



Enviprotect GmbH  
Gutenbergstraße 9  
48282 Emsdetten



Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.  
Bliersheimer Str. 58 - 60  
47229 Duisburg

## Gemeinsame Aufbereitung verschiedenartiger Photovoltaikmodule zur Wertstoffrückgewinnung

Abschlussbericht über das Forschungs- und Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Az: 33913 – 21/2 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Iris Ann Lohmann

Tobias Scholz

Mai 2019

Duisburg

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>33913</b>	Referat	<b>21/2</b>	Fördersumme	<b>249.880 €</b>
----	--------------	---------	-------------	-------------	------------------

**Antragstitel**      **Gemeinsame Aufbereitung verschiedenartiger Photovoltaikmodule zur Wertstoffrückgewinnung**

**Stichworte**      Wertstoffrückgewinnung, Photovoltaik Recycling, Ressourceneffizienz

Laufzeit <b>21 Monate</b>	Projektbeginn <b>29.06.2017</b>	Projektende <b>30.03.2019</b>	Projektphase(n) <b>Projektende</b>
------------------------------	------------------------------------	----------------------------------	---------------------------------------

Zwischenberichte	Januar 2018
------------------	-------------

<b>Bewilligungsempfänger</b>	Enviprotect Kühl- und Elektrogeräte recycling GmbH Gutenbergstr. 9 48282 Emsdetten	Tel    +49 2572 9305 609	Fax    +49 2572 50 10
		Projektleitung Iris Ann Lohmann	
		Bearbeiter M. Sc. Tobias Scholz	

**Kooperationspartner**      Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.  
Bliersheimer Straße 58 - 60  
47229 Duisburg

### ***Zielsetzung und Anlass des Vorhabens***

Zum aktuellen Zeitpunkt ist kein Aufbereitungsverfahren verfügbar, mit dem kristalline Siliziummodule und Dünnschichtmodule gleichzeitig behandelt werden können. Für einzelne Modultypen wurden Forschungsansätze für Aufbereitungsverfahren untersucht, bei denen jedoch größtenteils keine kommerzielle Umsetzung erfolgte.

Ziel ist es daher ein Verfahren zu entwickeln, mit dem alle Photovoltaikmodultypen, die im Abfallstrom auftreten, ohne vorherige Identifikation und Sortierung aufbereitet werden können. Hierbei steht eine umweltgerechte Kreislaufwirtschaft zur Rückgewinnung umweltkritischer Metalle im Vordergrund.

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Die Projektarbeiten werden schwerpunktmäßig in drei Phasen durchgeführt. In einem ersten Schritt wird das zu erwartende Entsorgungsaufkommen von verschiedenartigen Photovoltaikmodulen identifiziert.

Für dieses Aufkommen werden daraufhin verschiedene Zerkleinerungsverfahren erprobt. Die Delaminierung der wert- und schadstoffhaltigen Halbleiterschichten der Module soll mittels Abrasion umgesetzt werden. Es werden Trennprozesse erprobt und entwickelt, um verschiedene angereicherte Materialfraktionen (Glas, Kunststoff und Halbleiter) zu erzeugen. Nach der Durchführung der mechanischen Trennung soll die Glas- und Halbleiterfraktion von der Kunststofffraktion abgetrennt werden. Anschließend soll die Halbleiter-Fraktion vom Glas separiert und chemischen Trennprozessen zugeführt werden. Dazu werden geeignete Prozessschritte für die Aufbereitung der umweltkritischen Metalle zur Erzeugung von Wertstofffraktionen konzipiert. Die Schadstoffe sollen in einer separierten Fraktion angereichert werden und können so in volumenreduzierter Form entsorgt werden.

Aus den Ergebnissen soll ein gesamtheitliches Verfahrenskonzept erarbeitet werden. Dieses wird wirtschaftlich und ökologisch beurteilt.

## ***Ergebnisse und Diskussion***

Zur Beurteilung der Zusammensetzung des zukünftigen Entsorgungsstroms von Photovoltaikmodulen wurden neben Literaturdaten auch Daten zum realen Aufkommen herangezogen.

Die Abtrennungen der Aluminiumrahmen und Anschlüsse wurden mit verschiedenen Methoden erprobt. Dabei wurden die Massen der Gesamtmodule und der abgetrennten Materialien aufgenommen. Weiterhin konnten die Module nach eigenen definierten Beschädigungsklassen kategorisiert werden, um konkrete Sicherheitsarbeitsanweisungen für die Handhabung und Behandlung zu bestimmen. Mit der erarbeiteten Modellzusammensetzung der gemischten Photovoltaikmodule wurden Zerkleinerungs- und Entschichtungsverfahren mit verschiedenen Beanspruchungsarten auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht. Durch geeignete Separationsverfahren konnten angereicherte Materialfraktionen, wie Glas und Kunststoff, zurückgewonnen werden, um eine stoffliche Verwertung zu ermöglichen. Verbleibende Wert- und Schadstofffraktionen wurden durch erprobte chemische Verfahrensschritte aufbereitet. Eine Rückgewinnung von Silber und Kupfer für die Rückführung in den Stoffkreislauf ist somit gegeben. Die in einer volumenreduzierten Fraktion angereicherten Schadstoffe können fachgerecht entsorgt werden.

Mit chemischen Analysen der erzeugten Ausgangsfraktionen, aktuellen Marktwerten, den Leistungsdaten der Anlagenaggregate und den zu erwartenden Betriebs- und Entsorgungskosten wurde eine umfangreiche wirtschaftliche Beurteilung des Verfahrenskonzeptes herausgearbeitet. Dabei zeigte sich das Aufbereitungsverfahren für gemischt anfallende Photovoltaikmodule als wirtschaftlich rentabel. Grund dafür waren die hohen erzielbaren Marktpreise für Aluminium und Silber und die geringen Entsorgungskosten der selektiv abgeschiedenen Schadstoffe. Der Massenanteil an Indium und Gallium lag nach den durchgeführten chemischen Analysen zu niedrig vor, um eine wirtschaftliche und ökologische Rückgewinnung rentabel zu machen.

Im direkten Vergleich zu mehreren spezialisierten Aufbereitungsanlagen für einzelne Modultypen liegt ein entscheidender Vorteil einer gemeinsamen Behandlung in verminderten Investitionskosten. Weiterhin können Betriebs- und Personalkosten minimiert werden, die durch notwendige Sortierungen und den Transport der verschiedenartigen Modultypen zu einzelnen Aufbereitungsanlagen anfallen. Diese wirtschaftlichen Aspekte wirken sich parallel gleichsam positiv auf die CO<sub>2</sub>-Bilanz aus.

## ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

Eine Veröffentlichung im VDI UmweltMagazin ist in Bearbeitung.

Darüber hinaus werden die Projektpartner die Ergebnisse des Forschungs- und Entwicklungsverfahrens auf den eigenen Internetseiten darstellen.

## ***Fazit***

In enger Zusammenarbeit der Enviprotect GmbH und des Instituts für Energie- und Umwelttechnik e. V. wurde ein Verfahrenskonzept für eine Aufbereitungsanlage von gemischt anfallenden Photovoltaikmodulen konzipiert. Mit dem entwickelten Verfahren können Wertstoffe zurückgewonnen und Schadstoffe in volumenreduzierter Form abgeschieden werden, ohne dass eine diffuse Schadstoffverschleppung auftritt. Die gemeinsame Behandlung wirkt sich sowohl in ökonomischer als auch in ökologischer Sicht positiv aus.

Mit ansteigendem Anteil an Dünnschichtmodulen sollte eine Rückgewinnung der seltenen Elemente Indium und Gallium weiterhin im Fokus stehen. Darüber hinaus bietet sich ein weiterer Untersuchungsbedarf für eine Wiederverwendung des anfallenden Halbleitersiliziums zur Produktion von neuen Photovoltaikmodule an.

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	1
Abbildungsverzeichnis .....	4
Tabellenverzeichnis .....	7
Abkürzungsverzeichnis .....	8
Zusammenfassung .....	9
1. Einleitung .....	10
2. Charakterisierung des Entsorgungsaufkommens .....	12
2.1 Ermittlung des Entsorgungsaufkommens .....	12
2.1.1 Theoretisches Aufkommen .....	12
2.1.2 Reales Aufkommen bei Enviprotect .....	13
2.1.3 Reales Aufkommen bei PV Cycle .....	14
2.2 Vergleich der Daten .....	14
2.3 Bewertung der Daten .....	15
3. Logistik und Demontage .....	17
3.1 Logistik .....	17
3.2 Zustand der Module .....	17
3.3 Manuelle Demontage .....	20
3.3.1 Abtrennung der Aluminiumrahmen .....	20
3.3.2 Abtrennung der Anschlussdosen .....	21
3.4 Bewertung .....	23
4. Zerkleinerung .....	24
4.1 Zerkleinerung von Monochargen .....	24
4.1.1 Versuchsdurchführungen .....	24
4.1.2 Ergebnisse .....	25
4.1.3 Bewertung .....	29
4.2 Zerkleinerung gemischter Modultypen .....	29
4.2.1 Versuchsdurchführungen .....	30
4.2.2 Ergebnisse .....	32
4.2.3 Bewertung .....	34
5. Entschichtung .....	35
5.1 Trommelmühle .....	35
5.1.1 Versuchsdurchführungen .....	35
5.1.2 Ergebnisse .....	36
5.1.3 Bewertung .....	38
5.2 Überkopfrüttler .....	38

5.2.1 Versuchsdurchführungen.....	39
5.2.2 Ergebnisse .....	39
5.2.3 Bewertung .....	40
6. Separation und Sortierung.....	41
6.1 Mechanische Separationsverfahren.....	41
6.2 Versuchsdurchführungen .....	41
6.2.1 Siebklassierung .....	41
6.2.2 Dichtesortierung .....	42
6.2.3 Sortieren im Magnetfeld.....	44
6.3 Ergebnisse.....	45
6.3.1 Siebklassierung .....	45
6.3.2 Dichtesortierung .....	46
6.2.3 Sortieren im Magnetfeld.....	47
6.4 Bewertung.....	48
7. Chemische Aufbereitung .....	50
7.1 Versuchsdurchführungen .....	50
7.1.1 Lösungsversuche .....	50
7.1.2 Rückgewinnung von Zielmetallen .....	51
7.2 Ergebnisse.....	52
7.2.1 Lösungsversuche .....	52
7.2.2 Rückgewinnung .....	53
7.3 Bewertung.....	54
8. Auslegung im technischen Maßstab .....	55
8.1 Manuelle Demontage .....	55
8.2 Zerkleinerung .....	55
8.3 Entschichtung .....	57
8.3.1 Versuchsdurchführungen.....	59
8.3.2 Ergebnisse .....	60
8.3.3 Bewertung .....	64
8.4 Separation und Sortierung .....	65
8.4.1 Stromsortierung .....	65
8.4.2 Elektrostatische Separation .....	66
8.5 Entwickeltes mechanisches Verfahrenskonzept.....	68
8.6 Bewertung der Ausgangsfraktionen .....	69
9. Wirtschaftliche und ökologische Betrachtung.....	72
9.1 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	72

9.1.1 Parameter.....	72
9.1.2 Variation der Verwertungen.....	72
9.1.3 Vergleich der Szenarien.....	73
9.1.4 Bewertung.....	74
9.2 Ökologische Betrachtung.....	74
10. Fazit.....	76
Literaturverzeichnis.....	77
Anhang.....	A

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht der verschiedenen Zellentechnologien.....	12
Abbildung 2: Weltweit zu erwartende Abfallmengen von Photovoltaikmodulen, hochgerechnet auf Basis verschiedener Szenarien, im Vergleich zu Deutschland.....	13
Abbildung 3: Lagerung der entsorgten Photovoltaikmodule am Standort der Enviprotect GmbH in Emsdetten. ....	14
Abbildung 4: Angelieferte Photovoltaikmodule zur Untersuchung am IUTA im Entsorgungsfachbetrieb. ....	17
Abbildung 5: Rückseitenetiketten in unterschiedlichen Zuständen.....	18
Abbildung 6: Demontageversuche zur Abtrennung des Aluminiumrahmens mittels Winkelschleifer (links) und Bolzenschneider (rechts). ....	21
Abbildung 7: Demontage eines Aluminiumrahmens (a), einer Aluminiumstrebe (b) und entfernte Rahmenstücke ohne Rückstand (c) und mit Rückstand (d).....	21
Abbildung 8: Demontage einer Anschlussdose.....	22
Abbildung 9: Verschiedene Anschlussdosen von Photovoltaikmodulen.....	22
Abbildung 10: Beanspruchung bei der Zerkleinerung nach Martens. Schwarze, graue Teile = Funktionsorgane der Maschinen; gelbe und blaue Teile = Aufgabematerial. ....	24
Abbildung 11: Erdwich EWZ 550 Einwellen-Zerkleinerer mit Ansicht der Messer und dem einsetzbaren 30 mm Lochsieb. ....	25
Abbildung 12: Exemplarische Zerkleinerung eines kristallinen Photovoltaikmoduls im Einwellen-Zerkleinerer. ....	25
Abbildung 13: Korngrößenverteilungen nach der Zerkleinerung im Erdwich EWZ 550 bei einem Siebdurchmesser von 30 mm.....	26
Abbildung 14: Anhaftungen von Kunststoffen an den Glaspartikeln der Größen 2 bis 2,8 mm (a), 2,8 bis 4 mm (b) und 4 bis 5 mm (c) von kristallinen Siliziummodulen. ....	27
Abbildung 15: Massenanteil an visuell erkennbaren Anhaftungen an Glaspartikeln in Abhängigkeit zur Korngröße. ....	27
Abbildung 16: Glasstücke nach der Vorzerkleinerung mit Anhaftungen von Kunststoffen bei kristallinen Siliziummodulen (links) und der aufgedampften Halbleiterschicht bei Dünnschichtmodulen (rechts). ....	28
Abbildung 17: Vorbereitete PV-Module nach dem erarbeiteten Entsorgungsaufkommen zur weiteren Zerkleinerung. ....	29
Abbildung 18: Einsetzbare Lochsiebe für den Erdwich EWZ 550 Einwellen-Zerkleinerer. ....	30
Abbildung 19: Erdwich M250/2-350 Zweiwellen-Zerkleinerer mit Messern (a, b) und ARP CS 4000 Zweiwellen-Zerkleinerer mit Messern (c, d).....	30
Abbildung 20: Eingesetzter Backenbrecher mit Funktionsskizze. ....	31
Abbildung 21: Schneidmühle mit einsetzbaren Siebböden. ....	31
Abbildung 22: Massenanteile der definierten Ausgangsfractionen aus den verschiedenen Wellen-Zerkleinerern. ....	32
Abbildung 23: Massenanteile der definierten Ausgangsfraction aus den Zerkleinerungsversuchen in Backenbrecher und Schneidmühle. ....	33
Abbildung 24: Kunststoffstücke mit Anhaftungen zur Beurteilung des Aufschlussgrades vom Einwellen-Zerkleinerer mit 20 mm (a) und 30 mm Lochsieb (b), von den Zweiwellen- Zerkleinerern mit 8 mm (c) und 20 mm Messerbreite (d) und vom Backenbrecher (e). .	33
Abbildung 25: Halbleiterschichten auf Glasstücken (links) und Verbünde von Glasstücken und Kunststofffolien (rechts). ....	35
Abbildung 26: Funktionsweise der eingesetzten Trommelmühle mit Blick in den Innenraum. .....	35

Abbildung 27: Darstellung von zwei Versuchen in der Trommelmühle mit variabler Probenmasse und Kugelanzahl. ....	36
Abbildung 28: Ansteigende Masse der Pulverfraktion durch die Behandlung in der Trommelmühle.....	37
Abbildung 29: Kunststoffstücke vor (links) und nach (rechts) der Behandlung in der Trommelmühle.....	37
Abbildung 30: Massenverlust der eingesetzten Mahlkugeln in der Trommelmühle im Laufe ihrer Einsatzzeit. ....	38
Abbildung 31: Überkopfrüttler. ....	38
Abbildung 32: Im Überkopfrüttler abgeriebene Pulverfraktion (links) und teilweise entschichtete Glasstücke aus Dünnschichtmodulen (rechts). ....	39
Abbildung 33: Retsch Laborsiebanlage mit einsetzbaren Siebböden.....	42
Abbildung 34: Funktionsweise eines Zick-Zack-Sichters und eingesetzter Sichter. ....	43
Abbildung 35: Funktionsweise eines Wasserzyklons mit Innenansicht und Auffangsieb der Leichtfraktion. ....	43
Abbildung 36: Versuchsaufbau zur Separation von Silizium und Glas durch Setzprozesse. ....	44
Abbildung 37: Funktionsweise eines Metallabscheiders und eingesetzter Abscheider.....	45
Abbildung 38: Shimadzu EDX-7000 (links) mit Probenbehältern (rechts). ....	45
Abbildung 39: Mit der Laborsiebanlage erzeugte Fraktionen unterschiedlicher Korngrößenbereiche. ....	46
Abbildung 40: Kunststoffhaltige Leichtfraktion (links) und Schwerfraktion mit hohem Glasanteil (rechts) nach der Separation im Zick-Zack-Sichter.....	46
Abbildung 41: Glaspartikel in unterschiedlicher Korngröße und Kornform. ....	47
Abbildung 42: Metallische Siliziumfraktion (links) und abgeschiedene Leiterdrähte (rechts) aus einzelnen Separationsversuchen im Metallabscheider. ....	48
Abbildung 43: Exemplarische Versuche zur Bestimmung geeigneter Lösemittel für die Aufbereitung. ....	50
Abbildung 44: Sichtbarer Niederschlag nach der Zugabe von Salzsäure.....	51
Abbildung 45: Zementationsversuche zur Rückgewinnung von Silber. ....	51
Abbildung 46: Versuchsaufbau zur Abscheidung von Silber bei einer Spannung von 0,3 Volt. ....	52
Abbildung 47: Vergleich der herausgelösten Massenanteile bei unterschiedlichen Lösungsmitteln. ....	52
Abbildung 48: Lösung von Metallen in verdünnter Salpetersäure mit gefiltertem Rückstand.....	53
Abbildung 49: Elektrochemischer Versuch zur Abscheidung von Silber. ....	53
Abbildung 50: Eingesetzte Artech RS 110 Rotorschere.....	55
Abbildung 51: Eingesetzte Hammermühle zur Nachzerkleinerung des Materials.....	56
Abbildung 52: Grobe Kunststoffstücke nach der Zerkleinerung in der Hammermühle.....	56
Abbildung 53: Korngrößenverteilung der Ausgangsfraktion der Hammermühlenversuche....	57
Abbildung 54: Schwingturm mit Austrag und Lochsieb. ....	58
Abbildung 55: Aufbau und Funktionsweise des Schwingturms (links) mit geschlossenem Förderkanal (rechts) für das Ausgangsmaterial. ....	58
Abbildung 56: Ansicht auf die Öffnung der Materialzugabe des vollständig gefüllten Schwingturms. ....	59
Abbildung 57: Abtrennung der kunststoffhaltigen Grobfraktion vor dem Einsatz des Schwingturms durch eine Siebung bei 8 mm. ....	60
Abbildung 58: Korngrößenverteilung der Ein- und Ausgangsprobe eines Schwingturmversuches.....	60



Abbildung 59: Steigerungsfaktor für den Zerkleinerungsgrad bei Variation der Verweilzeit...	61
Abbildung 60: Steigerungsfaktor für den Zerkleinerungsgrad bei Variation der aufgegebenen Probenmasse. ....	62
Abbildung 61: Steigerungsfaktor für den Zerkleinerungsgrad bei Variation der Zusammensetzung des Aufgabematerials. ....	62
Abbildung 62: Eingangsfraktion (a) und Ausgangsfraktion (b) eines Schwingturmversuches und spezifische Ansicht der Glasstücke mit Halbleiterschichten vor (c) und nach (d) dem Prozess. ....	62
Abbildung 63: Veränderung der Wertstoff- und Schadstoffkonzentrationen in der Pulverfraktion durch die Behandlung im Schwingturm. ....	63
Abbildung 64: Bruchstücke eines CIGS-Moduls mit den erkennbaren Schichten: Glas mit Dünnschicht, Folie mit Halbleiterschicht und Frontglas. ....	64
Abbildung 65: Siebung zur Klassierung des Materials in eine Pulver-, Fein- und Mittelfraktion. ....	65
Abbildung 66: Rückführung der Mittelfraktion in die Hammermühle mit Abscheidung der reinen Kunststoffpartikel über einen Zick-Zack-Sichter. ....	66
Abbildung 67: Prinzipskizze eines Korona-Walzen-Scheiders zur Trennung dreier Stoffe unterschiedlicher Leitfähigkeit.....	66
Abbildung 68: Nichtleiter-Fraktion (links) und Leiter-Fraktion (rechts) nach der elektrostatischen Separation im Korona-Walzen-Scheider.....	67
Abbildung 69: Verfahrenskonzept der mechanischen Aufbereitung von Photovoltaikmodulen. ....	69
Abbildung 70: Bilanzierung des Aufbereitungsprozesses. ....	73
Abbildung 71: Wirtschaftliche Bilanzierung der Einnahmen und Ausgaben in Abhängigkeit des Durchsatzes. ....	74

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Entsorgungsaufkommen verschiedener Photovoltaikmodule. ....	14
Tabelle 2: Beurteilung der verschiedenen Quellen zur Auslegung des Entsorgungsaufkommens. ....	15
Tabelle 3: Ausgelegtes Entsorgungsaufkommen auf Basis der Daten vom UBA. ....	16
Tabelle 4: Durchschnittliche Massen und Zellenoberflächen der untersuchten Photovoltaikmodule. ....	18
Tabelle 5: Kategorisierung des Zustandes der untersuchten Photovoltaikmodule mit jeweiligem Anteil der Beschädigungsklassen. ....	19
Tabelle 6: Anteil an entsorgten Photovoltaikmodulen, die mit Rahmen und Anschlussdosen versehen waren. ....	20
Tabelle 7: Durchschnittliche Massenanteile der demontierten Bauteile eines Photovoltaikmoduls in Abhängigkeit der verschiedenen Zellentechnologien. ....	22
Tabelle 8: Erarbeitete Trenngrenzen der Fraktionen in Abhängigkeit der Korngröße. ....	28
Tabelle 9: Parametervariationen bei der Entschichtung von Photovoltaikmodulen in einer Trommelmühle. ....	36
Tabelle 10: Parametervariationen bei Entschichtungsversuchen in einem Überkopfrüttler. ...	39
Tabelle 11: Ausgewählte Klassierungs- und Sortierungsanlagen zur Separation von Aufgabegut in Feststoffform nach Martens. ....	41
Tabelle 12: Dichte von ausgewählten Stoffe. ....	42
Tabelle 13: Massenanteile der Fehlausträge von leichten Kunststoffen in der Schwerfraktion in Abhängigkeit des Korngrößenbereichs. ....	47
Tabelle 14: Übersicht der untersuchten Anlagen mit den spezifischen Anforderungen für eine effiziente Sortierung. ....	48
Tabelle 15: Herausgearbeitete Zielstoffe. ....	50
Tabelle 16: Variation von Parametern bei der Durchführung von Versuchen im Schwingturm. .....	59
Tabelle 17: Massenanteile der Halbleiterschichten von Glasstücken aus CdTe-Modulen nach verschiedenen Verweilzeiten im Schwingturm. ....	63
Tabelle 18: Massenanteile einer zweistufigen Separation im Korona-Walzen-Scheider. ....	67
Tabelle 19: Massenanteile der Pulver,- Leiter- und Nichtleiter-Fraktion. ....	70
Tabelle 20: Ablehnungsgrenzen für die Verwertung von aufbereitetem Glas als Behälterglas nach der Richtlinie T120. ....	70
Tabelle 21: Ausgangsfraktionen der mechanischen Aufbereitung mit Möglichkeiten zur Aufarbeitung oder Verwertung. ....	71
Tabelle 22: Untersuchte Szenarien zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit. ....	73
Tabelle 23: Parameter der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung. ....	A

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen

a-Si	Amorphes Silizium
CdTe	Cadmiumtellurid
CIGS	Kupfer Indium Gallium Selen Schwefel
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CPV	Konzentrator Photovoltaik
c-Si	Kristallines Silizium
EAR	Elektro-Altgeräte Register
EAG	Elektro-Altgeräte
ElektroG	Elektro- und Elektrogerätegesetz
EOL	End of Life; Lebensende
EVA	Ethyl-Vinylacetat
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IRENA	International Renewable Energy Agency
ITRPV	International Technology Roadmap for Photovoltaic
IUTA	Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.
KSP	Keramik, Steine, Porzellan
KWS	Korona-Walzen-Scheider
LED	Light-emitting diodes
NaOH	Natronlauge
PSA	Persönliche Schutzausrüstung
PV	Photovoltaik
PVF	Polyvinylfluorid
UBA	Umweltbundesamt
VA	Vinylacetat
WEEE	Waste Electrical and Electronic Equipment

### Formelzeichen

°C	Grad Celsius
cm <sup>3</sup>	Kubikzentimeter
g	Gramm
GW	Gigawatt
h	Stunde
kg	Kilogramm
km	Kilometer
kW	Kilowatt
kWh	Kilowattstunde
m	Meter
m <sup>2</sup>	Quadratmeter
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
min	Minute
mm	Millimeter
ppm	Parts per Million
t	Tonne

## Zusammenfassung

In Kooperation mit der Enviprotect Kühl- und Elektrogeräte-Recycling GmbH führte das Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. ein Forschungs- und Entwicklungsvorhaben durch, das von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert wurde. Unter dem Titel „Gemeinsame Aufbereitung verschiedenartiger Photovoltaikmodule zur Wertstoffrückgewinnung“ wurde ein Verfahren mit Konzentration auf den zukünftig zu erwartenden Entsorgungsstrom entwickelt.

Zur Auslegung auf die Mengen und die Zusammensetzung der verschiedenartigen Photovoltaikmodule wurden Untersuchungen am theoretischen und realen Aufkommen durchgeführt. Eine Vorsortierung der Module ist aufgrund der gemeinsamen Behandlung nicht notwendig. Dadurch entfallen zusätzliche Kosten durch Personal und Logistik. In einem ersten Schritt werden Aluminiumrahmen und Anschlussdosen von den Photovoltaikmodulen demontiert. Für die verbleibenden Module kann durch gebräuchliche Zerkleinerungsanlagen ein ausreichender Aufschluss der Glas- und Kunststoffschichten erzielt werden. Über einen Zick-Zack-Sichter und eine Siebanlage werden die in Photovoltaikmodulen enthaltenen Kunststoffe separiert. Eine Abrasion der Halbleiterschichten, in denen kritische Wert- und Schadstoffe enthalten sind, erfolgt in einem Schwingturm. Die Schadstoffe Cadmium, Tellur und Selen werden daraufhin in einer feinkörnigen Fraktion ausgetragen. Der Schadstoff Blei wird mit weiteren leitfähigen Metallen über eine elektrostatische Separation in einem Korona-Walzen-Scheider separiert. Somit liegen alle Schadstoffe in zwei volumenreduzierten Fraktionen vor, die chemisch behandelt werden können. Die restlichen Ausgangsfraktionen liegen schadstofffrei vor und können stofflich verwertet werden. Neben Aluminium und Glas werden die Wertstoffe Silber und Kupfer zurückgewonnen und lassen sich dem Stoffkreislauf zuführen. Weiterhin ist die Anreicherung des in kristallinen Photovoltaikmodulen enthaltenen Siliziums gegeben.

Für die Aufbereitungsanlage ist ein staubdichter Betrieb zu realisieren um eine Schadstoffverschleppung zu verhindern und das Personal vor gesundheitsgefährdenden Stäuben zu schützen.

Der Anteil der umweltkritischen Metalle Indium und Gallium liegt aktuell zu gering vor um eine wirtschaftliche Rückgewinnung zu ermöglichen. Zukünftig wird sich der Anteil an Dünnschichtmodulen im Entsorgungsstrom erhöhen. Damit wird parallel die Menge des darin enthaltenen Indiums und Galliums ansteigen. Eine wirtschaftliche und ökologische Rückgewinnung dieser umweltkritischen Metalle muss weiterhin untersucht werden.

## 1. Einleitung

Die Recyclingquote für Photovoltaikmodule liegt weltweit bei etwa 10 %. Als Hauptursache für diese niedrige Zahl lassen sich die hohen Recyclingkosten aufführen, die aktuell über dem Materialwert liegen. Durch regulierte Rahmenbedingungen, wie den Vorgaben der WEEE-Richtlinie in Europa mit Verwertungsquoten von 85 %, bieten sich Anreize und Verpflichtungen zum Forschen und Entwickeln wirtschaftlicher Verfahren. [Lun18]

Im Jahr 2015 lag die weltweit installierte Photovoltaikkapazität bei 222 Gigawatt. Die International Renewable Energy Agency (IRENA) rechnet mit einer zukünftig zu erwartenden PV Kapazität von 4512 Gigawatt im Jahr 2050, einer Vervielfachung um den Faktor 20. Damit verbunden ist ein stark ansteigender Entsorgungsstrom der ausgedienten Photovoltaikmodule, die eine durchschnittliche Lebenserwartung von 30 Jahren aufweisen. Die ersten Photovoltaikmodule haben ihr Lebensende (EOL) mittlerweile erreicht und fallen bei Entsorgern an. Zusätzlich werden vereinzelt Module aufgrund von wetterbedingten Schäden, Produktions- oder Transportfehlern dem Entsorgungsstrom zugeführt. Die zu erwartende Abfallmenge an PV-Modulen wächst von 0,85 Mio. t im Jahr 2020 auf 78,0 Mio. t im Jahr 2050 an. In Deutschland ist in diesem Zeitraum mit einer Steigerung von 70.000 t auf 4,3 Mio. t zu rechnen. [IEA16]

Die größten Massenanteile in PV-Modulen besitzen das Front- und Rückseitenglas mit 75 – 95 % und der Aluminiumrahmen mit etwa 10 % [Ker13]. Mit diesen beiden Komponenten lässt sich die geforderte Verwertungsquote der WEEE-Richtlinien bereits erreichen, wobei wichtige Wert- und Schadstoffanteile nicht berücksichtigt werden. Auf der Wertstoffseite fallen Anteile von Kupfer, Silber, Indium und Gallium an, auf der Schadstoffseite Blei, Selen, Cadmium und Tellur.

Die Wertstoffe Kupfer und Silber zeichnen sich durch ihre hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit aus. Beide Elemente lassen sich ohne wesentliche Qualitätseinbußen recyceln. Ein Drittel des Kupfers stammt aus der Sekundärproduktion durch Direktschmelzen von Neuschrott oder Recycling von End-of-Life Produkten. Die Recyclingquote von Silber liegt bei Silberwaren und Schmuck bei 90 %, während im Elektroniksektor aufgrund der komplexen Zusammensetzungen und Behandlungsverfahren nur 10 – 15 % recycelt werden. [Deu11] [Wup14] [The18]

Indium und Gallium spielen aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit und der guten Formbarkeit vermehrt in der Halbleitertechnologie eine Rolle. Des Weiteren finden beide Elemente bei der Produktion von LED-Zellen (light-emitting diode) und in der Photovoltaik-Technologie Anwendung. Die EOL Recyclingrate von Indium und Gallium liegt unter einem Prozent [Gra11] [Cha16]. Hier bietet sich ein großes Potential, um der wachsenden Nachfrage und der abhängigen Gewinnung entgegenzuwirken. [Cia18] [BGR18]

Zu den Schadstoffen zählt das toxische Schwermetall Blei, das vor allem beim Lötten der Kontaktdrähte verwendet wird. In den kommenden Jahren wird ein geringerer

Einsatz von Blei in den Modulen erwartet, da auf bleifreies Lötten oder Leitleack zurückgegriffen werden kann [ITR18]. Das toxische und kanzerogene Schwermetall Cadmium wird in einigen Modulen in Form von Cadmiumtellurid und Cadmiumsulfid als natürlicher Halbleiter verwendet. Die Verbindungen gelten zwar als chemisch sehr stabil, dennoch ist die Aufnahme als Staub über die Lunge gesundheitsgefährdend [Ins18]. Auch Selen, das in Solarzellen verwendet wird, gilt als giftig und gesundheitsgefährdend. Derzeit ist keine Rückgewinnungsmöglichkeit aus PV-Modulen großtechnisch realisiert. Die auftretenden Schadstoffe müssen bei der Aufbereitung besonders betrachtet werden. Für die Ausgangsfraktionen existieren Grenzwerte für die weitere Verwertung, die unterschritten werden müssen. Zusätzlich gelten für die Betreiber einer Aufbereitungsanlage erhöhte Sicherheitsaspekte, da Stäube freigesetzt werden können. [San18]

Im Entsorgungsstrom kommen die Photovoltaikmodule unterschiedlicher Bauarten und Technologien gemeinsam auf. Dennoch ist in Deutschland aktuell kein Aufbereitungsverfahren großtechnisch etabliert, das sowohl kristalline Siliziummodule als auch Dünnschichtmodule als gemischtes Aufkommen betrachtet. Die meisten Unternehmen konzentrieren sich auf die Aufbereitung von kristallinen Siliziummodulen, die den Großteil am Entsorgungsaufkommen ausmachen. Dazu zählen die Reiling Glas Recycling GmbH & Co. KG [Ker13], die SUEZ Deutschland GmbH [BVS18], die NPC Group in Japan [NPC18] und der Wasser- und Entsorgungskonzern Veolia in Frankreich [Cle18]. Ausgediente Cadmiumtellurid-Dünnschichtmodule werden von First Solar industriell behandelt und wieder in ihre eigene Produktion eingebracht [Wad18]. Voraussetzung für diese Aufbereitungsanlagen ist eine Identifizierung und Sortierung der Module vor dem Prozess. Gerade die Identifikation der Modultypen ist visuell nicht eindeutig zu bestimmen und muss von geschultem Personal anhand von Rückseitenetiketten und Herstellerangaben recherchiert werden. Zusätzlich liegt ein Großteil der entsorgten Module in einem defekten oder zerbrochenen Zustand vor, was die Identifikation und Handhabung erschwert. Die Konzentration bei den genannten Verfahren liegt häufig nur auf einer einzelnen Ausgangsfraktion, wodurch ein Großteil der Wert- und Schadstoffe nicht ausreichend berücksichtigt wird. Des Weiteren werden oftmals große Anteile an Chemikalien eingesetzt oder es kommt zum Einsatz von energieintensiven Pyrolyseverfahren. [Veo18] [Kom18] [Ben14] [Str17]

In diesem Projekt soll eine Aufbereitungslinie für kristalline Siliziummodule und Dünnschichtmodule entwickelt werden, die ohne eine komplexe und kostenintensive Vorsortierung der gemischt anfallenden Photovoltaikmodule auskommt. Die Zerkleinerung und Separation einzelner Fraktionen soll weitestgehend mechanisch erfolgen, um ein energieeffizientes und umweltfreundliches Recycling zu ermöglichen. Nur ausgewählte, volumenreduzierte Teilfraktionen sollen über einen chemischen oder elektrochemischen Ansatz behandelt werden. So lassen sich Wertstoffe effizient wiedergewinnen und Schadstoffe können in einer separierten Fraktion konzentriert werden.

## 2. Charakterisierung des Entsorgungsaufkommens

Im Laufe der Jahre haben sich verschiedene Technologien für Photovoltaikmodule etabliert. Diese werden in der gängigen Literatur in drei Haupttechnologien oder Generationen eingeteilt (vgl. Abbildung 1). Kristalline Module auf Basis von poly- oder monokristallinem Silizium bilden die am weitesten erforschten und verwendeten Technologien und gelten als Module der ersten Generation. Wesentlich jünger ist die zweite Generation der Dünnschichtzellen. Zu diesen zählen Module mit einer Halbleiterschicht aus amorphem Silizium, Cadmiumtellurid (CdTe) oder aus der Gruppe der Chalkopyrite, die allgemein unter der Abkürzung CIGS (Kupfer, Indium, Gallium, Selen, Schwefel) zusammengefasst werden. In der dritten Generation werden weitere Technologien kategorisiert, die sich aktuell noch in der Entwicklungsphase befinden und das Potential haben, zukünftig einen größeren Marktanteil auszumachen. Dazu wird unter anderem an Stapelzellen, hybriden Zellen und organischen Zellen geforscht.

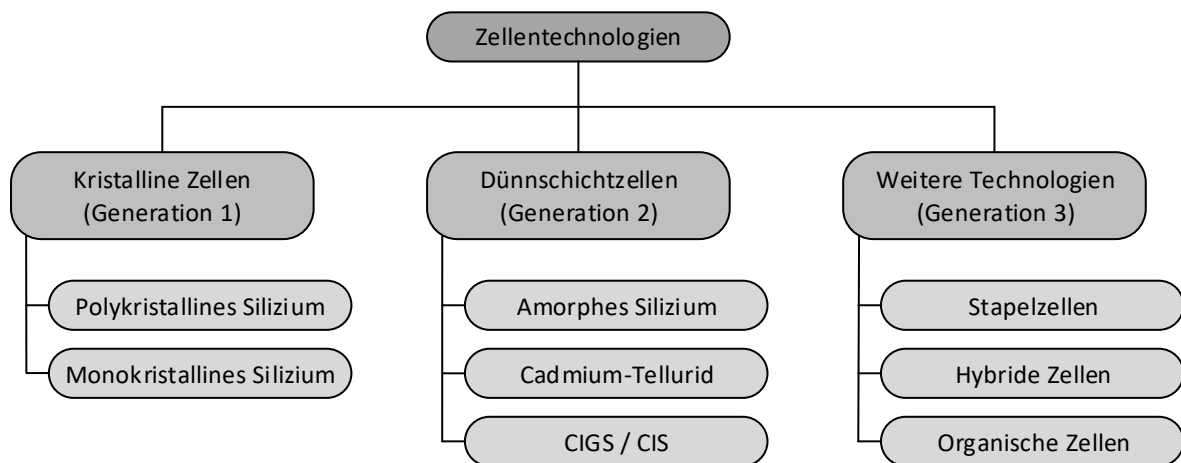


Abbildung 1: Übersicht der verschiedenen Zellentechnologien. [ITR18] [Mer15] [XuY18]

### 2.1 Ermittlung des Entsorgungsaufkommens

Da das Entsorgungsaufkommen der nächsten Jahre grundlegend auf der ersten und der zweiten Generation von Photovoltaikmodulen basiert, konzentriert sich dieses Forschungsprojekt auf die Aufbereitung dieser beiden Generationen. Weitere Technologien werden aufgrund ihres aktuell geringen Marktanteils nicht betrachtet. [Mer15] [XuY18]

#### 2.1.1 Theoretisches Aufkommen

Das Entsorgungsaufkommen von Photovoltaikmodulen verzeichnete in den vergangenen Jahren ein kontinuierliches Wachstum. Hochrechnungen von IRENA beschreiben zwei mögliche Szenarien für die zukünftige Entwicklung, das *Early-Loss* Szenario und das *Regular-Loss* Szenario (Abbildung 2). Dabei gehen beide Prognosen von einer Lebenserwartung von 30 Jahren aus, wobei das *Early-Loss* Szenario zusätzlich Fehlfunktionen und Schäden miteinbezieht, die vor dieser Zeitspanne eintreten können. Dazu zählen neben Produktions-, Transport- und

Installationsfehlern auch wetterbedingte Schäden. Der enorme Anstieg an installierten Photovoltaikanlagen spiegelt sich deutlich in den zu erwartenden Abfallmengen wieder. [IEA16]

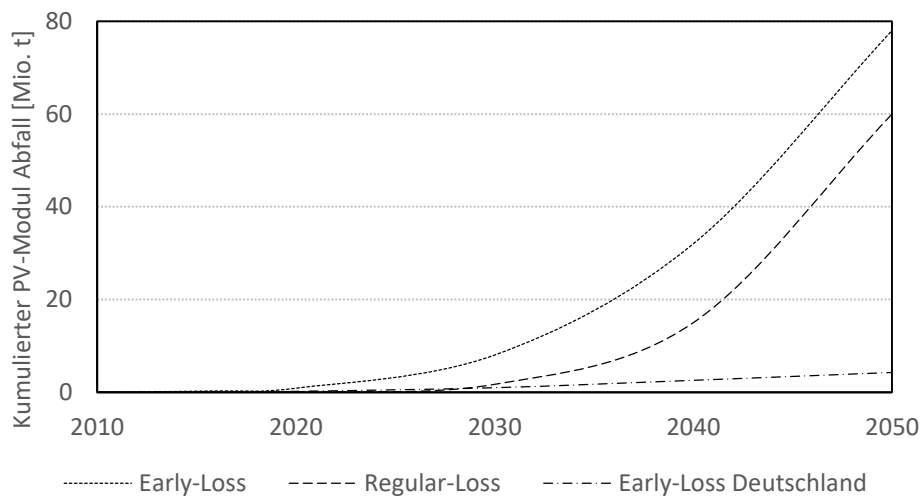


Abbildung 2: Weltweit zu erwartende Abfallmengen von Photovoltaikmodulen, hochgerechnet auf Basis verschiedener Szenarien, im Vergleich zu Deutschland [IEA16].

Das Umweltbundesamt (UBA) hat eine Hochrechnung zur Verteilung der verschiedenartigen Modultypen im Entsorgungsstrom für 2020 kalkuliert [San18]. Dabei wurden die Massenanteile der kristallinen und amorphen Siliziummodule, der CdTe-Module und der CIGS-Module einzeln auf Basis verschiedener Quellen bestimmt. Für die Kalkulationen war eine Lebensdauer der Module von 25 Jahren angesetzt.

Nach dem *Early-Loss* Szenario ist in Deutschland im Jahr 2020 mit einem Entsorgungsaufkommen von 200.000 t an Photovoltaikmodulen zu rechnen [IEA16]. Für das Jahr 2030 wird das Aufkommen bereits bei 1 Mio. t liegen. Weiterhin ist im zukünftigen Entsorgungsstrom davon auszugehen, dass sich der Anteil an Modulen der zweiten Generation im Vergleich zur ersten Generation steigern wird [IEA16] [ITR18].

### 2.1.2 Reales Aufkommen bei Enviprotect

Die Enviprotect Kühl- und Elektrogerätereycling GmbH in Emsdetten ist als Rücknahmestelle für Photovoltaikmodule registriert und als Annahmestelle von PV Cycle gelistet. Bis zu einer Modulmenge von 40 Stück können die entsorgten Photovoltaikmodule zur Erstbehandlung zu Enviprotect geliefert werden. Dabei liegt der Umkreis der Anlieferungen bei etwa 50 km um den Entsorgungsbetrieb. Größere Chargen werden über PV Cycle koordiniert.

Bei Enviprotect fand über die Projektlaufzeit eine kontinuierliche Sichtung der angelieferten Module statt um eine Vergleichbarkeit der Literaturdaten mit dem realen Entsorgungsaufkommen zu verifizieren. Zur Ermittlung der aufkommenden Mengen der letzten Jahre wurden Annahmedokumente herangezogen und ausgewertet. Dabei



unterscheidet sich die Kategorisierung der Modultypen von den gängigen Literaturdaten. Kristalline und amorphe Siliziummodule werden in einer Kategorie zusammengefasst. Zusätzlich sind die zukünftig anfallenden flexiblen Module und Konzentrator-Photovoltaik-Module (CPV) der dritten Generation bereits aufgelistet.



Abbildung 3: Lagerung der entsorgten Photovoltaikmodule am Standort der Enviprotect GmbH in Emsdetten.

### 2.1.3 Reales Aufkommen bei PV Cycle

Zusätzlich wurden Daten von PV Cycle herangezogen, die eine Übersicht der entsorgten Photovoltaikmodule von Anfang 2017 bis April 2018 geben [Did18]. Dabei ist unklar, ob es sich ausschließlich um EOL Photovoltaikmodule handelt oder ob auch Produktionsrückläufer mit einbezogen wurden. Die Kategorisierung der Modultypen stimmt mit der Einordnung von Enviprotect überein.

## 2.2 Vergleich der Daten

Die Massen- und Modulanteile der einzelnen Quellen sind nach verschiedenartigen Photovoltaik-Technologien geordnet in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Entsorgungsaufkommen verschiedener Photovoltaikmodule.

Technologie	Massenanteile	Modulanteile	
	Prognose UBA	Reales Aufkommen Enviprotect	Reales Aufkommen PV Cycle
<b>Zeitraum</b>	Für 2020	06/12 – 03/18	01/17 – 04/18
<b>c-Si</b>	79 %	81,2 %	82,5 %
<b>a-Si</b>	10 %	2,4 %	
<b>CdTe</b>	8 %	0,0 %	2,4 %
<b>CIGS</b>	3 %	4,9 %	13,2 %
<b>Flexible</b>	/	11,5 %	1,9 %
<b>CPV</b>	/	0,0 %	0,0 %

Bei der Betrachtung der Massenanteile der Prognosen des UBA und des realen Aufkommens bei Enviprotect lässt sich eine gute Übereinstimmung der Daten feststellen. Der Anteil an Photovoltaikmodulen der ersten Generation liegt in der Prognose um 10 % erhöht vor. Weiterhin geht das UBA von einer höheren Rücklaufquote an CdTe-Modulen aus im Vergleich zu dem ausgewerteten Massenanteil bei Enviprotect. Als Ursache für diesen geringeren Anteil kann das

Unternehmen First Solar genannt werden, dass für die eigenen produzierten CdTe-Module ein Sammel- und Recyclingsystem etabliert hat.

Beim direkten Vergleich der rückläufigen Modulanteile zwischen dem Aufkommen bei Enviprotect und dem Aufkommen bei PV Cycle lassen sich weitestgehend Übereinstimmungen feststellen. Der Anteil an siliziumbasierten Modulen wird bei PV Cycle zusammengefasst betrachtet. Der Modulanteil liegt um 6,5 % unter dem ausgewerteten Aufkommen bei Enviprotect. Einen Ausreißer stellt das Aufkommen an CIGS-Modulen bei PV Cycle dar.

### 2.3 Bewertung der Daten

Die Modul- und Massenanteile der einzelnen Technologien unterscheiden sich in der Prognose vom UBA leicht von den Annahmeprotokollen bei PV Cycle und den untersuchten Photovoltaikmodulen bei der Enviprotect GmbH. Dennoch lässt sich gerade bei der größten Gruppe der kristallinen Photovoltaikmodule eine gute Vergleichbarkeit von Literaturwerten und realem Entsorgungsaufkommen aufzeigen.

Die einzelnen Quellen wurden bewertet und verglichen. Dazu wurden zeitliche und räumliche Parameter als Kriterien miteinbezogen. Zusätzlich wurden die Grundlagen der Daten und mögliche Randbedingungen bei der Beurteilung berücksichtigt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Beurteilung der verschiedenen Quellen zur Auslegung des Entsorgungsaufkommens.

UBA Prognose	Aufkommen Enviprotect	Aufkommen PV Cycle
+ große Zeitspanne	- zeitlich begrenzte Daten	- zeitlich begrenzte Daten
+ globale Daten	- lokales Einzugsgebiet	+ großes Einzugsgebiet
- Prognose aus Marktwerten	+ Realdaten	+ Realdaten
- Fehler durch die Hochrechnung möglich	- Fehler durch die Kategorisierung möglich	- Fehler durch die Kategorisierung möglich

Der entscheidende Vorteil der theoretisch erarbeiteten Daten des UBA ist die große räumliche und zeitliche Grundlage. In die Prognose fließen Marktwertentwicklungen, Lebensdauer und Ausfallwahrscheinlichkeiten von Photovoltaikmodulen mit ein.

Die Daten des Aufkommens bei Enviprotect und PV Cycle basieren auf realen Anteilen, die aktuell bei der Entsorgung auftreten. Gerade bei Enviprotect ist allerdings das begrenzte Einzugsgebiet zu berücksichtigen. Weiterhin sind die Realdaten beider Quellen zeitlich eng begrenzt aufgezeigt, wodurch ein starker Einfluss durch Ausreißer und Schwankungen in der Verteilung auftreten kann. Die Kategorisierungen der entsorgten Modultypen sind aufgrund der Beurteilung des Personals der Annahmestellen gegebenenfalls subjektiv.

Für die Auslegung des Entsorgungsaufkommens dieses Projektes wurden die Massenanteile der UBA Prognose als Datengrundlage ausgewählt. Diese Auswahl

erfolgte vorwiegend auf Basis der statistisch umfangreicheren Daten, die der Prognose zu Grunde lagen. Die Massenanteile der einzelnen Technologien, die im weiteren Projekt als Auslegungsparameter hinzugezogen werden, sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Ausgelegtes Entsorgungsaufkommen auf Basis der Daten vom UBA.

Technologie	Massenanteil
c-Si	79 %
a-Si	10 %
CdTe	8 %
CIGS	3 %

### 3. Logistik und Demontage

Nach dem ElektroG (Elektro- und Elektronikgerätegesetz) sind die Hersteller und Importeure für die Entsorgung von ausgedienten Photovoltaikmodulen verantwortlich. Diese müssen sich außerdem bei der Stiftung EAR (Elektro-Altgeräte Register) registrieren, die unter anderem die in Verkehr gebrachten Mengen an Elektronikgeräten erfasst und Herstellergarantien prüft. Für die Sammlung und Koordination von ausgedienten Photovoltaikmodulen hat sich in Deutschland die Non-Profit-Organisation PV Cycle etabliert. Installateure, Einzel- und Großhändler und Entsorger können sich als PV Cycle Sammelstelle eintragen lassen und erhalten daraufhin spezielle Container zur Annahme kleiner Mengen an ausgedienten Modulen [PVC19]. Zusätzlich fallen unter die Rücknahmeleistungen von PV Cycle öffentlich-rechtliche Wertstoffhöfe und Direkt-Abholdienste von größeren Mengen. In Zusammenarbeit mit den Entsorgern muss neben einem geeigneten Sammelverfahren auch ein wirtschaftlich rentables Recyclingverfahren eingeführt werden. Die europäische WEEE-Richtlinie (Waste Electrical and Electronic Equipment) fordert seit dem 15. August 2018 eine Verwertungsquote von mindestens 85 % der Elektronik-Altgeräte (EAG) der Kategorie 4 (Großgeräte), zu denen auch Photovoltaikmodule zählen. Der Anteil der Photovoltaikmodule, die zur Wiederverwendung und zum Recycling geführt werden müssen, liegt bei 80 % [WEEE12].

#### 3.1 Logistik

Im Laufe des Projektes wurde eine kontinuierliche Sichtung bei der Enviprotect GmbH durchgeführt. Während dieser Sichtung wurde eine große Zahl an Modulen unterschiedlicher Bauweisen ausgewählt und zur weiteren Untersuchung zum Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) transportiert. Die Transportlogistik wurde von Enviprotect übernommen. Es wurde dabei ein besonderer Wert auf eine zerstörungsfreie Handhabung während des Transportes geachtet. Somit konnte der Zustand der entsorgten Module auch im Nachhinein untersucht werden und stimmte mit dem Zustand überein, in dem die PV-Module beim Entsorger angekommen sind.



Abbildung 4: Angelieferte Photovoltaikmodule zur Untersuchung am IUTA im Entsorgungsbetrieb.

#### 3.2 Zustand der Module

Die angelieferten Module wurden auf verschiedene Parameter untersucht und folgende Daten wurden dokumentiert: der Technologietyp, die Größe und Masse, der Hersteller und der Zustand. Die durchschnittlichen Massen und Oberflächen der Zellen

sind in Tabelle 4 in Abhängigkeit des Technologietyps dargestellt. Die Dünnschichtmodule wiesen in Bezug zur Zellenoberfläche eine größere Masse auf. Grund dafür ist der Aufbau der Dünnschichtmodule aus schwerem Front- und Rückseitenglas, während kristalline Module üblicherweise nur eine Glasfront aufweisen.

Tabelle 4: Durchschnittliche Massen und Zellenoberflächen der untersuchten Photovoltaikmodule.

Zellentechnologie	Masse	Oberfläche
Kristallines Silizium	16,4 kg	1,32 m <sup>2</sup>
Amorphes Silizium	19,2 kg	1,01 m <sup>2</sup>
CdTe	12,0 kg	0,72 m <sup>2</sup>
CIGS	15,2 kg	0,85 m <sup>2</sup>

Durch Überprüfung der Rückseitenetiketten konnten 21 unterschiedliche Hersteller identifiziert werden. Ein Anteil von 11 % der Module ließ sich aufgrund des Zustandes und teils zerstörter Rückseitenetiketten nur über Internetrecherchen der Hersteller eindeutig bestimmen. Bei 2 % der Module konnten kein Hersteller und kein Technologietyp festgestellt werden. In Abbildung 5 sind exemplarisch drei Rückseitenetiketten in unterschiedlichen Zuständen dargestellt.

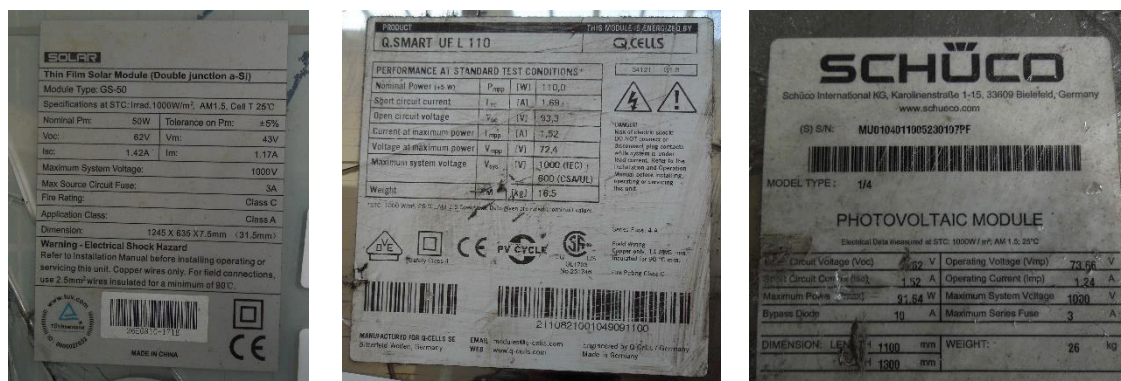


Abbildung 5: Rückseitenetiketten in unterschiedlichen Zuständen.

Zur Einordnung von Beschädigungen an den entsorgten Photovoltaikmodulen wurde am IUTA ein Bewertungssystem definiert, das die Module in drei verschiedene Beschädigungsklassen einteilt. Dabei wurden aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus der Module zwischen kristallinen Siliziummodulen der ersten Generation und Dünnschichtmodulen der zweiten Generation unterschieden. Je nach Beschädigungsklasse ergaben sich unterschiedliche Empfehlungen an die Handhabung der Module.

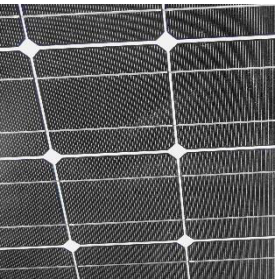
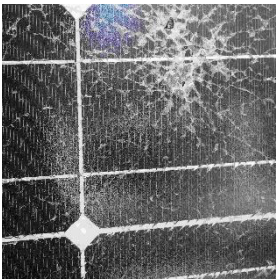
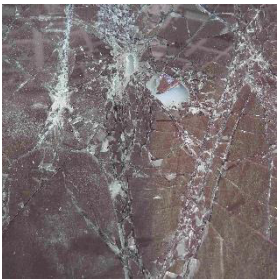
Photovoltaikmodule der Beschädigungsklasse 0 lagen optisch intakt vor. Diese Module können in weiteren Prozessschritten auf ihre Funktionalität überprüft werden und gegebenenfalls wiederverwendet werden. Bei der Überprüfung einzelner Module der Beschädigungsklasse 0 wurde die Funktionsfähigkeit über eine Spannungsmessung festgestellt. Von PV-Modulen der Klasse 0 geht keine gesonderte Gefahr bei der Handhabung und bei der Freisetzung von gesundheitsgefährdenden Stoffen aus.

In die Beschädigungsklasse 1 wurden Photovoltaikmodule eingeordnet, die einen sichtbaren Defekt in Form von Rissen im Glas oder einer Delamination der Folien aufwiesen, von denen aber keine relevanten Gesundheitsgefährdungen ausgingen. Entscheidend zur Kategorisierung in diese Gruppe waren vollständige Module ohne Massenverluste durch beispielsweise herausgebrochenes Glas.

Die Photovoltaikmodule der Beschädigungsklasse 2 zeichneten sich durch starke Defekte aus. Darunter fällt herausgebrochenes Glas, ein zerstörter oder fehlender Aluminiumrahmen oder vollständig fehlende Modulstücke. Durch die Beschädigungen wird eine genaue Identifikation der Technologie stark erschwert. Bei Teilstücken ohne Rückseitenetikett sind zusätzliche Schritte zur exakten Identifikation notwendig. Zusätzlich geht durch das zersplitterte Glas oder durch freiliegende Bruchkanten ein erhöhtes Verletzungsrisiko von den Modulen für das Personal beim Handling aus.

In Tabelle 5 sind die drei Beschädigungsklassen mit den jeweiligen Stückanteilen an einzuordnenden Photovoltaikmodulen dargestellt.

Tabelle 5: Kategorisierung des Zustandes der untersuchten Photovoltaikmodule mit jeweiligem Anteil der Beschädigungsklassen.

Beschädigungsklasse	Klasse 0	Klasse 1	Klasse 2
Bewertungskriterium	Keine sichtbaren Defekte auszumachen	Sichtbare Defekte wie Glasbruch oder Beschädigung des Rahmens; keine Materialverluste	Starke Defekte in Form von gesplittertem Glas und fehlenden Teilstücken; Materialverlust
			
Anteil an kristallinen Siliziummodulen (1. Generation)	26,5 %	61,8 %	11,8 %
Anteil an Dünnschichtmodulen (2. Generation)	13,0 %	30,4 %	65,5 %
Anteil am zu erwartenden Entsorgungsstrom (1. und 2. Generation)	23,7 %	55,2 %	21,2 %

Durch die Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Dünnschichtmodule sehr viel häufiger Defekte aufwiesen als die kristallinen Siliziummodule. Ein Anteil von nur 13 % der Dünnschichtmodule lag optisch intakt vor, bei den kristallinen Modulen war der Anteil etwa doppelt so hoch. Der Großteil der Dünnschichtmodule hatte starke Defekte und wurde in die Beschädigungsklasse 2 eingeteilt. Die kristallinen Siliziummodule lagen vorwiegend mit leichten Defekten in der Beschädigungsklasse 1 vor. Ursache

für die unterschiedliche Verteilung ist der Aluminiumrahmen der kristallinen Siliziummodule, der eine sehr viel höhere Schutzwirkung hat als die zweifache Glasschicht der Dünnschichtmodule. Vor allem bei Transport und Lagerung kommt es bei den Dünnschichtmodulen schnell zu Brüchen.

### 3.3 Manuelle Demontage

Die meisten Photovoltaikmodule werden von einem Aluminiumrahmen oder Aluminiumstreben geschützt. Zusätzlich sind an der Rückseite Anschlussdosen mit Kabelverbindungen angebracht. Durch eine manuelle Demontage können Rahmen und Anschlüsse vor der Zerkleinerung entnommen werden um spätere Separationsschritte der Komponenten zu sparen.

Durch Sichtung der Photovoltaikmodule vor der Demontage wurde der Anteil an Modulen mit Aluminiumrahmen oder –streben und der Anteil mit Anschlussdosen ermittelt. Dabei fand eine erneute Unterscheidung von Modulen der ersten und zweiten Generation statt. (Tabelle 6).

Tabelle 6: Anteil an entsorgten Photovoltaikmodulen, die mit Rahmen und Anschlussdosen versehen waren.

	Module mit Rahmen	Module mit Anschlussdosen
Kristalline Siliziummodule	98 %	100 %
Dünnschichtmodule	6 %	74 %

Der Hauptteil der kristallinen Siliziummodule ist in einen Aluminiumrahmen eingebettet. Bei den Dünnschichtmodulen wird nur ein geringer Anteil der Module mit Aluminiumstreben verstärkt. Diese Daten decken sich überwiegend mit Angaben aus der Literatur. Die meisten kristallinen Siliziummodule werden als Glas-Folien-Module produziert. Dünnschichtmodule der zweiten Generation werden üblicherweise als Glas-Glas-Module gefertigt.

#### 3.3.1 Abtrennung der Aluminiumrahmen

Zur manuellen Abtrennung der Rahmen wurden im IUTA Entsorgungsbetrieb mehrere Verfahren erprobt und durchgeführt. Dabei wurden sowohl kristalline Siliziummodule als auch Dünnschichtmodule verwendet, um Unterschiede in der Bearbeitung der Modultypen feststellen zu können. Da verschiedene Bauweisen der Aluminiumrahmen bei kristallinen Siliziummodulen existieren, wurden die Verfahren zusätzlich auf Module von mehreren Herstellern angewandt.

Ein Versuch zur Trennung des Verbundes aus Aluminiumrahmen und Zelle erfolgte mit einem Winkelschleifer. Dieses Verfahren erwies sich bei allen Modultypen als nicht industrietauglich, da die große Härte des Glases einen starken Verschleiß des Werkzeuges zur Folge hatte. Ein Schnitt entlang eines Aluminiumrahmens ist in Abbildung 6 dargestellt.

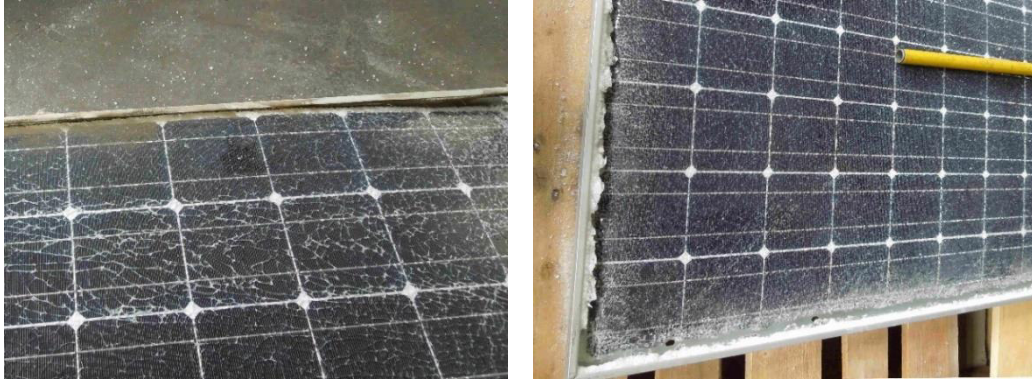


Abbildung 6: Demontageversuche zur Abtrennung des Aluminiumrahmens mittels Winkelschleifer (links) und Bolzenschneider (rechts).

In weiteren Versuchen wurde die manuelle Abtrennung des Aluminiumrahmens mit verschiedenen Bolzenschneidern untersucht. Dazu wurde der Bolzenschneider möglichst nah am Rahmen angesetzt um diesen rundherum abzutrennen. Auch bei diesen Versuchen zeigten sich starke Verschleißerscheinungen am Werkzeug. Zusätzlich lag der zeitliche Aufwand mit 15 bis 20 Minuten sehr hoch.

Als effiziente Vorgehensweise zeigte die Abtrennung mit Hammer und Meißel vielversprechende Ergebnisse auf. Bei der Demontage ist der Meißel vorzugsweise direkt zwischen Glas und Aluminium anzusetzen um den Verbund ohne Rückstände zu lösen (siehe Abbildung 7). Es zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede in der Abtrennung des Rahmens von kristallinen Siliziummodulen und von Dünnschichtmodulen. Als einziger Einflussfaktor auf den zeitlichen Aufwand sind die unterschiedlichen Abmessungen der Module zu nennen. Je größer die Fläche eines Moduls und damit die Länge der Aluminiumrahmen ausfiel, desto größer war der zeitliche Aufwand. Dieser betrug durchschnittlich zwischen 10 und 15 Minuten pro Photovoltaikmodul.

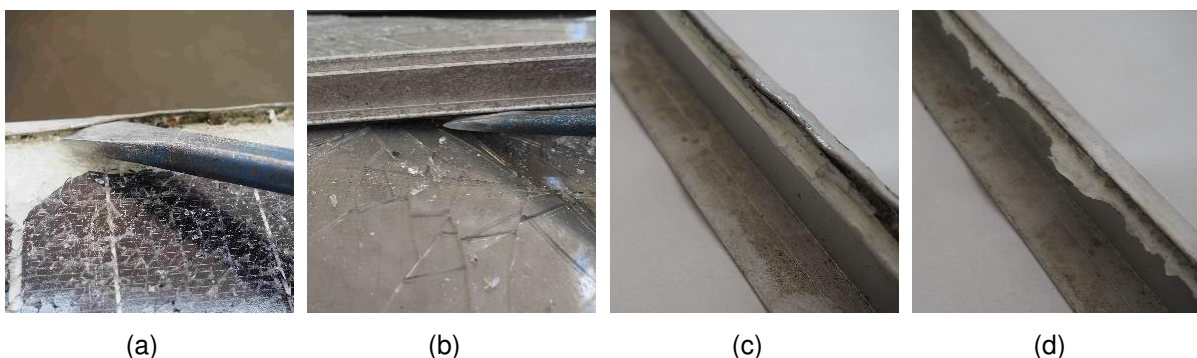


Abbildung 7: Demontage eines Aluminiumrahmens (a), einer Aluminiumstrebe (b) und entfernte Rahmenstücke ohne Rückstand (c) und mit Rückstand (d).

### 3.3.2 Abtrennung der Anschlussdosen

Neben den Aluminiumrahmen lassen sich während der manuellen Demontage ebenfalls die Anschlussdosen samt Kabeln abtrennen. Diese führen den Strom während des Betriebes ins Netz und waren bei 98 % der untersuchten Module noch



an den Rückseiten angebracht. Die Demontage wurde in Anlehnung an die erprobte Methode mit Hammer und Meißel durchgeführt (siehe Abbildung 8).



Abbildung 8: Demontage einer Anschlussdose.

Der Arbeitsaufwand lag je nach Stärke der Verklebung zwischen 1 und 2 Minuten. Die Anschlussdosen der Dünnschichtmodule konnten insgesamt schneller demontiert werden, da sie grundsätzlich kleiner ausfielen (Abbildung 9). Wesentliche Unterschiede in der Handhabung konnten nicht festgestellt werden. Die demontierte Anschlussdose lässt sich als Kunststoff thermisch verwerten. Die Kabel werden dem Kabelrecycling zugeführt. Dadurch können Kunststoffe wie Polyamide (PA), Polyphenylenether (PPE) und Polyvinylchlorid (PVC) und Metalle wie Kupfer und Aluminium zurückgewonnen werden.



Abbildung 9: Verschiedene Anschlussdosen von Photovoltaikmodulen.

Von den demontierten Bauteilen wurden sowohl die Massen der Aluminiumrahmen, als auch die Massen der Anschlussdosen samt Kabel aufgenommen. Die Daten in Abhängigkeit der verschiedenen Zellentechnologien sind in Tabelle 7 dargestellt. Zusätzlich wurden die Daten auf das in Tabelle 3 definierte Entsorgungsaufkommen hochgerechnet.

Tabelle 7: Durchschnittliche Massenanteile der demontierten Bauteile eines Photovoltaikmoduls in Abhängigkeit der verschiedenen Zellentechnologien.

	Gesamt- masse	Massenanteil Rahmen	Massenanteil Anschluss	Massenanteil Restmodul
Kristallines Silizium	16,4 kg	18 %	3 %	79 %
Amorphes Silizium	19,2 kg	1 %	2 %	97 %

CdTe	12,0 kg	0 %	1 %	99 %
CIGS	15,2 kg	0 %	1 %	99 %
Gemischtes Aufkommen	16,3 kg	14,3 %	2,7 %	83,0 %

Der Massenanteil des Aluminiumrahmens liegt gemessen am zu erwartenden Entsorgungsaufkommen (vergleiche Tabelle 3) mit 2,3 kg pro Modul bei 14,3 % an der Gesamtmasse. Die Massen der Anschlussdosen mit Kabeln betragen durchschnittlich 0,4 kg pro Modul, was einem Anteil von 2,7 % gleichkommt. Die verbleibenden 83 % der Photovoltaikmodule nach der manuellen Demontage werden der mechanischen Zerkleinerung zugeführt und weiter aufbereitet.

### 3.4 Bewertung

Die manuelle Demontage mit Hammer und Meißel zeigte die besten Ergebnisse in Bezug auf Arbeitsaufwand, Verschleiß und Separationsverhalten. Sowohl bei den Aluminiumrahmen als auch bei den Anschlüssen empfiehlt sich ein direkter Ansatz des Meißels an der Schnittkante. Dadurch lässt sich die Klebeverbindung am effizientesten lösen, ohne dass die abgetrennten Bauteile starke Verunreinigungen von verklebten Glas- und Kunststoffresten aufweisen.

Aufgrund der hohen Anteile an Beschädigungen der zu demontierenden Module, ist zur Sicherheit des Personals eine angepasste PSA (persönliche Schutzausrüstung) notwendig. Vor allem die starken Beschädigungen der Dünnschichtmodule (vergleiche Tabelle 5) können leicht Schnittverletzungen hervorrufen. Sicherheitshandschuhe und Arbeitskleidung sind bei der Demontage zwingend erforderlich. Zusätzlich verhindern Schutzbrillen Verletzungen durch splitterndes Glas. Da keine gesundheitsgefährdenden Stäube oder Pulver bei der Demontage freigesetzt werden, kann auf den Einsatz von Atemmasken verzichtet werden.

## 4. Zerkleinerung

In der Recyclingtechnik sind verschiedene Zerkleinerungsverfahren etabliert. Der Zerkleinerungsprozess dient sowohl dem Aufschluss von Verbindungen, als auch der Herstellung von optimalen Stückgrößen zur direkten Weiterverwendung oder nachfolgenden Separation. Dabei üben die Anlagen verschiedene Beanspruchungen auf das Aufgabegut aus (siehe Abbildung 10). [Mar16]

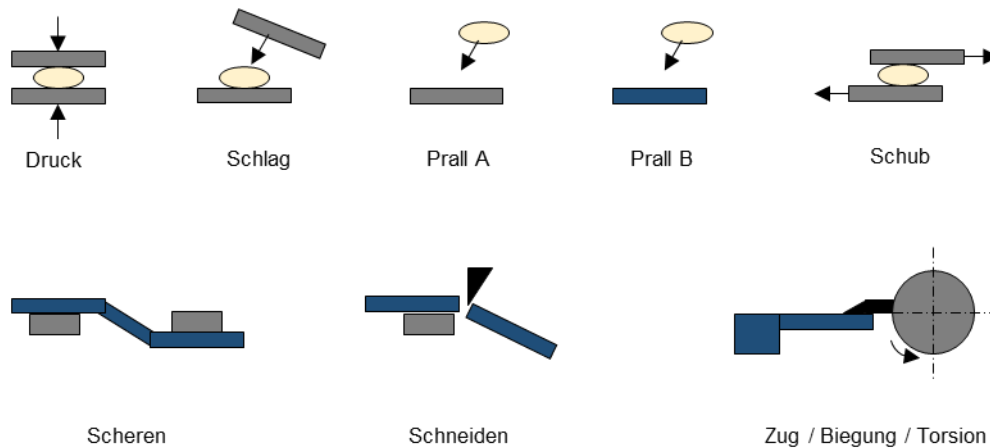


Abbildung 10: Beanspruchung bei der Zerkleinerung nach Martens [Mar16]. Schwarze, graue Teile = Funktionsorgane der Maschinen; gelbe und blaue Teile = Aufgabematerial.

Für die Zerkleinerungsversuche wurden die vorbehandelten Module verwendet, von denen die Aluminiumrahmen und Anschlüsse entfernt worden sind.

### 4.1 Zerkleinerung von Monochargen

Aufgrund der gemischt anfallenden Modultypen im realen Entsorgungsstrom war es notwendig zu überprüfen, ob ein vergleichbares Zerkleinerungsverhalten der verschiedenen Module vorlag. Dazu wurden im IUTA Entsorgungsfachbetrieb vorab einzelne Zerkleinerungsversuche mit Monochargen durchgeführt. Die Versuche mit Monochargen wurden einzeln mit Photovoltaikmodulen gleicher Technologie durchgeführt. Dabei wurden kristalline Siliziummodule, amorphe Siliziummodule, CdTe- und CIGS-Module unterschiedlicher Hersteller verwendet.

#### 4.1.1 Versuchsdurchführungen

Für die Durchführung wurde ein Erdwich EWZ 550 Einwellen-Zerkleinerer eingesetzt (Abbildung 11). Dieser Zerkleinerer vom Typ Schnellläufer war mit einer Welle mit 30 mm breiten Messern ausgestattet. Zusätzlich wurde ein 30 mm Lochsieb eingesetzt, um eine homogene Zerkleinerung zu gewährleisten. Die vorbehandelten Module wurden als Ganzes eingebracht, wobei teilweise ein einfaches Knicken der Module notwendig war, um sie dem Zerkleinerer zuführen zu können.



Abbildung 11: Erdwich EWZ 550 Einwellen-Zerkleinerer mit Ansicht der Messer und dem einsetzbaren 30 mm Lochsieb.

Die Zerkleinerungsdauer eines einzelnen Moduls war abhängig vom Aufbau und Modultyp. Durchschnittlich dauerte der Durchsatz eines kristallinen Siliziummoduls 10 Minuten (Abbildung 12). Dünnschichtmodule konnten in der Hälfte der Zeit zerkleinert werden. Als Ursache für die verschiedenen Durchsatzzeiten wurde die verklebte Rückseitenfolie aus Kunststoff bei kristallinen Siliziummodule identifiziert, die zu einer erschwerten Zerkleinerung führen kann.



Abbildung 12: Exemplarische Zerkleinerung eines kristallinen Photovoltaikmoduls im Einwellen-Zerkleinerer.

#### 4.1.2 Ergebnisse

Die zerkleinerten Ausgangsfraktionen wurden untersucht und miteinander verglichen. Mithilfe einer Retsch Vibrotonic Typ VE 1 Laborsiebzanlage wurden Korngrößenverteilungen der Fraktionen ermittelt. Dadurch ergaben sich für kristalline Module der ersten Generation und Dünnschichtmodule der zweiten Generation die in Abbildung 13 dargestellten Verteilungen.

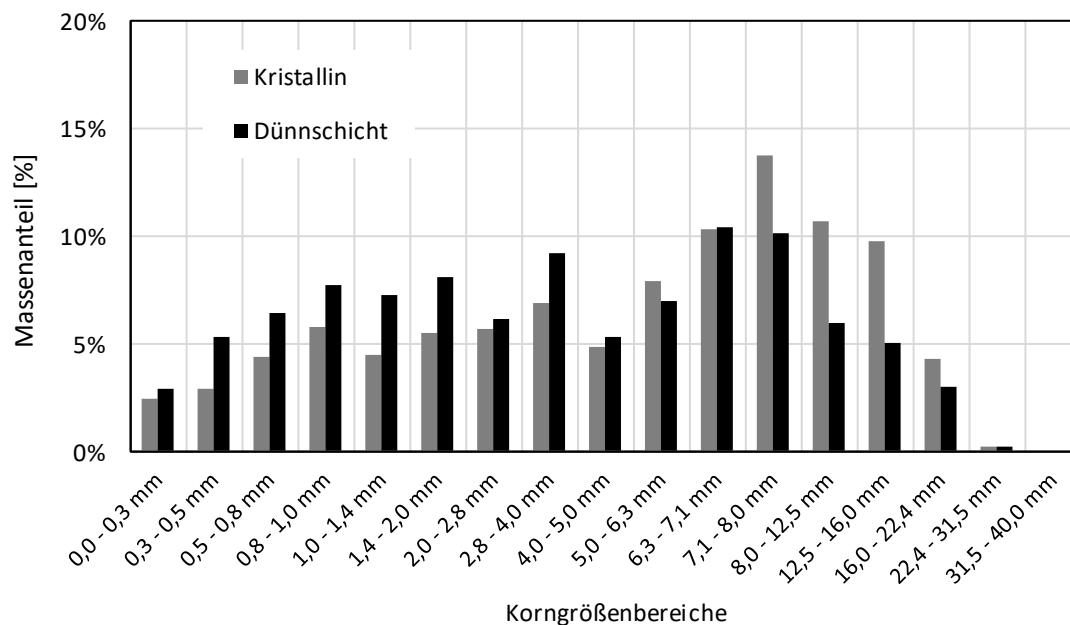


Abbildung 13: Korngrößenverteilungen nach der Zerkleinerung im Erdwich EWZ 550 bei einem Siebdurchmesser von 30 mm.

Zwischen den verschiedenartigen Dünnschichtmodulen konnte untereinander kein wesentlicher Unterschied in der Korngrößenverteilung festgestellt werden. Kristalline Siliziummodule und Dünnschichtmodule wurden hingegen unterschiedlich zerkleinert. Während bei geringeren Korngrößen der Massenanteil bei Dünnschichtmodulen über dem der kristallinen Siliziummodule lag, lagen die Massenanteile bei größeren Stücken in umgekehrten Anteilen vor. Ursache ist die widerstandsfähige Rückseitenfolie der kristallinen Module aus Polyvinylfluorid (PVF). Diese wird zur Verbesserung der Eigenschaften in der Photovoltaikindustrie mit Polyester verstärkt und trägt den Handelsnamen *Tedlar* [Mer15]. Sie hält den Verbund der Stücke auch nach der Zerkleinerung stärker zusammen als das spröde Rückseitenglas der Dünnschichtmodule.

Die siebzehn einzelnen Siebfractionen wurden visuell begutachtet und nach dem Grad des Aufschlusses von Stoffverbindungen kategorisiert. Dadurch ließen sich einzelne Fractionen gleicher Eigenschaften zusammenführen. Partikel, die aufgrund ihrer geringen Korngröße nicht ohne Hilfsmittel differenziert werden konnten, wurden als Pulverfraction eingeordnet. Die Trenngrenze dieser Fraction lag bei 0,5 mm. Größere Partikel wurden durch Klauen in aufgeschlossene und ungeschlossene Partikel aufgetrennt. Aufgrund des sehr hohen Glasanteils lag der Fokus auf Glaspartikeln, bei denen entweder keine visuell erkennbaren Anhaftungen vorlagen oder Anhaftungen von Halbleiterschichten oder Kunststoffen zu erkennen waren. Drei untersuchte Siebfractionen eines kristallinen Siliziummoduls sind in Abbildung 14 dargestellt.

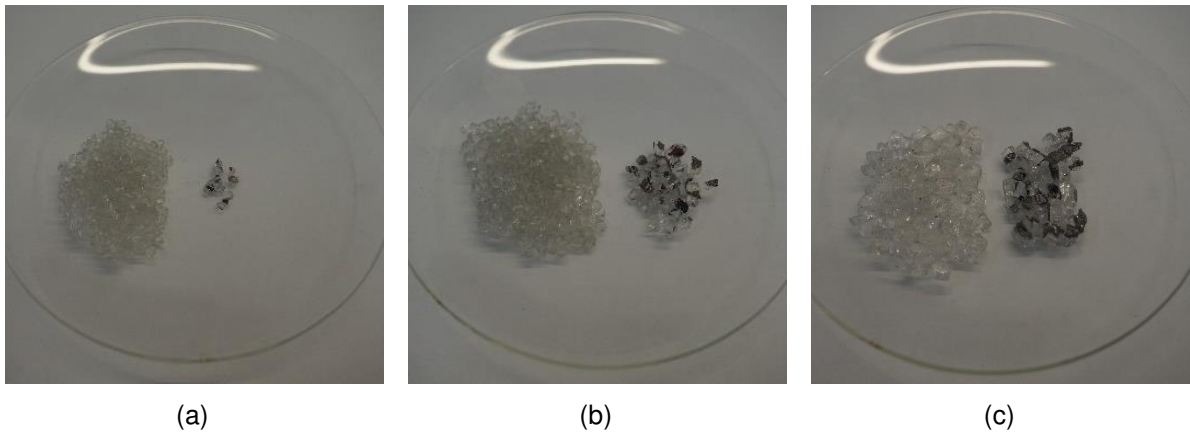


Abbildung 14: Anhaftungen von Kunststoffen an den Glaspartikeln der Größen 2 bis 2,8 mm (a), 2,8 bis 4 mm (b) und 4 bis 5 mm (c) von kristallinen Siliziummodulen.

Die jeweiligen Massenanteile der Auftrennungen wurden aufgenommen, um eine Abhängigkeit der Korngröße zum Grad des Aufschlusses ermitteln zu können. Daraus ergab sich das in Abbildung 15 dargestellte Diagramm.

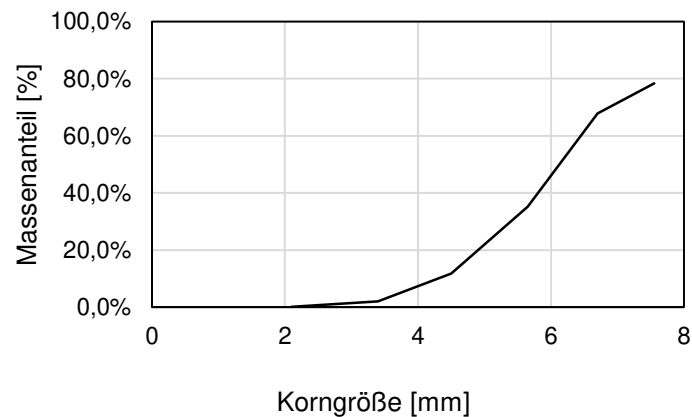


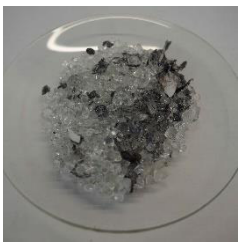

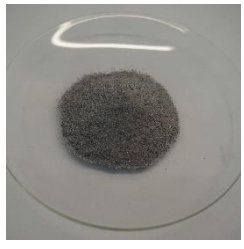





Abbildung 15: Massenanteil an visuell erkennbaren Anhaftungen an Glaspartikeln in Abhängigkeit zur Korngröße.

Auf dieser Basis wurden die Korngrößenbereiche von 0,5 bis 2,8 mm zusammengeführt, in denen weitestgehend vollständig aufgeschlossene Partikel vorlagen. Diese Fraktion wurde als Feinfraktion definiert. Zwischen einer Korngröße von 2,8 und 8,0 mm lagen weiterhin nur vereinzelte Stücke aufgeschlossen vor, während ab einer Korngröße von 8,0 mm nur noch vollständige Materialverbände aus Kunststoffen, Glas und Halbleitern zu finden waren. Die dritte Fraktion bis 8,0 mm wurde als Mittelfraktion charakterisiert. Alle größeren Stücke wurden als Grobfraktion zusammengeführt.

Die festgelegten Trenngrenzen ließen sich gleichermaßen auf kristalline Siliziummodule und Dünnschichtmodule anwenden. Die Partikel beider Modultypen lagen bezogen auf den Grad des Aufschlusses in den definierten Fraktionen vergleichbar vor. Eine Übersicht der vier definierten Fraktionen ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Erarbeitete Trenngrenzen der Fraktionen in Abhängigkeit der Korngröße.

	Pulverfraktion	Feinfraktion	Mittelfraktion	Grobfraktion
Kriterium	Kleinstpartikel, keine optische Differenzierung möglich	Weitestgehend aufgeschlossene Partikel, sehr geringer Grad an Anhaftungen	Teilweise aufgeschlossene Stücke, hoher Grad an Anhaftungen	Vollständiger Verbund von Kunststoffen und Glas
Korngröße	< 0,5 mm	0,5 – 2,8 mm	2,8 – 8,0 mm	> 8,0 mm
Kristalline Siliziummodule				
Dünnschichtmodule				

Bei der visuellen Begutachtung einzelner Partikel ließen sich Unterschiede zwischen den einzelnen Modultypen feststellen. Anhaftungen an Glasstücken waren bei kristallinen Siliziummodulen zum Großteil auf verklebte Kunststoffe zurückzuführen (Abbildung 16). Bei Dünnschichtmodulen konnte die direkt auf das Glas aufgebrachte Halbleiterschicht ausgemacht werden. In beiden Fällen ist eine weitere Behandlung zum Aufschluss der Stücke notwendig.

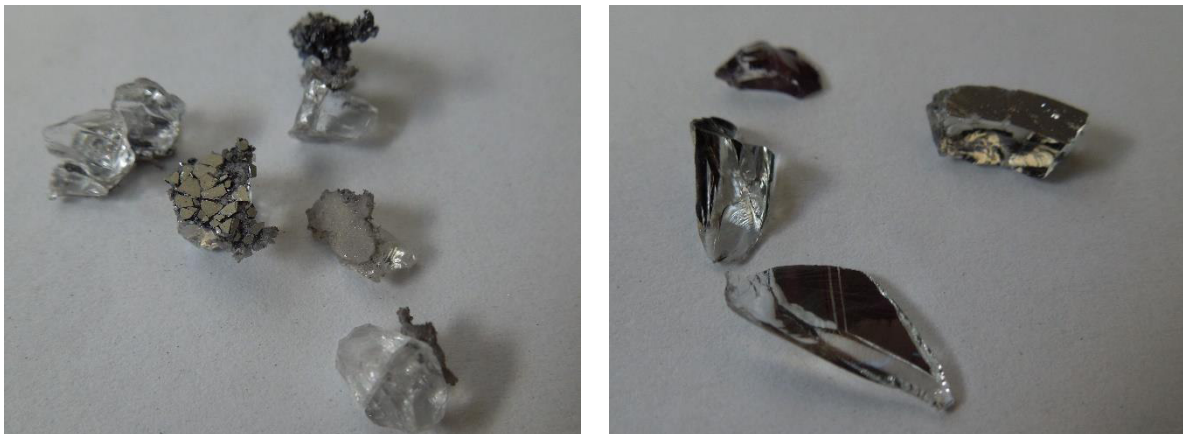


Abbildung 16: Glasstücke nach der Vorzerkleinerung mit Anhaftungen von Kunststoffen bei kristallinen Siliziummodulen (links) und der aufgedampften Halbleiterschicht bei Dünnschichtmodulen (rechts).

### 4.1.3 Bewertung

Es wurden vier Korngrößenverteilungen definiert, die sich nach ihrem Grad des Aufschlusses unterschieden. Sowohl kristalline Siliziummodule als auch Dünnschichtmodule konnten nach diesem Kriterium gleichermaßen in die einzelnen Fraktionen eingeordnet werden. Lediglich die Art der Anhaftungen sowie die Massenanteile der Fraktionen konnten als Unterschied zwischen den beiden Modultypen festgestellt werden. Eine Siebklassierung zur Trennung in einzelne Fraktionen gleicher Eigenschaften ist für kristalline Siliziummodule und Dünnschichtmodule möglich. Dadurch ist die Anwendbarkeit einer Zerkleinerung von gemischten Photovoltaikmodulen gegeben.

Für die Zerkleinerung ergaben sich aus den Versuchen mit Monochargen weitere Kriterien für die Bewertung des Zerkleinerungsprozesses. Ein ausreichender Aufschluss ist in einem Korngrößenbereich von 0,5 – 2,8 mm gegeben. Diese definierte Feinfraktion ist zielführend für die Zerkleinerung und weitere Separationsschritte. Der Massenanteil der Pulverfraktion sollte aufgrund einer erschwerten Separation vermindert vorliegen. Die Mittel- und Grobfraktion müssen durch geeignete Zerkleinerungsanlagen aufgeschlossen werden.

### 4.2 Zerkleinerung gemischter Modultypen

Da die entsorgten Photovoltaikmodule im realen Entsorgungsstrom nicht nach Modultypen sortiert anfallen, wurden für nachfolgenden Versuche gemischte Fraktionen aufgegeben. Die Zusammensetzung der verschiedenartigen Modultypen basierte auf den Massenanteilen, die im zukünftigen Entsorgungsstrom zu erwarten sind (vergleiche Tabelle 3). Die verschiedenartigen Modultypen wurden im passenden Massenverhältnis zusammengetragen (Abbildung 17). In Anlehnung an das reale Aufkommen wurden zusätzlich Module unterschiedlicher Hersteller verwendet.

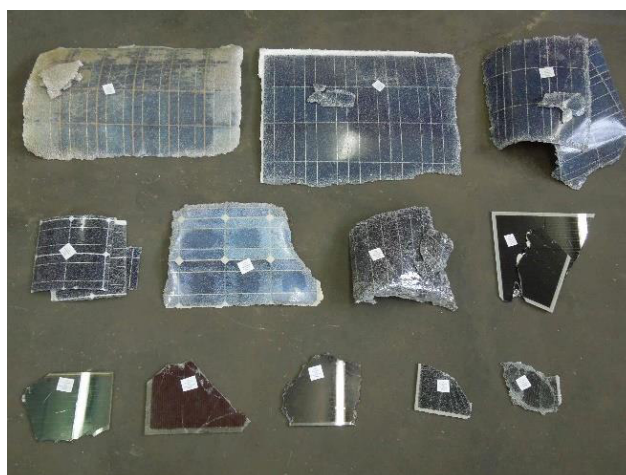


Abbildung 17: Vorbereitete PV-Module nach dem erarbeiteten Entsorgungsaufkommen zur weiteren Zerkleinerung.

In Abhängigkeit des zu zerkleinernden Materials wurden geeignete Beanspruchungsarten geprüft, die die erarbeiteten Anforderungen erfüllen. Dazu wurden im IUTA



Entsorgungsfachbetrieb mehrere Zerkleinerungsanlagen im Technikumsmaßstab exemplarisch erprobt. Die gängigen Beanspruchungsarten wurden abgedeckt, um eine bestmögliche Zerkleinerungsanlage für die Aufbereitung von Photovoltaikmodulen ausarbeiten zu können.

#### 4.2.1 Versuchsdurchführungen

Der Erdwich EWZ 550 Einwellen-Zerkleinerer wurde für die Zerkleinerung der gemischten Photovoltaikmodule eingesetzt. Dabei wurde ein 20 mm Lochsieb und ein 30 mm Lochsieb verwendet, um den Einfluss auf das Zerkleinerungsverhalten zu untersuchen (Abbildung 18). Durch die Messerwelle wurde eine Scher- und Schneidbeanspruchung auf das Aufgabegut ausgeübt. Aufgrund der eingesetzten Lochsiebe, über die das Zerkleinerungsgut geschliffen wurde, war zusätzlich eine Zug- und Schubbeanspruchung beaufschlagt.



Abbildung 18: Einsetzbare Lochsiebe für den Erdwich EWZ 550 Einwellen-Zerkleinerer.

In weiteren Versuchen wurde die Zerkleinerung in einem Erdwich M250/2-350 Zweiwellen-Zerkleinerer und einem ARP CS 4000 Zweiwellen-Zerkleinerer (Abbildung 19) untersucht. Beide Anlagen fallen unter die Kategorie der Langsamläufer. Das hauptsächliche Unterscheidungsmerkmal lag in den Messerbreiten der Welle. Während der Erdwich Zerkleinerer 8 mm breite Messer aufwies, lag die Messerbreite des ARP Zerkleinerers bei 20 mm. Das Aufgabegut wurde dabei in die beiden Wellen eingezogen und über Scher- und Schneidbeanspruchungen zerkleinert.

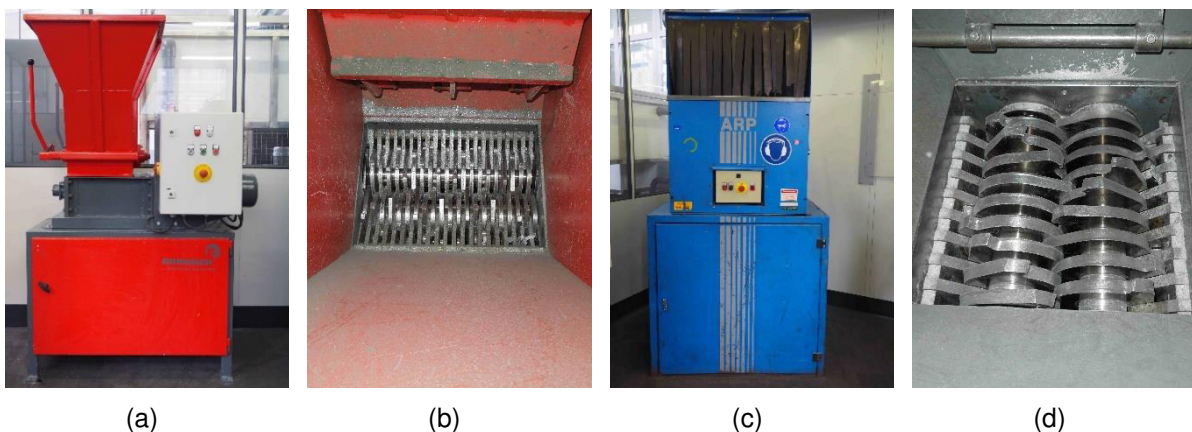


Abbildung 19: Erdwich M250/2-350 Zweiwellen-Zerkleinerer mit Messern (a, b) und ARP CS 4000 Zweiwellen-Zerkleinerer mit Messern (c, d).

Zur Überprüfung der Auswirkungen von Druck-, Schub- und Schlagbeanspruchungen wurde der Einsatz eines Backenbrechers untersucht. Das Material wurde dabei zwischen den beiden Brechbacken zerkleinert, wobei der Abstand auf das Material angepasst werden konnte. Aufgrund der Dimensionierung im Technikumsmaßstab (siehe Abbildung 20) musste das Aufgabegut vorzerkleinert werden, um es dem Backenbrecher zuführen zu können. Dazu wurden vorzerkleinerte Module in einem Korngrößenbereich von 2,8 bis 5,0 mm aufgegeben. Die Bruchstücke lagen in vollständigem Verbund vor, um das Zerkleinerungsverhalten in Hinblick auf den Aufschluss untersuchen zu können.

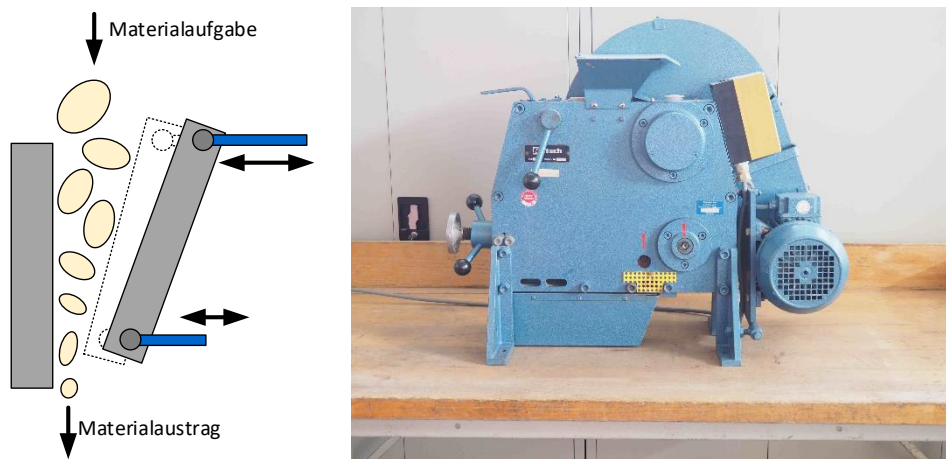


Abbildung 20: Eingesetzter Backenbrecher mit Funktionskizze.

Zuletzt wurde der Einfluss einer reinen Schneidbeanspruchung in einer Fritsch Pulverisette Schneidmühle untersucht. Dazu wurden Siebböden mit einem Durchmesser von 4, 6 und 8 mm eingesetzt. Analog zur Zerkleinerung im Backenbrecher wurden das Aufgabegut vorzerkleinert zugeführt, wobei die Bruchstücke vollständige Verbünde aufwiesen.



Abbildung 21: Schneidmühle mit einsetzbaren Siebböden.

Beim Betrieb der Schneidmühle verblieben dauerhaft Rückstände aus Kunststoff in der Anlage, die auch nach langer Verweilzeit nicht durchgesetzt wurden. Ein kontinuierlicher Betrieb war nicht möglich.

## 4.2.2 Ergebnisse

Zur Beurteilung der geprüften Zerkleinerungsanlagen wurde sowohl der Betrieb als auch die jeweilige Ausgangsfraction untersucht.

Ein kontinuierlicher Betrieb konnte bei den Einwellen- und Zweiwellen-Zerkleinerern realisiert werden. Im Backenbrecher kam es aufgrund der geringen Spaltbreite der Brechbacken, die für eine ausreichende Zerkleinerung notwendig war, zu Verstopfungen des Materialaustrages. Die Schneidmühle musste diskontinuierlich betrieben werden, da grobe Kunststofflocken nicht durch die Siebböden durchgesetzt wurden. Die Staubemissionen lagen bei den schnell drehenden und hochfrequenten Anlagen höher. Dazu zählen der Einwellen-Zerkleinerer, der Backenbrecher und die Schneidmühle. Die langsam drehenden Wellen der Zweiwellen-Zerkleinerer führten zu einer verminderten Belastung durch Staub.

Die Ausgangsfractionen der einzelnen Versuche wurden über eine Siebanlage in die nach Tabelle 8 vier definierten Fraktionen eingeteilt. Dabei wurden die Produkte der Einwellen- und Zweiwellen-Zerkleinerer separat von denen des Backenbrechers und der Schneidmühle betrachtet, da bei letzteren beiden Anlagen ein unterschiedliches Material aufgegeben wurde. Die Massenanteile der Fraktionen sind in Abbildung 22 und in Abbildung 23 dargestellt.

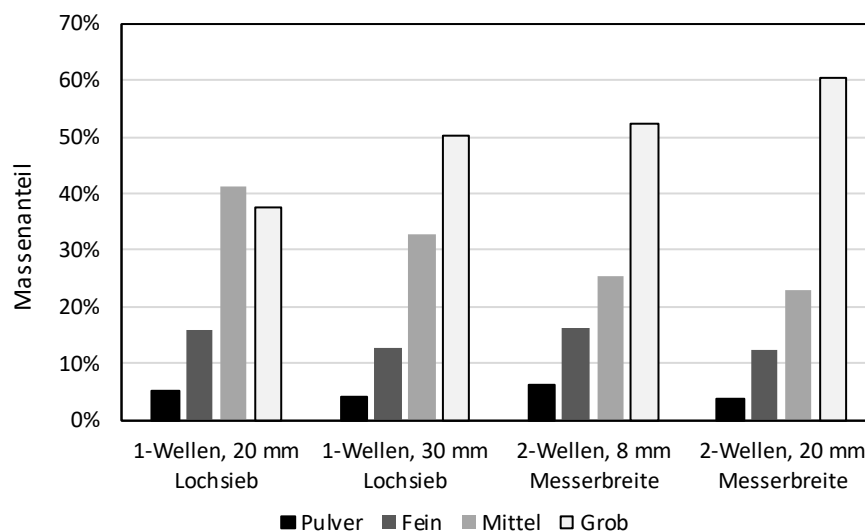


Abbildung 22: Massenanteile der definierten Ausgangsfractionen aus den verschiedenen Wellen-Zerkleinerern.

Beim Vergleich der Massenanteile zwischen den Fraktionen aus den Versuchen von Einwellen- und Zweiwellen-Zerkleinerer war auffällig, dass durch die Einwellen-Zerkleinerer weniger Grobgut erzeugt wurde. Hingegen lag der Massenanteil der Mittelfraktion vergleichsweise höher vor. Die größten Massenanteile der aufgeschlossenen Feinfraktion wurden im Einwellen-Zerkleinerer mit 20 mm Lochsieb und im Zweiwellen-Zerkleinerer mit 30 mm Lochsieb erzielt. Bei diesen Anlagen lag der Anteil der Pulverfraktion ebenfalls höher vor im Vergleich zu den beiden anderen Anlagen.

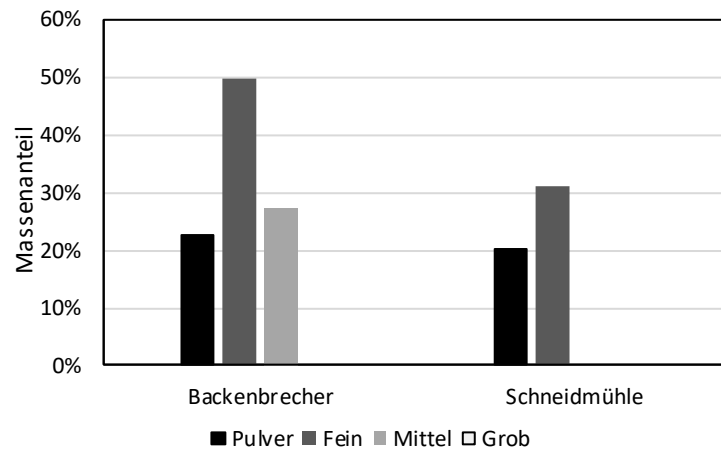


Abbildung 23: Massenanteile der definierten Ausgangsfraction aus den Zerkleinerungsversuchen in Backenbrecher und Schneidmühle.

Im Backenbrecher konnte die Hälfte des aufgegebenen Materials in die Feinfraction überführt werden. Bei der Schneidmühle lag der Massenanteil lediglich bei etwa 30 %. Weiterhin wurden große Anteile des aufgegebenen Materials in der Schneidmühle nicht durchgesetzt und verblieben als Rückstand im Sieb. Diese Verluste sind in dem Diagramm nicht abgebildet.

Ein zusätzliches Kriterium zur Auswahl einer geeigneten Zerkleinerung war der Grad des Aufschlusses von Glas und Kunststoffen. Dazu wurden die Bruchstücke der Grobfraction visuell auf Anhaftungen untersucht. Im Falle des Backenbrechers wurden Kunststoffstücke der Mittelfraction herangezogen, da aufgrund der aufgegebenen Stückgrößen keine Grobfraction erzeugt wurde. Die Ausgangsfractionen der Schneidmühle konnte nicht auf einen Aufschlussgrad untersucht werden, da lediglich Pulver- und Feinfractionen vorlagen. Ausgewählte Kunststoffstücke sind in Abbildung 24 dargestellt.

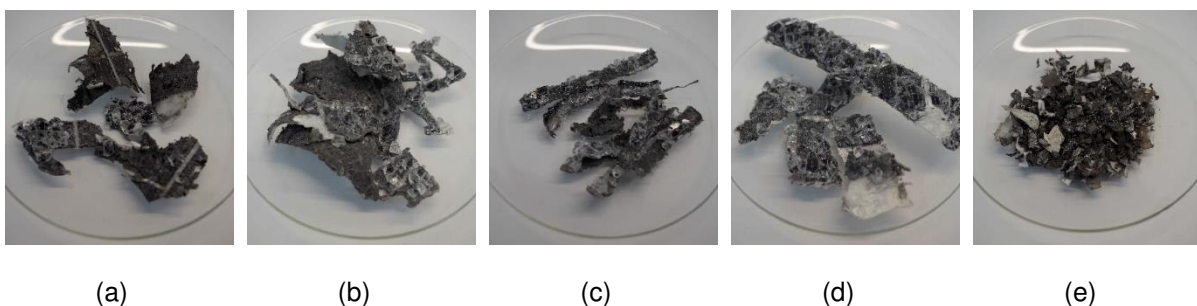


Abbildung 24: Kunststoffstücke mit Anhaftungen zur Beurteilung des Aufschlussgrades vom Einwellen-Zerkleinerer mit 20 mm (a) und 30 mm Lochsieb (b), von den Zweiwellen-Zerkleinerern mit 8 mm (c) und 20 mm Messerbreite (d) und vom Backenbrecher (e).

Die Kunststoffstücke lagen nach der Behandlung im Einwellen-Zerkleinerer weitestgehend aufgeschlossen vor, wobei durch den Einsatz des 20 mm Lochsiebes verbesserte Ergebnisse erzielt werden konnten. Durch die Zweiwellen-Zerkleinerer wurden die Module in Streifen geschnitten. Auf diesen Streifen hafteten große Anteile von Glaspartikeln. Durch die Behandlung im Backenbrecher konnte das Glas erfolgreich von den Kunststoffen heruntergebrochen werden.

### 4.2.3 Bewertung

Für die Zerkleinerung von Photovoltaikmodule ist ein kontinuierlicher Betrieb der Anlagenaggregate notwendig. Dieser wurde in erster Linie nur in den technischen Einwellen- und Zweiwellen-Zerkleinerern erzielt. Im Labormaßstab konnte für den Backenbrecher und die Schneidmühle lediglich ein Batch-Betrieb erprobt werden. In großtechnischen Anlagen ist ein kontinuierlicher Betrieb als nachgeschaltete Zerkleinerung eventuell möglich.

In Hinblick auf die Korngrößenverteilungen der Ausgangsfraktionen ist ein hoher Massenanteil der Feinfraktion zielführend. Diese Fraktion liegt im Wesentlichen vollständig aufgeschlossen vor und lässt sich in weiteren Verfahrensschritten effizient separieren. Eine sogenannte Übermahlung des Aufgabeguts in die Pulverfraktion sollte vermieden werden, da eine mechanische Aufbereitung in diesem Korngrößenbereich sehr aufwändig ist. Für unaufgeschlossene Stücke der Mittel- und Grobfraktion sind weitere Verfahrensschritte notwendig. Beim Vergleich der Ausgangsfraktionen der Wellen-Zerkleinerer konnte der höchste Massenanteil der Feinfraktion durch die Behandlung im Einwellen-Zerkleinerer mit 20 mm Lochsieb und im Zweiwellen-Zerkleinerer mit 8 mm Messerbreite erzielt werden. Unter den Nachzerkleinerungsanlagen lag der Massenanteil der Feinfraktion im Backenbrecher wesentlich über dem Feinfraktionsanteil der Schneidmühle.

Ein vielversprechender Aufschluss von Kunststoff und Glas konnte durch den Einsatz eines Backenbrechers erzielt werden. Ein ebenfalls hoher Grad der Abtrennung der Glaspartikel wurde durch den Einsatz des Einwellen-Zerkleinerers mit eingesetztem Lochsieb erzeugt.

Zusammenfassend wurden die Schlag-, Druck- und Schubbeanspruchungen des Backenbrechers als zielführende Beanspruchungsarten zur Zerkleinerung von Photovoltaikmodulen ermittelt. Durch diese Beanspruchungen konnte der Verbund aus sprödem Glas und duktilem Kunststoff hinreichend gelöst werden.

Bei allen untersuchten Anlagen kam es zu Staubemissionen, die aufgrund der gesundheitsgefährdenden Stoffe in Photovoltaikmodulen gesondert betrachtet werden müssen. Durch die Aufbereitung von gemischten Modulen, unter die auch Cadmiumtellurid-Module fallen, ist eine staubdichte Zerkleinerungsanlage mit Absaugung erforderlich. Nur so kann ein sicherer Betrieb für das Anlagenpersonal gewährleistet werden. Darüber hinaus ist diese Maßnahme notwendig, damit keine gefährdenden Stoffe in die Umwelt gelangen.

## 5. Entschichtung

Mit den untersuchten Zerkleinerungsverfahren konnten Fraktionen erzeugt werden, die mit geeigneten Entschichtungsverfahren weiter aufbereitet werden können. Ziel war es die Halbleiterschichten von den Glasstücken durch Abrasion zu lösen, um die enthaltenden Wert- und Schadstoffe selektiv gewinnen zu können. Weiterhin stand der vollständige Aufschluss von Kunststoffen und Glas im Fokus. Abbildung 25 zeigt ausgewählte zu behandelnde Verbünde auf.

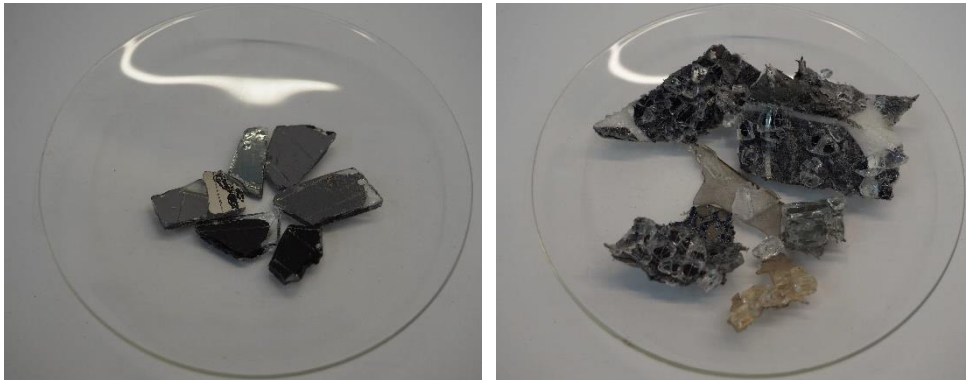


Abbildung 25: Halbleiterschichten auf Glasstücken (links) und Verbünde von Glasstücken und Kunststofffolien (rechts).

### 5.1 Trommelmühle

Zum Aufschluss von Glas und Kunststoff wurde eine Trommelmühle eingesetzt, die mit sogenannten Flossen ausgestattet war. Die Flossen waren notwendig um die Mahlkugeln von oben herab auf das Material prallen zu lassen (Abbildung 26). Diese Kataraktbewegung erzielte eine deutlich verbesserte Wirkung auf das Aufgabegut als die Kaskadenbewegung, in der die Kugeln lediglich über das Material abrollten [Sch89].



Abbildung 26: Funktionsweise der eingesetzten Trommelmühle mit Blick in den Innenraum.

#### 5.1.1 Versuchsdurchführungen

Zum Erzielen eines geeigneten Aufschlusses wurden in mehreren Versuchen verschiedene Parameter variiert und angepasst. Eine Übersicht der variablen Parameter ist in Tabelle 9 aufgelistet. Die Rotationsgeschwindigkeiten wurden bei der Auslegung so gewählt, dass in Abhängigkeit von der eingesetzten Kugellanzahl und der aufgegebenen Probenmasse eine Prallbeanspruchung gewährleistet war. Zu

geringe Geschwindigkeiten führten zu einer Kaskadenbewegung. Zu hohe Geschwindigkeiten hatten hingegen zur Folge, dass die Mahlkugeln beim Auftreffen die Proben verfehlten.

Tabelle 9: Parametervariationen bei der Entschichtung von Photovoltaikmodulen in einer Trommelmühle.

Parameter	Untersuchter Bereich
Probenmasse	0,5 kg / 1,0 kg / 1,5 kg / 2,0 kg / 2,5 kg
Probenzusammensetzung	Gesamtes Aufgabegut, Siebfraktionen
Kugelanzahl	0, 5, 10, 15, 20
Kugelmateriale	Stahl (Ø 38 mm) / Aluminiumoxid (Ø 63 mm)
Verweilzeit	20 min / 30 min / 40 min / 60 min / 120 min
Rotationsgeschwindigkeit	Abhängigkeit von Kugelanzahl und Probenmasse
Neigungswinkel	0 ° bis 45 °

Vor und nach den einzelnen Versuchen wurden von den Proben die Masse und Korngrößenverteilung bestimmt und die Masse der eingesetzten Kugeln aufgenommen, um Verschleißerscheinungen zu untersuchen. Weiterhin wurde fotografisch dokumentiert, wie sich der Einsatz der Trommelmühle auf den Aufschluss der Stücke auswirkte.



Abbildung 27: Darstellung von zwei Versuchen in der Trommelmühle mit variabler Probenmasse und Kugelanzahl.

### 5.1.2 Ergebnisse

Durch die Kugeln wurde eine Prallbeanspruchung auf das Aufgabematerial ausgeübt. Dadurch konnten große Anteile des Glases von den Kunststoffstücken heruntergebrochen wurden. Die zerkleinerten Glaspartikel waren anschließend in der Pulverfraktion aufzufinden. Eine Erhöhung der Verweilzeit hatte dabei einen verstärkte Zerkleinerung zur Folge (siehe Abbildung 28).

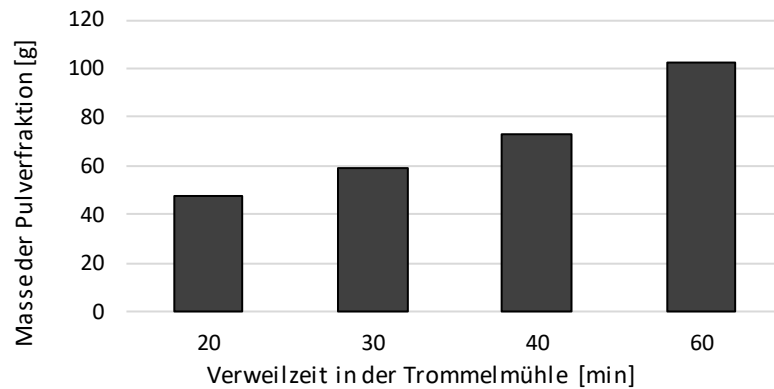


Abbildung 28: Ansteigende Masse der Pulverfraktion durch die Behandlung in der Trommelmühle.

Der duktile Kunststoff wurde durch die Prallbeanspruchung nicht erkennbar zerkleinert. Auch nach der Behandlung konnten eingeschlossene Siliziumschichten zwischen den Kunststofffolien festgestellt werden. Abbildung 29 zeigt die Kunststoffe der Mittel- und Grobfraktion vor und nach der Behandlung in der Trommelmühle.

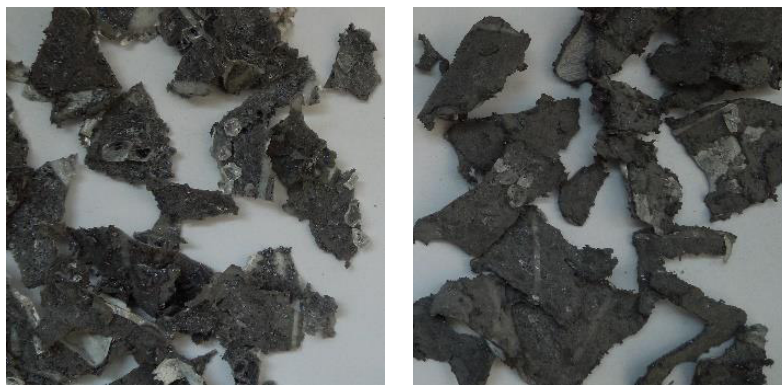


Abbildung 29: Kunststoffstücke vor (links) und nach (rechts) der Behandlung in der Trommelmühle.

Während der Versuche war visuell ein deutlicher Verschleiß der Mahlkugeln auszumachen. Zur Beurteilung dieser Verschleißerscheinungen wurden vor und nach den Versuchen die Massen der Mahlkugeln aufgenommen. Dabei konnte der in Abbildung 30 exponentiell ansteigende Massenverlust über die Einsatzzeit festgestellt werden. Gleichzeitig wurde über eine chemische Analyse eine Steigerung des Aluminiumanteils in der Pulverprobe von 3100 ppm auf 4300 ppm festgestellt. Das abgeriebene Material der Mahlkugeln aus Aluminiumoxid ging demnach in die Pulverfraktion der Probe über.



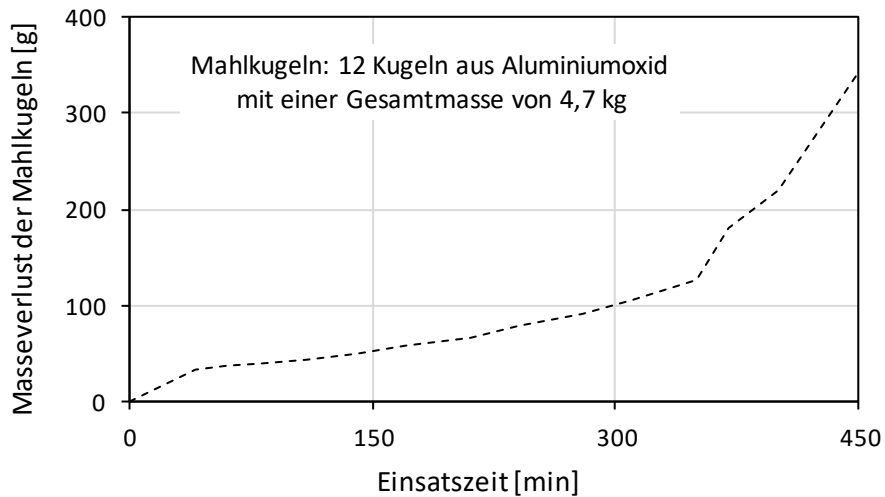


Abbildung 30: Massenverlust der eingesetzten Mahlkugeln in der Trommelmühle im Laufe ihrer Einsatzzeit.

### 5.1.3 Bewertung

In einer Trommelmühle kann der Verbund von Glas und Kunststoffen gelöst werden. Durch Prallbeanspruchungen von Mahlkugeln auf das Aufgabegut wird das spröde Glas vom Kunststoff heruntergebrochen. Dabei treten allerdings starke Verschleißerscheinungen der Kugeln auf, die sich exponentiell über die Nutzungszeit steigern. Weiterhin kommt es durch den Abrieb der Mahlkugeln zu einer Verunreinigung des zu behandelnden Materials.

### 5.2 Überkopfrüttler

Für die Entschichtung der Halbleiterschichten wurde der Einsatz eines Überkopfrüttlers erprobt (Abbildung 31).



Abbildung 31: Überkopfrüttler.

Die zu untersuchenden Proben wurden in Glasgefäße gefüllt, die sich in die Vorrichtungen des Rüttlers einspannen ließen. Durch Rotation wurde das Material in Bewegung gesetzt.

### 5.2.1 Versuchsdurchführungen

Zur Überprüfung und Optimierung der Entschichtung wurden verschiedene Parameter variiert (Tabelle 10). Vor den Versuchen wurden die Massenanteile der aufgegebenen Fraktionen ermittelt. Zusätzlich wurden die Halbleiterschichten der Dünnschichtmodule visuell begutachtet, um einen Abrieb feststellen zu können. Neben den zu entschichtenden Glasstücken wurde der Einfluss einer Zugabe der Pulverfraktion als Schleifmittel untersucht.

Tabelle 10: Parametervariationen bei Entschichtungsversuchen in einem Überkopfrüttler.

Parameter	Untersuchter Bereich
Füllgrad	20, 50, 80 %
Aufgabegut	Feinfraktion, Mittelfraktion
Rotationsgeschwindigkeit	Stufe 8 bis 12 von 12
Schleifmittel	Zugabe der Pulverfraktion
Verweilzeit	30, 60, 120, 240 Minuten

### 5.2.2 Ergebnisse

In erster Linie wurde in den Versuchen der Abrieb der Halbleiterschichten untersucht, die vermehrt bei Glasstücken der Mittelfraktion aufzufinden waren. Als ideale Rotationsgeschwindigkeit stellte sich Stufe 10 heraus, da das Aufgabegut bei höheren Geschwindigkeiten und Zentrifugalkräften bewegungslos an der Behälterwand verblieb. Wesentliche Effekte konnten erst ab einer Verweilzeit von 240 min festgestellt werden. Zusätzlich war der Zusatz von pulverförmigem Schleifmittel notwendig um eine Abrasion zu begünstigen. Bei einem Füllgrad von 50 % des Behältervolumens, der Zugabe von Mittelfraktion und Pulverfraktion, einer Geschwindigkeitsstufe von 10 und einer Verweilzeit von 240 min konnte lediglich ein Massenanteil von 0,8 % von der Mittelfraktion heruntergerieben werden. Visuell ließen sich nur geringe Entschichtungen der Dünnschichten feststellen, wie in Abbildung 32 dargestellt ist.

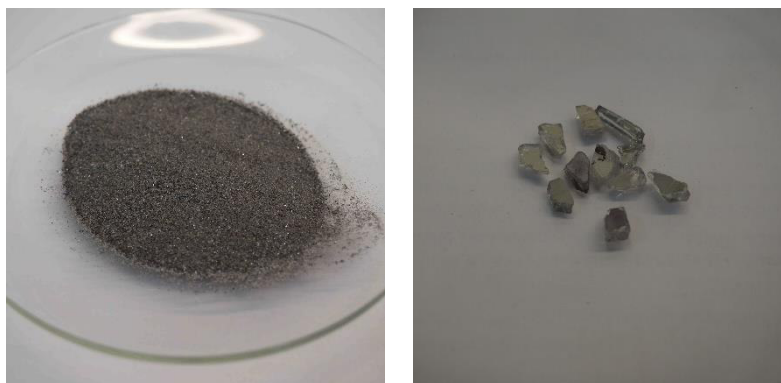


Abbildung 32: Im Überkopfrüttler abgeriebene Pulverfraktion (links) und teilweise entschichtete Glasstücke aus Dünnschichtmodulen (rechts).

### **5.2.3 Bewertung**

Im Überkopfrüttler konnte eine geringfügige Entschichtung der Halbleiterschichten festgestellt werden. Dafür waren sehr hohe Verweilzeiten notwendig und der Einsatz eines Schleifmittels in feinkörniger Form. Als Schleifmittel wurde die glashaltige Pulverfraktion verwendet. Auch wenn keine vollständige Entschichtung erfolgen konnte, so war eine Abrasion der Schichten dennoch prinzipiell durchführbar. Es ist darauf hinzuweisen, dass aufgrund der geringen Probenmasse nur sehr niedrige Kräfte durch die Rotationsbewegungen unter den Partikeln hervorgerufen werden. Durch eine größere Dimensionierung und eine erhöhte Probenmasse ist ein stärkerer Effekt zu erwarten.

## 6. Separation und Sortierung

Zur Gewinnung einer sortenreinen oder angereicherten Ausgangsfraction sind Separationsprozesse notwendig. Dabei werden die unterschiedlichen Eigenschaften der zu separierenden Stoffe ausgenutzt. Ziel ist es durch ausgewählte Prozesse eine Anreicherung der Wertstoffe und eine Abreicherung der Schadstoffe zu erreichen. Im Bereich des Photovoltaikrecyclings liegt der Fokus auf der Trennung von Glas, Kunststoffen, Halbleitermaterialien und sonstigen auftretenden Metallen, wie zum Beispiel Silber, Kupfer und Aluminium.

### 6.1 Mechanische Separationsverfahren

Eine Übersicht mechanischer Separationsanlagen ist in Tabelle 11 gegeben. Dabei ist zu betonen, dass die Trennmerkmale auch von weiteren Stoffeigenschaften beeinflusst werden. So ist beispielsweise die Separation in einem Windsichter nicht vollständig von der Dichte der einzelnen Partikel abhängig, sondern auch von Korngröße und Kornform. [Mar16]

Tabelle 11: Ausgewählte Klassierungs- und Sortierungsanlagen zur Separation von Aufgabegut in Feststoffform nach Martens [Mar16].

Separationsanlage	Trennmerkmal
Siebmaschine	Korngröße
Windsichter	Dichte
Hydrostromsortierer	Dichte
Schwimm-Sink-Scheider	Dichte
Herdsortierer	Dichte
Magnetabscheider	Ferromagnetismus
Wirbelstromabscheider	Leitfähigkeit
Korona-Walzen-Scheider	Leitfähigkeit
Flotationszelle	Grenzflächeneigenschaften
Siebbandscheider	Kornform
Handklaubung	Visuelle Merkmale
Sensorbasierte Sortieranlage	Diverse

### 6.2 Versuchsdurchführungen

Die Zielsetzung bei der Separation von zerkleinerten Photovoltaikmodulen war es verschiedene sortenreine Ausgangsfractionen auf möglichst mechanische Weise zu erhalten. Dabei lag die Konzentration auf einer verwertbaren Glasfraction, Kunststofffraction und einer Ausgangsfraction mit angereicherten Schad- und Wertstoffen, die sich in weiteren Verfahrensschritten aufbereiten lassen.

#### 6.2.1 Siebklassierung

Die Siebklassierung gibt Auskunft über die jeweiligen Korngrößenverteilungen der Ausgangsfractionen. Sie wurden im IUTA Entsorgungsbetrieb mit einer Retsch Vibrotonic Typ VE 1 Laborsiebanlage durchgeführt (siehe Abbildung 33). Die

eingesetzten Siebböden variierten dabei zwischen einer Maschenweite von 50 µm bis hin zu 40 mm.



Abbildung 33: Retsch Laborsiebmaschine mit einsetzbaren Siebböden.

### 6.2.2 Dichtesortierung

Es wurden Dichtesortierungen in verschiedenen Versuchsanlagen erprobt. Die Zielsetzung war es, eine selektive Trennung der Stoffe in Leicht- und Schwerfraktion zu erreichen. Eine Übersicht der Dichten ausgewählter Stoffe sind in Tabelle 12 gegeben.

Tabelle 12: Dichte von ausgewählten Stoffe.

Stoff	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Blei	11,34
Silber	10,49
Kupfer	8,96
Aluminium	2,71
Kalk-Natron-Glas	2,50
Silizium	2,33
Rückseitenfolie	1,37 – 1,72
EVA-Folie	0,95 – 0,97

In den durchgeführten Versuchen wurde die Sortierung von verschiedenen Fraktionen untersucht. Dabei war vor allem die Separation der leichten Kunststoffe und schweren Metalle vom Glas angestrebt. Als Sortieranlagen wurde ein Zick-Zack-Windsichter und ein Hydrozyklon eingesetzt. Ergänzend wurden Setzprozesse und Herdsortierungen auf ihre Anwendbarkeit untersucht.

Der eingesetzte Zick-Zack-Sichter (siehe Abbildung 34) arbeitet nach dem Prinzip der Schwerkrafttrennung. Dabei werden leichte Partikel aufgrund ihrer geringen Sinkgeschwindigkeiten von einem Luftgegenstrom erfasst und an der Oberseite der Anlage ausgetragen. Bei Partikeln mit hoher Dichte liegt der Einfluss der Schwerkraft über der Auftriebskraft des Luftstroms, wodurch diese Partikel an der Unterseite den Zick-Zack-Sichter verlassen. Für die aufgegebenen Fraktionen wurde die Trenngrenze

über den Volumenstrom eingestellt. In verschiedenen Separationsversuchen wurde der Korngrößenbereich des Aufgabegutes variiert.

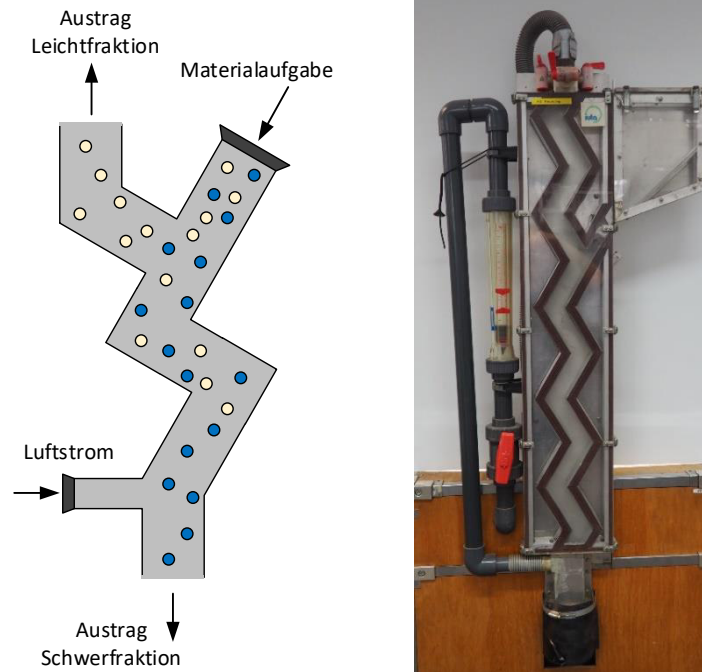


Abbildung 34: Funktionsweise eines Zick-Zack-Sichters und eingesetzter Sichter.

Ein Hydrozyklon (Abbildung 35) arbeitet nach dem Prinzip der Fliehkraftabscheidung. Durch eine schräge Einleitung des Fluids kommt eine strudelartige Bewegung zustande. Überschüssiges Wasser fließt an der Oberseite durch ein Rohr ab, wobei leichte Partikel mitgeschwemmt werden. Diese lassen sich über ein Sieb abfiltrieren und als Leichtfraktion abscheiden. Die Schwerfraktion setzt sich an der unteren Behälterwand ab.

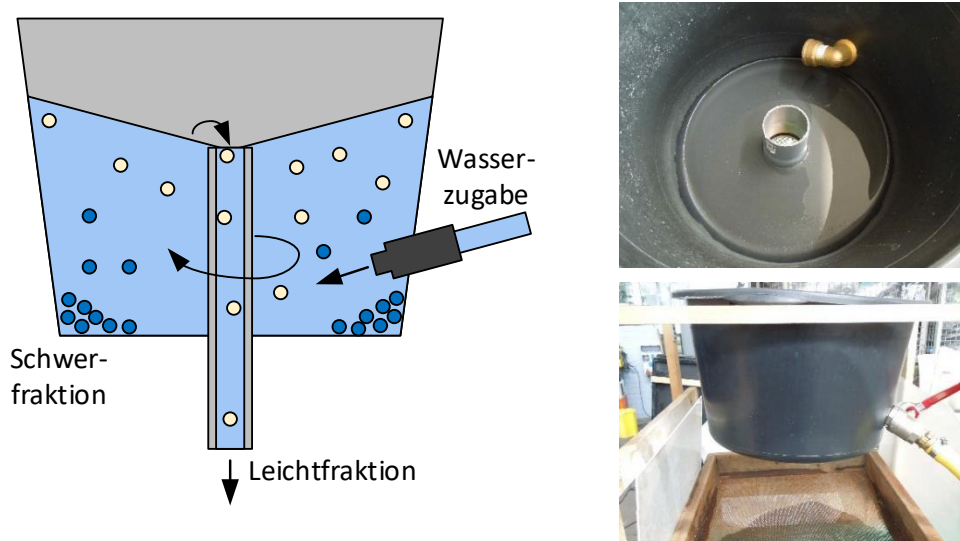


Abbildung 35: Funktionsweise eines Wasserzyklons mit Innenansicht und Auffangsieb der Leichtfraktion.

Bei Versuchsdurchführungen zur Trennung von Kunststoffen und Glas wurden die Ausgangsfraktionen auf ihre Zusammensetzungen untersucht. Entscheidend waren dabei Verunreinigungen der glasreichen Schwerfraktion durch Kunststoffe. Der Kunststoffgehalt wurde über Veraschungsversuche bei 550 °C ermittelt.

Eine Separation von Siliziumpartikeln und Glaspartikeln wurde in einem vereinfachten Setzprozess erprobt. Dazu wurde eine mit Silizium angereicherte Fraktion auf eine Glasfritte gegeben, die von unten mit Wasser oder einer Natriumchlorid-Lösung durchströmt wurde (Abbildung 36). Die Aufgabenmasse und der Volumenstrom wurden in verschiedenen Versuchen variiert.

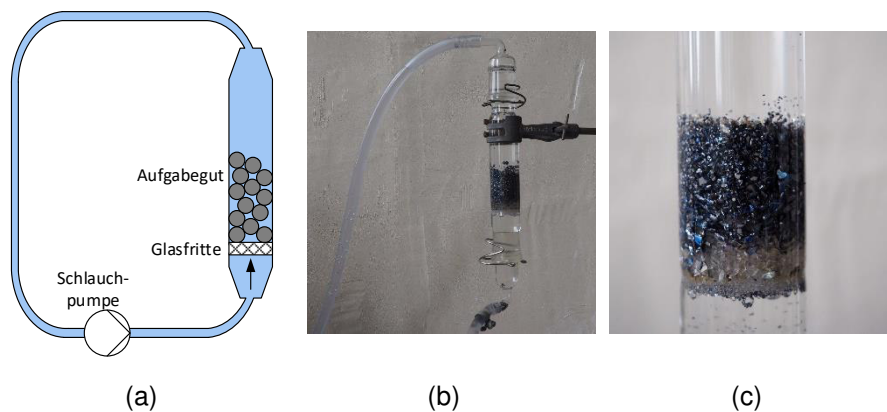


Abbildung 36: Versuchsaufbau zur Separation von Silizium und Glas durch Setzprozesse.

### 6.2.3 Sortieren im Magnetfeld

In der Recyclingtechnik von Elektronikschrott ist der Einsatz von Überbandmagneten zur Abscheidung von starkmagnetischen Materialien häufig in Verfahrensschritten etabliert. Für die Aufbereitung von Photovoltaikmodulen kam diese Anlage aufgrund der vernachlässigbar geringen Massenanteile nicht zum Einsatz. Stattdessen wurde ein Allmetallabscheider zur Separation der stark leitfähigen Metalle untersucht (Abbildung 37). Das Aufgabegut wird dabei oben in ein Rohr aufgegeben. Wenn an den Metalldetektoren kein verändertes Magnetfeld erkannt wird, bleibt die Führungsklappe geschlossen und das nichtleitende Material wird am unteren Austrag ausgegeben. Bei Detektion von leitfähigem Material wird die Führungsklappe über Druckluft ausgeklappt, wodurch das Material am seitlichen Austrag den Abscheider verlässt.

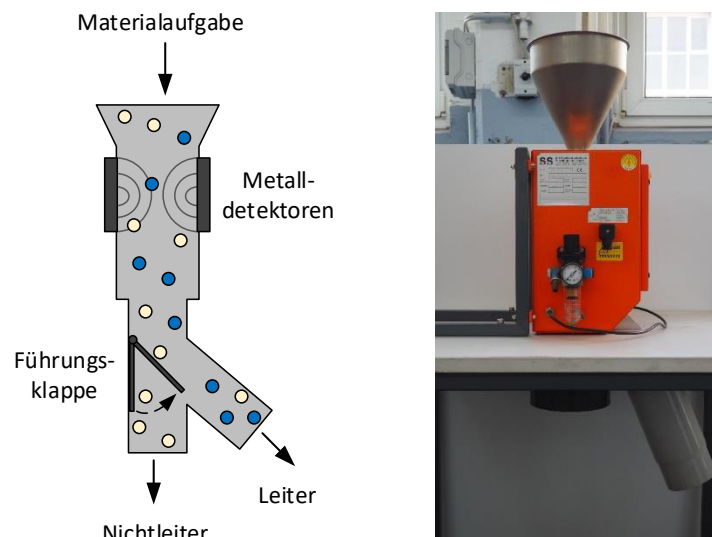


Abbildung 37: Funktionsweise eines Metallabscheiders und eingesetzter Abscheider.

### 6.3 Ergebnisse

Zur Überprüfung der Separationsversuche wurden die Ausgangsfractionen chemisch mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) in einem Shimadzu EDX-7000 analysiert. Dabei war eine hohe Reinheit der Ausgangsfractionen charakteristisch für eine geeignete Separation.



Abbildung 38: Shimadzu EDX-7000 (links) mit Probenbehältern (rechts).

#### 6.3.1 Siebklassierung

Über die Siebklassierungen wurden die in Tabelle 8 definierten Fractionen erzeugt, die daraufhin unterschiedlichen Weiterbehandlungsschritten zugeführt werden können. Die Pulver-, Fein-, Mittel und Grobfraction aus zerkleinerten gemischten Modultypen ist in Abbildung 39 dargestellt. Zusätzlich war eine Separation von aufgeschlossenen Kunststoffen möglich, insofern die Glas- und Metallpartikel durch eine geeignete Zerkleinerung in geringeren Korngrößenbereichen aufzufinden waren. Eine vollständige Anreicherung des Glases in einer einzelnen Fraction konnte nicht erfolgen.



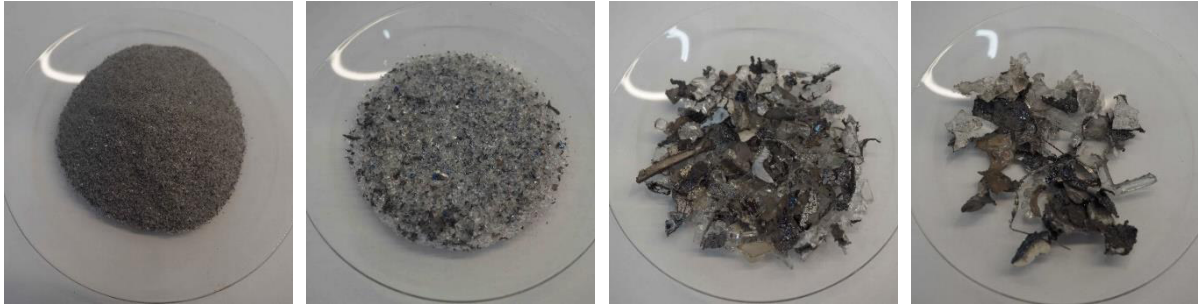


Abbildung 39: Mit der Laborsiebanlage erzeugte Fraktionen unterschiedlicher Korngrößenbereiche.

### 6.3.2 Dichtesortierung

Es wurden verschiedene Versuche zur Dichtesortierung im Zick-Zack-Sichter und Hydrozyklon durchgeführt. Dabei lag die Konzentration auf der Separation von Kunststoffen und Glas, sowie auf der Separation der Glaspartikel von Halbleitermaterialien oder Metallen.

Im Zick-Zack-Sichter konnte eine hinreichende Separation der leichten Kunststoffe von den schweren Glaspartikeln erfolgen. Dabei zeigte sich, dass verbleibende Anhaftungen durch verklebte Kunststoffe an den Glaspartikeln hinderlich waren (siehe Abbildung 40). Für eine geeignete Separation ist die Aufgabe einer weitestgehend aufgeschlossenen Probe notwendig. Dadurch kann der Massenanteil an verbleibenden Kunststoffen in der glashaltigen Schwerfraktion minimiert werden. Über Veraschungsversuche wurden Massenanteile in einem Bereich von unter 0,01 % nachgewiesen.

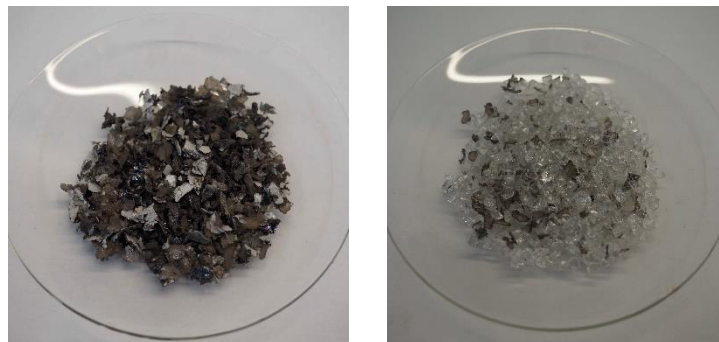


Abbildung 40: Kunststoffhaltige Leichtfraktion (links) und Schwerfraktion mit hohem Glasanteil (rechts) nach der Separation im Zick-Zack-Sichter.

Eine weitere Schwierigkeit waren die unterschiedlichen Kornformen der Glaspartikel. In Untersuchungen unter dem Mikroskop konnte festgestellt werden, dass die Glaspartikel sowohl kugelförmig als auch plättchen- und stabförmig vorlagen (Abbildung 41). In einer Stromsortierung werden kugelförmigen Glaspartikel sehr viel eher in der Schwerfraktion ausgetragen als dünne Glasplättchen gleicher Dichte. Dadurch ergeben sich starke Einflüsse auf das Separationsverhalten in Stromsortierungsanlagen.



Abbildung 41: Glaspartikel in unterschiedlicher Korngröße und Kornform.

Durch die Aufgabe von Material in einem engen Korngrößenbereich kann der Einfluss der Kornformen verringert werden. In Tabelle 13 ist dazu der Massenanteil an Fehlasträgen in der glashaltigen Schwerfraktion durch leichte Kunststoffpartikel aufgeführt. Dieser steigt bei weiten Korngrößenbereichen an.

Tabelle 13: Massenanteile der Fehlasträge von leichten Kunststoffen in der Schwerfraktion in Abhängigkeit des Korngrößenbereichs.

Korngrößenbereich	Massenanteil an Kunststoffen in der Schwerfraktion
1,0 – 1,4 mm	0,07 %
1,0 – 2,8 mm	0,14 %
2,0 – 4,0 mm	0,14 %

Die Metalle und Halbleitermaterialien ließen sich nur unzureichend von den weiteren Stoffen separieren. Über Röntgenfluoreszenzanalysen wurde festgestellt, dass Metalle und Halbleitermaterialien nach Versuchen zur Dichtesortierung sowohl in der Leichtfraktion als auch in der Schwerfraktion aufzufinden waren. Entscheidend dabei waren vor allem die Leiterdrähte und die Halbleiterschichten aus Silizium in Form von Plättchen. Bei der Abtrennung zeigte sich, dass die Partikelform einen großen Einfluss bei den Dichtesortierungen hatte. So fanden sich schwere Metalle in Drahtform häufig in derselben Ausgangsfraktion wieder wie leichte Glaspartikel in Kugelform. Eine Sortierung von Glas und Silizium konnte nicht ausreichend im Zick-Zack-Sichter oder Hydrozyklon durchgeführt werden. Daher wurde die Separation in einem Setzprozess erprobt. Durch Variation von Aufgabenmasse und Volumenstrom konnte eine exemplarische Separation visuell nachgewiesen werden. Die Glaspartikel mit geringfügig höherer Dichte setzten sich direkt auf der Glasfritte ab, während die leichteren Siliziumpartikel aufgeschwemmt wurden (vergleiche Abbildung 36).

### 6.2.3 Sortieren im Magnetfeld

Das Separationsverhalten im Allmetallabscheider war stark abhängig von der Masse der aufgegebenen Partikel pro Minute. Bei hoher Aufgabegeschwindigkeit wurden neben dem leitenden Material auch Fehlasträge aus nichtleitendem Material durch die Führungsklappe ausgetragen. Während die Nichtleiter-Fraktion eine vollständige

Sortenreinheit aufwies, war die Reinheit der Leiter-Fraktion abhängig von der Geschwindigkeit der Materialaufgabe. Die Reinheit der Leiterfraktion konnte gesteigert werden, indem der Durchsatz auf wenige Partikel pro Sekunde heruntersetzt wurde oder eine mehrfache Rückführung der Leiter-Fraktion in die Anlage erfolgte. Somit konnte eine mit Silizium angereicherte Fraktion von Glaspartikeln abgetrennt werden (Abbildung 42). Diese lagen allerdings nicht vollständig aufgeschlossen vor und waren mit Kunststoffstücken behaftet. Weiterhin konnten Leiterdrähte sortenrein von schlecht leitfähigem Material abgeschieden werden. Der Sortiererfolg wurde dabei über Röntgenfluoreszenzanalysen bestätigt.

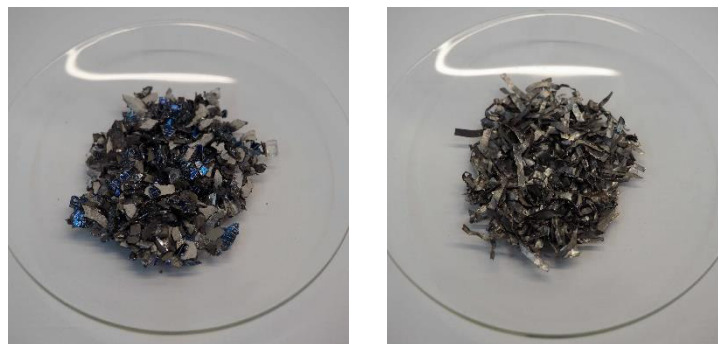


Abbildung 42: Metallische Siliziumfraktion (links) und abgeschiedene Leiterdrähte (rechts) aus einzelnen Separationsversuchen im Metallabscheider.

## 6.4 Bewertung

Grundlegend für alle Verfahrensschritte war eine vollständig aufgeschlossene Fraktion als Aufgabegut notwendig für eine sortenreine Fraktionierung. Anhaftungen und Verunreinigungen führten zu verminderter Sortenreinheit der Ausgangsfraktionen. Eine Übersicht der untersuchten Anlagen, der zu trennenden Komponenten und der spezifischen Anforderungen ist in Tabelle 14 gegeben.

Tabelle 14: Übersicht der untersuchten Anlagen mit den spezifischen Anforderungen für eine effiziente Sortierung.

Separationsverfahren	Anwendbarkeit	Anforderungen
Siebmaschine	Glas und Kunststoff	Geringe Korngröße der Glaspartikel, Kunststoffe in groben Flocken
Zick-Zack-Sichter	Glas und Kunststoff	Schmaler Korngrößenbereich
Hydrozyklon	Glas und Kunststoff	Schmaler Korngrößenbereich
Setzprozesse	Silizium und Glas	Schmaler Korngrößenbereich
Allmetallabscheider	Metalle von Kunststoffen und Glas	Geringe Aufgabegeschwindigkeit

Ein Siebverfahren ist für die Aufbereitung zur Separation in die vier definierten Fraktionen notwendig. Zusätzlich kann eine Sortierung von Glas und Kunststoffen erfolgen, sofern die Kunststoffstücke durch geeignete Zerkleinerungsverfahren in größerer Form vorliegen als die Glaspartikel.

Weiterhin konnte eine hinreichende Sortierung von Glas und Kunststoff im Zick-Zack-Sichter und im Hydrozyklon durchgeführt werden. Entscheidend war dabei ein enger Korngrößenbereich des Aufgabegutes, um den Einfluss der verschiedenen Kornformen der Glaspartikel zu minimieren. Beim direkten Vergleich der Dichtesortierverfahren ist bei vergleichbaren Ergebnissen der Zick-Zack-Sichter besser geeignet, da der Prozess trocken ausgelegt ist.

Durch nasse Setzprozesse wurde eine Separation von Glas und Silizium erprobt. Dabei konnte exemplarisch eine Anreicherung des Siliziums festgestellt werden.

Die Abscheidung von stark leitfähigen Metallen wurde erfolgreich in einem Allmetallabscheider durchgeführt. Hierzu war eine geringe Aufgabegeschwindigkeit des Materials notwendig um Verunreinigungen von schlecht leitfähigem Material in der Leiter-Fraktion zu vermeiden.

## 7. Chemische Aufbereitung

Eine chemische Aufbereitung ist zur selektiven Gewinnung von Metallen aus Mischfraktionen etabliert. Die Anwendbarkeit der Verfahren auf die erzeugten Fraktionen wurde untersucht. Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzungen einzelner Proben wurden Röntgenfluoreszenzanalysen durchgeführt, die stichprobenartig mit massenspektrometrischen Analysen mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) überprüft wurden. Auf Basis der verschiedenen Analysen ließen sich die in Tabelle 15 dargestellten Zielstoffe herausarbeiten, die aufgrund von hohem Massenanteil und großem Wertschöpfungs- oder Schadstoffpotential kritisch zu betrachten sind.

Tabelle 15: Herausgearbeitete Zielstoffe.

Stoff	Einordnung
Silber	Wertstoff
Kupfer	Wertstoff
Blei	Schadstoff
Cadmium	Schadstoff
Tellur	Schadstoff
Selen	Schadstoff

Die Massenanteile der kritischen Elemente Indium und Gallium konnten nur im zweistelligen ppm-Bereich in wenigen einzelnen Fraktionen nachgewiesen werden. Deshalb wurde eine gezielte Rückgewinnung dieser Elemente aus ökologischer und ökonomischer Bedeutung nicht angestrebt.

### 7.1 Versuchsdurchführungen

Am IUTA wurden verschiedene nasschemische Verfahren erprobt und im Labormaßstab durchgeführt.

#### 7.1.1 Lösungsversuche

Es wurden verschiedene Lösungsmittel erprobt um die ausgewählten Metallkomponenten in Lösung zu bringen. Dazu wurden in Einzelversuchen die gängigen Lösungsmittel Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ) auf ihre Anwendbarkeit untersucht (Abbildung 43).

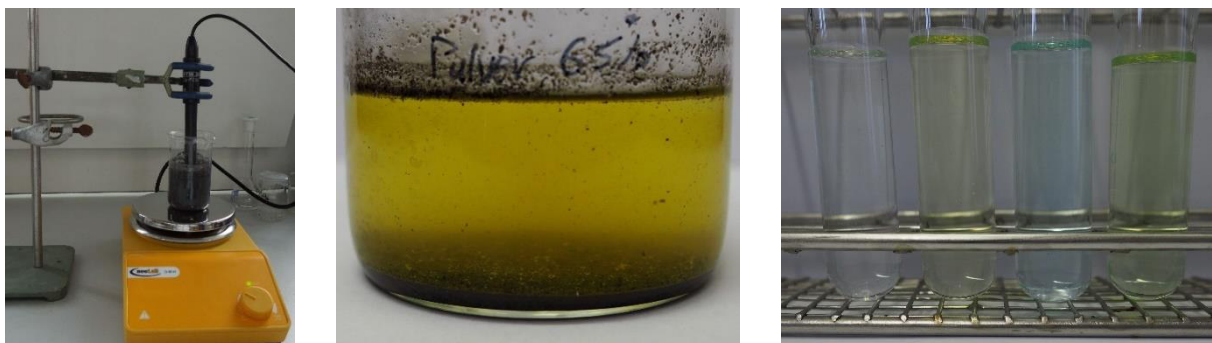


Abbildung 43: Exemplarische Versuche zur Bestimmung geeigneter Lösemittel für die Aufbereitung.

Die Lösungsversuche wurden mit verdünnten und konzentrierten Säuren und Laugen durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einfluss einer Temperierung bis 80 °C untersucht.

### 7.1.2 Rückgewinnung von Zielmetallen

Zur Rückgewinnung der in Lösung gegangenen Metalle wurden Fällungsversuche mit anschließender Filtration durchgeführt. Dabei stand die Rückgewinnung des Silbers und Kupfers aufgrund des hohen Wertschöpfungspotentials im Fokus.

Fällungsreaktionen wurden durch Zugabe von verdünnter Salzsäure umgesetzt. Durch die Zugabe der Chlorid-Ionen bildeten sich im Filtrat gut sichtbare Niederschläge (Abbildung 44).



Abbildung 44: Sichtbarer Niederschlag nach der Zugabe von Salzsäure.

Das Zementationspotential wurde durch Zugabe von Zink, Eisen und Kupfer untersucht. Ziel war es die edlen Metalle Silber und Kupfer aufgrund ihres hohen Standardnormalpotentials durch unedlere Metalle in der Lösung zu ersetzen. In Abbildung 45 ist exemplarisch das Absetzen der reduzierten Komponente an Kupfer zu beobachten.

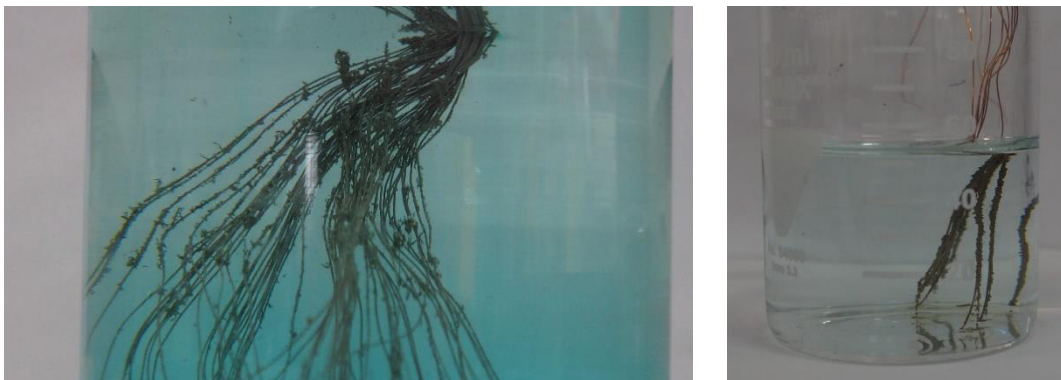


Abbildung 45: Zementationsversuche zur Rückgewinnung von Silber.

Zusätzlich wurde ein elektrolytischer Ansatz zur selektiven Rückgewinnung des Silbers untersucht. Dabei wurden zwei Elektroden aus Kupfer in das Filtrat aus den Lösungsversuchen gegeben und eine Spannung von 0,3 V eingestellt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 46 dargestellt.

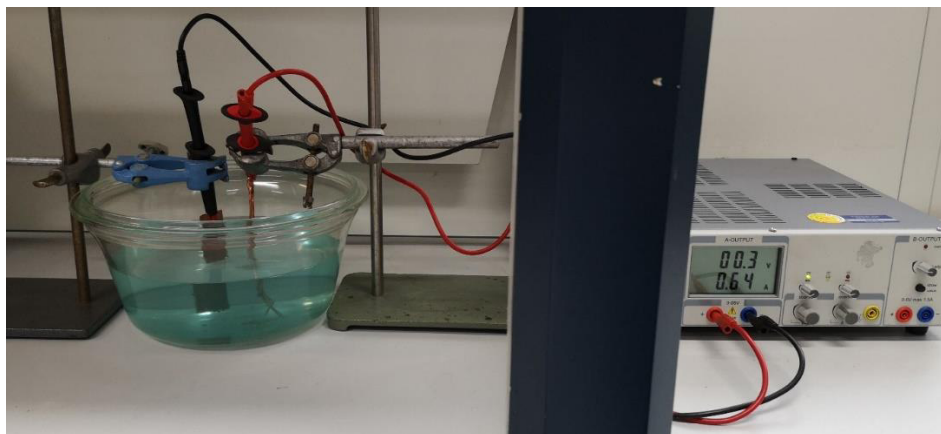


Abbildung 46: Versuchsaufbau zur Abscheidung von Silber bei einer Spannung von 0,3 Volt.

## 7.2 Ergebnisse

Die elementaren Zusammensetzungen der Proben, Filtrate und Rückstände wurden über Röntgenfluoreszenzanalysen ermittelt.

### 7.2.1 Lösungsversuche

Für die Bestimmung eines geeigneten Lösungsmittels war es entscheidend, dass die herausgearbeiteten Zielstoffe gut in Lösung gingen. Zur Beurteilung wurde die Differenz des Massenanteils von Ausgangsprobe und Rückstand herangezogen. Die somit herausgelösten Massenanteile von Silber, Kupfer, Blei, Tellur, Cadmium und Selen sind exemplarisch für verdünnte Lösungsmittel in Abbildung 47 dargestellt.

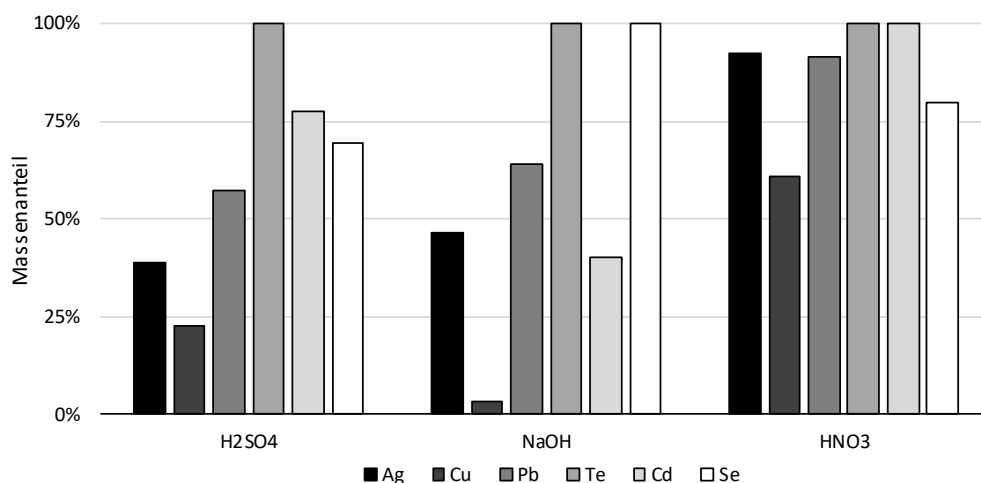


Abbildung 47: Vergleich der herausgelösten Massenanteile bei unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Die Versuche zeigten auf, dass sich verdünnte Salpetersäure am besten als Lösungsmittel für die gewählten Zielmetalle eignete. Dabei war eine verbesserte Löslichkeit bei höheren Temperaturen festzustellen. Der Rückstand der filtrierten Lösung wies nur noch vernachlässigbar geringe Spuren von Silber, Kupfer, Blei und Selen auf. In Abbildung 48 ist exemplarisch das Filtrat und der Rückstand eines Lösungsversuches mit verdünnter Salpetersäure bei 80°C dargestellt.

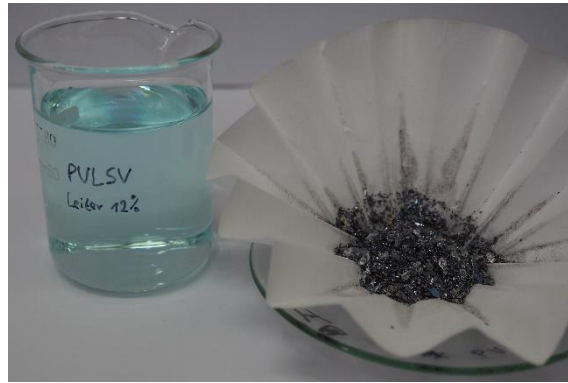


Abbildung 48: Lösung von Metallen in verdünnter Salpetersäure mit gefiltertem Rückstand.

### 7.2.2 Rückgewinnung von Zielmetallen

Durch Zugabe von verdünnter Salzsäure konnten Silber und Blei aus dem Filtrat als Silberchlorid und Bleichlorid herausgefällt werden. Dieses ließ sich stark angereichert im Niederschlag nachweisen.

In den Zementationsversuchen und elektrolytischen Versuchen konnte ein Absetzen von Stoffen an den Metallen beobachtet werden. Auf den Gefäßböden sammelten sich Niederschläge an. In Abbildung 49 ist ein solcher Niederschlag als Anodenschlamm bei einem elektrolytischen Versuch deutlich sichtbar.



Abbildung 49: Elektrochemischer Versuch zur Abscheidung von Silber.

Die an den Elektroden abgesetzten Stoffe und die Niederschläge wurden durch Röntgenfluoreszenzanalysen auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Dabei wurden selektive Massengehalte an Kupfer von bis zu 99,7 % nachgewiesen. Der massenbezogene Silberanteil im Niederschlag betrug 94 %. Im verbliebenen Anteil lagen keine kritischen Reststoffe vor. Entscheidend für den Metallaustausch war, dass die zugegebenen Elemente ein niedrigeres Standardpotential aufwiesen als die Zielmetalle. Während eine Silberrückgewinnung durch Zugabe von Kupfer realisierbar war, konnte Kupfer durch Zugabe von Zink rückgewonnen werden.



### **7.3 Bewertung**

Von den untersuchten Lösungsmitteln zeigte sich der Einsatz von verdünnter Salpetersäure als gut geeignet auf, um die entscheidenden Wertstoffe Silber und Kupfer und die Schadstoffe Cadmiumtellurid und Blei aus den Fraktionen in Lösung zu bringen. Dabei lag bei einer Temperierung auf 80 °C eine verbesserte Löslichkeit vor als bei Umgebungstemperatur.

Für die Wiedergewinnung von Kupfer und Silber sind im Elektroschrottreycling gängige Verfahren etabliert. Diese können auf die mit dem entwickelten Trenn- und Aufbereitungsverfahren erzeugten Fraktionen angewendet werden. Über eine Zementation oder Elektrolyse kann Silber und Kupfer selektiv zurückgewonnen werden.

## 8. Auslegung im technischen Maßstab

Für die Aufbereitung von gemischten Photovoltaikmodulen, wie sie im Entsorgungsstrom aufkommen, wurden mehrere Verfahrensschritte untersucht. Auf Basis der durchgeführten Versuche wurde ein gesamtheitliches Konzept entwickelt, das sich auf die Behandlung der gemischten Module und auf die Schadstoffentfrachtung konzentriert. Zur Vermeidung eines hohen Energieeinsatzes durch thermische Prozesse und zur Verminderung von Chemikalieneinsätzen wurde das Verfahren mit Priorität auf mechanische Prozessschritte ausgelegt. Die Dimensionierung erfolgte in einem technischen Maßstab. Als Aufgabematerial wurden gemischte Photovoltaikmodule nach den definierten Massenanteilen aus Tabelle 3 ausgewählt.

### 8.1 Manuelle Demontage

Im ersten Prozessschritt der Aufbereitung stand die Annahme und manuelle Demontage der entsorgten Photovoltaikmodule. Der technische Maßstab unterschied sich hier nicht von den untersuchten Demontageversuchen im IUTA Entsorgungsfachbetrieb. Durch die manuelle Demontage ließen sich bereits 17 % der Gesamtmasse der Photovoltaikmodule abtrennen.

### 8.2 Zerkleinerung

Als großtechnische Anlage wurde eine Hammermühle zur Zerkleinerung der Photovoltaikmodule ausgewählt, die die geeigneten Druck-, Schub- und Schlagbeanspruchungen aufbringt.

Bei der Zuführung der Module taten sich aufgrund der großflächigen Modulmaße Schwierigkeiten auf. Durch eine Vorzerkleinerung konnte diese Problematik gelöst werden. Dazu wurde eine Rotorschere vom Typ Artech RS 110 vorgeschaltet (Abbildung 50).



Abbildung 50: Eingesetzte Artech RS 110 Rotorschere.

Die vorzerkleinerten Photovoltaikmodule lagen nach der Behandlung in der Rotorschere in einem Korngrößenbereich von unter 100 mm vor und konnten der ausgewählten Hammermühle zugeführt werden. Diese hatte eine 600 mm breite Materialzuführung (Abbildung 51) und war mit 10 mm breiten Hämmern ausgestattet.



Abbildung 51: Eingesetzte Hammermühle zur Nachzerkleinerung des Materials.

Aufgrund der rotierenden Hammerschlegel konnte das spröde Glas ausreichend vom Kunststoff gebrochen und heruntergeschlagen werden. Entscheidend dabei war, dass einerseits die Kunststoffpartikel in der Ausgangsfraction ohne weitere Anhaftungen vorlagen, andererseits aber keine vollständige Übermahlung der Glaspartikel auftrat. Nach der Behandlung in der Hammermühle waren nur geringe Anhaftungen an den Kunststoffstücken festzustellen (siehe Abbildung 52).



Abbildung 52: Grobe Kunststoffstücke nach der Zerkleinerung in der Hammermühle.

Neben der ausreichenden Verbundlösung war es zusätzlich wichtig die Korngrößenverteilung der Ausgangsfraction als Kriterium heranzuziehen. Die in Abbildung 53 dargestellten einzelnen Fraktionen basieren auf den definierten Fraktionen aus Tabelle 8.

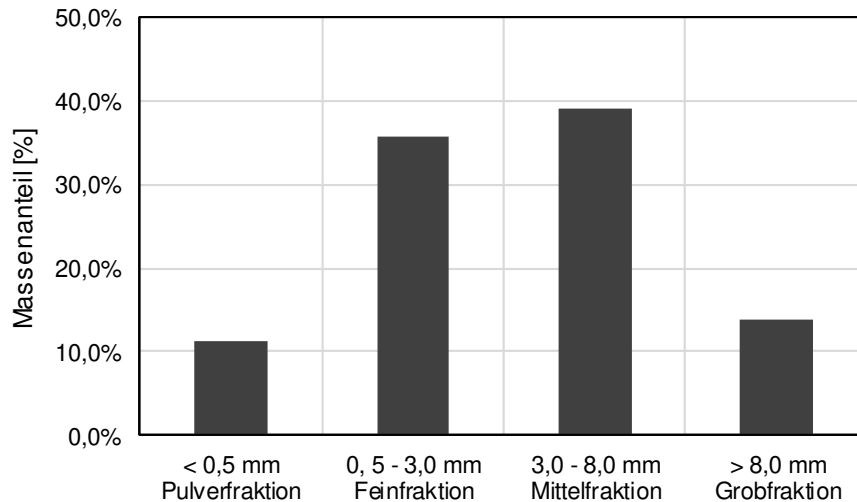


Abbildung 53: Korngrößenverteilung der Ausgangsfraktion der Hammermühlenversuche.

Nur knapp über 10 % der Masse der Eingangsfraktion finden sich als schwer aufzubereitendes Pulver wieder. Im Bereich der aufgeschlossenen Feinfraktion liegen etwa 35 Massenprozent vor. Diese Verteilung ist entscheidend für die weitere wirtschaftliche Aufbereitung der einzelnen Fraktionen. Die Problematik der starken Verbünde, die durch die widerstandsfähigen Ethylen-Vinylacetat-Folien hervorgerufen werden, kann durch den Einsatz einer Hammermühle mit Prall-, Schlag- und Schubbeanspruchung weitestgehend gelöst werden. Dennoch liegen Glasstücke vor allem in der Mittelfraktion oft noch mit Anhaftungen vor. Darunter zählen weiterhin Verbünde aus Glas und Kunststoff, sowie Glasstücke mit Halbleiterschichten (vergleiche Abbildung 25).

### 8.3 Entschichtung

Zur Entschichtung der wert- und schadstoffhaltigen Halbleiterschichten wurden die Erkenntnisse aus den Versuchen mit dem Überkopfrüttler herangezogen. Während der Abrieb der Schichten durch eine gegenseitige Reibung der Partikel untereinander zielführend war, konnten aufgrund der geringen Aufgabemasse hingegen keine ausreichenden Reibungskräfte erzeugt werden. Zur Verstärkung der Reibungskräfte wurde ein Schwingturm mit größerer Dimensionierung und erhöhtem Aufgabevolumen eingesetzt (Abbildung 54).



Abbildung 54: Schwingturm mit Austrag und Lochsieb.

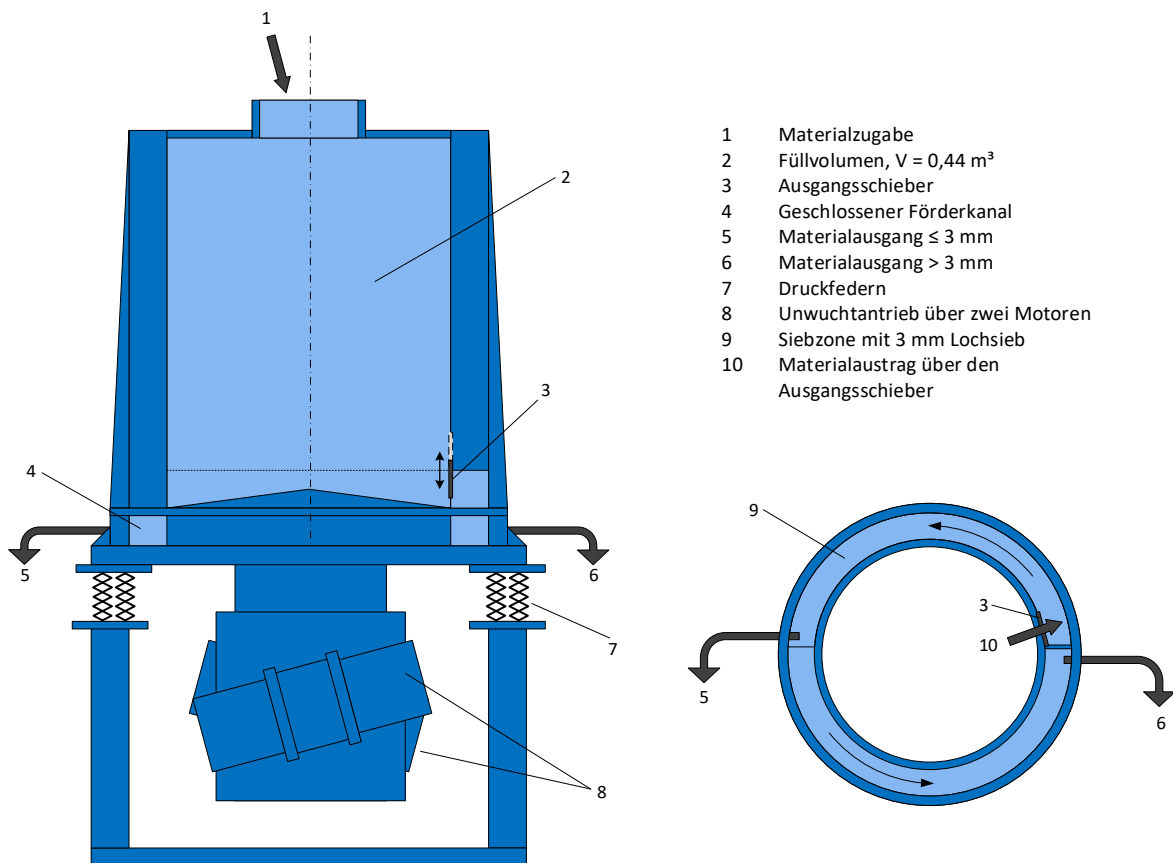


Abbildung 55: Aufbau und Funktionsweise des Schwingturms (links) mit geschlossenem Förderkanal (rechts) für das Ausgangsmaterial.

### 8.3.1 Versuchsdurchführungen

In verschiedenen Versuchen wurde die Entschichtung der Halbleiterschichten erprobt. Dazu wurde das Aufgabematerial über die Öffnung an der Oberseite des Schwingturms in den etwa 0,44 m<sup>3</sup> großen Zylinder gegeben (siehe Abbildung 55). Solange der Ausgangsschieber geschlossen war, verblieb das Material im Zylinder. Die an der Unterseite angebrachten Unwuchtmotoren versetzten den Turm mit dem Material in Schwingung, wodurch ein Aneinanderreiben der Partikel erzwungen wurde. Eine Entschichtung der Halbleiterschichten war angestrebt ohne das Material unnötig stark zu zerkleinern. Dazu wurde durch Variation der in Tabelle 16 aufgezeigten Parameter der Einfluss auf den Grad der Zerkleinerung und Entschichtung untersucht.

Tabelle 16: Variation von Parametern bei der Durchführung von Versuchen im Schwingturm.

Parameter	Parametervariationen
Verweilzeit	30 min, 60 min, 120 min
Probenmasse	47 kg, 112 kg, 220 kg
Korngröße des Aufgabematerials	Vollständiges vorzerkleinertes Material, einzelne Fraktionen

Als Aufgabematerial wurden die in der Hammermühle zerkleinerten Photovoltaikmodule verwendet. Zur Analyse wurden Korngrößenverteilungen vor und nach der Behandlung im Schwingturm ermittelt. Zusätzlich waren Röntgenfluoreszenzanalysen zur Bestimmung der kritischen Halbleitermaterialien in den Ausgangsfraktionen notwendig. In Abbildung 56 ist der vollständig gefüllte Schwingturm mit vorzerkleinertem Material exemplarisch abgebildet.



Abbildung 56: Ansicht auf die Öffnung der Materialzugabe des vollständig gefüllten Schwingturms.

Der Einfluss der Verweilzeit und der aufgegebenen Masse der Proben wurde untersucht. Neben der Aufgabe des gesamten Materials aus der Hammermühle wurde zusätzlich ein Versuch durchgeführt, indem die kunststoffhaltige Grobfraction zuvor abgedehnt wurde. Dies konnte über eine Siebmaschine mit einer Trenngrenze von 8 mm erfolgen (siehe Abbildung 57). Die verbliebenen Pulver-, Fein- und Mittelfractionen wurden dem Schwingturm dadurch mit geringerem Kunststoffanteil zugeführt.

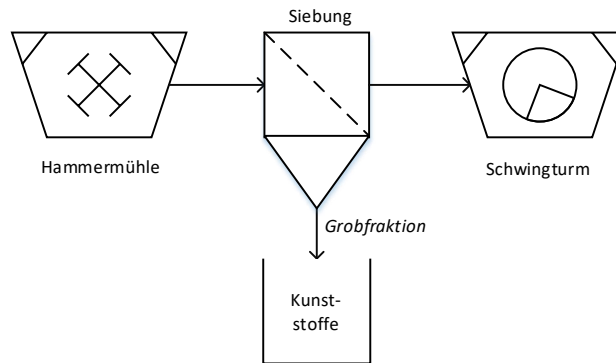


Abbildung 57: Abtrennung der kunststoffhaltigen Grobfraktion vor dem Einsatz des Schwingturms durch eine Siebung bei 8 mm.

### 8.3.2 Ergebnisse

Die Entschichtung des Materials war direkt an eine abrasive Zerkleinerung der einzelnen Partikel gekoppelt. Als Anforderung wurde eine vollständige Entschichtung der kritischen Halbleiterschichten festgelegt bei möglichst geringer Zerkleinerung des Materials. Zusätzlich wurde eine geringe Verweilzeit angestrebt, um einen hohen Durchsatz im Betrieb zu gewährleisten.

In einem Versuch wurde das vollständige Material nach der Zerkleinerung in der Hammermühle in den Schwingturm aufgegeben. Bei Betrachtung der Korngrößenverteilung vor und nach der Behandlung konnte festgestellt werden, dass der Abrieb vorwiegend bei geringen Korngrößen auftrat (Abbildung 58). Ab einer Korngröße von etwa 8 mm konnte durch die Behandlung keine wesentliche Verminderung der Korngröße nachgewiesen werden. Bei großen Stücken ist das Verhältnis von Oberfläche zu Masse geringer als bei kleinen Korngrößen. Dadurch ist die Größenreduzierung durch Abrieb bei großen Stücken über eine Siebklassierung schwer bis nicht feststellbar.

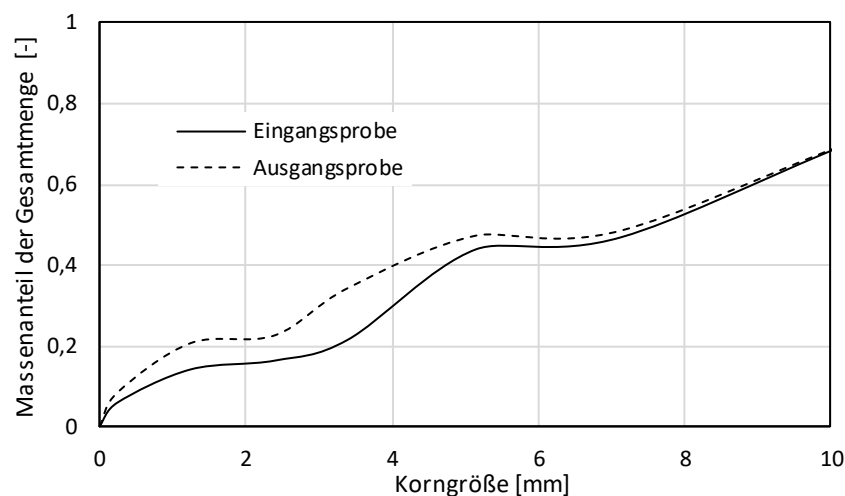


Abbildung 58: Korngrößenverteilung der Ein- und Ausgangspröbe eines Schwingturmversuches.

Weiterhin ließ sich visuell während des Betriebes eine starke Schwingungsdämpfung des Aufgabeguts durch den darin vorhandenen Kunststoff feststellen.

Um den Einfluss der Verweilzeit, der Probenmasse und der Zusammensetzung der aufgegebenen Probe auf die Entschichtung zu untersuchen, wurde ein Vergleichsparameter festgelegt. Dabei wurde die Annahme getroffen, dass das abgeriebene Material sehr feinkörnig vorlag und demnach in der Pulverfraktion ausgetragen wurde. Der Massenanteil der Pulverfraktion zur gesamten Probe wurde als Konzentration  $c$  definiert. Der Quotient von ausgegebener Konzentration zur aufgegebenen Konzentration der Proben bildete den Steigerungsfaktor  $w$ :

$$w = \frac{c_{\text{Pulverfraktion, Ausgang}}}{c_{\text{Pulverfraktion, Eingang}}}$$

Ein hoher Wert des Steigerungsfaktors  $w$  deutet auf einen verstärkten Abrieb der Partikel hin. Für die Untersuchungen zu Verweilzeit, Probenmasse und Zusammensetzung wurden jeweils ein Referenzversuch und ein Versuch mit variiertem Parameter durchgeführt. Um Quereinflüsse ausschließen zu können, wurden für die Versuche die beiden anderen Parameter konstant gehalten.

Abbildung 59 zeigt den Einfluss der Verweilzeiten auf. Dabei war bei einer Verdopplung der Verweilzeit eine Steigerung des Abriebs von Faktor 1,65 auf 2,64 festzustellen.

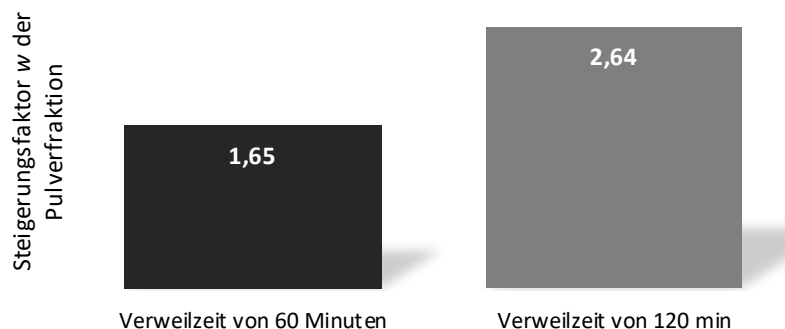


Abbildung 59: Steigerungsfaktor für den Zerkleinerungsgrad bei Variation der Verweilzeit.

Noch deutlicher fiel die Steigerung bei einer Erhöhung der Probenmasse aus, wie in Abbildung 62 dargestellt ist.



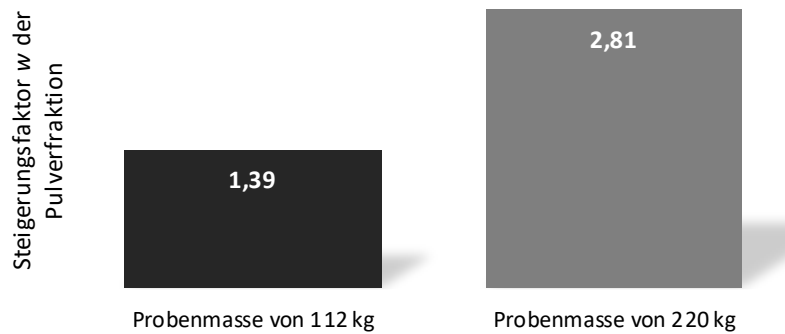


Abbildung 60: Steigerungsfaktor für den Zerkleinerungsgrad bei Variation der aufgegebenen Probenmasse.

Bei gleicher aufgebener Probenmasse konnte durch vorherigen Abzug der kunststoffhaltigen Grobfraktion ein verstärkter Abrieb des Materials nachgewiesen werden (Abbildung 61). Dies deckt sich mit der Beobachtung der Schwingungsdämpfungen durch die Kunststoffe, die während des Betriebes beobachtet wurden.

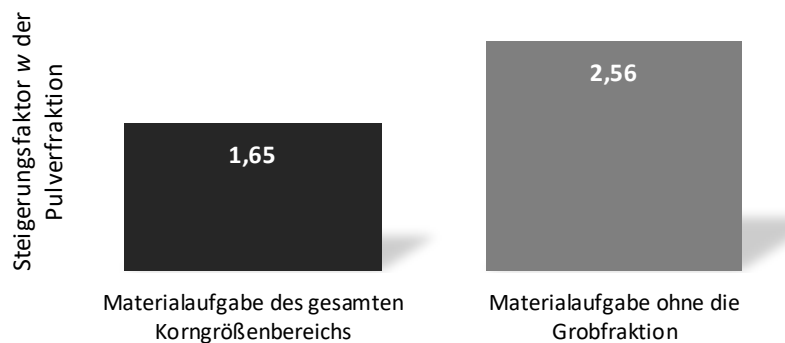


Abbildung 61: Steigerungsfaktor für den Zerkleinerungsgrad bei Variation der Zusammensetzung des Aufgabematerials.

Die Entschichtung der Dünnschichtmodule wurde in ersten Schritten visuell untersucht. Dabei konnte bereits eine hinreichende Entschichtung der Glasfraktionen festgestellt werden (Abbildung 62).

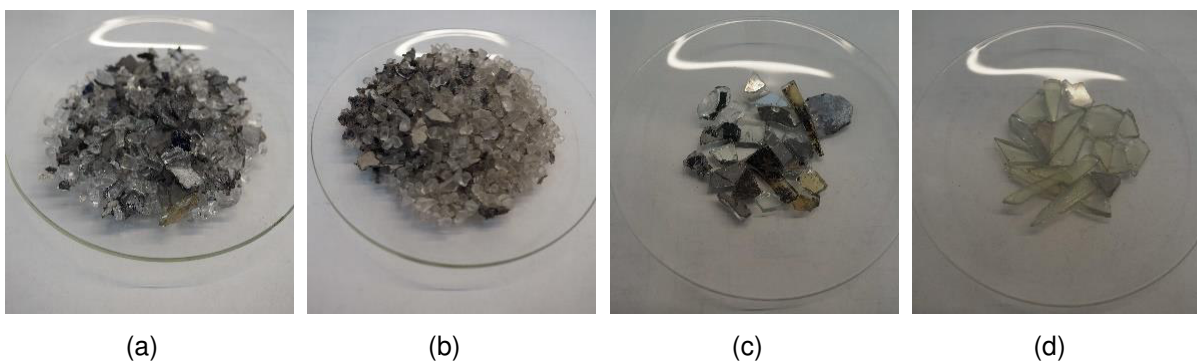


Abbildung 62: Eingangsfraction (a) und Ausgangsfraction (b) eines Schwingturmversuches und spezifische Ansicht der Glasstücke mit Halbleiterschichten vor (c) und nach (d) dem Prozess.

Zur Überprüfung wurden Röntgenfluoreszenzanalysen der entschichteten Glasstücke durchgeführt, um eine Abreicherung der Schadstoffe zu bestätigen. Nach verschiedenen Verweilzeiten wurde die Abreicherung von Cadmium und Tellur an den Glasstücken festgestellt (Tabelle 17).

Tabelle 17: Massenanteile der Halbleiterschichten von Glasstücken aus CdTe-Modulen nach verschiedenen Verweilzeiten im Schwingturm.

Massenanteile	t = 0	t = 1	t = 2
Cadmium	45,33 %	0,42 %	0,00 %
Tellur	48,58 %	0,28 %	0,00 %
Glas	1,39 %	98,47 %	99,74 %
Sonstige	4,70 %	0,83 %	0,26 %

Zusätzlich wurde durch Röntgenfluoreszenzanalysen der Pulverfraktion festgestellt, dass eine Anreicherung der Schadstoffe in dieser Fraktion durch die Schwingturbbehandlung erfolgte. Dazu wurde eine Veränderung der Wert- und Schadstoffkonzentrationen unter dem Parameter  $k$  gebildet:

$$k = \frac{C_{Ausgang} - C_{Eingang}}{C_{Eingang}}$$

In Abbildung 63 ist die Zu- und Abnahme ausgewählter Wert- und Schadstoffe dargestellt.

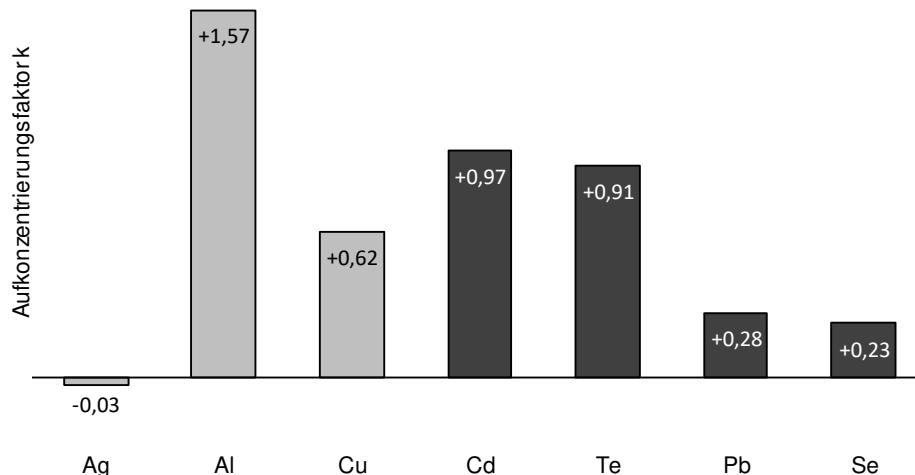


Abbildung 63: Veränderung der Wertstoff- und Schadstoffkonzentrationen in der Pulverfraktion durch die Behandlung im Schwingturm.

Der Massenanteil an Silber blieb unverändert. Hingegen war eine deutliche Steigerung der Wertstoffe Aluminium und Kupfer festzustellen. Auf der Schadstoffseite konnte vor allem eine Anreicherung des gesundheitsgefährdendem Cadmiumtellurid beobachtet werden. Weiterhin wurden erhöhte Werte der Schadstoffe Blei und Selen in der

ausgetragenen Pulverfraktion im Vergleich zur aufgegebenen Pulverfraktion gemessen.

Bei den Röntgenfluoreszenzanalysen konnten keine nennenswerten Anteile der kritischen Elemente Indium und Gallium nachgewiesen werden. Beide Massenanteile lagen nach den Schwingturmversuchen gerade einmal im unteren ppm-Bereich von 20 mg/kg vor. Dieser geringe Anteil war ein Ausschlusskriterium für eine Gewinnung der Elemente. Aufgrund von Literaturangaben, die von höheren Massenanteilen ausgehen, wurden einzelne Analysen von Photovoltaikmodulen auf CIGS-Basis durchgeführt. Bei der Bestimmung der einzelnen Bruchfragmente stellte sich heraus, dass die aufgedampfte Dünnschicht auf dem Rückseitenglas in erster Linie aus Schwefel und Molybdän bestand (Abbildung 64). Messbare Konzentrationen von Indium, Gallium und Selen bis zu 100 ppm ließen sich in den Folienstücken nachweisen. Eine Aufbereitung der Kunststofffraktion ist aufgrund der geringen Anteile an CIGS Modulen im derzeitigen Entsorgungsstrom und der dadurch sehr geringen Massenanteile an Indium und Gallium nicht effizient realisierbar.

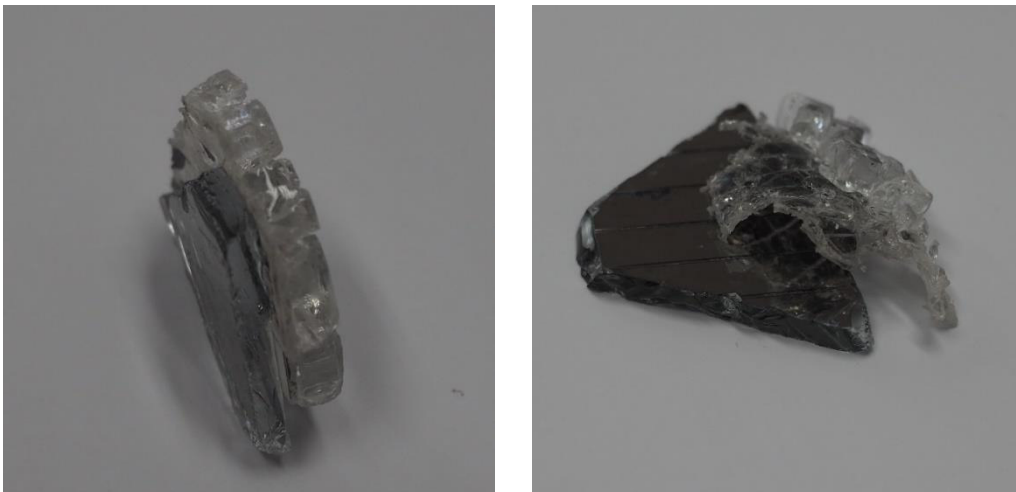


Abbildung 64: Bruchstücke eines CIGS-Moduls mit den erkennbaren Schichten: Glas mit Dünnschicht, Folie mit Halbleiterschicht und Frontglas.

### 8.3.3 Bewertung

Bei Versuchen im Technikumsmaßstab konnte die Entschichtung der Halbleiterschichten erfolgreich im Schwingturm durchgeführt werden. Bei der Materialaufgabe war entscheidend, dass der Kunststoffanteil möglichst gering ausfiel um einen hohen Grad der Entschichtung zu ermöglichen. Dazu wurde das kunststoffreiche Grobgut mit einer Korngröße von 8 mm und größer über eine vorgeschaltete Siebung abgeführt. Das restliche vorzerkleinerte Material wurde vollständig aufgegeben. Ein großes Aufgabevolumen verstärkte den Effekt der Entschichtung aufgrund des hohen Eigengewichtes und der damit verbundenen stärkeren Reibungseffekte der Partikel untereinander. Die Verweilzeiten im Schwingturm lassen sich geringhalten, indem das Aufgabevolumen maximiert wird. Dadurch lässt sich ein kontinuierlicher Betrieb mit halb geöffnetem Ausgangsschieber ermöglichen.

Die abgeriebenen Halbleiterschichten konnten durch chemische Analysen in der Pulverfraktion angereichert wiedergefunden werden. Gleichzeitig wurde eine Entschichtung der Glaspartikel durch Röntgenfluoreszenzanalysen nachgewiesen. Die Entschichtung der Halbleitermaterialien war zielführend um die Schadstoffe Cadmium, Tellur und Selen selektiv in einer Ausgangsfraktion zu konzentrieren. Eine Schadstoffverschleppung dieser Stoffe konnte somit unterbunden werden. Die interessierenden, kritischen Stoffe Indium und Gallium konnten nur in sehr geringen Massenanteilen nachgewiesen werden. Dadurch ist eine effiziente Aufarbeitung dieser Stoffe zum aktuellen Zeitpunkt nicht gegeben.

## 8.4 Separation und Sortierung

Das Material, das aus dem Schwingturm austrat, lag in einem Korngrößenbereich von 0 bis 8 mm vor. Zur weiteren Behandlung wurde eine Siebung durchgeführt, um das Material in die definierte Pulver-, Fein- und Mittelfraktion aufzuteilen (Abbildung 65).

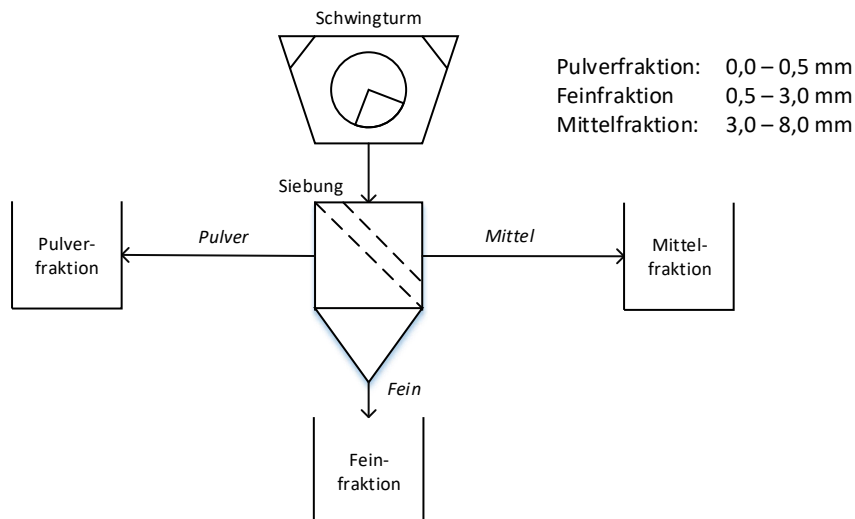


Abbildung 65: Siebung zur Klassierung des Materials in eine Pulver-, Fein- und Mittelfraktion.

### 8.4.1 Stromsortierung

Eine Stromsortierung im Zick-Zack-Sichter erwies sich in Laborversuchen als zielführend zur Separation von leichten Kunststoffpartikeln von schweren Glas- oder Verbundpartikeln. Aufgeschlossene Kunststoffpartikel lagen vermehrt in der Mittelfraktion vor. Den restlichen Massenanteil der Mittelfraktion machten unaufgeschlossene Partikel aus. Mit einem Zick-Zack-Sichter konnten die Kunststoffpartikel aus der Fraktion abgeschieden werden und der Kunststofffraktion zugeführt werden. Das unaufgeschlossene Gut wurde zur weiteren Zerkleinerung in die Hammermühle zurückgeführt (Abbildung 66).

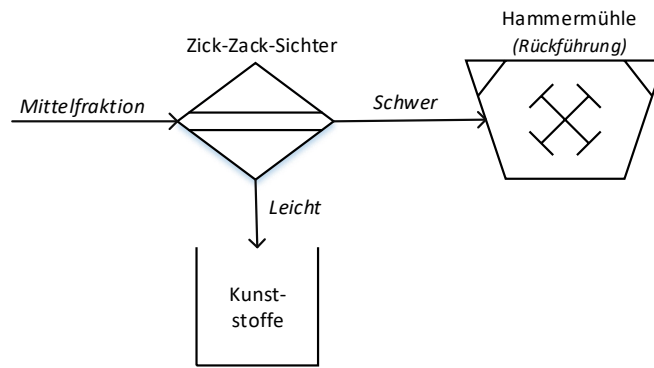


Abbildung 66: Rückführung der Mittelfraktion in die Hammermühle mit Abscheidung der reinen Kunststoffpartikel über einen Zick-Zack-Sichter.

### 8.4.2 Elektrostatische Separation

Die Feinfraktion mit Korngrößen zwischen 0,5 und 3 mm lag weitestgehend aufgeschlossen vor. Durch die Behandlung im Schwingturm konnten letzte Anhaftungen von Halbleiterschichten entfernt werden. Verbleibende Glaspartikel machten einen Massenanteil von etwa 99 % aus, während der restliche Anteil zum Großteil aus Metallen wie Silizium, Silber und Kupfer bestand. Basierend auf der Separation im Allmetallabscheider wurde ein Korona-Walzen-Scheider (KWS) zur Trennung der stark leitfähigen Metalle verwendet, der im Vergleich zur Wirbelstromabscheidung auch bei sehr geringen Korngrößen einsetzbar ist (Abbildung 67).

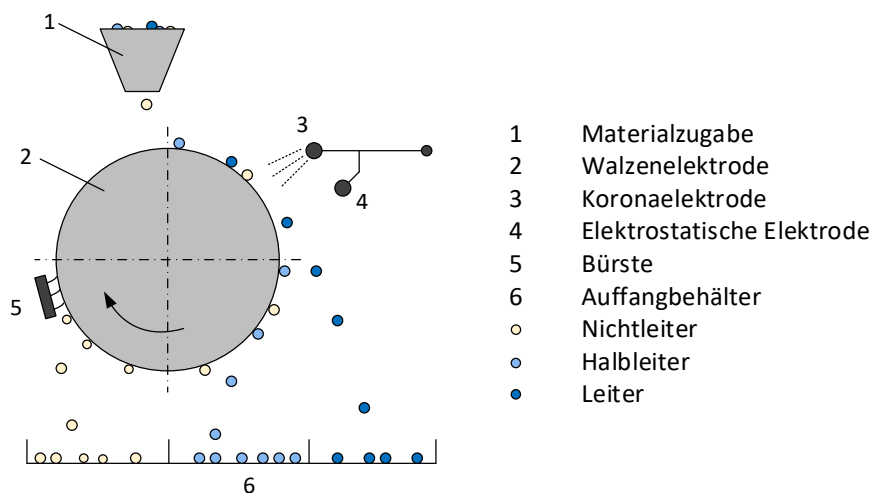


Abbildung 67: Prinzipskizze eines Korona-Walzen-Scheiders zur Trennung dreier Stoffe unterschiedlicher Leitfähigkeit.

Das Aufgabegut wurde über eine sogenannte Korona-Elektrode statisch aufgeladen. Stoffe mit einer hohen Leitfähigkeit entluden sich über die Walzenelektrode und fielen mit der Drehgeschwindigkeit in ballistischer Wurf Funktion ab. Die Partikel mit geringer Leitfähigkeit konnten ihre aufgebrachte Ladung nicht schnell genug abgeben und blieben daher an der Walze haften. Diese wurden durch eine Abstreifbürste gesondert in einem Auffangbehälter gesammelt. Für eine geeignete Separation lassen sich

Parameter wie die Spannung der Elektroden, die Walzendrehgeschwindigkeit und die Einstellwände der Auffangbehälter variieren. Zur einwandfreien Funktionsweise waren mehrere Anforderungen an das Aufgabegut gegeben. Der Korngrößenbereich sollte klein gewählt sein um die Einflüsse der Schwerkraft beim Abwurf der Leiterpartikel zu minimieren. Bei gleicher Walzengeschwindigkeit hatten verschieden große Partikel ein unterschiedliches Bestreben die Walze zu verlassen. Zusätzlich war eine geringe Feuchte des Aufgabegutes zu garantieren, da vor allem Glaspartikel mit einer Restfeuchte eine erhöhte Leitfähigkeit aufweisen konnten und die Trennschärfe somit vermindert wurde. Ebenfalls war die Aufgabe von vollständig aufgeschlossenen und staubfreien Partikeln zu gewährleisten.

Die Feinfraktion wurde in einem zweistufigen KWS-L der hamos GmbH separiert, wobei die mittlere Fraktion der ersten Stufe einer zweiten Stufe zugeführt wurde. Dabei war dem Prozess eine Trocknung vorgeschaltet um den Gehalt an Restfeuchte zu minimieren. Die prozentualen Massenanteile der Ausgangsfraktionen sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Massenanteile einer zweistufigen Separation im Korona-Walzen-Scheider.

Massenanteile	Nichtleiter	Halbleiter	Leiter
Nach Stufe 1	84 %	9 %	7 %
Nach Stufe 2	91 %	1 %	8 %

Der massenbezogene Glasanteil der Nichtleiter-Fraktion lag bei über 99 %. Die Leiter-Fraktion beinhaltete Wertstoffe wie Silizium, Silber und Kupfer, enthielt aber weiterhin Anteile von Glas. Über Röntgenfluoreszenzanalysen konnte eine wesentliche Übereinstimmung der Zusammensetzung der Halbleiter-Fraktion und der Nichtleiter-Fraktion festgestellt werden. Aus diesem Grund wurden beide Fraktionen zusammengeführt. Für eine verbesserte sortenreine Sortierung sind weitere Versuche mit Variation der Parameter notwendig. Die beiden Hauptausgangsfractionen sind in Abbildung 68 dargestellt.

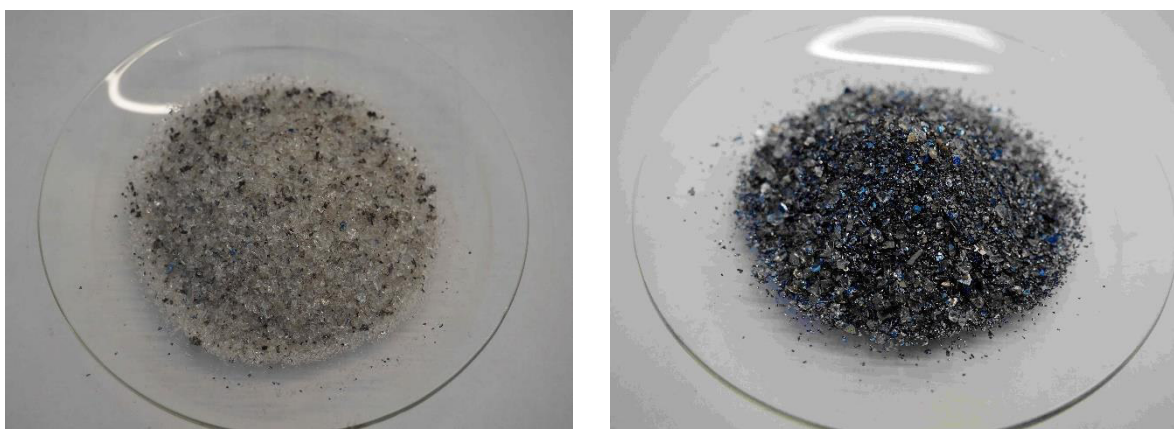


Abbildung 68: Nichtleiter-Fraktion (links) und Leiter-Fraktion (rechts) nach der elektrostatischen Separation im Korona-Walzen-Scheider.

## 8.5 Entwickeltes mechanisches Verfahrenskonzept

Das vollständige mechanische Verfahrenskonzept ist in Abbildung 69 dargestellt. Die entsorgten Photovoltaikmodule werden in einem ersten Schritt von den Aluminiumrahmen und Anschlussdosen befreit. Dabei entfällt aufgrund der gemischten Aufbereitung eine aufwändige manuelle Sortierung der verschiedenen Technologietypen an Photovoltaikmodulen. Ein Massenanteil von 14,5 % an Aluminium und 2,5 % an Anschlussdosen und Kabeln kann durch die Demontage separiert werden. Für beide Ausgangsfractionen sind Verfahren zur stofflichen Verwertung Stand der Technik. Die verbleibenden Module werden in einer Rotorschere auf eine geeignete Bruchgröße vorzerkleinert und dann einer Hammermühle zugeführt. Die Prall-, Schlag- und Druckbeanspruchungen der Hammerschlägel können das spröde Glas weitestgehend vom duktilen Kunststoff abtrennen. Grobe Kunststoffpartikel mit einem Massenanteil von 10 % der Gesamtmasse lassen sich daraufhin über eine Siebung separieren, während die feineren und zum Teil unaufgeschlossenen Partikel in einen Schwingturm aufgegeben werden. Hier kommt es aufgrund von erzeugten Schwingungen zur gegenseitigen Entschichtung des Aufgabegutes. Dabei ist das hohe Eigengewicht des Materials zielführend um die Halbleiterschichten vom Glas abzutrennen. Über eine anschließende Siebung werden die abgetrennten Halbleiterschichten mit feinkörnigen Glaspartikeln in einer Pulverfraktion abgeschieden. Der Massenanteil dieser Fraktion beläuft sich auf etwa 18,5 %. Aufgeschlossene Partikel aus dem Schwingturm werden durch die Siebung in einer Feinfraktion konzentriert und können über eine elektrostatische Separation in einem Corona-Walzen-Scheider in eine Nichtleiter- und Leiter-Fraktion aufgetrennt werden. Die Nichtleiter-Fraktion liegt dabei mit einem Massenanteil von 48 % deutlich über der Leiter-Fraktion mit einem Massenanteil von 4,5 % an der Gesamtmasse. Die Mittelfraktion, die den Schwingturm verlässt, zeichnet sich durch vorwiegend unaufgeschlossene Partikel aus. Aufgeschlossene leichte Kunststoffpartikel können über einen Zick-Zack-Sichter abgeschieden werden und der separierten Kunststofffraktion zugeführt werden. Dadurch können weitere zwei Massenprozent der Photovoltaikmodule selektiert werden. Die restlichen unaufgeschlossenen Partikel werden in die Hammermühle rückgeführt und weiter aufbereitet.

Entscheidend beim erarbeiteten Verfahren ist eine Konzentration der Schadstoffe in zwei volumenreduzierten Fraktionen. Die Schadstoffe der Halbleiterschichten, wie Cadmium, Tellur und Selen, werden in der Pulverfraktion angereichert, während Blei in der Pulver- und der Leiter-Fraktion angesammelt wird. Die verbleibenden vier Ausgangsfractionen liegen somit schadstofffrei vor und können stofflich verwertet werden.

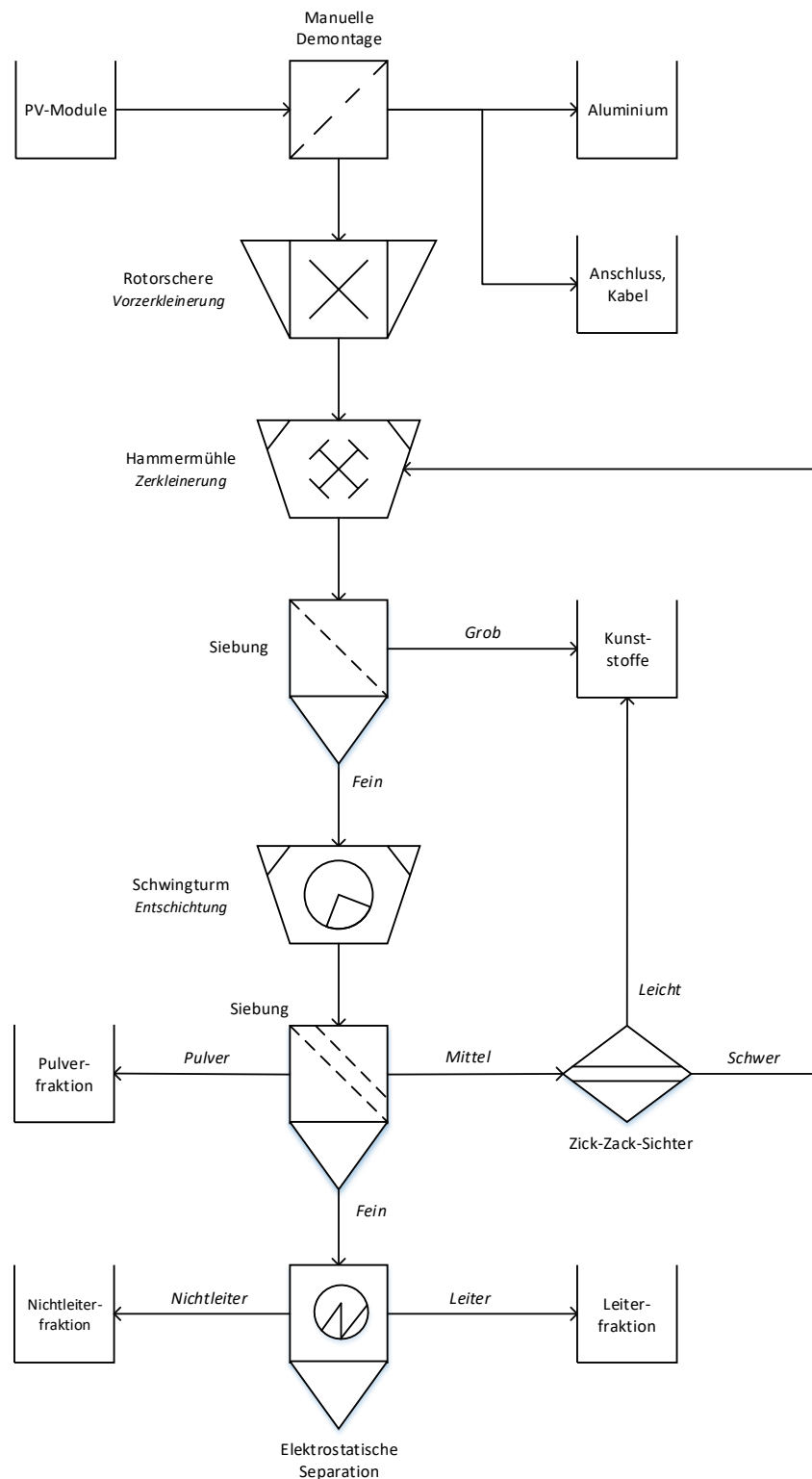


Abbildung 69: Verfahrenskonzept der mechanischen Aufbereitung von Photovoltaikmodulen.

## 8.6 Bewertung der Ausgangsfraktionen

Für die Ausgangsfraktionen Aluminium, Kunststoffe und die Kabel sind gängige Verwertungsverfahren etabliert. Die selektiv gewonnenen Fraktionen können an Recyclingunternehmen weitergegeben werden. Für die Pulver-, Leiter- und Nichtleiterfraktion wurden Verwertungsmöglichkeiten untersucht. Dazu wurden die



Massenanteile der Fraktionen aus Einzelversuchen über Röntgenfluoreszenzanalysen bestimmt. Der Fokus lag auf dem Glas- und Siliziumgehalt, den Wertstoffen Silber, Kupfer und Aluminium, sowie den Schadstoffen Blei, Cadmium, Tellur und Selen. Die Massenanteile der jeweiligen Stoffe sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Massenanteile der Pulver-, Leiter- und Nichtleiter-Fraktion.

Massenanteil	Pulver- fraktion [18,5 %]	Leiter- Fraktion [4,5 %]	Nichtleiter- Fraktion [48,0 %]
Glas und Silizium	99,00 %	80,00 %	99,50 %
Silber	0,10 %	2,00 %	0,02 %
Kupfer	0,03 %	5,00 %	0,01 %
Aluminium	0,30 %	3,00 %	0,20 %
Blei	0,02 %	4,00 %	0,01 %
Cadmium	< 0,01 %	0,00 %	0,00 %
Tellur	< 0,01 %	0,00 %	0,00 %
Selen	< 0,01 %	0,00 %	0,00 %
Sonstige Stoffe	0,53 %	6,00 %	0,26 %

Die Pulverfraktion besteht zum Großteil aus Glas und Silizium, das stofflich verwertet werden kann. Durch die Abrasion der Halbleiterschichten sind weiterhin geringe Mengen der Schadstoffe Cadmium, Tellur und Selen in der Fraktion vorhanden. Eine chemische Behandlung zum Herauslösen dieser Stoffe kann durch verdünnte Salpetersäure erfolgen.

Die Leiter-Fraktion beinhaltet große Mengen an Silizium mit Verunreinigungen in Form von Glaspartikeln. Eine vollständige Separation der beiden Komponenten konnte nicht erreicht werden. Durch die elektrostatische Separation wurden die Wertstoffe Silber, Kupfer und Aluminium stark angereichert, ebenso wie der Schadstoff Blei. Zur Rückgewinnung der Wertstoffe und Abscheidung des Schadstoffes Blei kann verdünnte Salpetersäure eingesetzt werden.

Die Nichtleiter-Fraktion mit einem Gesamtmassenanteil von beinahe 50 % besteht im Wesentlichen aus Glas und Silizium. Der Massenanteil von Störstoffen liegt nur bei etwa 0,5 %. Dennoch ist der Einsatz als Behälterglas nicht möglich, da die Anforderungen für diese Anwendung zu hoch liegen (vergleiche Tabelle 20). Zu den alternativen Anwendungsfeldern für die Ausgangsfraktionen mit hohem Glasanteil gehören die Verwertungen als Glaswolle, Schaumglas, Zuschlagmaterial für Beton oder den Straßenbau und der Einsatz in der Keramikindustrie [Mar16].

Tabelle 20: Ablehnungsgrenzen für die Verwertung von aufbereitetem Glas als Behälterglas nach der Richtlinie T120 [BVG14].

Verunreinigungen	Grenze
------------------	--------

KSP	50 g/t
NE-Metalle	5 g/t
FE-Metalle	5 g/t
Glaskeramik > 10 mm	5 g/t
Glaskeramik <= 10 mm	5 g/t
Lose Organik	500 g/t
Feuchte	5 %
Schwermetalle	200 ppm

Eine Übersicht der einzelnen Ausgangsfractionen mit Massenanteilen und Verwertungsmöglichkeiten ist in Tabelle 21 dargestellt. Dabei können die Nichtleiter-Fraktion und die chemische behandelte Pulverfraktion zusammengeführt und stofflich als Glaswolle, Schaumglas oder Zuschlagmaterial verwertet werden.

Tabelle 21: Ausgangsfractionen der mechanischen Aufbereitung mit Möglichkeiten zur Aufarbeitung oder Verwertung.

Ausgangs-fractionen	Massen-anteil	Relevante, stoffliche Zusammensetzung	Weiterbehandlung, Verwertung
Aluminium	14,5 %	Aluminium	Aluminiumrecycling
Anschluss, Kabel	2,5 %	Kunststoffe, Kupfer	Kabelrecycling
Kunststoffe	12,0 %	Kunststoffe mit sehr geringen Anteilen von Glas und Metallen	Aufarbeitung oder energetische Verwertung
Pulverfraktion	18,5 %	Zum Großteil Glas, Geringe Anteile von Wert- und Schadstoffen	Chemische Behandlung zur Schadstoffentfrachtung; stoffliche Verwertung des Glases
Nichtleiter-Fraktion	48,0 %	Zum Großteil Glas, geringe Anteile von Kunststoffen und Metallen	Stoffliche Verwertung des Glases
Leiter-Fraktion	4,5 %	Großteils Silizium mit Resten von Glas, Anteile von Aluminium, Silber, Kupfer und Blei	Chemische Behandlung zur Schadstoffentfrachtung und Wertstoffgewinnung, stoffliche Verwertung des Glases

## **9. Wirtschaftliche und ökologische Betrachtung**

Die gemeinsame Aufbereitung von verschiedenartigen Photovoltaikmodulen bringt mehrere wirtschaftliche Vorteile gegenüber der Anwendung spezialisierter Aufbereitungsanlagen für einzelne Modultypen. So entfallen vor allem zusätzliche Kosten für die Investitionen und die damit verbundene Abschreibung. Dazu ergänzend werden Betriebskosten minimiert. Weiterhin können Kosten eingespart werden, die durch die manuelle Sortierung der einzelnen Module und den zusätzlichen Logistikaufwand entstehen würden.

### **9.1 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung**

Durch eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurde überprüft, durch welche Rahmenbedingungen eine Aufbereitung von gemischten Photovoltaikmodulen rentabel ist.

#### **9.1.1 Parameter**

Für die Betrachtungen wurden verschiedene Parameter herangezogen. Darunter fielen Literaturdaten wie aktuelle Marktpreise von Stoffen und Chemikalien, Stromkosten und Personalkosten. Weiterhin wurden die Massenanteile der einzelnen Fraktionen und deren Zusammensetzungen herangezogen und in die Berechnungen mit eingebracht. Die Dimensionierungen der Anlagenaggregate und deren Leistungen basieren auf einem stündlichen Durchsatz von bis zu 1.000 kg/h.

In Tabelle 23 im Anhang sind die verschiedenen Parameter aufgeführt. Neben den Leistungsdaten der Anlagenaggregate wurden die Marktpreise interessierender Stoffe aus aktuellen Literaturwerten entnommen. Die Entsorgungskosten und die Preise von Salpetersäure und Zink basieren ebenfalls auf dem Marktpreis. Personal und Betriebskosten wurden unter Einbeziehung der industriellen Stromkosten abgeschätzt. Die erzielbare Demontagemasse pro Mitarbeiter und Stunde wurde aus den eigenen Versuchen hochgerechnet. Dazu wurde aufgrund von kontinuierlichen Betriebsbedingungen und ausgelegten Werkzeugen beim technischen Verfahren ein Faktor von 1,5 auf die Bearbeitungsgeschwindigkeit beaufschlagt. Für die chemische Behandlung wurde ein Verlust von 10 % der Chemikalienmasse pro Stunde angenommen.

#### **9.1.2 Variation der Verwertungen**

Mit den erarbeiteten Daten und Parametern wurden vier unterschiedliche Szenarien auf ihre Wirtschaftlichkeit hin untersucht. Der mechanische Aufbereitungsprozess, wie er in Abbildung 69 dargestellt ist, wurde für alle Szenarien als unveränderliche Basis gleich gehalten. Dadurch blieben sowohl die Personal-, Energie- und Wartungskosten konstant, als auch die erzielbaren Marktpreise durch die Rückgewinnung der Kunststoffe, der Kabel, des Aluminiums und des Glases aus der Nichtleiter-Fraktion (vergleiche Abbildung 70).

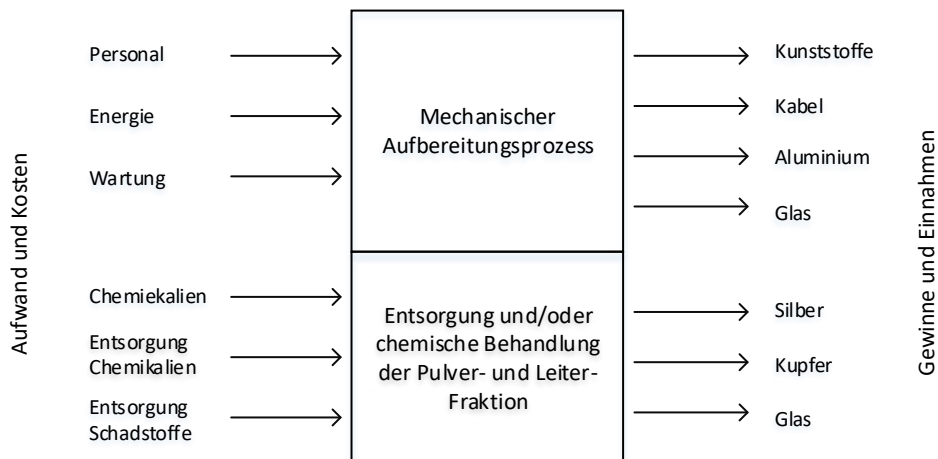


Abbildung 70: Bilanzierung des Aufbereitungsprozesses.

Variiert wurden bei den Szenarien die Verwertungswege der wert- und schadstoffhaltigen Pulver- und Leiterfraktionen. Diese Fraktionen wurden entweder kostenpflichtig entsorgt oder chemisch aufbereitet und somit einer stofflichen Verwertung zugeführt. Bei der chemischen Behandlung fallen die Chemikalien und deren Entsorgung ins Gewicht. Dafür lassen sich die Wertstoffe Silber und Kupfer und das nicht auflösende Glas zurückgewinnen. Die vier Szenarien sind in Tabelle 22 abgebildet.

Tabelle 22: Untersuchte Szenarien zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit.

Szenarien		I	II	III	IV
Pulverfraktion	Entsorgung		X		X
	Stoffliche Verwertung	X		X	
Leiter-Fraktion	Entsorgung			X	X
	Stoffliche Verwertung	X	X		

### 9.1.3 Vergleich der Szenarien

Über die Anzahl der Demontearbeiter zur Abtrennung der Aluminiumrahmen und Anschlussdosen wurde der Durchsatz der Anlage kalkuliert. Bei einer Anzahl von sechs Mitarbeitern für die manuelle Demontage ergab sich ein Durchsatz von 738 kg/h. Für jedes Szenario wurde in Abhängigkeit vom stündlichen Durchsatz die Bilanz aus Einnahmen und Ausgaben gezogen. Dadurch wurden die in Abbildung 71 dargestellten Graphen bestimmt.

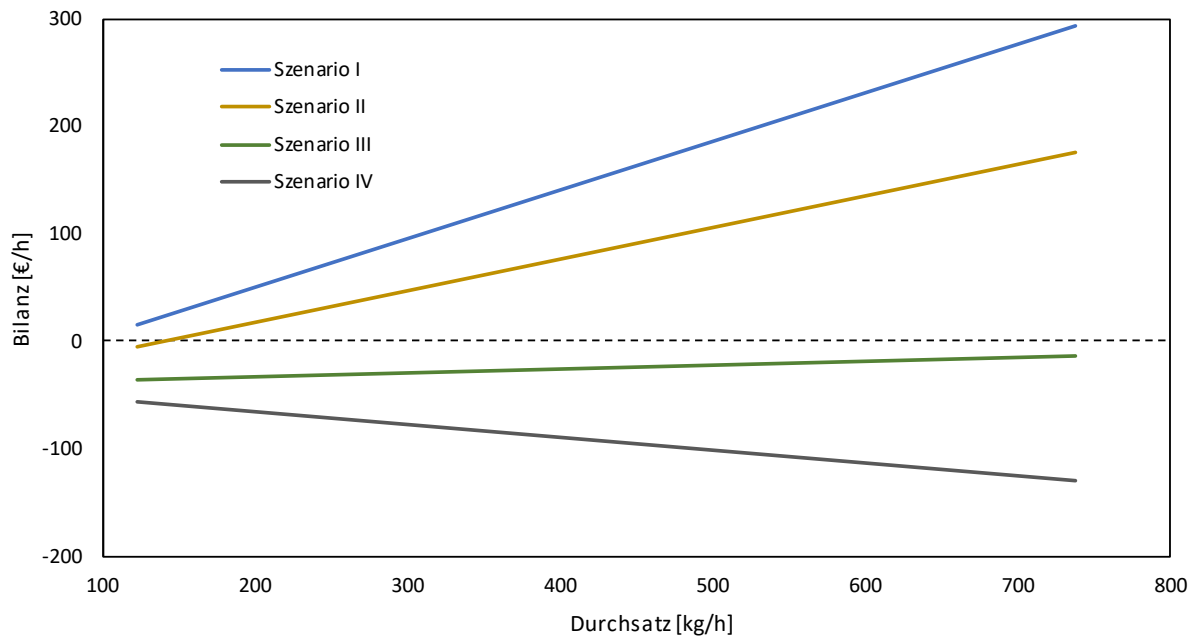


Abbildung 71: Wirtschaftliche Bilanzierung der Einnahmen und Ausgaben in Abhängigkeit des Durchsatzes.

#### 9.1.4 Bewertung

Nach den getroffenen Abschätzungen ist eine wirtschaftliche Aufbereitung von gemischten Photovoltaikmodulen realisierbar. Die größten Einnahmen werden über die Aluminiumrahmen und die Rückgewinnung des Silbers erzielt. Auf der Seite der Ausgaben fallen vor allem die Personalkosten und Entsorgungskosten der Schadstoffe stark ins Gewicht.

Die Szenarien I und II können eine positive Bilanz aufweisen. In beiden Fällen wird die Leiter-Fraktion chemisch behandelt, um die Wertstoffe Silber und Kupfer zurückzugewinnen. Der hohe Marktpreis des Silbers ist dabei entscheidend für einen wirtschaftlichen Betrieb. Bei den Szenarien III und IV liegen die Entsorgungskosten der schadstoffhaltigen Fraktionen vergleichsweise zu hoch.

Mit der Behandlung der Pulver- und Leiterfraktion (Szenario I) lässt sich das Aufbereitungsverfahren am wirtschaftlichsten umsetzen. Die erzielbaren Gewinne der Wertstoffe Silber und Kupfer fallen stärker ins Gewicht als der aufzubringende Chemikalienbedarf. Zusätzlich kann der Glasanteil der Pulverfraktion nach dem Herauslösen der Schadstoffe stofflich verwertet werden. Mit ansteigendem Durchsatz kann der Gewinn maximiert werden. Dabei übersteigt der Gewinn durch Aluminium und Silber die erhöhten Personalkosten von mehreren Mitarbeitern für die Demontage.

#### 9.2 Ökologische Betrachtung

Eine gemeinsame Behandlung von verschiedenartigen Photovoltaikmodulen wirkt sich im Vergleich zu einer getrennten Behandlung positiv auf die CO<sub>2</sub>-Bilanz aus. Grund dafür ist, dass nur die Installation einer einzigen Anlage notwendig ist und somit

zusätzlich der logistische Aufwand für den Transport von EOL Photovoltaikmodulen minimiert werden kann.

Ein weiterer Vorteil des entwickelten Verfahrenskonzeptes ist die grundsätzliche trockenmechanische Auslegung und der geringe Chemikalienbedarf. Dieser muss nur auf volumenreduzierte und mit Schad- und Wertstoffen angereicherte Fraktionen angewendet werden. In der Photovoltaik Industrie sind hingegen Verfahren etabliert, die die gesamte Modulmasse chemisch behandeln oder über Pyrolyseverfahren die Verklebungen der Kunststoffe lösen [Lun18].

Zuletzt kann durch die gewählten Zerkleinerungs- und Separationsschritte eine Abscheidung der Schadstoffe in zwei Ausgangsfraktionen erfolgen. Eine Schadstoffverschleppung mit einer diffusen Verteilung über die gesamten Ausgangsfraktionen wird somit vermieden.

## **10. Fazit**

Ein Aufbereitungsverfahren für verschiedenartige Photovoltaikmodule wurde erfolgreich entwickelt. Dabei konnten die Wertstoffe Silber, Kupfer, Aluminium, Glas und Kunststoffe zurückgewonnen werden. Die Schadstoffe Cadmium, Tellur, Blei und Selen werden in volumenreduzierten Fraktionen angereichert und können über Lösungsverfahren abgeschieden und fachgerecht entsorgt werden.

In zukünftigen Forschungsvorhaben sollte aufgrund des ansteigenden Anteils von CIGS Modulen die Rückgewinnung der kritischen Elemente Indium und Gallium weiter im Fokus stehen. Zusätzlich ist eine Wiedergewinnung des angereicherten Siliziums zu prüfen. Durch eine selektive Abscheidung kann dieses als Sekundärsilizium in die Produktionsverfahren neuer Photovoltaikmodule eingebracht werden.

## Literaturverzeichnis

- [Ade19] ADEOS MEDIA GMBH. *Silberpreis.de* [Online]. Verfügbar unter: <https://www.silberpreis.de/>. [Zugriff am 27 März 2019].
- [Ben14] BENEDEK, L., S. LUIDOLD, H. SCHNIEDERITSCH und H. ANTREKOWITSCH, 2014. *Recyclingkonzepte für Photovoltaikmodule*. In: *Recycling und Rohstoffe*. Bd. 7, p. 231–250.
- [BGR18] BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (BGR), 2018. *Gallium - Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe*. Hannover.
- [Boe19] BOERSE ONLINE. *Rohstoffpreise* [Online]. Verfügbar unter: <https://www.boerse-online.de/rohstoffe>. [Zugriff am 24 April 2019].
- [BSR19] BSR. *Entsorgungskosten Schadstoffe*. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.bsr.de/assets/downloads/Preisliste\\_Schadstoffe\\_Privathaushalte\\_2018.pdf](https://www.bsr.de/assets/downloads/Preisliste_Schadstoffe_Privathaushalte_2018.pdf). [Zugriff am 14 Mai 2019].
- [Bun19] BUNDESVERBAND DER ENERGIE- UND WASSERWIRTSCHAFT E. V. *Strompreisanalyse*. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.bdew.de/media/documents/190115\\_BDEW-Strompreisanalyse\\_Januar-2019.pdf](https://www.bdew.de/media/documents/190115_BDEW-Strompreisanalyse_Januar-2019.pdf). [Zugriff am 13 Mai 2019].
- [BVG14] BV GLAS, BDE, BVSE, 2014. *Leitlinie Qualitätsanforderungen an Glasscherben zum Einsatz in der Behälterglasindustrie*.
- [BVS18] BUNDESVERBAND SEKUNDÄRROHSTOFFE UND ENTSORGUNG, 2018 *Innovative Anlage zum Photovoltaik-Recycling geht in Betrieb*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.bvse.de/recycling/recycling-nachrichten/3551-innovative-anlage-zum-photovoltaik-recycling-geht-in-betrieb.html>. [Zugriff am 14 Dezember 2018].
- [Cha16] CHANCEREL, P., V. S. ROTTER, M. UEBERSCHAAR, M. MARWEDE, N. F. NISSEN und K.-D. LANG, 2016. *Resultate aus dem Projekt UPgrade - Beispiel Gallium*. In: *Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz*.
- [Cia18] CIACCI, L., T. T. WERNER, I. VASSURA und F. PASSARINI, 2018. *Backlighting the European Indium Recycling Potentials*. In: *Journal of Industrial Ecology*.
- [Cle18] DE CLERCQ, G., J. IRISH und J. HARVEY, 2018. *Europe's first solar panel recycling plant opens in France*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.reuters.com/article/us-solar-recycling/europes-first-solar-panel-recycling-plant-opens-in-france-idUSKBN1JL28Z>. [Zugriff am 13 Dezember 2018].
- [Deu11] DEUTSCHES KUPFERINSTITUT, 2011. *Recycling von Kupferwerkstoffen*. Düsseldorf.
- [Did18] DIDSZUN, U., 2018. *Rüchläufer Solarmodule für 2017/2018*. [E-Mail]. 24. April 2018.
- [FaE19] FA. EFREM GOUCHEV SCHROTTANKAUF. *Schrottkauf Berlin*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.schrottkauf-bitterfelderstr23.de/schrottkauf.php>. [Zugriff am 14 Mai 2019].
- [Gra11] GRAEDEL, T. E., J. ALLWOOD, J.-P. BIRAT, M. BUCHERT, C. HAGELÜKEN, B. K. RECK, S. F. SIBLEY und G. SONNEMANN, 2011. *What do we know about metal recycling rates?*. In: *Journal of Industrial Ecology*, p. 355–366.



- [IEA16] WADE, A., G. HEATH, S. WECKEND, K. WAMBACH, P. SINHA, Z. JIA, K. KOMOTO und K. SANDER, 2016. *End-of-Life Management: Solar Photovoltaic Panels*. IRENA and IEA PVPS.
- [Ins18] INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG (IFA). *Cadmiumtellurid in der GESTIS-Stoffdatenbank*. [Online]. Verfügbar unter: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/109355.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/109355.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0). [Zugriff am 18 Dezember 2018].
- [ITR18] ITRPV und VDMA, 2018. *International Technology Roadmap for Photovoltaic - 2017 Results*.
- [Kan18] KANZLEITER, U., 2018. *Ihre Anfrage / Vorzerkleinerung von Solarmodulen*. [E-Mail] 19. November 2018.
- [Ker13] KERNBAUM, S. und T. HÜBNER, 2013. *Recycling von Photovoltaikmodulen*. In: *Recycling und Rohstoffe*, Neuruppin
- [Kom18] KOMOTO, K., J.-S. LEE, G. HEATH, A. WADE, J. ZHANG, D. RAVIKUMAR und P. SINHA, 2018. *End-of-Life Management of Photovoltaic Panels: Trends in PV Module Recycling Technologies*. International Energy Agency, Photovoltaic Power Systems Programme.
- [Lun18] LUNARDI, M. M., J. P. ALVAREZ-GAITAN, I. BILBAO JOSÉ und R. CORKISH, 2018. *A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules*. In: *Solar Panels and Photovoltaic Materials*.
- [Mar16] MARTENS, H. und D. GOLDMANN, 2016. *Recyclingtechnik - Fachbuch für Lehre und Praxis*. 2. Auflage Hrsg., Springer.
- [Mer15] MERTENS, K., 2015. *Photovoltaik - Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis*. München: Fachbuchverlag Leipzig im Carl-Hanser-Verlag.
- [New19] NEW MEDIA PUBLISHER GMBH. *Plasticker*. [Online]. Verfügbar unter: <https://plasticker.de/preise/marktbericht2.php?id=52>. [Zugriff am 13 Mai 2019].
- [NPC18] NPC GROUP, 2018. *Photovoltaic Panels Reuse/Recycling*. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.npcgroup.net/eng/product\\_and\\_service/reuse\\_recycle\\_e.html](https://www.npcgroup.net/eng/product_and_service/reuse_recycle_e.html). [Zugriff am 12 Dezember 2018].
- [PVC19] PV CYCLE. *PV Cycle*. [Online]. Verfügbar unter: [www.pvcycle.de](http://www.pvcycle.de). [Zugriff am 01 März 2019].
- [San18] SANDER, K., S. J. OTTO, L. RÖDIG und L. WAGNER, 2018 *Behandlung von Elektroaltgeräten (EAG) unter Ressourcen- und Schadstoffaspekten*. Umweltbundesamt, Hamburg.
- [Sch89] SCHUBERT, H, 1989: *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*, Band 1, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- [Str17] STRACHALAA, D., J. HYLŠKÝB, K. JANDOVAA, J. VANĚKA und Š. CINGELA, 2017. *Methods for recycling photovoltaic modules and their impact on environment and raw material extraction*. In: *Acta Montanistica Slovaca*, pp. 257-269.
- [The18] THE SILVER INSTITUTE, 2018. *World Silver Survey 2018*.
- [Veol18] VEOLIA, 2018 *Veolia opens the first European plant entirely dedicated to recycling photovoltaic panels*. [Online]. Verfügbar unter:

<https://www.veolia.com/en/newsroom/news/recycling-photovoltaic-panels-circular-economy-france>. [Zugriff am 13 Dezember 2018].

- [Vet19] VETROSWISS. *Der Altglasmarkt*. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.vetroswiss.ch/Altglasmarkt-828>. [Zugriff am 24 April 2019].
- [Wad16] WADE, A., 2016. *First Solar's Industry - Leading Recycling Program*. In: *EU PVSEC*, München.
- [WEEE12] EUROPÄISCHES PARLAMENT, RAT ÜBER ELEKTRO- UND ELEKTRONIK-ALTGERÄTE, 2012. *Richtlinie 2012/19/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Juli 2012 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte*, Brüssel: hesselmann service GmbH.
- [Wup14] WUPPERTAL INSTITUT, 2014. *Recycling in Deutschland - Status quo, Potenziale, Hemmnisse und Lösungsansätze*.
- [XuY18] XU, Y., J. LI, Q. TAN, A. L. PETERS und C. YANG, 2018. *Global status of recycling waste solar panels: A review*. In: *Waste management*, pp. 450-458.

## Anhang

Tabelle 23: Parameter der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung [New19] [Vet19] [Boe19] [Ade19] [BSR19] [Bun19] [FaE19].

<b>Leistungsdaten</b>	Rotorschere	30 kW
	Hammermühle	20 kW
	Siebung I	2 kW
	Schwingturm	5 kW
	Siebung II	2 kW
	Zick-Zack-Sichter	4 kW
	Korona-Walzen-Scheider	16 kW
	Gesamte Anlage	79 kW
<b>Marktpreise</b>	Aluminium	1,60 €/kg
	Kupfer	5,59 €/kg
	Silber	414,18 €/kg
	Altkunststoff	0,25 €/kg
	Sekundärglas	0,04 €/kg
	Kabel	1,30 €/kg
	<b>Laufende Kosten</b>	<b>Entsorgung</b>
Glas mit Schadstoffen		1,20 €/kg
Säuren		2,10 €/kg
<b>Materialbedarf</b>		
HNO <sub>3</sub> (12 %)		1,70 €/kg
Zink (Zementation)		2,45 €/kg
<b>Personal</b>		
Mitarbeiter Demontage		17,00 €/h
Betriebsleiter		24,00 €/h
<b>Betriebskosten</b>		
Wartungskosten	2,00 €/h	
Energiekosten	0,19 €/kWh	
Energiekosten pro Stunde	15,01 €/h	
<b>Annahmen</b>	Demontagemasse pro Mitarbeiter	123,00 kg/h
	Anzahl Mitarbeiter Demontage	1 bis 6 -
	Durchsatz der Anlage	123 bis 738 kg/h
	Anzahl Betriebsleiter	1 -
	Masseverlust an Lösungsmittel	10 %/h

Die Investitionskosten einer vollständigen und schlüsselfertigen Aufbereitungsanlage für kristalline Siliziummodule liegt nach Angaben des Herstellers Erdwich im Bereich von 1,3 Mio € [Kan18].