Produkten, erhöhter Nachfrage, und Recycling stark schwanken Dies gilt sowohl für industrielle Materialien wie Aluminium, Glas, Kunststoffe als auch knappe strategische Metalle.

Neuartige transparent leitfähige Oxide wie SnO2:F oder SnO2:Ag werden langfristig durch SnO2:In in der Dünnschichtmodulproduktion als Frontelektroden eingesetzt. Dies ist heute schon in der Displayindustrie zu beobachten, so dass beispielsweise der spezifische Indiumverbrauch sinkt, was die Verfügbarkeit in Kombination mit verbesserten Recyclingverfahren deutlich verlängern kann.

Andere Konzepte sehen unter anderem Nanodrähte aus Silber oder Schichten aus Zn(O,S) vor. Neue Solarzellentypen enthalten bleiorganische Verbindungen mit Perowskitstruktur, die

als zusätzliche Deckschicht mit anderen Zelltypen (z.B. Si) kombiniert werden könnten. So wird in neuern Veröffentlichungen von raschen Fortschritten in der Herstellung von Perowskiten mit Graphen/TiOx Schichten in Niedertemperaturabscheideprozessen berichtet, die die ITO-Schichten ersetzen (Johnson, 2014).

Einsparungen bei Pb, Cd, und Se zielen auf eine Reduktion der toxischen Metalle ab, obwohl die Mengen heute schon recht gering sind. Die anderen eingesparten Metalle (Al-Rahmen etc.) sollten die Kosten ebenfalls reduzieren, bei Glas und Polymer zusätzlich das Gewicht reduzieren.

Durch das schnelle Wachstum der PV Märkte wird der Materialverbrauch insgesamt weiter steigen, daher werden Verfügbarkeiten und Preise die Substitutionsanstrengungen bestimmen. Insgesamt werden zwar keine gravierenden Verknappungen erwartet, jedoch lassen steigende Preise eine bessere Wirtschaftlichkeit des Recyclings und Verbesserungen in der Verhüttung erwarten (Coby, 2011; Erdmann, 2011; Marwede, 2013; Zimmermann, 2013; Marini, 2014).

Die Umweltauswirkungen und sozioökonomischen Auswirkungen verschiedener Abfallbehandlungsszenarien für PV Module wurden in der Vergangenheit ausführlich untersucht. (Sander, et al., 2007; Held, 2009; Müller, Schlenker, & Wambach, 2008; Münchmeyer, Faninger, & Goodman, 6 July 2012; GlobalData, 2012; Sinha & Cossette, 2012). Die verschiedenen Untersuchungen ergaben eine Priorisierung von hochwertigen Recyclingprozessen, die sich eben nicht nur auf eine gute Recyclingquote der Hauptmassenanteile sondern auch Wichtigkeit einer Rückgewinnung der kleineren Massenfraktionen mit knappen, wertvollen oder toxischen Materialien hervorhoben. Es wurden die folgenden Vorteile herausgestellt:

- Potentiell schädigende Stoffe werden entfernt und durch die Behandlung unschädlich gemacht (Pb, Cd, Se)
- Knappe oder wertvolle Materialien werden zurückgewonnen und für künftigen Wiedereinsatz vorbereitet (z.B. Silber, Tellur, Indium) silver, tellurium, indium)
- Materialien mit hohen Energieinhalten werden recycelt (Cu, Al, Glas)
- In den Recyclingprozessen wird eine hohe Qualität angestrebt, um eine Downcycling Spirale zu vermeiden (Glas)

Zur Unterstützung dieser Ansätze arbeitet CENELEC im Auftrag der Europäischen Kommission an der Entwicklung von spezifischen, qualitativen Behandlungsstandards für die verschiedenen Abfallströme und ihre Fraktionen in Ergänzung zu den Anforderungen der WEEE-Richtlinie. Im Rahmen dieses Mandats (COM DG ENV, 2013), wird derzeit ein

unterstützender Standard und geeignete technische Spezifikationen für die Sammlung und Abfallbehandlung von PV-Modulen entwickelt

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine Zusammenarbeit mit anderen Stellen erfolgt zunächst über den Rahmen des hier definierten Projekts unmittelbar mit den Projektpartnern. Durch sie sind die notwendigen Kompetenzen zur erfolgreichen Durchführung des Projektvorhabens zu Genüge repräsentiert und zusammengeführt worden. Ihre Kernkompentenzen sind im folgenden noch einmal kurz beleuchtet:

IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, Institut der RWTH Aachen University

Das IME ist mit über 20 promovierenden Wissenschaftlern, einigen Post-Doc's und insgesamt über 50 Mitarbeitern Europas größtes universitäres Institut für Nichteisenmetalllegierung und vertritt seine Kernkompetenzen in der praxisbezogenen Ausbildung von Prozessingenieuren sowie in der Entwicklung nachhaltig umweltschonender und kosten-effizienter Verfahren zur Herstellung und zum Recycling metallischer Werkstoffe. Der Institutsleiter, Prof. Friedrich, richtet den Großteil der Forschungsschwerpunkte des IME stetig an die sich verändernden Bedürfnisse und Prioritäten von Gesellschaft und verbundener Industrieunternehmen aus. Etwa 10% der Kapazität wird für strategische Grundlagenforschung eingesetzt. Für die Prozessentwicklung zählt das Technikum bis in den Tonnenmaßstab weltweit zu den größten und modernsten an einer Universität. Aufgrund der Vielzahl an Veröffentlichungen und Forschungsprojekten des IME (über 300 in den letzten 10 Jahren) wird auf eine Auflistung verzichtet und auf die Internetseite des IME (www.ime-aachen.de) verwiesen. Das Institut war in dieser Zeit als Koordinator wie auch als Partner in mehr als 50 öffentlich geförderten Projekten (EU, BMBF, AIF, DBU, GTZ, DFG, SFB) aktiv.

ACCUREC Recycling GmbH / Mülheim a.d.R.

ACCUREC ist ein mittelständisches, konzernunabhängiges, deutsches Unternehmen, das 1995 mit dem Ziel gegründet wurde, eine innovative Recyclingtechnologie für komplexe metallische und metallorganische Sekundärrohstoffe zu entwickeln. Dies wurde zunächst für umweltsensible Nickel-Cadmium Akkumulatoren angewendet, deren mittlerweile industriell optimierte, langjährig erprobte Anlagentechnik als international umweltfreundlichste und beste verfügbare Technologie (BAT) gilt. In Zusammenarbeit mit universitären Forschungseinrichtungen wie dem IME/Aachen wurden weitere Recyclingverfahren für bspw. NickelMetallhydrid Batterien entwickelt und industriell umgesetzt. Die erfolgreiche Hochschulkooperation drückt sich auch in dem durch Bundesumweltminister a.d. Sigmar Gabriel verliehenen Kaiserpfalzpreis der Metallurgie im März 2008 aus. ACCUREC hat sich mit diesem jungen Werdegang auf die stoffliche Verwertung moderner, wieder aufladbarer Batteriesysteme spezialisiert. ACCUREC gehört heute mit 4000 Jahrestonnen Gruppe Verarbeitungskapazität zur der großen und innovativsten Batterierecyclingunternehmen in Europa. Darüber hinaus nutzt Accurec die Erfahrung aus dem eigenen Anlagenbau, aber auch aus den langjährigen produzierenden Anwendungen von Vakuum basierenden Spezialöfen, um neue Applikationen und Geschäftsfelder zu finden. In diesem Zusammenhang ist auch die Projektmotivation zur sehen, die eine weitere innovative Anwendung vakuum-thermischer Technologien darstellt. Das Unternehmen verfügt über ein umfangreiches Labor für Vakuum-Thermische Behandlungs- und Schmelzanlagen, mechanische Aufbereitungsanlagen im technischen Maßstab, sowie ein eigenes, röntgenspektroskopisches Analysenlabor. Gerade im ressourcenrelevanten Recyclingsektor hat der Verbundpartner ACCUREC durch konsequente Forschung und Entwicklung von Recyclingverfahren ein Alleinstellungsmerkmal in der Sekundärrohstoffwirtschaft verwirklicht. Die ebenfalls auf Verbund-FuE-Projekten basierenden, implementierten Recyclinganlagen repräsentieren heute die emissionsärmsten, Energieund materialeffizientesten Behandlungstechniken im Wettbewerb.

Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH

Die Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH wurde 1995 gegründet. Die Fricke und Mallah GmbH ist mit ihren insgesamt 24 Mitarbeitern einer der führenden deutschen Lieferanten von Mikrowellenöfen für die Industrie und den öffentlichen Forschungsbereich. Im Bereich der Durchlaufanlagen und Kammeröfen wurden Projekte bis zu einer Gesamtmikrowellenleistung von 500 kW realisiert. Haupteinsatzgebiete der Anlagen sind die Bereiche Keramik, Gießerei, Holz, Nahrungsmittel, Pharmazie und Chemie. Die Entwicklung und der Betrieb der Anlagen werden stets von einer verfahrenstechnischen Beratung begleitet, ohne die eine effektive Nutzung der Mikrowellenenergie nicht möglich ist. Die eingesetzten Mikrowellengeneratoren und -antennen mit bis zu 100 kW Einzelleistung stammen aus eigener Produktion. Sie werden als Komponenten auch an zahlreiche namhafte Ofenbauer in Europa und den USA geliefert. Zu den weiteren Tätigkeiten gehört die Entwicklung von Leistungselektronik und mikrowellenspezifischer Messtechnik. Für Voruntersuchungen und Entwicklungsaufgaben stehen ein Mikrowellenmessplatz, eine EMV-Kammer sowie zahlreiche Mikrowellenlaboröfen und Temperaturmessgeräte zur Verfügung. Es besteht zudem ein sehr enger Kontakt zum Institut für Elektrothermische Prozesstechnik der Universität Hannover, das sich u. a. intensiv mit der Simulation thermischer und elektromagnetischer Felder befasst.

Wambach Consulting GmbH

Die Funktion des externen Projektberaters hat aufgrund der überzeugenden Kompetenz auf dem Sektor Solar-Modulrecylcing und Glasverwertung Herr Dr. Wambach übernommen. Die Funktion des externen Projektberaters hat aufgrund der überzeugenden Kompetenz auf dem Sektor Solar-Modulrecycling und Glasverwertung Herr Dr. Wambach übernommen. Seine Kernkompetenzen sind im Bereich der nachhaltigen Produktions- und Recyclingverfahren von Photovoltaiksystem. Er ist Gründer und war erster Präsident des freiwilligen europäischen Rücknahmesystems für Solarmodule namens PVCYCLE und beschäftigt sich seit mehr als 20 Jahren mit Photovoltaik und dem Recycling von Silizium und Solarmodulen. Als Geschäftsführer der Sunicon GmbH betrieb er die weltweit erste Anlage zum Modulrecycling über 7 Jahre bis 2011. Er ist Autor diverser Publikationen zum Recycling von Solarmodulen nebst Rücknahmesystemen zur Nachhaltigkeit in der PV und Experte im EU-Programm H2020 für die Europäische Kommission. Die Ergebnisse und Muster aus dem Photorec-Projekt wurden in offener Kooperation analysiert, diskutiert und mit seiner Fachkunde dund der zusätzlichen Downstream-Fachkunde der Glasrecyclingbranche bewertet. Sie gewährleistete eine effiziente und zielgerechte Entwicklungsarbeit des Projektteams. Die Tatsache das Beratungsunternehmen erst kürzlich gegründet wurde und nicht der üblichen Mindestgröße von Projektteilnehmern entspricht, führte schlussendlich zur Wahl eines Unterauftragnehmers.

Ferner fand ein intensiver Austausch mit der Universität Stuttgart Lehrstuhl für Bauphysik (LBP), Abteilung ganzheitliche Bilanzierung (GaBi), namentlich Herrn Dr. Peter Brandstetter, statt, um eine übergeordnete Beurteilung des Projektes – bzw. der Projektergebnisse in eine ganzheitliche ökologische Betrachtung einfließen zu lassen. Darüber hinaus nahmen die Projektteilnehmer regelmäßig an den öffentlichen R3-Veranstaltungen teil und konnten das Projekt in verschiedenen Phasen vorstellen. Die Wahrnehmung und das Interesse waren dabei erwähnenswert und unerwartet groß.

2. Darstellung des Projektes

2.1 Ergebnisdarstellung, Mittelverwendung und Zielabgleich

2.1.1 Eingangsbedingungen und Vorarbeiten

Die mechanische Vorbehandlung orientiert sich an dem Wunsch, eine kurze und effiziente MVD-Behandlung dadurch zu gewährleisten, dass die spontan verdampfenden Halbleitermetalle aus der frontseitigen TF-Schicht möglichst frei entweichen können, und den kürzesten Gasaustrittsweg zum Kondensator erfahren. Die ursprüngliche Idee war, ein möglichst dichtes Netz an Spalten und Rissen über das Frontglas zu legen und so die Gastransportwege hinter dem Frontglas auf die Dicke des Frontglases zu begrenzen. Eine Diffusions- bzw. Transportbehinderung mit ggfs. störender Rückkondensation sollte damit sicher verhindert werden.

Der Aufbau der untersuchten Dünnschicht Solarmodule unterscheidet sich bei den verschiedenen Herstellern in der Art der verwendeten Front- und Rückgläser. Hier kommen fast ausschließlich Einscheibensicherheitsgläser (ESG) und Teilvorgespannte Gläser (TSG) zum Einsatz, Verbundgläser (VG) wurden in den untersuchten Modulen nicht gefunden.

Einscheibensicherheitsglas (ESG)

Das Einscheibensicherheitsglas (ESG) wird durch thermisches Vorspannen von Floatglas hergestellt. Bei diesem Prozess wird die ebene Scheibe bis zu einem Transformationspunkt auf mehr als 600°C erhitzt und anschließend schlagartig durch schnelles Anblasen mit Luft abgekühlt. So wird das Glas in einen Eigenspannungszustand versetzt, bei dem der Kern der Scheibe unter Zugbeanspruchung und die Oberfläche unter Druckbeanspruchung steht. Dieser Vorgang macht das Glas biege- und zugfester, durch die eingeprägte Oberflächendruckspannung nimmt auch die Temperaturwechselbeständigkeit durch die Vorspannung erheblich zu (ca. 200 °C).

Nach dem Vorspannen kann das Glas aufgrund der im Eigenspannungszustand gespeicherten Energie nur sehr bedingt bearbeitet werden. Deshalb müssen Kantenbearbeitungen, Bohrungen oder Ausschnitte im Wesentlichen vor dem Vorspannprozess vorgenommen werden.



Abbildung 13: Bruchbild von ESG

Eine ESG-Scheibe zerspringt beim Bruch aufgrund der hohen Energie, die in dem Eigenspannungszustand gespeichert war, in kleine, würfelförmige Bruchstücke (Abbildung 13). Die spezielle Bruchstruktur ist charakteristisch für ESG. Die stumpfkantigen Bruchstücke hängen untereinander zusammen und weisen Größen von weniger als 1 cm² auf.

Handelsübliches ESG weist Oberflächendruckspannungen zwischen 100 N/mm² und 150 N/mm² auf, so dass Biegefestigkeiten über 200 N/mm² erreicht werden.

Teilvorgespanntes Glas (TVG)

Teilvorgespanntes Glas wird im gleichen Herstellprozess wie Einscheibensicherheitsglas (ESG) hergestellt, jedoch langsamer abgekühlt, und hat in Folge dessen ein geringeres Maß der eingeprägten Vorspannung. TVG hat damit eine geringere Biegefestigkeit als ESG. Im Beanspruchungszentrum, von dem ein Bruch ausgeht, kommt es bei TVG häufig zu Inselbildungen mit kleinformatigen Bruchstücken. In der Fortsetzung der Rissfläche ist das Bruchbild der Scheiben dann geprägt durch größere Scherben im cm Bereich wie die nachstehende Abbildung 14 zeigt.



Abbildung 14: Bruchbild von TVG

Die Bruchform der Gläser wird durch den unterschiedlichen Eigenspannungszustand der Gläser unterschiedlich ausfallen. Während das teilvorgespannte TVG Glas in größere Scherben ähnlicher Größe zerbricht, werden bei gehärteten EVG Glas viel mehr und zudem kleinere Scherben entstehen.

Die nachfolgende Tabelle 14 gibt einen Überblick über die untersuchten Module verschiedener Hersteller.

Modul	Тур	Gewicht	Abmessung	Dicke/mm	Frontglas	Rückglas	Polymer
Q-Cells	CIGS	16,5 kg	789 x 1190	7,3	ESG	TVG	EVA
First Solar 4TM	CdTe	12,0 kg	600 x 1200	7,0	TVG	ESG	EVA
Linion 85L	CIS	12,6 kg	650 x 1250	7,0	ESG	TVG	EVA
Würth WS11	CIS	12,7 kg	605 x 1205	7,0	TVG	TVG	EVA
SOLAREX MST-43MV	s-Si/aSiGe	12,9 kg	657 x 1219	6,9	TVG	TVG	EVA

Tabelle 14: untersuchte CIS,CIGS und CdTe Solarmodule

Während Geometrie, Glasdicke und EVA als Laminationspolymer gleich sind, unterscheiden sich die verwendeten Glastypen für das Front- und Rückseitenglas doch erheblich.

In den nachfolgenden Abbildungen sind einige Bruchbilder der verschiedenen Konfigurationen dargestellt.



Rückseitenglas - TVG Frontseitenglas - ESG

Abbildung 15: Bruchbild CIGS Solarmodul



Rückseitenglas - TVG

Frontseitenglas - TVG

Abbildung 16: Bruchbild aSiGe Solarmodul





Rückseitenglas - TVG

Frontseitenglas - ESG

Abbildung 17: Bruchbild CSI Solarmodul

Während die Gläser aus ESG bei entsprechender Beanspruchung selbst ein engmaschiges Rissnetzwerk ausbilden, sind für die TVG Gläser höhere mechanische Beanspruchungen erforderlich.

Mögliche Beanspruchungsmechanismen die zum Bruch der Gläser führen können:

- Glasbruch durch Biegeversagen
- Glasbruch durch lokale Spannungsspitzen
- Glasbruch durch Stoßeinwirkung
- Glasbruch durch Temperaturzwang

Soll die Einwirkung zur Rissbildung durch Druck oder Stoß erfolgen, so ergeben sich die technisch erforderlichen Druckkräfte zum Einbringen der Risse auf der Glasoberfläche eines Modules aus den Festigkeitseigenschaften der verwendeten Gläser, die physikalisch über die Druckfestigkeit definiert werden. Die Druckfestigkeiten unterscheiden sich für das TVG und das ESG Glas. Während die teilvorgespannte TVG Gläser eine max. Flächenpressung von 24 – 52 MPa zulassen kann das gehärtete Glas mit einer max. Flächenpressung von 69 MPa beaufschlagt werden.

Um die erforderliche Bruchspannung der Gläser mechanisch durch Druck in einer Zweiwalzenmühle über der gesamten Breite des Panels zu erzielen, müsste für die handelsüblichen Panels mit 600 mm Breite eine entsprechende theoretische Druckkraft von 2,56 Tonnen gleichmäßig über der gesamten Breite aufgebracht werden.



Abbildung 18: Zweiwalzenmühle

Die Hertzsche Pressung zum aufbringen der erforderlichen > 69 MPA würde zwar die Streckgrenze eines Stahlzylinders noch nicht überschreiten, aber der Stahlzylinder erfährt selbst bei einem 300 mm Vollzylinder eine elastische Biegung in der Mitte der Walzen von > 0,5 mm. Bedingt durch die geringen Dicken des Frontglases und Rückglases von je nur etwa 3.2 mm, kommt es entsprechend der Biegelinie der Walzen nur zur Rissbildung an den Seiten des Panels nicht jedoch in der Mitte.

Um die erforderlichen Druckkräfte für das Einbringen der Risse in die Glasoberfläche durch Walzen ohne nennenswerte elastische Durchbiegung technisch zu realisieren muss das Solarpanel vor dem Einbringen der Risse in Stücke < 100 mm vorzerkleinert werden. Damit kann sichergestellt werden, dass die elastische Verformung der Walze kleiner als die Dicke der elastischen EVA Schicht bleibt, und so eine Rissbildung über der gesamten Breite eintreten kann.

Die Probenkammer der Mikrowelle beim Projektpartner IME hat eine max. Größe von 297 x 420 mm entsprechend dem A3 Format. Eine angestrebte Zerkleinerungsgröße von < 100 mm erlaubt dann sowohl die Behandlung von Einzelproben, als auch von Schüttgut.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei den Überlegungen zur Vorzerkleinerung ergab sich aus den Stoffeigenschaften des Laminationspolymers. Das Laminationspolymer aus EVA (Ethylenvinylacetat) weißt mit 10 – 25 MPa eine äußerst hohe Reißfestigkeit auf, zudem kann die Reißdehnung bis zu 500 % betragen. In Zahlen bedeutet dies, dass nach Bruch des Glases eine Zugkraft von 5 – 12,5 kg/cm aufgebracht werden müsste, um die EVA-Folie zu zum Reißen zu bringen. In Handversuchen mit Glasschneidern, Trennschleifern, Zugzangen und ähnlichen Werkzeugen gelang es nicht eine zumutbare Zerkleinerung der Module zu realisieren. Daher wurden verschiedene Zerkleinerungsmaschinen bei Herstellern getestet. Diese Versuche wurden weitestgehend mit kristallinen Siliziummodulen durchgeführt, da wegen mangelnder Staubabsaugtechnik der Technikumsanlagen kein TF-Module einschl. CdTe behandelt werden konnte.

Bestehenden industrielle Recyclinganlagen für Glas verwenden z.B.:

- Walzenbrecher für Hohlglas (Flaschen etc.)
- Hammermühlen für Flachglas
- Shredder für Laminatgläser

Diese Anlagen sind aber für die bestehende Aufgabenstellung weniger geeignet, da sie eher zur Feinmahlung oder Pulverisierung eingesetzt werden. Zur Vorzerkleinerung der Solarmodule boten sich wegen des zu erwartenden hohen Verschleißes bei schneidenden Zerkleinerungsmaschinen nur schlagende oder reißende Beanspruchungsmaschinen an.

Vorversuche in einer Hammermühle

Zerkleinerungsversuche in einer Hammermühle mit einer Rostweite von 50 mm führten zu einem unerwünschten hohen Zerkleinerungsgrad der Module. Nach der Siebung zur Trennung des Feinanteiles an Glas auf < 2 mm zeigte sich, dass ca. 30 % der Dünnschichtmetalle auf den Frontglasschichten als Feinanteil in das Glaspulver verschleppt wurden. Eine Behandlung von solch einem Schüttgut in der Mikrowelle ist jedoch nicht realisierbar, da es zur Kondensation abtrennbarer Metalle an den kalten, nicht metallisierten Glaspartikeln kommt.



Abbildung 19: zerkleinerte Module aus Hammermühle

Vorversuche in einer Rotorwalze

Versuche in einer reißenden Rotorwalze führten zu einer weitestgehend homogenen Zerkleinerung der Module in Stücke < 70 mm.



Abbildung 20: Rotorwalze mit 50 mm Rost

Abbildung 20 zeigt ein Werkzeug des Rotors, insgesamt sind 3 Reihen mit jeweils 4 Reißzähnen auf dem Rotor aufgebracht. Über eine hydraulische Schublade werden die Panele in Richtung der Zerkleinerungswelle gefördert. Dort ist am Einlauf ein Gegenmesser in der negativen Geometrie des Rotors montiert, so dass der Rotor jeweils Stücke die der Werkzeuggeometrie entsprechen aus dem Module heraus schneidet bzw. reißt. Sind die Stücke kleiner als der umgebende Rost, werden sie aus dem Rotorraum ausgetragen, die größeren passieren erneut das Gegenmesser und werden dann ausgeschleust.



Abbildung 21: Versuchsaufbau zur Zerkleinerung und Trennung

Abbildung 22 zeigt die zerkleinerten Module aus Versuchen in der Rotorwalze.



Abbildung 22: zerkleinerte Solarmodule aus Rotorwalze

Vorversuche in einer Zweiwalzenmühle

Zur Aufbringung der Mikrorisse wurden manuell mittels Trennschneider vorbereitete Teilmodule in einer Zweiwalzenmühle behandelt. Der Spalt zwischen den Walzen, die einen Durchmesser von je 400 mm hatten konnte über eine Getriebespindel stufenlos eingestellt werden. Während eine Walze fest stehend montiert war, war die andere fliegend gelagert und konnte mittels einer einstellbaren Hydraulik und Tellerfederpaketen die Gegenkraft aufnehmen.

Module mit 7 mm Gesamtdicke wurden z.B. mit einem bei Spaltmaß von 5 mm behandelt, wobei die max. Gegendruckkraft der fliegenden Walze auf ca. 10.000 N voreingestellt wurde. Bei Überschreiten der Kraft weicht die Gegenrolle aus, so dass eine zu hohe mechanische Beanspruchung verhindert wird.



Abbildung 23: Zweiwalzenmühle

Diese Maschinenkonfiguration erwies sich als zielführend. Die Teilmodule konnten bis zu einer Breite von 200 mm problemlos aufgegebenen werden, und wurden von den rotierenden Walzen sofort eingezogen und nach unten ausgeworfen. Bei Spalteinstellungen 1-2 mm kleiner der Moduldicke ergab die Rissbildung überall Glasscherben von < 10 mm. Die Glasscherben hafteten dennoch alle weiter fest an der EVA Folie

Bei noch kleineren Spalteinstellungen wurde das Glas ganz aufgebrochen und als Partikel vom EVA Verbund abgetrennt. Die größten Abtragungsraten wurden bei einem 4 mm Spalt

mit ca. 70 % Abtrennung erzielt. Allerdings wurde dabei auch das Laminationspolymer durch eindringende Glaskörner so weit beschädigt, dass feine EVA Partikel im Glasstaub zu finden waren.

Die Zweiwalzenmühle erwies sich sowohl für die Vorbehandlung zur Einbringung der Risse als auch zur Nachbehandlung nach der Mikrowelle zur Trennung von Glas und EVA geeignet.



Abbildung 24: Frontglas mit Mikrorissen nach Zweiwalzenmühle

Energetische Betrachtung zur Mikrowelle

Da der Erfolg der vorgeschlagenen Prozessroute neben der Selektivität und der Ausbeute bezüglich der Zielmetalle maßgeblich von der Energieeffizienz des Verfahrens abhängig ist, wurde auch in AP1 zunächst der Energiebedarf der Mikrowellen-Vakuumdestillation abgeschätzt: der Verfahrensvorteil lässt sich, basierend auf dem CdTe Typ, am Vergleich des Energiebedarfs dieses Verfahrens zu bestehenden, bzw. skizzierten nasschemischen Verfahren zum Recycling einer TF-Modulen bemessen. Die hier erforderliche Energiemenge zur Verdampfung der einzelnen Schichten bestimmt sich thermodynamisch aus den typspezifischen Materialdaten in Tabelle 15.

Schicht	Schichtdicke / µm
1 – Frontglas	3200
2 – TCO Frontseitenkontaktierung (SnO2)	1
3 – CdS Halbleiterschicht	0,2
4 – CdTe Halbleiterschicht	5
5 – Metallischer Rückkontakt (Mo)	0,25
6 – Laminationspolymer (EVA)	500
7 – Rückglas	3200

Tabelle 15: Schichtaufbau einer CdTe-Zelle nach Substanz und Schichtdicke

An der direkten Kontaktfläche zur CdTe oder CdS-Schicht wird das Glas mittels Mikrowelleneinkopplung kurzzeitig hochgradig erwärmt, da die Mikrowelle weitaus intensiver in die Metallschicht einkoppelt als in das Glas. Diese Schicht soll sich hierbei bis auf die Verdampfungstemperatur erwärmen (CdTe 500-600°C bzw. CdS 600-700°C).

Der Projektpartner Fricke und Mallah verfügt hier über die notwendige Erfahrung bei der Prozessführung und Regelungstechnik zur selektiven Erwärmung durch Mikrowellen-Einkoppelung: Die Verwendung von speziellen Mikrowelleneinkopplungssystemen, die eine sehr homogene Feldverteilung im Applikationsraum bewirken, moderner Mikrowellenmesstechnik und schnell regelbaren Schaltnetzteilen, die sich durch eine geringe Welligkeit des Anodenstroms auszeichnen, erhöhen erheblich die Effizienz des Verfahrens. Bedingt durch die niedrige Wärmeleitung des Glases mit < 1 W/m²K und der kurzzeitigen Energiebeaufschlagung sollte sich dieser Temperaturpeak jedoch auf die Oberfläche der Kontaktstelle mit der metallischen Schicht beschränken. Die Berechnung der instationären Wärmeleitung ergibt bei Einwirkzeiten von 10 s eine mittlere Glastemperatur von ca. 100 °C. Die nachfolgende Graphik (Abbildung 25) zeigt den theoretischen Energiebedarf in Abhängigkeit der Beaufschlagungszeit, bzw. der sich damit einstellenden mittleren Glastemperatur.



Abbildung 25: Primärenergieverbrauch zur Verdampfung von Dünnschichtmetallen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Zur Behandlung von 1 m² Modulfläche ermittelt sich damit ein theoretischer Wert von 3,13 MJ/m². In der Maximalbetrachtung (Aufheizung des Glassubstrates auf Verdampfungstemperatur der Dünnschichtmetalle) ergibt sich ein Wert von 9,33 MJ.

Nach Thomé-Kozmiensky ⁵ werden für ein im Pilotmaßstab betriebenes mechanisch bzw. nasschemisches Recyclingverfahren von CdTe-Dünnschichtmodulen 81,03 MJ/m² benötigt. Dieser Vergleich belegt eindrucksvoll, dass durch die direkte Einkoppelung von Mikrowellenenergie ausschließlich in die zu verdampfende metallische Schicht ein signifikantes Einsparpotential des Verfahrens realisiert werden könnte.

2.1.2 Ergebnisse

Die mechanische Aufbereitungsanlage wurde, basierend auf den erfolgreichen Vorversuchen, ausgelegt, konstruiert und in Betrieb genommen. Anhand von kompletten vordemontierten TF-Modulen wurde das Vorbehandlungsverfahren validiert.

Das endgültige Verfahrensschema ist in der nachfolgenden Abbildung 26 dargestellt.



Abbildung 26: Fließbild mechanische Vorbehandlung Photorec-

Die Behandlung beginnt mit der Demontage möglicher Rahmen und Anbauteile. Hierfür wurde ein Arbeitstisch mit Spannvorrichtung zur Aufnahme der Module und entsprechenden

Hilfswerkzeugen ausgelegt. Bei den meisten der EOL-Modulen handelte es sich wie in Abbildung 27 beispielhaft um rahmenlose Vollglasmodule, die direkt nach der Demontage der elektrischen Anschlussbox der mechanischen Aufbereitung zugeführt werden konnten.



Abbildung 27: EOL Dünnschichtmodul im Anlieferungszustand

Hingegen Module mit Rahmen werden wie in Abbildung 28 gezeigt zusätzlich mittels Trennschleifer vom Rahmen befreit.



Abbildung 28: Demontagetisch

Anschließend erfolgt eine Zerkleinerung des gesamten Verbundes mittels eines Rotorwalzen-Zerkleinerers.



Abbildung 29: Ansicht Gesamtanlage mechanische Vorbehandlung

Besonders vorteilhaft bei dieser Zerkleinerungsart ist der Effekt, dass sich das Frontglas mit der metallischen Schicht in Scherben der Größe 5 bis 40 mm vom Restverbund aus Rückseitenglas und EVA-Folie abtrennen ließ. Während die Scherben des Frontglases eine ebene Geometrie in der Dicke des Frontglases aufwiesen, und völlig frei von Kunststoffanteilen sind, fallen die Verbunde aus Rückseitenglas und Kunststoff in einer gekrümmten Geometrie an und weisen so eine höhere mittlere Dicke als die Frontscherben auf.

Die nachfolgenden Abbildungen 30 zeigt das Material unmittelbar nach der Zerkleinerung. Die schwarz erscheinenden Scherben sind als Oberseite des Frontglases erkennbar, an den dunkelgrauen Scherben erkennt man die metallisierte Rückseite des Frontglases. Die als weißes Glas erkennbaren Scherben entsprechen dem Rückseitenglas mit der daran anhaftenden EVA-Folie.



Abbildung 30: Zerkleinerungsbild der Scherben nach Rotorwalze

Diese Fraktion enthält auch die Anteile feinen Glasbruchs, der im nachfolgen Schritt über ein 3 mm Sieb abgetrennt wurde. Die Menge des gesiebten Feinanteiles < 3 mm beträgt im Schnitt < 3% des Input Massenstroms. Es enthält sowohl feine und feinste Glasscherben des Front- als auch des und Rückglases.

Die verbleibenden Front-Glasscherben werden anschließend durch Spaltsiebung bei 4 mm von den gekrümmten Rückseitengläsern einschl. laminierten EVA-Folien getrennt. Hierbei kann ein kleiner Anteil an Frontglas aus dem umlaufenden Kleberand des Moduls mit in die Fraktion aus dem Rückseitenglas gelangen.

Die abgetrennten Verbunde aus Kunststoff und Rückseitenglas wurden im nächsten Schritt durch die Zweiwalzenmühle mit 3 mm Spaltweite und hydraulischer Druckwalze behandelt. In diesem Schritt konnten beispielhaft für die CdTe-Panele nochmals 80 % des Rückseitenglases abgetrennt und durch anschließende Siebung separiert werden.

Die Frontglasfraktion (inkl. Dünnschichtmetallen) dient als Inputmaterial der Mikrowellen-Vakuumdestillation des Projektpartners IME.



Abbildung 31: CdTe Frontglas nach Spaltsiebung



Abbildung 32: CIGS Frontglas nach Spaltsiebung



Abbildung 33: Rückseitenglas nach Spaltsiebung

Das finale Verfahrensdesign zeichnet sich dadurch aus, das die ursprünglich geplante, nachgeschaltete Verbundtrennung und entsprechendem Maschinen nicht benötigt wird, sondern in einem Schritt die hinreichende Fraktionstrennung erzielt werden Die anschließende Behandlung in der Mikrowelle kann also ohne anhaftende Kunststoffe bzw. EVA-Folie erfolgen. Denn bei der Erwärmung der Glasscherben auf Temperaturen über 200 °C würde der EVA-Kunststoff anfangen zu vergasen, und bei höheren Temperaturen gänzlich pyrolisieren / verdampfen. Hierdurch würden die anfallenden Metalldämpfe sich mit den gasförmigen Kohlenwasserstoffen vermischen und an ungeplanten Anlagen-komponenten kondensieren. Eine getrennte Kondensation Metalle / Pyrolyseprodukte mit entsprechender thermischen Zonensteuerung / Kondensationsstufen durch Temperierung wäre unscharf und schwierig zu erreichen.

Einordnung des Zielproduktes Glas hinsichtlich Verwertung

Die Frage nach der zulässigen Konzentration der verbliebenen Restmetalle des Outputproduktes Glas für eine nachfolgende Verwertung in der Glasindustrie hat neben rechtlichen auch technische und wirtschaftspolitische Aspekte. Sie beantwortet sich an beispielhaft durch die Scherbenspezifikation T120 des BVSE (Bundesverband Glasindustrie e.V.), Leitlinie "Qualitätsanforderungen an Glasscherben zum Einsatz in der Behälterglasindustrie". Dort werden insbesondere Schwermetall Verunreinigungen bis zu

insgesamt 200 ppm für Behälterglas als maximal zulässig (Pb, Cd, Cr (VI), Hg) eingestuft.

Einen weiteren Hinweis gibt die REACH-Verordnung durch das Verwendungsverbot z.B. des Schwermetalls Cd und einer maximalen Gewichtsanteil von 0,01% im Glasprodukt. Auch die Restrinktionen durch die ROHS-Verordnung z.B. Cd auf 0,01% im homogenen Material begrenzen. Allerdings sind PV-Module durch eine Sonderregelung davon ausgenommen.

Auch die europäische Verpackungsrichtlinie 94/62/EG (Behälterglas) weist eine maximale Konzentration von 0,01% Schwermetalle aus.

In der nachfolgenden Tabelle 16 ist ein unbehandeltes CdTe Modul nach den Massen der enthaltenen Stoffe bilanziert. Eine simple Zerkleinerung der Module, ohne Abtrennung der Schwermetalle und anschließender Verdünnung im Massenstrom Altglas würde die o.b. Grenzwerte deutlich überschreiten.

Tabelle 16: Aufbau	CdTe-Modul Abmessung	0.6 x 1.2 m
--------------------	----------------------	-------------

Schicht	Dicke	Masse kg/Modul	Masse Cd kg/Modul	MasseTe kg/Modul
1 – Frontglas	3,20 mm	5,813		
2 – TCO Frontseitenkontaktierung	1,00 um	0,00500		
3 – CdS Halbleiterschichte	200,00 nm	0,00069	0,00054	
4 – CdTe Halbleiterschicht	5,00 um	0,02232	0,01045	0,01187
5 – Te Halbleiterschicht	50,00 nm	0,00022		0,00022
4 – Metallischer Ruckkontakt (Mo)	250,00 nm	0,00184		
5 – Laminationspolymer (EVA)	0,50 mm	0,346		
7 – Ruckglas	3,20 mm	5,813		
	Σ	12,002	0,01099	0,01209

Anteil Cd im Modul	0,092%
Anteil Te im Modul	0,101%

In der Leitlinie T120 wird auch der Anteil "Lose Organik" auf < 300 g/t limitiert. Ohne Abreicherung der EVA Folie läge dieser Wert mit 28 kg/t um den Faktor 100 zu hoch und würde ebenfalls eine erhebliche Verdünnung im Abfallstrom Altglas erfordern.

Die nachstehende Abbildung 34 gibt die abschließende Mengenstrombilanz für die mechanische Aufbereitung von CdTe-Solarmodulen wieder.



Abbildung 34: Mengenstrombilanz mechanische Aufbereitung

Zur weiteren Bewertung der gewonnenen Outputprodukte wurden die Glasfraktion hinsichtlich Erscheinungsbild, ihrer Korngrößenverteilungen, und ihrer möglichen metallischen Verunreinigungen analysiert.

In der Abbildung 35 ist beispielhaft die Korngößenverteilung der Fraktion < 3 mm nach der Lochsiebung dargestellt.





Etwa 75% der Masse weist eine Konrgröße von 1-3 mm auf. Die verbleibenden 25% Feinanteil < 0,5 mm wurden abschließend Lasergranulometrisch hinsichtlich der Korngrößenverteilung untersucht, die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Abbildung 36 dargestellt. Man erkennt das Maximum der Korngrößenverteilung bei 300 μ m und einen Feinstanteil von ca. 10 % mit < 20 μ m.



Abbildung 36: Korngrößenverteilung Feinanteil

Die nachfolgenden Bilder zeigen die Glasfraktionen, die nach der Lochsiebung und nach der Zerkleinerung in der Walzenmühle gewonnen wurden. Zur besseren Visualisierung wurden die Fraktionen bei 1 mm klassiert.



Abbildung 37: Glas nach Lochsiebung 3 mm, Fraktion (1): < 1 mm



Abbildung 38: Glas nach Lochsiebung 3 mm, Fraktion (1): > 1 mm



Abbildung 39: Vergrößerung Glas nach Lochsiebung 3 mm, Fraktion (1): < 1 mm

In den Abbildung 38 und 39 erkennt man an den grauen bzw. dunklen Einfärbungen Anteile aus zerkleinertem Frontglas mit metallischer Dünnschicht.



Abbildung 40: Glas nach Lochsiebung 3 mm, Fraktion (1): > 1 mm



Abbildung 41: Vergrößerung Glas nach Lochsiebung 3 mm, Fraktion (1): > 1 mm



Abbildung 42: Mikro. Aufnahme Glas nach Lochsiebung 3 mm, Fraktion (1): > 1mm

Auch in der Fraktion > 1 mm aus der Siebung auf < 3 mm sind vereinzelt Glassplitter mit metallischer Schicht zu erkennen, wie aus der mikroskopischen Aufnahme in Abbildung 42 erkennbar. Der linke dunkle Bereich ist als metallische Dünnschicht erkennbar, der rechte Bereich zeigt die Bruchfläche des Glases.

Nach der 3 mm Glassiebung wird die verbleibende Fraktion der Behandlung in der Walzenmühle zugeführt, um das mit der EVA-Folie fest verbundene Glas noch zu trennen. Nachfolgende Bilder und Vergrößerungen geben einen repräsentativen Eindruck der Fraktion 2 wieder.



Abbildung 43: Glas nach Walzenmühle, Fraktion (2) < 1 mm



Abbildung 44: Glas nach Walzenmühle, Fraktion (2) < 1 mm



Abbildung 45: Vergrößerung Glas nach Walzenmühle, Fraktion (2): < 1 mm

Die Glaskörner 1 < mm nach der Abtrennung in der Walzenmühle zeigen einzelne Fragmente mit metallischem Anteil, wie in der Vergrößerung in Abbildung 45 erkennbar, jedoch signifikant weniger als in der Glasfraktion 1.



Abbildung 46: Glas nach Walzenmühle, Fraktion (2) > 1 mm

Ebenfalls in der Ausgangsfraktion 2 aus der Walzenmühle, Siebung > 1 mm, ist die Querkontamination sehr gering. Sie macht einen optisch sauberen Eindruck und besteht im wesentlichen aus Rückseitenglas.


Abbildung 47: Laminationspolymer EVA mit Glasresten nach Walzenmühle

Abbildung 47 gibt beispielhaft ein Stück Laminationspolymer mit anhaftendem Restglas zu wieder. Dieser Glasrestanteil kann verfahrensbedingt nicht vollständig getrennt werden, der jeweilige Massenanteil aber durch die Verfahrensparameter beeinflusst werden. Die Verfahrensparameter sind hierbei: Mengendurchsatz und Spaltweite, sowie die Vorspannkraft / Anpressdruck der Zweiwalzenmühle. Im Falle zu hohen Durchsatzes wird der Walzenspalt gegen den Anpressdruck aufgeweitet, so dass die Anzahl unbehandelter Laminatsfolien steigt. Vergleichbares gilt für den Walzenspalt. Ein Erhöhung des Anpressdruckes führt zu einer prinzipiell besseren Abtrennungsrate des Glases, jedoch bohren sich Glaspartikel bei zu hohem Druck durch die EVA-Folie und zerstören diese. Dadurch kommt es in der abgetrennten Glasfraktion zu erhöhten Querkontamination und einer Aufkonzentration von Schwermetallen. Ein Optimum wurde in den Versuchsreihen so eingestellt, das die Abtrennrate des Rückseitenglases 80 % erreichte.

Von allen Fraktionen wurde, beispielhaft am Dünnschichtsystem CdTe, die Verunreinigung des Schwermetalls Cd einer akkreditierten Analyse unterzogen, da sich dieses Schwermetall einfach und repräsentativ nachweisen lässt. Die Durchschnittwerte sind nachfolgend in Tabelle 17 angegeben.

Tabelle 17: analysierte Cd-Metallgehalte der Zielfraktionen 1-3 entsprechend Fließschema Abbildung 27

Fraktion	Cd Gehalt % (Durchschnitt)	
(1) Glasfraktion fein	0,052	
(2) Rückglas	0,005	
(3) EVA mit Restglas	0,032	

Die Kunststofffolie ist nicht frei von Cadmium und Teller. Die Bilanz der analysierten Cd-Gehalte in der Fraktion (3) aus EVA und Rückseitenglas ergibt, dass etwa 2,8 % des Cadmiums aus der Halbleiterschicht an der Kunststofffolie anhaftet. Eine weitere Behandlung dieser Verbunde in der Mikrowelle erwies sich wegen der Vermischung der Kohlenwasserstoffkondensate mit den Metallen als nicht zielführend. Eine sachgerechte Entsorgung unter Nutzung des energetischen Inhalts erscheint für diese Fraktion am sinnträchtigsten.

Für die feine Glasfraktion (1), bestehend aus Front und Rückseitenglas, ergibt sich dass ca. 1,6 % des gesamt vorhandenen Cd aus der Halbleiterschicht des Frontglases über feinste Glassplitter ausgetragen wird. Eine Verwertung ist wegen Überschreitung des Schwermetallgehaltes mit ca. 520 ppm gegenüber dem T120-Richtwert von 200 ppm eingeschränkt möglich. Im Produktionsmaßstab müssten hier weitere technische Maßnahmen zur Verringerung des Schwermetallanteiles getroffen werden. Dies könnte ggfs. durch eine andere Wahl der Aufschlusstechnik, oder geänderte Schneidgeometrien erfolgen, damit die Querkontamination zwischen der EVA-verhafteten, Schwermetall-haltiger Fraktion und dem feinen Oberflächenglas verringert werden kann. Allerdings ist der mit 0,3 Gewichtsprozent die wirtschaftliche Bedeutung der Fraktion in der Gesamtbetrachtung gering.

Das in der Walzenmühle abgetrennte Rückseitenglas unterschreitet die Spezifikation T120 der Behälterglasindustrie um den Faktor 4 und kann unmittelbar der Verwertung zugeführt werden. Mit ca. 41 Gewichtsprozent kann damit bereits in der Vorkonditionierung eine wirtschaftlich bedeutende, vermarktungsfähige Outputfraktion generiert werden.

Mit ca. 46% Gewichtsanteil ist die metallhaltige Glasfraktion die bedeutendste Outputfraktion, und konnte in der gegeben Form dem Projektpartner IME zur Vakuum-Mikrowellen Behandlung zur Verfügung gestellt werden

Die ursprünglich, im Verfahrensentwurf geplante mechanische Aufbereitung nach der Thermischen MVD-Behandlung zur Trennung der EVA Kunststoffe entfiel. Bei der mechanischen Konditionierung ließen sich die Kunststoffanteile soweit von der Fraktion zur thermischen MVD-Behandlung trennen, das eine weitere Nachbereitung nach der MVD nicht erforderlich ist. Damit ist sie bereits vom Kunststoff befreit an das IME übergeben worden.

Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsprojektes Photorec, Teilvorhaben "Konditionierung der PV-Module" wurde ein mechanischer Verfahren entwickelt mit dem ca. 46% des im Dünnschichtmodul verbauten Glases im ersten Schritt abgetrennt werden können, und unter Berücksichtigung der industriellen Leitlinien und Spezifikationen einer direkten Verwertung der Behälterglasindustrie zugeführt werden können. Dies wird bewerkstelligt durch eine mechanische Aufbereitungskombination von Zerkleinerungstechnik mittels Rotorwalze, Siebund Abtrennungsstufen sowie einer Nachbehandlung mittels Doppelwalzenmühle.

Nach der Demontage von Rahmen- und Elektroanbauteilen werden die Dünnschichtpanels in Stücke < 70 mm vorzerkleinert. Der Zerkleinerungsmechanismus ist eine Mischung aus Schneiden und Reißen und führt zur flächigen Abtrennung der metallisierten Frontgläser von den Rückseitengläsern. Die Frontgläser fallen in Form von ebenen Glasscherben an, die frei von laminierten Kunststofffolien sind. Die Kunststofffolien haften nach dem Aufschluss an den Rückseitengläser und weisen gemeinsam eine gekrümmte Form auf, die durch das Zusammenziehen bzw. durch die tordierende Belastung der Laminatfolie erklärt werden kann. Front- und Rückseitenglas mit Folie können anschließend durch den Krümmungsunterschied mittels Spaltsiebung voneinander getrennt werden.

Die Frontglasscherben wurden dem Projektpartner IME zur weiteren Vakuum-Mikrowellenbearbeitung zur Verfügung gestellt, um thermisch die Zielfraktion Metalldünnschichten zu selektieren. Die Parametervariation dieser mechanischen Vorbehandlungstechnologie ermöglichte eine hinreichende Riss- und Scherbenstruktur um im anschließenden MVD-Prozess die Dünnschichten selektiv thermisch zu verdampfen und zu kondensieren.

Die verbleibenden Rückseitengläser mit dem anhaftenden Laminationspolymer können in einer angeschlossenen Zweiwalzenmühle derart mechanisch durch Flächendruck beansprucht werden, dass über 80 % des anhaftenden Rückseitenglases durch Druckbersten der Scherben von der Folie getrennt und mittels anschließenden Siebung sortiert werden konnten. Das verbleibende Kunststofflaminat mit Restanhaftungen Glas kann unproblematisch der energetische Verwertung zugeführt werden.

Das Glas aus der thermischen MVD-Behandlung erreicht je nach Modultyp die Spezifikation der Behälterglasindustrie und bedurfte wegen der erfolgreichen Vorabtrennung der organischen Laminatsfolien entgegen des ursprünglichen Verfahrensentwurfes keiner weiteren Nachbehandlung.

75

Die vorgestellte mechanische Aufbereitung arbeitet für alle untersuchten Typen von Dünnschicht Solarmodulen (CdTe, CIS, CIGS) vergleichbar und führte zu keinen negativ unterscheidbaren Einflüssen auf die weitere thermische Behandlung.

2.2 Verwendung der Mittel und erzielte Ergebnisse

Die zur Verfügung gestellten Mittel einschließlich des Eigenmittelanteiles wurden ausschließlich für die Entwicklung, Aufbau und Test einer Vorbehandlungsanlage bzw. Konditionierung von Dünnschichtmodulen zur weiteren thermischen Behandlung des Projektpartners IME aufgewandt. Einnahmen aus dem Betrieb der halbtechnischen Anlage wurden nicht erzielt. Tabelle 18 weist die geplanten gegenüber tatsächlichen Kosten aus, sowie ihre prozentualen Abweichungen. Hierbei fällt zunächst die Einsparung der 0847 vorhabenspezifischen Anlagenabschreibungen auf. Im ursprünglichen Verfahrensentwurfs war in der Nachbereitung der thermisch behandelten Dünnschichtgläser noch eine Anlage zur Abtrennung der Kunststoffanteile aus dem Verbundprodukt. Diese vorgesehen Technik war in einer technischen Skalierung geplant, die eine Abschreibung notwendig gemacht hätte. Im Verlauf der Anlagenauslegung und Vorversuche zeigte sich jedoch bereits, dass die Konditionierungsanlage soweit angepasst werden kann, dass eine weitere Nachbehandlung nicht erforderlich ist. Dadurch erhöhte sich der Materialetat (0813) um ca. 35% auf 278T€ und führte im Etat Afa (0847) zu einer Einsparung von insgesamt 171T€. Insgesamt konnte damit eine Reduzierung der Gesamtvorhabenkosten von etwa 15% erreicht werden.

Titel	Planung	Verwendung	Abweichung / %
0813 Material	205.125,00 €	278.526,81 €	35,8%
0823 Fremdleistungen	83.500,00€	96.593,10 €	15,7%
0837 Personal	258.130,00 €	297.840,37 €	15,4%
0838 Reisekosten	8.250,00 €	3.026,29 €	-63,3%
0847 v. Afa	171.100,00€	- €	-100,0%
0850 unm. Vorhabenskosten	15.500,00 €	6.536,90€	-57,8%
gesamte Vorhabenskosten	741.605.00€	682.523.47 €	-8.0%

Tabelle 18: Gegenüberstellung der Vorhabenkosten versus Antragsplanung

Das Teilprojektziel: Konditionierung von Dünnschichtmodulen bestand im wesentlichen aus drei Zielen. Zunächst sollten die Module nach der Demontage in ein Format zerkleinert werden, dass für eine weitere Bearbeitung nach Größe und Beschaffenheit in der Vakuum-Mikrowellen Anlage, aufgebaut am IME/Aachen, geeignet ist. Die maximalen Flächenabmessungen sollten DIN A3 (297 x 420 cm) betragen. Dieses Ziel konnte durch Einsatz eines Rotorreißers verwirklicht werden, der in einer justierbaren Kombination von Reißen und Schneiden die vollständigen Module in einem Schritt vorzerkleinert. Eine anschließende Klassierung konnte die Bestandteile mit thermischen Behandlungsbedarf von weiteren, lediglich mechanisch zu bearbeitenden Zwischenprodukten trennen. Hinreichende Größe und Beschaffenheit der Zielfraktion wurde vom Projektpartner bestätigt. Weiteres Ziel der Konditionierung bestand darin, eine statistisch reproduzierbare Rissstruktur dem Glas aufzuprägen, um das rückwärtige Dünnschichtmetall als Zielfraktion bei der Mikrowellenbehandlung über möglichst kurze Strömungswege abzudampfen. Die gewählte und getestet Vorzerkleinerung konnte einerseits ausreichend Rissstrukturen durch die spröde Reaktion des thermisch vorgespannten Glases erzeugen. Andererseits wurde mit der Abtrennung des Rückseitenglases einschließlich Laminatfolie die Möglichkeit geschaffen die Metalldünnschicht rückwärtig freizulegen, und so den Strömungswiderstand bei der Flashverdampfung zu minimieren. Darüberhinaus sollte als ursprünglich drittes Ziel die Kunststofffraktion (EVA-Laminat zwischen den Glasplatten) entfernt werden, das sie einer industriellen Spezifikation entspricht, und damit der Hauptmassenanteil Glas einer industriell verfügbaren Verwertungsroute, mit positivem Marktwert zugeführt werden kann. Dieses Ziel konnte durch die Einbindung der Zweiwalzenmühle in der Konditionierungsanlage erreicht werden. Eine weitere Nachbehandlung nach der thermischen MVD-Bearbeitung erübrigte sich somit. Lediglich für einen Teilmengenstrom (< 2%) aus der Siebklassierung ist in der Umsetzung einer solchen Vorkonditionierungsanlage noch zu prüfen wie der Massenanteil von Dünnschichtmetallen weiter verringert werden kann, um diesen Feinglasanteil auch einer industriellen Behälterglasspezifikation zu unterwerfen.

Insgesamt konnten somit unter Einsparung von Vorhabenskosten das Teilprojektziel mit zufriedenstellenden Ergebnissen erreicht werden.

2.3 Zusammenfassung der zahlenmäßigen Nachweises

Der Titel 0813 Material ist mit y%, namentlich 278T€, der größte Ausgabenposten. Er enthält alle Materialien und Maschinen, die ausschließlich unmittelbare Vorhabenskosten entsprechen. Auf Wunsch des PtJ wurden diese Ausgaben in der Genehmigungsphase des Antrages dem Materialtitel zugeordnet. Mit 297.840 € bzw. % nehmen die Personalkosten (0837) den zweitgrößten Budgetanteil an. Sie verteilen sich überwiegend auf die akademischen Entwicklungsingenieure und promovierten Projektleiter. Die Stundensätze für promovierte Geschäftsführer-Ingenieure wurden entsprechend der Empfehlung der Finanzprüfer Bezirksregierung Düsseldorf auf ca. 41 €/h gekappt. Die Aufwendungen für Fremdleistungen (0823) umfassen 96.593 € und im wesentlichen technische Analysekosten

77

und den Zukauf von Ingenieurdienstleistungen im Bereich der Anlagenauslegung. Der Titel wurde um ca. 16% überschritten, wohingegen im Titel Reisekosten (0838) mit $3.026 \in 63\%$ unterschritten wurde. Wie bereits in Kapitel 2.2 ausführlich geschildert, konnte der Titel 0847 vorhabensbezogene Abschreibungen mit 171.100 \in durch technische Änderungen vollständig eingespart werden. Damit ergeben sich insgesamt Projektminderausgaben von ca. 59T \in bzw. 8%.



Tabelle 19: relative Verteilung der Vorhabenskosten

2.4 Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten

Ohne die erteilte Bundesmittelförderung wäre es Hochschul-Instituten sowie den beteiligten mittelgroßen Projektunternehmen nicht gelungen, in dem genutzten Zeitrahmen (42 Monate) entsprechende Finanzmittel eigenständig zu generieren und für die Forschungsarbeiten zu investieren. Durch die Neu-Konzipierung der vorgestellten Versuchsanlagen mussten erhebliche Finanzmittel für die neue Anlagentechnik, Personal- und Laborkosten sowie Verbrauchsmittel im Projekt aufgebracht werden. Die hohe Komplexität des Vorhabens bedingt daher eine signifikante Bindung von finanziellen und wissenschaftlichen Ressourcen, die für die Projektpartner eine Weiterführung des Tagesgeschäfts erheblich erschwert hätten. Trotz eher gewachsener, vielversprechender Aussicht aufgrund der erfolgreichen Versuche und der immer noch positiven Marktpotenziale, verbleibt ein nicht unerhebliches Risiko für diese vorwettbewerbliche Forschung und Weiterentwicklung. Eine Finanzierung des

Vorhabens aus Eigenmitteln hätte für alle Partner daher aufgrund ihrer Größe ein nicht tragbares Risiko dargestellt. Unter diesen Voraussetzungen war die Durchführung des Projektes trotz Innovationshöhe für die beteiligten Partner ohne Förderung nicht realisierbar.

Insgesamt sind die Mittel zielgerichtet und sparsam eingesetzt worden. Die unerwartet und ungeplant lange Vorbereitungs- und Auslegungszeit, insbesondere bei Accurec, hat zu einer erneuten Überarbeitung des mechanischen Aufbereitungskonzeptes in der Anfangsphase des Projektes geführt. Die anschließend bestellte, aufgebaute und getestet Anlagentechnik konnte gegenüber der Planung der Projektskizze vereinfacht werden, und führte zu einer Reduktion der notwendigen vorhabenbezogenen und abschreibungsrelevanten Investitions-kosten. In Summe konnten damit in Titel 0847 Abschreibungen in Höhe von 171.000 \in als Mittel eingespart werden. Die erzielten technischen Ergebnis waren von der Einsparung nicht negativ betroffen. Lediglich die budgetierten Materialmittel (0813) mussten aus diesem Grund leicht überschritten werden (ca. 36% oder 70.000 \in), um die Einsparung zu ermöglichen. Jedoch hat die aufwändige, ungeplant lange Auslegungs- und Vortestphase eine zeitliche Entwicklungsverzögerung verursacht, die nur über eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes um ein halbes Jahr aufgefangen werden konnte.

2.5 Verwertbarkeit der Ergebnisse durch voraussichtliche Nutzung

Die ausführliche Marktbetrachtung und Analyse die zu diesem Projekt erfolgt ist, bestimmt das Potenzial für das Recycling von Dünnschichtmodulen von heute ca. 300 to/a auf mehrere 1000 to/a nach 2020 in der EU. An dieser Stelle sei auf das Kapitel 1.1 verwiesen, in der die zukünftigen Szenarien an PV-Modul Abfällen einschließlich ihres Rück-gewinnungspotenzials für strategische Metalle enthalten sind. Während heutige Dünnschicht-module überwiegend durch Herstellereigene Rücknahme in firmeneigenen Recyclinganlagen hydrometallurgisch zu hohen Kosten behandelt werden (First Solar), oder mangels Sortierung der Modultypen im Abfallmengenstrom der Behälterglasindustrie verdünnt werden, können in wenigen Jahren die gestiegenen Mengen nicht mehr aus Spezifikationsgründen dort verbracht werden. Ein selbstständiges, zielgerichtetes Recycling für diese Module wird dann evident.

Innerhalb des Teilprojektes wurde eine Konditionierungstechnik entwickelt werden, die prinzipiell die Dünnschichtmodule so vorbereitet, dass sie einer, dem IME-Teilprojekt Vakuum-Mikrowellenbehandlung zugeordneten Technik zugeführt werden kann. Die Anforderung durch den MVD Prozess wurden durch die Konditionierungstechnik hinreichend erfüllt. Zudem ermöglicht die Vorbehandlungstechnik die frühzeitige Abtrennung einer Glasfraktion, die einer industriellen Behälterglasspezifikation entsprach und den thermisch zu

behandelnden Massenstrom zur Abtrennung der Dünnschichtmetalle reduziert. Damit ist ein erhebliches Kosteneinsparpotenzial für eine technische Umsetzung verbunden.

Die Risiken eines Upscalings in den technischen Maßstab bestehen darin, die Querkontaminationen zwischen den Ausgangsfraktionen möglichst gering zu halten. Insbesondere der Verlust der strategische Dünnschichtmetalle in der Hauptfraktion des abgetrennten Rückseitenglases ist für ein Upscaling schwierig zu prognostizieren, da die Prozessführung im produktiven Alltag mit sehr unterschiedliche TF-Modultypen rechnen muss. Außerdem ist die Auswirkung eines möglicherweise schnell zunehmenden Verschleißes der Trenntechnik auf die Abgrenzungsschärfe der Ausgangsfraktionen unbekannt. Zudem sollte aus Gründen entstehender, und im thermischen MVD Prozess störender Pyrolysegase aus dem EVA Laminat, der Kunststoffanteil in der Ausgangsfraktion zur thermischen Behandlung in einer industriellen Anlagen vernachlässigbar sein.

Da bisher keine Emissionsbetrachtung während des Vorbehandlungsschrittes erfolgt ist, verbleibt auch die Frage einer möglichen Austragung von Schwermetallen über die Prozessabluft, ihre möglichen technischen Gegenmaßnahmen, notwendigen Investition und ihren Einfluss auf die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.

Während der Projektlaufzeit sind keine Erkenntnisse aus dem Netzwerk der Projekteilnehmer erkennbar geworden, die die Aussagekraft der Untersuchungen und ihrer Nutzbarkeit in Anschlussprojekten oder halbindustriellen Umsetzung grundsätzlich in einem anderen Licht darstellen würden. Dies bezieht sich jedoch lediglich auf die Vorkonditionierung, nicht jedoch auf die deutlich komplexere technische Situation der thermischen MVD-Behandlung. Die finalen Beurteilung des Forschungsprojektes muss deshalb im Zusammenhang mit den Projektpartnerergebnissen vorgenommen werden.

Schutzrechte wurden innerhalb des Projektes nicht erteilt oder beantragt. Auch ist dies im Anschluss an das Projekt bezogen auf die unmittelbaren Teilprojektergebnisse nicht geplant, da insbesondere Teile der Anlagentechnik als Stand der Technik bewertet werden. Der fortgeschriebene Verwertungsplan sieht für den Projektteilnehmer Accurec gerade im Hinblick auf die positiven Teilergebnisse eine Weiterverfolgung des Entwicklungsthemas "Recycling von Solarmodulen" vor. Gerade im Hinblick auf die abfallwirtschaftliche Entwicklung wurde deshalb im Verlauf des Projektes die BImSch-rechtliche Genehmigung der Accurec Standorte auf die Annahme, Sortierung und Verwertung von Solarmodulen erweitert.

Der Zeitplan des Accurec-Teilprojektes entsprach weitestgehend dem Geplanten und mit den Partnern zeitlich abgestimmten Plan, wobei durch technische Verzögerungen eine kostenneutraler Verlängerung um ein halbes Jahr erforderlich wurde.

2.6 Allgemeiner Fortschritt des TF-Solar Recyclings

Während der 3,5 jährigen Laufzeit des Projektes sind keine Projekt- oder Umsetzungsrelevanten Erkenntnisse oder Veröffentlichungen zu TF-Solar Recycling erfolgt. Die 2011 krisenbedingte Konsolidierung des Herstellermarktes führte eher zu einer weiteren Ausdifferenzierung des Recyclingaktivitäten. So hat Bosch-Solar das Business-Segment verkauft, Herstellungskapazitäten geschlossen oder in den asiatische Raum verlagert. First-Solar hat die gesamte Fertigung in Frankfurt / Oder 2014 geschlossen und abgebaut. Dazu zählt nicht die - bisher einzig verfügbare - spezifische Demonstrationsanlage zur Aufbereitung von Cd-Te Dünnschichtmodulen. Ebenso wurde unmittelbar nach Gründung und Ankündigung einer signifikanten Recycling Investition durch Sunicon wegen der Zuspitzung der Krise das Vorhaben zurückgenommen. Eine Wiederaufnahme ist nicht geplant, da sich die Recyclingkapazitäten auch durch Produktionsschrotte der Solarworld AG decken sollten, die nunmehr wegen der Marktkonsolidierung nicht mehr vorhanden sind. Ankündigungen der Seperatec GmbH und Loser Chemie GmbH (siehe Kapitel 1.4) nach Weiterentwicklung der nasschemischen Verfahren eine Demonstrationsanlage bzw. Fertigungsstätte aufzubauen wurden bisher nicht umgesetzt, bzw. wieder zurückgenommen. Dies liegt zum einen am bisherigen Preisniveau von PV-Solarmodulen (< 150 €/t), und der Tatsache das hier die bisher verfügbare geringe Menge von TF-Module im Groh der Siliziumbasierten Altmodule verdünnend verschwindet, aber auch an der geringen Mengenprognose der einschlägigen PV-Verbände, die für die nahe Zukunft keinen Geschäftsfall insbesondere für TF-Module erkennen können, respektive erkennen können wollen.

Insgesamt ist der Fortschritt im Bereich des TF-Recyclings während der Projektlaufzeit damit eher als Rückschritt zu interpretieren. Dies gilt ebenso für die internationale Betrachtung. Da Deutschland mit der Installation von Solarmodulen historisch gesehen Vorreiter war, und mit großem Abstand das Land mit der zukunftsnahesten EOL-Modul Erwartung ist, konnte im Ausland noch keine Aktivität zu TF-Modulrecycling wahrgenommen werden – und ist aus heutiger Sicht auch vorläufig nicht zu erwarten.

Eine eingehende Darstellung der veränderten Kenntnisstandes zu Recyclingtechniken, bzw. Prozessideen, ist bereits ausführlich in Kapitel 1.4.1 erfolgt.

2.7 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Das Projekt hat allgemein starkes Interesse geweckt. Momentan ist das Thema "Dünnschicht-Modul-Recycling" wissenschaftlich-technisch noch unterrepräsentiert, kann im Abfallsektor jedoch zukünftig ein vitales Betätigungsfeld darstellen. So ist sowohl die eigene Webseite mit kontinuierlichen Wissensstand-Mitteilungen gut frequentiert und ebenso häufig eine Pressemitteilung oder inhaltlich Erläuterung nachgefragt worden. Insbesondere Vorträge auf Branchenveranstaltungen des Entsorgungssektors, aber genau so auch der Photovoltaik-Industrie wurden häufig angefragt. Interesse bestand auch auf Seiten der mittleren und oberen Umweltbehörden. Dies ist insbesondere mit der Novellierung des ElektroG in Verbindung zu sehen, das nunmehr seit 2015 PV-Solarmodule erfasst, Garantiebeiträge zur Entsorgung bei Inverkehrbringung auferlegt und die Übernahme der kommunalen Sammelstellen regelt. Aus Sicht aller beteiligten Interessenkreise rückt diese neue Abfallgruppe damit etwas stärker in den Fokus - insbesondere auch deshalb weil weder für Silizium basierte noch für TF-Solar Module eine Recyclingmöglichkeit wahrgenommen wird. Daraus leitete sich dann auch das spezifische technische Interesse der Anfragenden ab. Die Nachfragenden rekrutierten sich etwa zu 25% aus wissenschaftlichen Personal, 25% der PV-Solarindustrie; ca. 35% industriell orientierten Branchenkonferenzen sowie 15% Bundes- und Landesbehörden, wobei das Interesse ganz überwiegend inländisch geprägt war.

Veröffentlichen fanden im Zuge der gemeinsamen R3-Veranstaltungen statt:

Konferenzen:

- 2. Freiberger Ressourcentechnologiesymposium, Freiberg/Sachsen Vortrag und Postersession; 17.4.2013
- "TF-Solar Panel Recycling New Challenges In Cost Efficiency", 3th Conference on PV-Solar Recycling, Rome 27./28.02.2013
- "Rückgewinnung von seltenen strategischen Metallen aus EOL Dünnschicht-PV-Modulen"; r3 Vortragsreihe Essen-Grugahalle, 11./12.06.2014
- "New Technologies in Solar Panel Recycling", 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 2014, Amsterdam, Netherland, 23.09.2014
- "PHOTOREC Rückgewinnung von seltenen strategischen Metallen aus EOL Dünnschicht-PV-Modulen, M.Bartosinski, 15./16.9.2015, r3 Vortragsreihe, Bonn
- D. Michaelis, M. Bartosinski, B. Friedrich "Rückgewinnung von Elektronikmetallen aus Solarpanel-Schrott durch Mikrowellen unterstützte Vakuumdestillation" – Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz, 7+8 März 2016, Berlin

Schriftbeiträge:

- Recycling von Dünnschicht Solarmodulen mittels Mikrowellen-Vakuum-Destillation, "Deutschlands Elite-Institute", Alpha Verlag, ISSN 1614-8185, erschienen 2014
- Pressemitteilung "Halbzeit Photorec", erschienen 29.9.2014, Fachmagazine (Ruhrmanager, Euwid, Recyclingmagazin)
- "Separation of semiconductor layers from thin film solar panels using microwave radiation" und wurde auf der European Metallurgical Conference (EMC 2015) vorgetragen. Das Paper findet sich in: Proceedings of the European Metallurgical Conference 2015, ISBN: 978-3-940276-62-9, Seiten 715-724

Weitere Veröffentlichen sind im Zuge der Weiterverfolgung des Themas durch die Projektpartner geplant, da an der weiteren Verfolgung der Technologie gearbeitet wird.

2.8 Literaturangaben

First Solar, 2015. "The Recycling Advantage", <u>http://www.firstsolar.com/en/technologies%20and%20capabilities/recycling-services</u>, [Zugriff am 05.11.2015]

Wambach ISFR, 2015, K. Wambach, W. Rommel, 8th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (8th ISFR 2015), Leoben, Austria, September 07-10, 2015

Wambach, 2015, K. Wambach, "Erfassung und Entsorgung von PV-Modulen nach dem neuen ElektroG", DGAW- Fachtagung "Entsorgung von Elektro- und Elektronik-Altgeräten nach dem neuen ElektroG" Landesamt für Umwelt, Augsburg am 15.10.2015

Wambach, EUPVSEC, 2015, K. Wambach und K. Sander, "PERSPECTIVES ON MANAGEMENT OF END-OF-LIFE PHOTOVOLTAIC MODULES" EU PVSEC, Hamburg 2015

Ise, 2015 "PHOTOVOLTAICS REPORT" Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with support of PSE AG Freiburg, 19 October 2015

Bundesnetzagentur. (2015).

http://www.bundesnetzagentur.de/DE/Sachgebiete/ElektrizitaetundGas/Unternehmen_Institut ionen/ErneuerbareEnergien/Photovoltaik/Photovoltaik_node.html. Abgerufen am 15. 4 2015 von www.bundesnetzagentur.de

PVCYCLE. (9/2015). http://www.pvcycle.org/wp-content/uploads/2013/10/OPS-Status-Report-September.pdf. Abgerufen am 25.10.2015 von www.pvcycle.org

Stiftung_EAR Stiftung EAR. Abgerufen am 23.10.2015 von www.stiftung-ear.de

111X, C., 2015. CENELEC CLC TC111X. [Online]

Available at:

http://www.cenelec.eu/dyn/www/f?p=104:110:1509447067868501::::FSP_ORG_ID,FSP_PROJECT,FS P_LANG_ID:1258637,59265,25

[Zugriff am 6 July 2015].

2008/98/EC, 2008. 2008/98/EC. [Online] Available at: <u>http://ec.europa.eu/environment/waste/framework/</u> [Accessed 5 11 2014].

2012/19/EU, 2012. 2012/19/EU. [Online] Available at: <u>http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/legis_en.htm</u> [Accessed 9 10 2014].

97/7/EC, 2014. 97/7/EC. [Online] Available at: <u>http://ec.europa.eu/justice/consumer-marketing/rights-contracts/distance/index_en.htm</u> [Accessed 23 10 2014]. Bekkelund, K., 2013. A Comparative Life Cycle Assessment of PV Solar Systems. [Online] Available at: <u>http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:654872/FULLTEXT01.pdf</u> [Accessed 15 10 2014].

Coby, S. T. J. J. a. M. T., 2011. Natural Resource Limitations to Terawatt Solar Cell Deployment. *ECS Transactions*, *33* (*17*), pp. 3-11.

Commission, E., 2000. *Commission Decision 2000/532/EC of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on waste and Council Decision 94/904/EC establishing a list of hazardous waste pursuant.* Brussels, OJ L 226, 6.9.2000, p. 3-24: European Commission.

Commission, E., 2013. Mandate to the European Standardisation Organisations for Standardisation in the Field of Waste Electrical and Electronic Equipment (Directive 2012/19/EU) (M/518 EN). Brussels: European Commission, Directorate-General Environment.

Council, E. P. a., 2008. *Directive 2008/48/EC on Waste*. Brussels, OJ L 312, 22.11.2008, p. 3-30: European Union.

Council, E. P. a., 2008. Regulation 1272/2008 of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation 1907/2006. Brussels, OJ 353, 31.12.2008, p. 1-1355: European Parliament and Council.

Defrenne, S., Bilimoria, N., 2013. *The evolution of photovoltaic waste in Europe*. [Online] Available at: <u>http://www.sandtconsulting.eu/english-1/our-publications/</u> [Accessed 10 10 2014].

EPIA, 2014. *Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018.* [Online] Available at: <u>www.epia.org</u> [Accessed 14 10 2014].

Erdmann, L. S. B. a. M. F., 2011. *Kritische Rohstoffe für Deutschland (Critical Raw Materials for Germany).* [Online] Available at: <u>https://www.izt.de/fileadmin/downloads/pdf/54416.pdf</u> [Accessed 17 10 2014].

First Solar, 2015. First Solar Resource Library. [Online] Available at: <u>http://www.firstsolar.com/~/media/documents/sustainability/recycling/first%20solar%20recycling%</u> <u>20brochure.ashx</u> [Zugriff am 6 July 2015].

Fthenakis, V., 2000. End-of-life management and recycling of PV modules. *Energy Policy*, Volume 28, pp. 1051-1058.

Fthenakis, V., 2012. Sustainability Metrics for Extending Thin-film Photovoltaics to Terawatt Levels. *MRS Bulletin 37*, pp. 425-430.

GlobalData, 2012. Solar Module Recycling - A Necessary Step to Maximize Environmental Benefits of Solar PV Industry, s.l.: GlobalData GDAE1003TR.

Held, M., 2009. *Life Cycle Assessment of CdTe Module Recycling*. Hamburg, Germany, Proceedings 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference.

IEA-PVPS_T13-01, 2014. IEA-PVPS_T13-01_2014_Review_of_Failures_of_Photovoltaic_Modules_Final. [Online] Available at: <u>www.iea-pvps.org</u> [Accessed 17 10 2014].

IEA, 2014. *Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy*. [Online] Available at: <u>http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/technology-roadmap-solar-photovoltaic-energy---2014-edition.html</u> [Accessed 12 12 2014].

ISE, 2014. *Photovoltaics Report.* [Online] Available at: <u>http://www.ise.fraunhofer.de/en/downloads-englisch/pdf-files-englisch/photovoltaics-report-slides.pdf</u> [Accessed 15 10 2014].

Komoto, K., 2014. *Developments on PV Recycling in Japan*. [Online] Available at: <u>http://www.photovoltaic-conference.com/parallel-events/parallelevents-2014/pv-life-cycle-management-recycling-2014.html</u> [Accessed 17 10 2014].

Kuitsche, J., 2010. *Statistical Lifetime Predictions for PV Modules*. [Online] Available at: <u>http://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/pvrw2010_kuitche.pdf</u> [Accessed 22 10 2014].

Lux Research, 2014. *Solar market to grow to over 65 GW by 2019*. [Online] Available at: <u>http://www.pvsolarreport.com/solar-market-to-grow-to-over-65-gw-by-2019</u> [Zugriff am 14 10 2014].

Lux_Research Inc., G. i. a., 2013. *Sunset for silicon.* [Online] Available at: <u>http://www.compoundsemiconductor.net/article/91254-sunset-for-silicon.html</u> [Accessed 19 10 2014].

Marini, e. a., 2014. A Prospective Mapping Of Environmental Impacts Of Large Scale Photovoltaic Ground Mounted Systems.... 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam 22 -26 September, s.n.

Marwede, M., 2013. Cycling critical absorber materials of CdTe- and CIGS-photovoltaics, Material efficiency along the life-cycle. [Online] Available at: <u>opus.bibliothek.uni-augsburg.de/opus4/files/2440/Thesis_Marwede.pdf</u> [Accessed 13 10 2014].

Marwede, M. & Reller, A., 2012. Future Recycling Flows of Tellurium from Cadmium Telluride Photovoltaic Waste. *Resources, Conservation and Recycling 69,* pp. 35-49.

Masson, G., Orlandi, S. & Reckinger, M., 2014. *Global Market Outlook For Photovoltaics 2014-2018,* Brussels, Belgium: EPIA.

Müller, A., Schlenker, S. & Wambach, K., 2008. *Recycling of Silicon, Environmental Footprints and Economics.* Valencia, Spain, s.n.

Münchmeyer, T., Faninger, T. & Goodman, P., 6 July 2012. *Measures to be implemented and Additional Impact Assessment with Regard to Scope Changes, Pursuant to the new RoHS Directive, Final Report prepared in collaboration with ERA Technology for the European Commission DG ENV,* Brussels: COM DG ENV.

NREL, 2011. *Polycrystalline Thin-Film Materials and Devices R&D.* [Online] Available at: <u>http://www.nrel.gov/pv/thinfilm.html</u> [Accessed 14 10 2014].

Oreski, G., 2014. Encapsulant materials and degradation effects-Requirements for encapsulants, new materials, research trends. [Online] Available at: <u>http://iea-</u> pvps.org/fileadmin/dam/intranet/task13/Workshops/04_Open_Workshop_Task_13_Meeting_Freibu rg/Oreski_IEA_Task_13_Workshop.pdf [Accessed 18 10 2014].

Pearce, J. e. a., 2014. *Producer_responsibility_and_recycling_solar_photovoltaic_modules*. [Online] Available at: <u>http://www.appropedia.org/Producer_responsibility_and_recycling_solar_photovoltaic_modules</u> [Accessed 15 10 2014].

Raithel, S., 2014. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV.net) Results 2013. [Online] Available at: <u>http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2014/</u> [Accessed 14 10 2014].

Sander, K. e. a., 2007. *Study on the development of a take back and recovery system for photovoltaic modules*, s.l.: BMU grant No 03MAP092.

Sander, K. et al., 2007. *Study on the development of a take back and recovery system for photovoltaic products,* Berlin: EPIA, BSW.

Sinha, P. & Cossette, M., 2012. *End-of-Life CdTe PV Recycling with Semiconductor Refining*. Frankfurt am Main, Germany, s.n.

Solar_Frontier, 2014. Advanced CIS Production Lines Feature in New Solar Frontier Plant as Construction Proceeds on Track. [Online] Available at: <u>http://www.solar-frontier.com/deu/news/2014/C038370.htm</u> [Accessed 14 12 2014]. Solar, F., 2015. The Recycling Advantage. [Online]

Available at: <u>http://www.firstsolar.com/en/technologies%20and%20capabilities/recycling-services</u> [Zugriff am 05 03 2015].

WEEE, 2012. WEEE directive (2012/19/EU. [Online] Available at: <u>http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm</u> [Accessed 15 10 2014].

Zimmermann, T., 2013. Dynamic material flow analysis of critical metals embodied in thin-film photovoltaic cells artec-paper Nr. 194. [Online] Available at: <u>http://www.uni-bremen.de/fileadmin/user_upload/single_sites/artec/artec_Dokumente/artec-paper/194_paper.pdf</u> [Accessed 08 10 2014].