



Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

# Intelligent Oparbejdning af Solcellepaneler (IOS) Fase 1

MUDP Rapport

September, 2023



Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion

Torben Tang, Io Mizushima & Nikolas Paldan (IPU),

Leonard Holm (Jernpladsen A/S)

Peter M. Rødder (SolarLab ApS)

ISBN: 978-87-7038-553-4

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

# Indhold

<b>1.</b>	<b>Introduktion</b>	<b>4</b>
<b>2.</b>	<b>Opbygning og fremstilling af solcellepaneler</b>	<b>5</b>
2.1	Silicium-baserede solcellepaneler	5
2.2	Ramme ("frame")	6
2.3	Glas ("glass")	7
2.4	EVA ("encapsulant")	7
2.5	Solceller ("solar cells")	7
2.6	Bagsidefolie ("back-sheet")	9
2.7	Forbindelseskasse ("junction box")	10
2.8	Samlet fordeling af materialer	11
<b>3.</b>	<b>Metoder og delprocesser til adskillelse af kasserede solcellepaneler</b>	<b>12</b>
3.1	Processer, forsøg og strategier til oparbejdning	12
3.1.1	Strategier til at adskille solcellepanelerne	12
3.1.2	Tilgængeligt materiale til forsøg	13
3.2	Beskrivelse af metoder og vigtigste resultater	14
3.2.1	"Hot-knife"	14
3.2.2	Bratkøling	15
3.2.3	EVA smeltning	15
3.2.4	EVA dekomponering	17
3.2.5	EVA opløsning	17
3.2.6	Kemisk opløsning og udfældning af metaller	17
3.2.7	Kemisk opløsning af silicium	18
3.2.8	Afsmeltning af kobberstreng	18
3.2.9	Hele panelet knuses og gennemgår en række adskilleelsesprocesser	18
<b>4.</b>	<b>Oparbejdning af materialer fra kasserede solcellepaneler</b>	<b>20</b>
4.1	Mekanisk rensning af bagsidefolie	20
4.1.1	Separation af bagfolie ved termomekanisk spåntagende bearbejdning	21
4.1.2	Separation af bagfolie ved termomekanisk skærende bearbejdning	22
4.2	Pyrolyse af EVA	24
4.3	Opløsning og udfældning af metaller	28
4.3.1	Genvinding af sølv	29
<b>5.</b>	<b>Anbefalinger og økonomi</b>	<b>32</b>
5.1	Foretrukne metoder	32
5.2	Markedspriser	32
<b>6.</b>	<b>Konklusion og det videre arbejde</b>	<b>34</b>
6.1	Den løsning der tegner sig	34
6.2	Det videre arbejde	35
<b>7.</b>	<b>Referenceliste</b>	<b>36</b>

# 1. Introduktion

**Strøm fra solceller er vedvarende og klimavenlig energi, og dette har gjort at der i de seneste mange år er blevet opstillet et meget stort antal solcellepaneler - både i Danmark og globalt. Solcellepaneler skaber dog på sigt et affaldsproblem når de - typisk efter 25 til 30 års brug - skal bortskaffes. Solcellepaneler indeholder bl.a. fluor-baserede polymerer og tungmetaller, herunder specielt bly, som gør udtjente eller ødelagte paneler til et voksende affaldsproblem i hele verden.**

Formålet med dette forskningsprojekt har været at undersøge om det er muligt – på laboratorie niveau – at udvikle en kombination af processer der tilsammen kan adskille et solcellepanel, og oparbejde det til anvendelige materialefraktioner – uden at skabe nyt affald.

Der er en række firmaer som i dag tilbyder bortskaffelse af solcellepaneler, men disse firmaer oparbejder kun dele af solcellepanelerne og efterlader en større mængde affald som enten brændes eller ender på en losseplads.

IRENA (International Renewable Energy Agency, [www.irena.org](http://www.irena.org)) beregnede i 2016, at den globale affaldsmængde fra udtjente solcellepaneler vil udgøre et sted mellem 1,7 og 8,0 millioner tons i 2030 - og at denne mængde vil vokse til et sted mellem 60 og 78 millioner tons i 2050.

Både skiftende Danske regeringer – men også private danskere – har taget solcellepanelerne til sig, og som et resultat af denne succes var der i 2018 installeret solcellepaneler i Danmark med en samlet effekt på 906 MW - fordelt på næsten 100.000 anlæg.

Solcellepaneler betragtes som en klimavenlig energikilde, med en forventet levetid på 25 til 30 år - selv udsat for vejret i Danmark. Grunden til denne lange holdbarhed er, at konstruktionen af panelerne og de materialer der anvendes, er nøje udvalgt til at kunne holde til det meste af det som det Danske vejr kan udsætte dem for.

I denne rapport bliver det sandsynliggjort, at man med en kombination af termiske, kemiske og mekaniske processer kan adskille hovedkomponenterne i et solcellepanel. Denne adskillelse giver fem fraktioner; en elektronikboks, aluminiumsrammen, forsideglasset, bagsidefolien og en "sandwich" af siliciumsolceller, metaller og polymermateriale (EVA).

Den sidste fraktion oparbejdes ved pyrolyse af EVA, efterfulgt af mekanisk frasortering af metalbanerne og elektrokemisk opløsning/udfældning af sølv. Værdien af metallerne (sølv, aluminium, kobber, tin og bly) er ca. 115 kroner, hertil kommer skrotværdien af elektronikboksen og de tilhørende kabler.

Et kasseret solcellepanel vejer ca. 18 kg. Med ovenstående procesfølge vil omkring 15 kg blive oparbejdet til materialer der kan genbruges til nye solcellepaneler eller lignende produkter. Herudover vil procesfølgen generere omkring 700 gram knust silicium der kan bruges til vejfyld (meget lav værdi), 1500 gram EVA polymer der ved pyrolyse er omdannet til en pyrolyseolie samt 800 gram bagsidefolie der i bedste fald kan bruges igen til nye solcellepaneler.

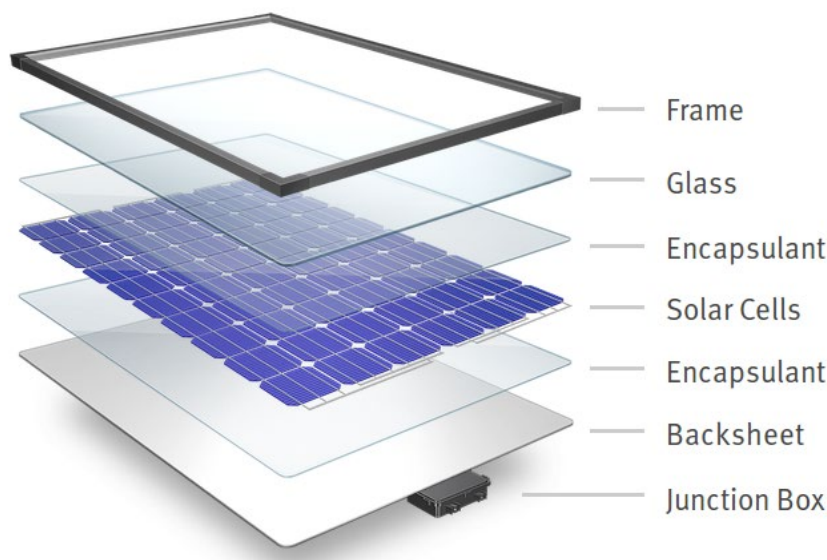
Samlet set vil metoden kunne føre til reel genanvendelse af over 83% af materialerne (15 ud af 18 kg), samt fornuftig bortskaffelse af yderligere lidt over 12% (silicium og EVA polymer). Kun bagsidefolierne (omkring 4,4%) kan ikke oparbejdes – men da både glasset og bagsidefolien fjernes ubeskadiget, kan nogle af dem måske genbruges ved produktion af nye solcellepaneler. Den samlede genanvendelse af solcellepanelerne ender således på mellem 95,6 og 100%.

## 2. Opbygning og fremstilling af solcellepaneler

For at forstå de udfordringer der er med at adskille de forskellige materialer som solcellepaneler består af, er det nødvendigt med en kort gennemgang af solcellernes opbygning og de typiske fremstillingsmetoder.

### 2.1 Silicium-baserede solcellepaneler

Silicium-baserede solceller har – i princippet – den samme grundlæggende opbygning (se figur 1). Et solcellepanel består af 6 rækker med 10 eller 12 serieforbundne solceller. Selve solcellen er 156 gange 156 mm stor, og enten helt firkantet (multikrystallinsk) eller med afskårne hjørner (monokrystallinsk). Solcellerne er forbundet med såkaldte strenge (kaldet "tapping ribbons" på engelsk), der er samlet i toppen eller bunden via nogle bredere bånd eller strenge. Både strenge og bånd er fladvalsedede kobberbånd der er belagt med en loddelegering. Indtil for ganske nylig, bestod denne loddelegering næsten altid af tin og bly (f.eks. 62% tin, 36% bly og 2% sølv). Solcellepaneler er indtil videre undtaget for EU's RoHS direktiv. Undtagelsen gælder kun faste installationer ("Fixed-location photovoltaic panel (PV) installations"), og har ikke en udløbsdato. Det er dog muligt at der kommer en udløbsdato i forbindelse med den næste revidering af RoHS direktivet. Strengenes opgave er at lede strømmen væk fra cellerne og om på bagsiden af panelet hvor den såkaldte "junctionsbox" (eller forbindelseskasse) sidder. I dette projekt har vi valgt at sige, at solcellepanelet "stopper" ved denne forbindelseskasse, selvom man altid har flere kabler og transformatorer siddende mellem solcellepanelet og det almindelige elnet.



FIGUR 1. Typisk opbygning af et silicium-baseret solcellepanel [1]

Selve solcellen, altså de blålige flader på figur 1, indeholder en række yderligere materialer, men består dog hovedsageligt af silicium. Silicium er hovedbestanddelen i sand (kvarts) og er et af de mest almindelige grundstoffer i jordens overflade. På overfladen af solcellerne er der trykt et mønster af linjer i sølv (smalle linjer kaldet fingre og bredere linjer kaldet "bus bars"),

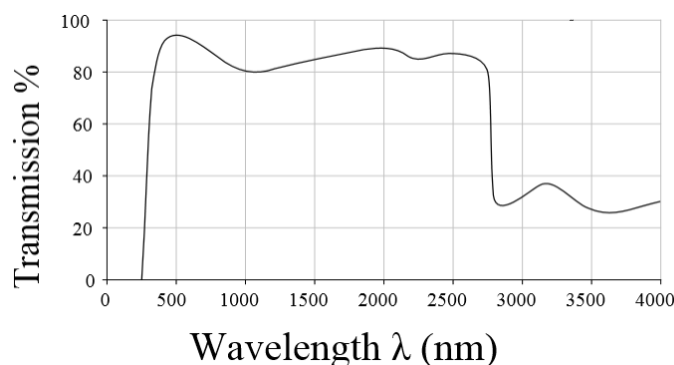
med en proces der hedder screen-printing. De før omtalte strenge loddes fast til de tykkeste af disse sølvlinjer (bus bars), og skaber på den måde elektrisk kontakt til solcellen. På bagsiden af cellen er deponeret et lag aluminium og her er også en række "sølvområder" der anvendes til lodning.

Solcellerne er ret skrøbelige, dels fordi silicium er et sprødt materiale, men også fordi lodningerne ikke tåler kraftig mekanisk påvirkning. Endelig er det vigtigt at beskytte cellerne mod fugt og korrosion, og derfor bliver alle solcellerne lamineret mellem to polymerfilm (kaldet "encapsulant" i figur 1). Den foretrukne polymer til dette formål er ethylen-vinyl-acetat (EVA), der er meget transparent polymer med høj UV-resistens og gode barriere egenskaber overfor fugt.

På forsiden af solcellepanelet er en glasplade. Dens hovedformål er at beskytte mod mekanisk påvirkning, fugt, mm., men tjener også til at stabilisere panelet (sammen med rammen). På bagsiden findes en kraftig polymerfolie (kaldet "backsheet"), som ofte består af flere lag. Det kan f.eks. være TEDLAR/PET/TEDLAR da denne kombination både beskytter mod fugt og mod de fleste andre stoffer eller kemikalier. TEDLAR, eller polyvinyl fluorid, er en såkaldt fluoropolymer (i familie med TEFLON). Materialet er særdeles robust overfor "vind og vejr", men er ikke en termoplast og kan derfor ikke genanvendes ved f.eks. omsmeltning. I nogle specielle solcellepaneler er bagsidefolien erstattet af endnu en glasplade - dette øger dog vægten af panelet betragteligt.

Alle solcellepaneler er yderligere beskyttet af en ramme, der typisk består af ekstruderede aluminiumprofiler – lidt på samme måde som billedrammer eller lignende. Rammen tjener ikke andet formål end at gøre det nemmere at håndtere panelerne (specielt når de installeres), samt at bidrage til at gøre panelet mekanisk robust. Det skal i denne sammenhæng nævnes, at de mange forskellige materialer i solcellepaneler har vidt forskellige udvidelseskoefficienter. Glas og silicium ligger meget lavt, metallerne (f.eks. rammen) i midten og endelig har polymermaterialerne (EVA og bagsidefolien) meget høje udvidelseskoefficienter.

I det følgende gennemgås de forskellige materialegrupper en efter en, og deres andel af den samlede vægt for et typisk solcellepanel diskuteres – på baggrund af nogle grundige analyser af udvalgte (men ikke nødvendigvis repræsentative) solcellepaneler. Endelig vil disse resultater også blive sammenlignet med lignende analyser fra litteraturen.



**FIGUR 2.** Transmissionen gennem 2 mm soda-kalk-silikat glas som funktion af bølgelængden. Kurven er taget fra [www.vpglass.com](http://www.vpglass.com). Det synlige lys ligger i området fra omkring 400 til 700 nm.

## 2.2 Ramme ("frame")

Rammen om solcellepanelerne er altid af aluminium, bl.a. for at holde vægten nede. Desuden egner aluminium sig udmærket til ekstrudering, der giver nogle relativt stive profiler der let lader sig samle til en ramme. De forskellige producenter har deres egne profiler, og måden rammen er monteret på kan også være ret forskellig fra producent til producent. Umiddelbart er disse aluminiumrammer den fraktion der er lettest at genanvende, da det er forholdsvis ukompliceret at fjerne dem – og fordi der allerede findes et velfungerende system til oparbejdning af aluminium.

## 2.3 Glas ("glass")

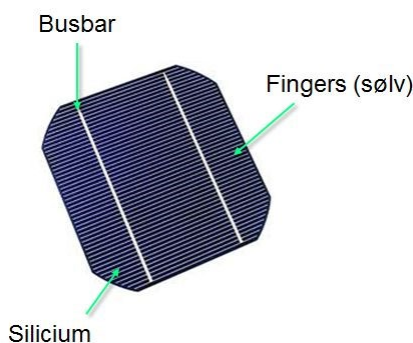
Glasset i solcellepaneler er normalt sodaglas eller soda-kalk-silikatglas (se figur 2) som det også kaldes. Denne type glas er transparent for lys i hele det synlige område og et godt stykke af det infrarøde. I sjældne tilfælde er glasset farvet for at give et bestemt udseende, men normalt er glasset klart og dermed relativt let at genanvende.

Glaspladen der anvendes til solceller, er typisk omkring 3-4 mm tyk og ca. 990 x 1640 mm stor (afhænger lidt af producenten). Hvis glasset er 3 mm tykt, vejer en sådan glasplade omkring 12 kg, men der findes også eksempler på paneler med enten tykkere eller tyndere glas.

Glasset der anvendes til moderne solcellepaneler er ofte hærdet, og derfor kan selv relativt tynde glas anvendes uden at gå på kompromis med robustheden.

## 2.4 EVA ("encapsulant")

Langt de fleste silicium-baserede solcellepaneler anvender den samme polymer til indkapsling af siliciumcellerne og de tilhørende strege (elektriske forbindelser). Indkapslingen er en slags laminering, hvor cellerne placeres mellem to polymerfolier (se også figur 1) som derefter lægges på glaspladen og til sidst dækkes af bagfolien. Endelig placeres hele denne stabel af forskellige materialer i en "laminator", der er en slags vakuum-ovn der kan opvarmes efter en forprogrammeret profil. Polymeren der anvendes til laminering, er ethylen-vinyl-acetat (EVA), der udmærker sig ved at være særdeles resistent over for UV-lys og samtidig (næsten) uigennemtrængelig for vand eller damp. Lamineringen fortages ved ca. 140-150 °C, afhængigt af producenten, og fører til at de to EVA-folier smelter sammen i de områder hvor der ikke er solceller – og samtidig smelter EVA også fast til hhv. glas og bagsidefolie. Resultatet er en meget robust hybrid, der både har gode mekaniske egenskaber (mest i kraft af glasset) og samtidig beskytter elektronik og lodninger mod fugt og korrosion.



**FIGUR 3.** Monokrystallinsk silicium solcelle, med angivelse af "fingers" og "busbars" der er trykt på overfladen med en sølvpasta og derefter brændt fast i en ovn.

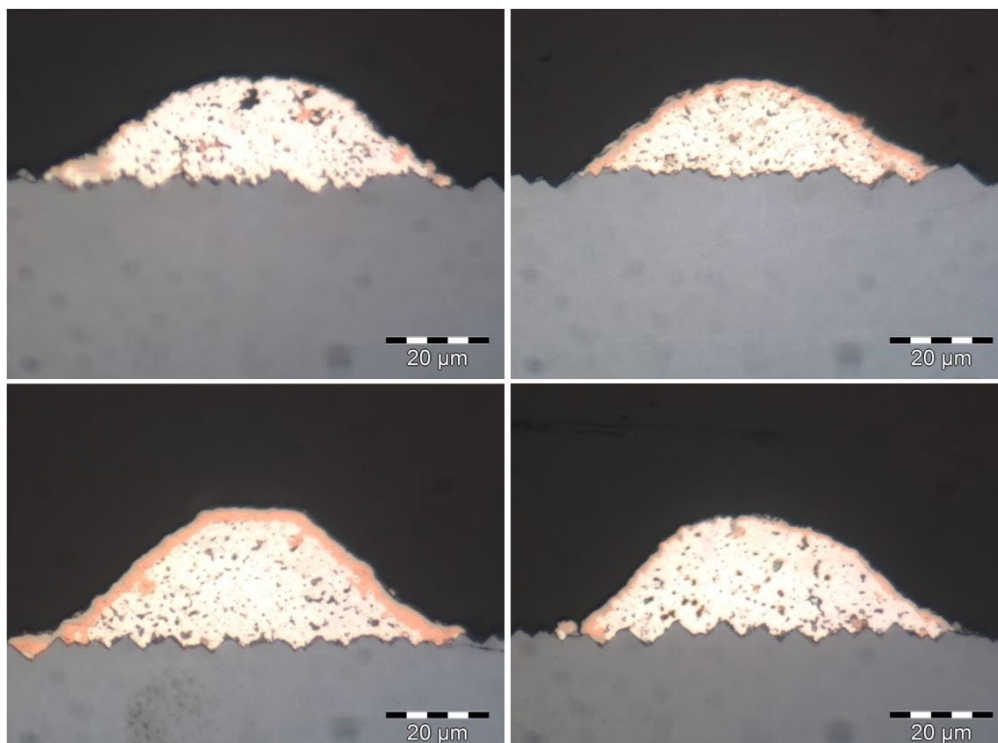
## 2.5 Solceller ("solar cells")

Silicium-baserede solceller består selvfølgelig hovedsageligt af silicium. Denne silicium skal være uhyre ren og den nødvendige oprensning – normalt foretaget med den såkaldte "Siemens-proces" [1] – kræver meget energi. De siliciumskiver ("wafers" på engelsk) der anvendes i solceller er som udgangspunkt meget rene, men for at de kan virke som solceller skal der skabes P-N overgange ("PN junctions") ved at ionimplantere med enten fosfor (P) eller bor (B). Ydermere har solceller altid et antirefleksivt lag på toppen, der ofte består af siliciumnitrid, eller evt. flere tynde lag ovenpå hinanden. Det er dette antirefleksive lag der giver skiverne den blålige farve.

Selvom de omtalte "forureninger" er introduceret med vilje, og selvom det typisk kun er de absolut yderste lag (det antirefleksive lag er omkring 100 nm i tykkelse) der er påvirket, så betyder det at siliciumcellen ikke længere er helt ren.

Når selve solcellen er færdig produceret, gennemgår den yderligere et par procestrin for at blive klar til montering i et solcellepanel. Der pådampes en bagsideelektrode af aluminium (omkring 30 µm) og på forsiden trykkes et mønster af sølvlinjer ("fingers") for at kunne lede

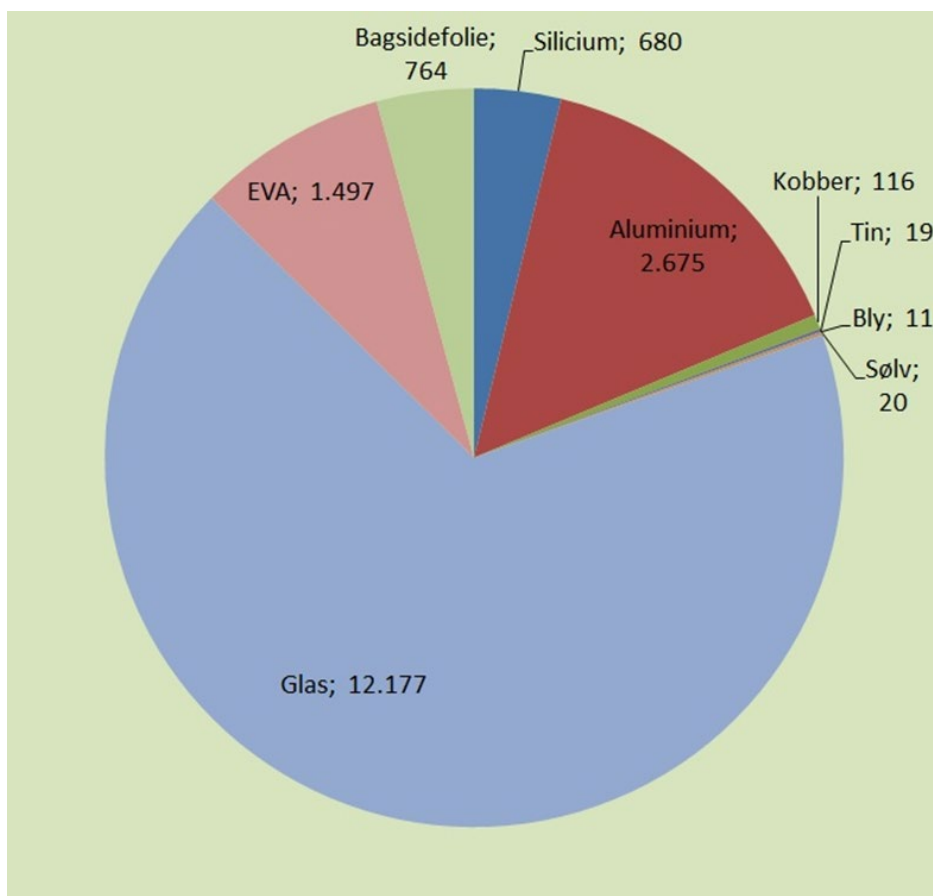
strømmen væk. Endelig trykkes også nogle områder på bagsiden (også sølv) som anvendes til at lodde de såkaldte strenge fast til.



**FIGUR 4.** Tværsnit af 4 forskellige sølvfingre fra en enkelt solcelle. Den porøse sølvfinger er belagt med kobber og nikkel for at undgå skader under præparationen. Specielt kobberfarven ses tydeligt på billederne, men har altså ikke noget med den oprindelige sølvfinger af gøre. Bemærk de ret forskellige profiler samt den tydeligt porøse struktur (foto: Io Mizushima, IPU).

Sølvlinjerne trykkes på solcellen ved en såkaldt "screen-printing" proces. Ved denne proces presses en sølvholdig pasta ned gennem en metalmaske, for på denne måde at skabe det ønskede mønster af brede (busbar) og smalle (fingre) linjer. Derefter placeres solcellen i en ovn og opvarmes relativt hurtigt til omkring 800 °C. Sølvpastaen indeholder, udover sølvpartikler, også en organisk binder samt borosilicatglas tilsat blyoxid [2]. Under opvarmning reagerer blyoxid med siliciumnitrid i antirefleksionslaget, og derefter kan oxideret sølv reagere med silicium i selve solcellen og danne en god elektrisk kontakt. Samtidig dekomponerer den organiske binder, og resterne af denne fordamper. Processen bruger en del energi og indeholder store mængder sølv, der er relativt dyrt, samt en del bly der er giftigt. Da det antirefleksive lag, udover at undgå refleksioner, også isolerer overfladen af solcellen elektrisk, er denne screen-printing proces uundværlig for solcelleindustrien på nuværende tidspunkt – da den jo både bryder det isolerende lag og skaber en god elektrisk kontakt til cellen, som man derefter kan lodde på.





**FIGUR 5.** Typisk vægtfordeling for de forskellige materialefraktioner der kan udvindes af et siliciumbaseret solcellepanel. Beregningen er baseret på målinger foretaget på udvalgte kasse-rede paneler samt på data fra udvalgte producenters hjemmesider. Vægten i gram (g) for de forskellige materialer vises for et typisk panel med 60 siliciumceller, en hærdet glasplade der måler 99 x 164 cm og er 3 mm tyk samt en typisk ramme i ekstruderet aluminium – men uden elektronikboks, kabler eller fugemasse. Den samlede vægt for et panel er således lige under 18 kg.

## 2.6 Bagsidefolie ("back-sheet")

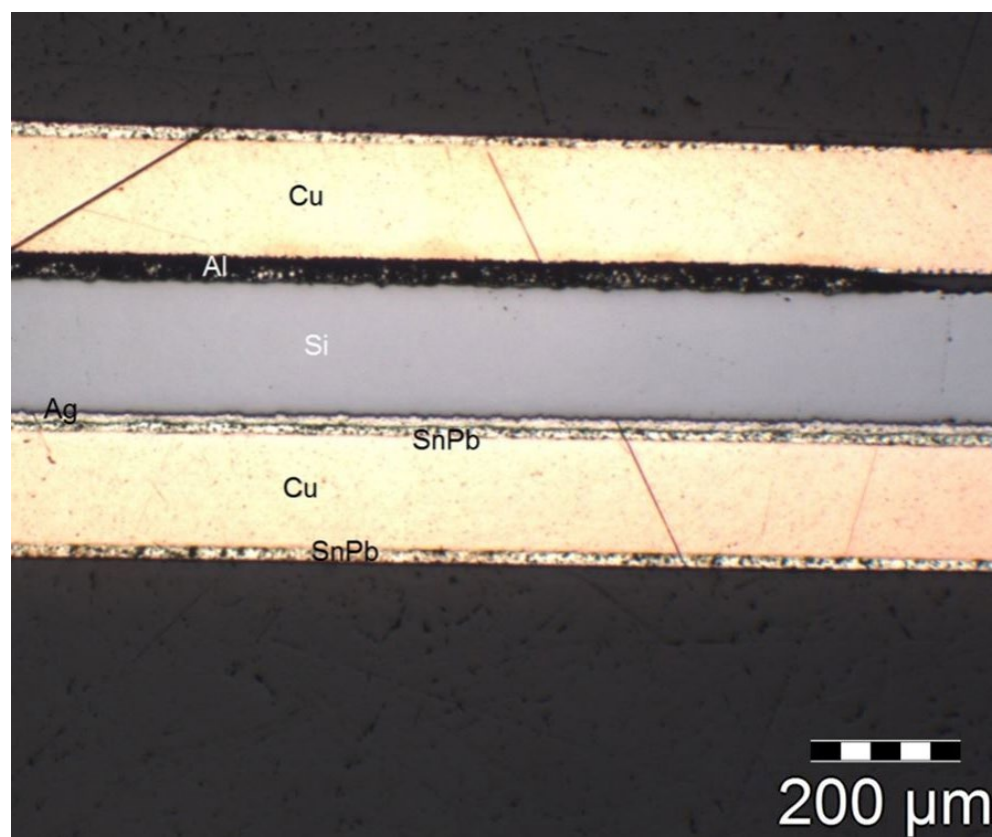
Tidligere indeholdt langt de fleste bagsidefolier et eller flere lag TEDLAR eller polyvinylfluorid (PVF). Materialet, der minder om PVC i opbygning, men altså indeholder fluor i stedet for klor, er meget modstandsdygtigt overfor klimapåvirkninger – også i områder med høje temperaturer og høj fugtighed. I de senere år, er man – specielt i Europa og Japan – gået over til at anvende bagsidefolier uden fluorholdige polymerer. Denne udvikling er bl.a. drevet af et ønske om at undgå de problemer der er med TEDLAR, og består typisk af flere lag termoplastiske polymerer som f.eks. PE/PET/PE. I Japan og Europa er andelen af fluorholdige polymerer ca. 25% i nye paneler, mens man i Kina stadig bruger fluorholdige i op imod 80% af alle paneler. For 10 år siden var situationen en anden, og derfor må man forvente at de paneler der kasse-res i Danmark i dag – og mange år frem – stadig vil indeholde TEDLAR.

Der findes solcellepaneler der bruger glas både som forside og bagside, og på den måde kan de fluorholdige polymerer erstattes af et andet materiale der også fungerer fint som barriere for fugt og andre ydre påvirkninger. I visse tilfælde kan denne type paneler også fremstilles uden ramme. Med to lag glas bliver panelerne dog meget tunge og de er derfor ikke særlig ud-bredt.

## 2.7 Forbindelseskasse ("junction box")

Den såkaldte "junction box" eller forbindelseskasse, har til formål at være forbindelsesled mellem de strenge der leder strømmen fra solcellerne og "resten" af verden. Dels fordi det er praktisk kun at have ét sted at montere en ledning når solcellepanelet installeres, men også fordi der for hver streng er placeret en diode – der kun tillader strømmen at løbe i én retning. Formålet med dioderne er at undgå, at der opstår en negativ spænding over solcellepanelet (eller enkelte solceller i panelet) når dele af panelet er i skygge – eller hvis der f.eks. ligger blade eller andet på en del af arealet. Disse negative strømme vil gå hårdt ud over effektiviteten og derfor er dioderne vigtige.

Forbindelseskassen indeholder altså lidt elektronik (ret få komponenter) og klemrækker eller lignende til samling af strengene. Endelig vil der være et stik integreret i kassen som anvendes til at forbinde panelet til omverdenen.



**FIGUR 6.** Poleret tværsnit af et lille stykke af en solcelle. I midten ses siliciumsolcellen (grå) omgivet på begge sider af to kobber-strenger med loddelegering (SnPb). På bagsiden af silicium-stykket anes det tynde lag aluminium (Al) der udgør bagsideelektroden. Det sorte materiale i billedets top og bund er indstøbningsmassen (epoxy). Det antirefleksive lag på forsiden af solcellen er alt for tyndt til at det kan ses i denne forstørrelse (foto: Io Mizushima, IPU)

Selve kassen vil typisk være af metal eller plast, og vil ofte være placeret fastmonteret på bagsiden af panelet (så den ikke skygger). For at sikre at kassen er tæt, gennem hele panelets levetid, er der ret store krav til at kassen er damp- og fugttæt – samt at den rent mekanisk kan tåle håndtering og f.eks. at kablet til solcellepanelet sættes på og tages af flere gange. Forbindelseskassen kan betragtes som almindelig elektronikskrot og er derfor ikke behandlet yderligere i dette projekt.

## 2.8 Samlet fordeling af materialer

Ved hjælp af forskellige metoder, bl.a. tværsnit af udsnit af solcellerne (se figur 6), er en analyse af sammensætningen for et typisk silicium-baseret solcellepanel fremkommet. Sammensætningen er vist i figur 5 på side 9.

En enkelt solcelle er analyseret med bl.a. polerede tværsnit (se figur 6), og på disse tværsnit kan lagtykkelsen af f.eks. sølvfingre eller aluminiumelektroder opmåles. Derefter er tallene ganget op, idet et standardpanel indeholder i alt 60 solceller. For glasset, EVA-folierne og bagsidefolien, er typiske kommercielt tilgængelige produkter anvendt, med egenskaber og dimensioner som opgivet af producenten.

Polerede tværsnit fremstilles ved først at udskære et lille stykke af det emne man ønsker at analysere. Derefter indstøbes emnet i epoxy mens man med en lille metalholder fikserer det i den position man ønsker. Endelig slibes og poleres denne epoxy-cylinder (med emnet indeni), indtil man har slebet et stykke af emnet væk – dette gøres for at undgå det område der (måske) blev beskadiget under udskæringen. I et lysoptisk mikroskop, eller evt. i et elektronmikroskop, kan tværsnittet herefter undersøges og evt. opmålinger og analyser af sammensætningen kan foretages.

# 3. Metoder og delprocesser til adskillelse af kasserede solcellepaneler

**Formålet med dette projekt er at udvikle metoder til oparbejdning der ikke nedgraderer materialerne, men tværtimod sikrer at langt de fleste fraktioner kan anvendes til produktion af nye solcellepaneler – eller tilsvarende produkter.**

## 3.1 Processer, forsøg og strategier til oparbejdning

Den mest almindelige måde at behandle kasserede solcellepaneler i Europa i dag, er (ifølge PV Magazine [3]) at starte med at fjerne rammen og forbindelseskassen, for derefter at knuse og neddele resten af panelet. Efter forskellige former for sigtning, sortering og kemisk behandling, opnås en række fraktioner bestående af metaller, glas, silicium-flager og plastik. Det er på denne måde muligt at genanvende 85% af panelet (baseret på vægt). Det er dog værd at bemærke, at næsten ingen af de omtalte fraktioner er specielt rene (eneste undtagelse er aluminiumsrammen) – og dermed kan ingen af dem umiddelbart anvendes til at producere nye solceller eller tilsvarende produkter.

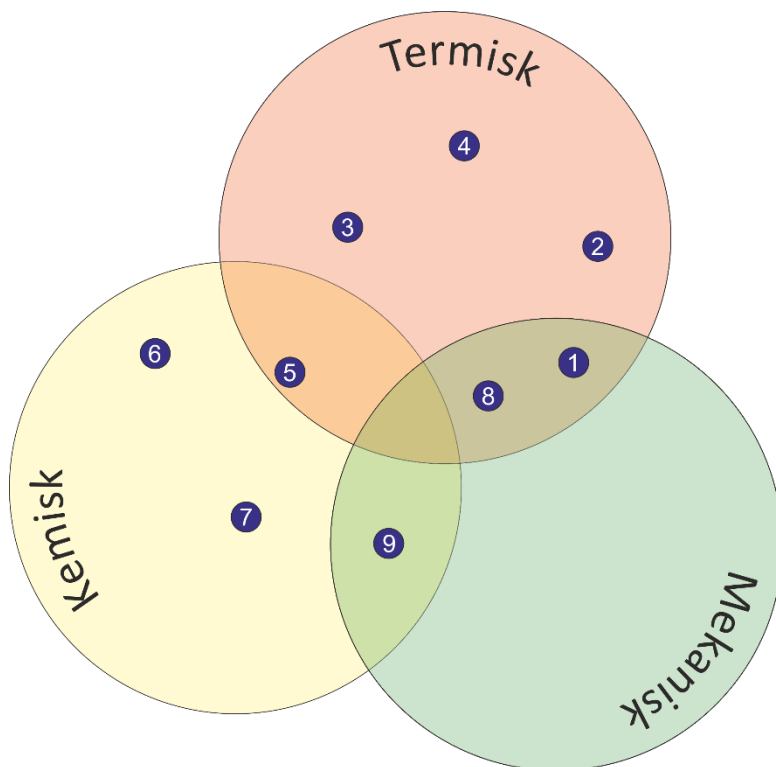
Plasten kan energiudnyttes ved afbrænding. Dette forudsætter dog at de brændes i et anlæg der kan håndtere de meget giftige gasser [3] (specielt hydrogenfluorid) der udvikles ved dekomponering af TEDLAR. Glas og silicium kan anvendes som f.eks. vefyld og metallerne kan sælges som metalskrot. Heller ikke her opnås gode priser, hvis metalfraktionen f.eks. er forurenet med glasstykker eller plast.

### 3.1.1 Strategier til at adskille solcellepanelerne

I det følgende vil en række metoder til adskillelse af de forskellige fraktioner i solcellepaneler blive gennemgået. Nogle af metoderne er inspireret af litteraturen (passende referencer vil blive givet) og andre er nye. Dette katalog af mulighed blev etableret i starten af projektet, og undervejs er de meget forskellige metoder afprøvet i praksis. Mest i form af eksperimenter med også ved computersimuleringer (termiske materialemodeller).

I afsnit 3.2 herunder, gennemgås de 9 forskellige metoder, og de vigtigste resultater videregives uden – eller næsten uden – eksperimentelle detaljer. Detaljerede beskrivelser af de mest lovende metoder findes i afsnit 4.

Hvis man forsøger at inddele de forskellige metoder efter hvordan de fungerer (kemiske, mekaniske eller termiske metoder) kan man tegne diagrammet i figur 7.



**FIGUR 7.** Systematisk placering af de 9 udvalgte adskillelsmetoder efter princip. Numrene svarer til de 9 underafsnit i afsnit 3.2 (herunder)

### 3.1.2 Tilgængeligt materiale til forsøg

Projektpartneren SolarLab har leveret omkring 30 kasserede solcellepaneler, som blev brugt til forsøg med forskellige typer af adskillelse. Desværre viste det sig hurtigt (det havde SolarLab også advaret om), at det er meget svært at skære de kasserede solcellepaneler i mindre stykker - fordi glasset er hærdet.

Den mest effektive metode var en glasskæremaskine (se figur 8), men selv med denne maskine kan man kun skære omkring 10 cm ind i panelet før glasset knuses. Når glasset knuses, revner det over hele panelet og har derefter ingen mekanisk styrke.



**FIGUR 8.** Foto af glasskæremaskinen (man kan se at glasset er knust) til venstre, og af et lille udsnit af panelet der er skåret. Glasset på denne type solcellepaneler har pyramideformede prismer i overfladen, som det også kan anes på billedet til højre.

Problemet med at udskære panelerne i mindre stykker er ikke reelt, da det ikke eksisterer hvis udstyret til oparbejdning er stort nok til at håndtere hele paneler - men i forhold til at udføre laboratorieforsøg er det en udfordring.

Undervejs i projektet blev konsortiet opmærksom på et produkt der markedsføres af det Japanske firma NPC Inc. (se også afsnit 3.2.1). Produktet er en semi-automatisk maskine, der med en "hot knife" skræller solcelle-"laminatet" af glasset. 100 stykker af kasserede solcellepaneler uden glas blev derefter bestilt fra Japan. Disse stykker var opdelt i 50 stykker uden glas og 50 stykker uden glas og uden bagfolie. Den japanske maskine viste sig dog at være mindre velegnet til at fjerne bagfolien (se figur 9), og sidenhen er firmaet også holdt op med at markedsføre denne mulighed. Maskinen er dog stadig meget velegnet til at skrabe glasset fri fra de øvrige materialer.



**FIGUR 9.** Et lille udsnit af det materiale som projektet har modtaget fra NPC i Japan. Billedet viser ca. 3 solceller hvor både glas og bagsidefolie er fjernet mekanisk. Kigger man grundigt efter på billedet, kan man se at også en del af siliciumcellerne er fjernet – da det rå silicium er kommet til syne (grå farve). Dette er naturligvis ikke meningen, men viser dog at maskinen kan fjerne bagsidefolien – den har blot skåret lidt for dybt i dette tilfælde.

I de følgende afsnit, har der således udelukkende været anvendt forsøgsmateriale hvor enten glasset var fjernet (som beskrevet ovenfor) eller hvor både glasset og bagsidefolien var fjernet. Til enkelte forsøg er der blevet fremstillet nogle "kunstige" solcellepaneler, ved at laminere et lille stykke solcelle imellem to EVA-folier med hhv. et mikroskopglas og et stykke bagsidefolie på for- og bagsiden. Disse små paneler er fremstillet af de samme materialer som rigtige solcellepaneler, men har ikke været udsat for vind og vejr i mange år. Denne type forsøgsemner er anvendt i afsnit 3.2.2, 3.2.3 og 3.2.5.

Endelig har der også været anvendt (specielt 3.2.6 og 3.2.7) solceller UDEN laminering, dvs. silicium solceller – som vist på figur 3 – med sølvfingre og busbars men uden glas, bagsidefolie og EVA.

## 3.2 Beskrivelse af metoder og vigtigste resultater

### 3.2.1 "Hot-knife"

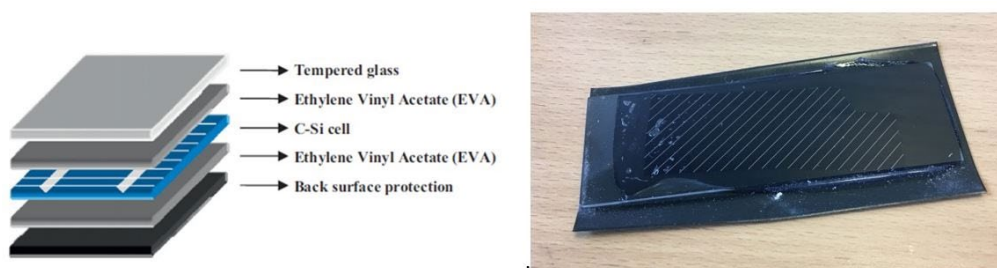
Denne metode er inspireret af en maskine der er bygget, og som markedsføres, af det japanske firma NPC Incorporated [4]. Metoden går ud på, at en opvarmet "kniv" presses ind imellem glaspladen og den underliggende "sandwich" af polymermaterialer og solceller. Ved at opvarme kniven, smelter eller blødgøres den EVA polymer som anvendes ved lamineringen af solcellepaneler – og dermed kan glasset skrubes frit (eller næsten frit) for polymerrester. Metoden går det således muligt at sælge glasset til forskellige former for genbrug eller til omsmelting, idet glasset som udgangspunkt ikke ødelægges ved metoden. Metoden indeholder ikke anvisninger til, hvordan de resterende materialer skal oparbejdes.

Ved et besøg hos det Japanske firma blev "hot-knife" maskinen demonstreret, og et samarbejde med virksomheden blev indledt. Den maskine som NPC markedsfører, fungerer glimrende og er i stand til at fjerne glasset – dog efterlades en tynd film af EVA på glasset i de fleste tilfælde. Samarbejdet med NPC har resulteret i, at IPU har modtaget en del materiale fra Japan hvor enten glasset eller både glasset og bagfolien er fjernet.

Maskinen er relativt dyr, til gengæld er den hurtig og kan automatisk og på få minutter fjerne glasset fra et helt solcellepanel. Hvis glasset ikke på forhånd er knus eller revnet, vil glasset i det fleste tilfælde forblive helt under og efter processen. Dette åbner for, at gamle glas kan genbruges ved produktion af nye solcellepaneler.

### 3.2.2 Bratkøling

Materialerne som solcellepaneler består af, har meget forskellige udvidelseskoefficienter. Polymermaterialerne udvider sig meget (EVA har en udvidelses koefficient på  $275 \mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$ ) og glasset og silicium udvider sig næsten ikke (hhv.  $8,3$  og  $2,6 \mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$ ). Metode 2 går således ud på at opvarme hele panelet til f.eks.  $200$  grader i en ovn, og derefter brakkøle panelet – f.eks. med koldt vand – for at fremtvinge en delaminering pga. de store forskelle i udvidelse. Det kunne også være en mulighed at bratkøle panelet med f.eks. flydende kvælstof.



**FIGUR 10.** Principskitse (til venstre) der viser opbygningen af et solcellepanel, med siliciumcellen i midten (kaldet C-Si cell på tegningen). Til højre ses den model af systemet der er lavet ved laminering. Glasset er et mikroskop-glas, men de øvrige materialer (EVA, silicium celle og bagsidefolie) er typiske materialer fra solcelle-branchen.

En række forsøg med "model-paneler" (se figur 10) der blev opvarmet i en ovn ved  $165$  grader i  $30$  minutter – og derefter bratkølet med forskellige metoder – blev udført. Bagsidefolien kunne i flere tilfælde fjernes ret let (delaminering), mens resten af "stakken" stadig hang sammen. Denne rest blev derefter opvarmet i ethanol ved  $74$  grader. Dette fører til endnu en delaminering mellem glasset og EVA, men de to EVA folier hænger stadig sammen – med siliciumcellen fanget i midten. Man må desværre konkludere, at EVA-polymeren er særdeles velvalgt til solcellepaneler, idet den forbliver fleksibel og elastisk – også ved endog meget lave temperaturer (flydende kvælstof).

Enkelt forsøg med stykker af gamle solcellepaneler har yderligere vist, at vedhæftningen mellem bagsidefolie og EVA tilsyneladende øges efter mange år "i drift". Det er således ikke muligt at delaminere bagsidefolien fra resten af stakken med de gamle paneler.

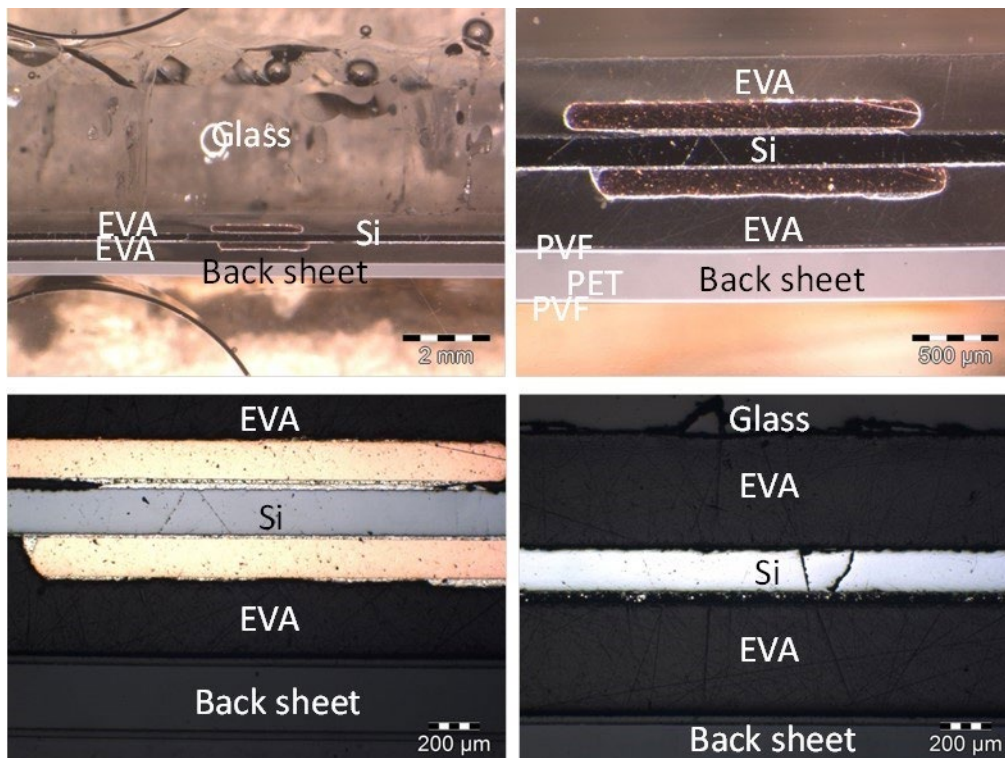
Konklusionen på bratkøling er derfor, at metoden er besværlig og at resultaterne er for usikre til at metoden kan anbefales.

### 3.2.3 EVA smeltning

Det er som bekendt EVA polymeren der holder sammen på laminatet. Desværre er denne polymer ret robust, både overfor UV-lys og for kemikalier. Smeltepunktet er omkring  $75$  grader (afhængigt af typen), og dette kan måske udnyttes til at adskille panelerne – og i bedste fald måske opsamle den smeltede polymer. Hvis EVA fjernes, vil de resterende komponenter i solcellepanelet (glas, bagfolie og siliciumceller med deres metalforbindelser) "falde fra hinanden".

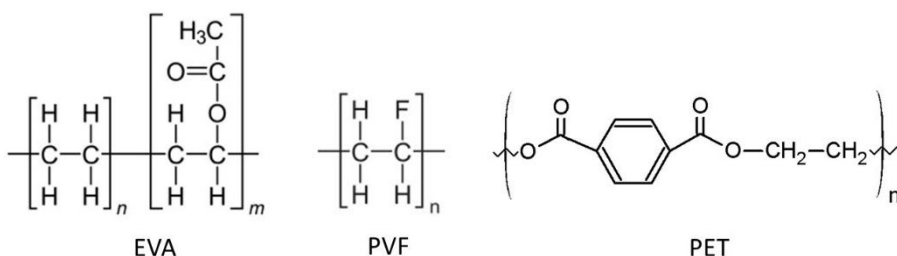
Forsøg har vist (afsnit 3.2.2), at hvis man laminerer mindre stykker glas/EVA/silicium/EVA/bagsidefolie i en ovn, så er det relativt let – rent mekanisk – at trække bagsidefolien af. Det samme kan ikke observeres for de gamle solcellepaneler som har siddet mere end  $10$  år i felten. Derfor blev nogle af de gamle paneler skåret i mindre stykker, indstøbt i epoxy og poleret op således at det er muligt at studere deres tværsnit (se figur 11).

På disse tværsnit (se specielt billedet i øverste højre hjørne) kan man stadig tydeligt se PET- og PVF-folierne som bagsidefolien er opbygget af, så selvom vedhæftningen mellem PVF og EVA muligvis bliver bedre med tiden – så kan det ikke ses som en mindre skarp overgang på billederne.



**FIGUR 11.** Tværsnit af udsnit fra de kasserede solcellepaneler fra SolarLab, der viser tykkelsen af de forskellige komponenter. De rødlige områder på billedet i nederste venstre hjørne, er de såkaldte "busbars" eller strenge. Disse består af kobber bånd der er belagt med loddetin. Da hver celle kun har to strenge, er der således store områder uden disse kobberbånd (som på billedet i nederste højre hjørne).

Ved opvarmning af små stykker solcellepanel (udskåret fra de store kasserede emner) til forskellige temperaturer, er det observeret at over 200 °C begynder bagsidefolien at delaminere – dvs. de forskellige lag som bagsidefolien består af - polyethylen terephthalat (PET) og polyvinyl fluorid (PVF) - begynder at gå fra hinanden. De kemiske strukturformler for EVA, PVF og PET kan ses i figur 12. Det ses at strukturen af EVA og PVF ligner hinanden på flere punkter, hvorimod PET er anderledes. Det er derfor sandsynligt at PVF og EVA danner stærkere bånd over tid – dvs. at det er sværere at fjerne bagsidefolien på gamle paneler end på nye.



**FIGUR 12.** Kemisk strukturformel for EVA, PVF og PET.

Selvom det er muligt at smelte EVA ved opvarmning til 100 grader celsius eller mere, forbliver materialet meget tyktflydende og slipper ikke siliciumsolcellen som er fanget imellem de to EVA



folier. Næste trin er derfor at øge temperaturen yderligere, så EVA begynder at fordampe eller dekomponere. Dette er testet i afsnit 3.2.4.

### 3.2.4 EVA dekomponering

Denne metode minder lidt om den forrige, dog er målet nu at fordampe EVA snarere end at smelte den. Dekomponering ved høj temperatur kaldes også for pyrolyse, og kendes bl.a. fra almindelige bageovne der renses ved en kort opvarmning til ca. 500 °C. Polymere kan ikke tåle så høje temperaturer og nedbrydes – med eller uden ilt tilstede – til mindre molekyler der typisk fordampes spontant ved de høje temperaturer. Fordelen ved denne metode er, at det meget fleksible og næste klistrede EVA materiale, der har vist sig at være overordentlig vanskeligt at fjerne, nu kan bringes til at fordampe uden at efterlade nogen rester.



**FIGUR 13.** Ovnens med "emhætte" over samt trykflasken med nitrogen (venstre). Til højre se selve ovnrummet og det rør med huller som nitrogen-gassen blæses ind i ovnrummet med. Opstillingen er lidt primitiv, men var relativt billig at etablere da selve ovnen eksisterede i forvejen.

Efter forgæves at have forsøgt at etablere et samarbejde omkring pyrolyse med en ekstern partner, blev det besluttet selv at foretage de nødvendige investeringer i udstyr. En relativ primitiv, men dog funktionsdygtig, pyrolyse opstilling blev etableret (se figur 13) – inklusiv en mulighed for at skabe en næsten ilt-fri atmosfære inde i ovnen.

En lang række forsøg med denne opstilling blev foretaget, og flere interessante og lovende resultater blev opnået – og er beskrevet i detaljer i afsnit 4.2.

### 3.2.5 EVA opløsning

En sidste mulighed er at opløse EVA kemisk f.eks. med acetone eller toluen. Resultatet af en række test med forskellige opløsningsmidler kan findes i litteraturen [5], men desværre virker det som om det kun er opløsningsmidler som toluen og tetrahydrofuran (THF) der virkelig er i stand til at opløse polymeren. Begge disse opløsningsmidler er både farlige og dyre, og metoden vil derfor kræve et lukket anlæg hvor disse opløsningsmidler kan recirkuleres i stor skala – på en arbejdsmiljømæssig forsvarlig måde. Det er dog muligt at man kan kombinere metode 2 eller 3 (varme) med et mildere ubehageligt opløsningsmiddel (som f.eks. ethanol eller acetone), og på den måde opnå en acceptabel proces.

Efter yderligere forsøg med kloroform, tri-klorethylen og n-methyl-pyrrolidon (NMP), der kun i bedste fald kunne få EVA-polymeren til at kvælde, blev opløsningsmuligheden opgivet. Det kan ikke udelukkes at en særlig blanding af flere opløsningsmidler – evt. kombineret med forhøjet temperatur – kan løse opgaven, men det virker ikke som en miljømæssig eller økonomisk forsvarlig metode.

### 3.2.6 Kemisk opløsning og udfældning af metaller

Hvis man forestiller sig, at både glasplade og bagfolie er fjernet – samt at EVA polymeren er forgasset (fjernet ved pyrolyse) – står man tilbage med en række siliciumceller holdt sammen af metalstrengene der er loddet. Denne fraktion kan oparbejdes ved at opløse metallerne, og

derefter enten udfælde dem elektrokemisk eller bundfælde dem - f.eks. som hydroxider der kan fjernes ved en simpel filtrering. Når metallerne er fjernet, og udvundet, vil kun silicium være tilbage.

En lang række forsøg med både nye "løse" solceller (dvs. solceller der ikke har været monteret i et solcellepanel) og materiale der er opstået ved mekanisk adskillelse af gamle solcellepaneler, er foretaget. Metoden virker lovende, dels fordi kemikalierne til opløsning og udfældning af sølv kan genbruges og dels fordi det er muligt at opløse metallerne "et ad gangen".

Detaljer omkring metoden er beskrevet i afsnit 4.3.

### 3.2.7 Kemisk opløsning af silicium

Hvis man, på samme måde som ovenfor, forestiller sig en situation hvor både glasplade og bagfolie er fjernet – samt at EVA polymeren er forgasset – vil det også være en mulighed at opløse aluminium og silicium i en stærk alkalisk væske (kaliumhydroxid eller lignende). Denne metode vil efterlade alle metallerne (kobber, tin-bly og sølv) urørt og de vil så umiddelbart kunne afsættes som metalkrot.

Både aluminium og silicium kan let opløses i alkaliske væsker (f.eks. natriumhydroxid). Dermed vil alle metallerne (tin, kobber, bly og sølv) være tilbage og kan sendes samlet til oparbejdning hos etablerede smelterier (desværre findes denne type virksomheder ikke i Danmark). Natriumhydroxid er et meget billigt kemikalie, og den opløsning af aluminium og silicium der kommer ud af det kan anvendes f.eks. til pH-justering eller til fældning af tungmetaller i rensningsanlæg.

Metoden virker lovende, dog har det vist sig at det øverste beskyttelseslag på silicium (der består af siliciumnitrid) ikke opløses i alkalisk væske (eller opløses meget langsomt). Dette kan sandsynligvis løses ved en simpel mekanisk adskillelse, f.eks. med en slags sigte der fjerner siliciumnitrid flager fra metallerne.

Detaljer omkring metoden og de tilhørende forsøg kan findes i afsnit 4.4.

### 3.2.8 Afsmeltning af kobberstrengene

Hvis man, som ovenfor i metode 6 og 7, skal adskille metaller og silicium - vil en simpel opvarmning også være en mulighed. Den tin-bly legering der oftest anvendes til lodning af solceller, smelter ved 179 °C. Herefter vil det rent mekanisk være muligt at trække kobberstrengene af solcellerne og sælge dem som metalkrot. De tynde sølvfingre vil dog stadig sidde tilbage på solcellerne, ligesom bagelektroden (aluminium) også vil forblive på solcellens bagside. Disse to materialer kan dog efterfølgende fjernes ved kemisk opløsning som beskrevet under metode 6.

Metoden virker for så vidt lovende, men vil dog kræve en del manuelt arbejde – eller alternativt en dyr automatisk maskine til at fjerne kobberstrengene efter loddematerialet er smeltet. Ydermere er der problemer med arbejdsmiljøet, da smeltetemperaturen for loddematerialet er næsten 200 °C.

Endelig er der det problem, at de øvrige metoder til adskillelse af glas og bagsidefolie af det laminat der indeholder siliciumcellen og de påloddede kobberstrengene, alle sammen – i større eller mindre grad – knuser eller klipper strengene i mindre stykker. Hvis ikke strengene er sammenhængende vil det kræve alt for meget arbejde at fjerne dem mekanisk ved at smelte loddelegeringen.

### 3.2.9 Hele panelet knuses og gennemgår en række adskillelsesprocesser

Endelig er det stadig en mulighed at knuse hele panelet i små stykker, og via forskellige mekaniske og kemiske processer forsøge at adskille det neddelte materiale i reelle fraktioner. Ved anvendelse af f.eks. hvirvelstrøm (engelsk: "eddy currents") vil de elektrisk ledende stykker (dem der indeholder metaller) kunne sorteres fra. Det er også muligt at udvaske (engelsk: "leaching") de knuste paneler med forskellige syrer (svarer lidt til metode 7 ovenfor), for på den

måde at opløse og udvaske udvalgte metaller (typisk kobber og sølv). Ulempen ved denne metode, der i den mest udbredte metode i dag, er at det er meget svært at få rene fraktioner. Ofte vil der sidde EVA fast på glasset, ligesom silicium og metaller stadig vil hænge sammen - og ingen har nogen løsninger når det kommer til bagfolien. Metoden er her mest medtaget for fuldstændighedens skyld.

Jernpladsen har forsøgsvis neddelte nogle solcellepaneler (uden ramme og elektronikboks), for at se om man kan adskille laminat og glas på den måde. Der "falder" noget glas af, men det er ikke meget og der er stadig rester af folie imellem.



**FIGUR 14.** Foto af solcellepanel efter neddeling (venstre) samt de glasstykker som kan sorteres fra undervejs (højre).

Hvis man skal gå videre med forsøget, skal man evt. tage det igennem en rundersorterer, med forskellige sold størrelser. Desværre har konsortiet ikke adgang til en sådan. Metoden er derfor ikke blevet undersøgt yderligere.

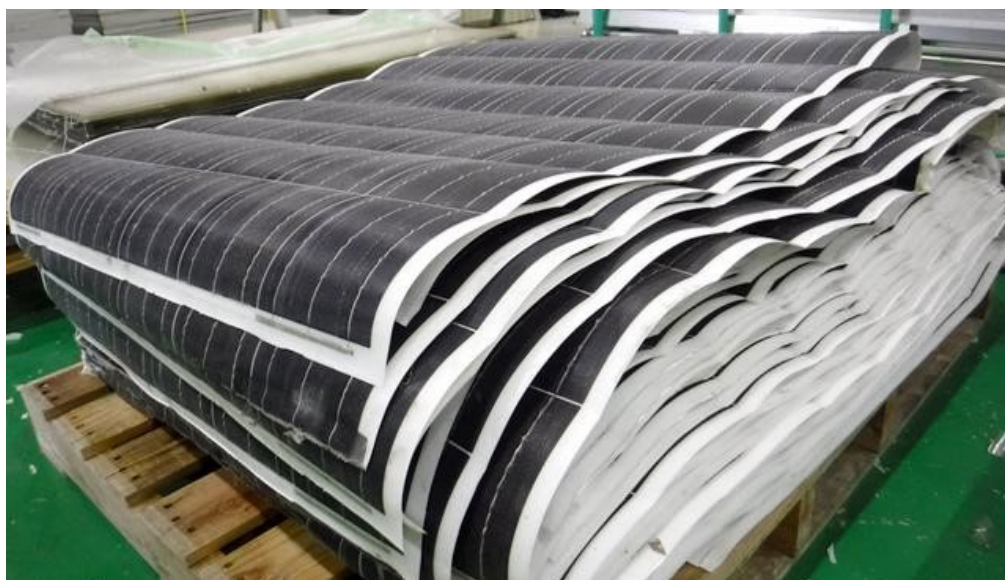
## 4. Oparbejdning af materialer fra kasserede solcellepaneler

I det følgende vil de fire mest lovende metoder til adskillelse og oparbejdning af materialefraktioner fra kasserede solcellepaneler blive beskrevet i detaljer. Metoderne forudsætter alle at rammen og forsideglasset er adskilt fra resten af panelet på forhånd – som beskrevet i afsnit 2 og 3.

### 4.1 Mekanisk rensning af bagsidefolie

Som tidligere beskrevet, så viste den maskine som markedsføres af det japanske firma NPC Inc., at det er muligt - ved hjælp af en varm kniv - at adskille glasset fra den resterende del af solcellepanelet. Ved at sende solcellepanelet igennem maskinen to gange, så var det til dels muligt at skrabe bagfolien af i første gennemløb og derefter skrabe selve solcellerne af glasset i det andet gennemløb. Denne to-trins proces var dog ikke vellykket og bagfolien blev ikke adskilt 100% fra solcellerne.

IPU har fra NPC modtaget et antal solcellepaneler hvor glasset har været fjernet, men hvor den resterende "sandwich" af EVA, solceller, EVA og bagfolie ikke er ændret. Disse glas-løse solcellepaneler har været brugt som råmateriale til en række forsøg med termomekanisk adskillelse af solcellerne fra bagfolien. Formålet med disse forsøg har været, at undersøge om det er muligt at fjerne bagfolierne og dermed åbne for at kunne genbruge dem til nye solceller.



**FIGUR 15.** Palle med "Sandwich" af EVA, solceller, EVA og bagfolie efter at glaspladen er fjernet (foto, NPC Inc.).

Ved at bruge solcellepaneler hvor glaspladen allerede er adskilt fra den resterende "sandwich", er det muligt at vende processen "på hovedet" og fjerne "sandwichen" af EVA, solceller

og EVA fra bagfolien i stedet for at fjerne bagfolien fra "sandwichen". Dette er hensigtsmæssigt fordi bagfolien er flad, hvorimod samlingen af EVA og solceller ikke er flad (da solcellerne ikke dækker hele fladen). Konceptet er at fastholde bagfolien mod en opvarmet plade og derefter skære eller skrabe EVA og solcellerne af bagfolien. Det er essentielt at styre den termomekaniske fjernelse af EVA og solcellerne præcist, for at holde antallet af skader på bagfolien på et absolut minimum. Det blev derfor besluttet at lave en testopstilling som kunne fastgøres på planet i et 3-akset bearbejdningscenter. Derved kunne den nødvendige præcision opnås på en enkel måde.

De glas-løse solcellepaneler som IPU modtog fra NPC var 310 mm x 310 mm, så det gjorde at det ikke var nødvendigt at lave en testopstilling som kunne arbejde med større råmaterialer end dette. Til sammenligning er et standard 6x10 celle solcellepanel omkring 1660 mm x 990 mm.

#### 4.1.1 Separation af bagfolie ved termomekanisk spåntagende bearbejdning

Det første koncept til adskillelse af bagfolien var termomekanisk spåntagende bearbejdning. Der blev konstrueret en testopstilling hvor laminatet af EVA/Solceller/EVA og bagfolie kunne suges fast til en opvarmet aluminiumsplade med vakuum. Laminatet var placeret således, at bagsidefolien vendte ned mod den forvarmede aluminiumsplade. Derefter blev der suget vakuum gennem små huller i aluminiumspladen, for at sikre at folien blev holdt fladt mod overfladen. For yderligere at sikre at laminatet var fastholdt under bearbejdningen, blev der monteret to stålstænger til at trykke laminatet mod aluminiumspladen. Testopstillingen er vist på figur 15 (venstre foto), ved et forsøg hvor kun den øverste EVA folie og solcellerne er fjernet.

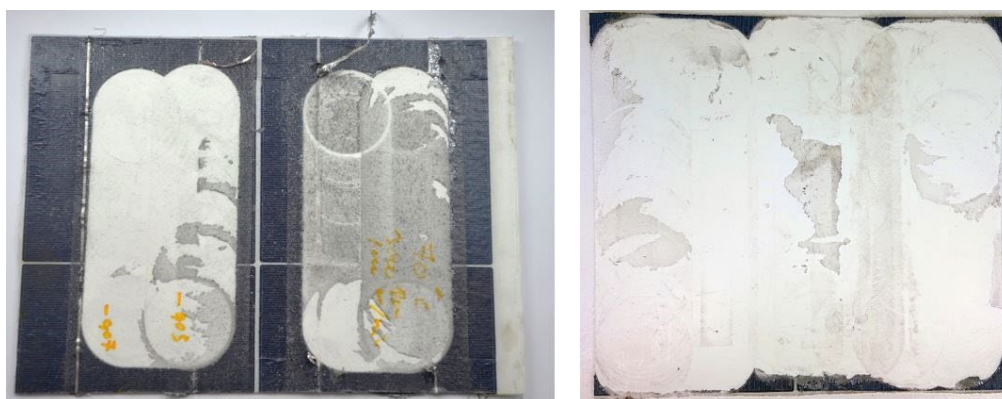


**FIGUR 15.** Testopstilling til termomekanisk spåntagende adskillelse af bagsidefolie. Processen er her demonstreret ved en test hvor kun det øverste lag EVA og solcellerne er fjernet, men hvor det nederste lag EVA stadig sidder på bagfolien (foto til venstre). Fotoet til højre viser EVA og solcelle rester, fjernet fra bagfolien med spåntagende bearbejdning.

Der blev anvendt en fræser, egnet til aluminium, med positiv skærende funktion og det overordnede koncept fungerede godt. Aluminiumspladen blev opvarmet op til 80 °C elektrisk, vakuumpumpen tændt og overfladen bearbejdet. Forskellige procesparametre og bearbejdnings taktikker blev testet og det viste sig at processen ikke er særlig følsom. Dette resulterer i et ret bredt procesvindue, hvori det er muligt at fjerne næsten alle rester af solceller og EVA fra bagsidefolien (se figur 16 herunder).

Processen er ikke følsom over for de såkaldte busbars, da den spåntagende bearbejdning fjerner disse uden problemer. Ligeledes var der heller ikke problemer med fastklæbning af EVA på det spåntagende værktøj. Som nævnt blev der testet et større antal procesparametre og den endelige foretrukne kombination var 3000 RPM (svarende til en skærehastighed på 471 m/min) og en tilspænding på 1000 mm/min. Med et værktøj i Cubisk Boron Nitrid (CNB) eller

Poly krystalinsk Diamant (PCD) vil det formentligt være muligt at køre væsentligt hurtigere mht. både snithastighed og tilspænding.



**FIGUR 16.** Resultaterne af indledende test af procesparametre (venstre) og en færdig renset bagsidefolie (højre). Testemnet var en smule større end det konstruerede fikstur, hvilket er grunden til at det ikke var muligt at rense bagfolien helt ud til kanten. Det vil være relativt enkelt at skalere fiksturet op til at dække et helt solcellepanel.

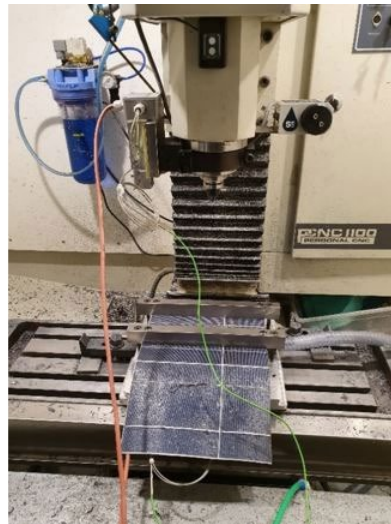
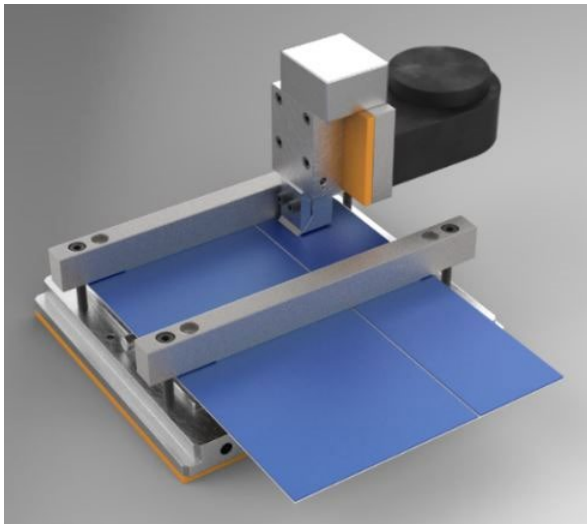
Bearbejdningen blev stoppet inden der var risiko for at beskadige bagsidefolien, dels for at sikre at bagsidefolien kan genbruges, men også for at sikre at det afskårne materiale (EVA og solceller) ikke forurenes med bagsidefoliemateriale - hvilket vil gøre den videre processering kompliceret. På figur 16 (foto til højre) ses en afrenset bagsidefolie hvor det hvide materiale er bagfolien og de grålige "skygger" der kan ses på overfladen, er små rester af EVA.

Optimeres bearbejdningen vil det være muligt at efterlade færre rester af EVA, men hvis bagsidefolien genanvendes til nye solceller, der også bliver lamineret mellem to EVA folier, er det sandsynligt at små rester af EVA vil kunne accepteres.

Det kan også tænkes at der skal laves en to-trins proces, hvor man først fjerner det øverste lag EVA og solcellematerialet - hvorefter der skiftes til en sekundær proces hvor den sidste lag EVA fjernes sammen med en lille mængde af bagfolien. På denne måde vil det stadig være muligt at oparbejde halvdelen af EVA'en og alt solcellematerialet (silicium og metaller) uden at der vil være risiko for at kontaminere dette materiale med bagsidefolie.

#### 4.1.2 Separation af bagfolie ved termomekanisk skærende bearbejdning

Det andet koncept til adskillelse af bagsidefolien er termomekanisk skærende bearbejdning. Her blev den opvarmede vakuumbundplade fra den spåntagende bearbejdning genbrugt, men der blev konstrueret et fikstur med en opvarmet kniv som blev fastgjort til den vertikale bevægelse af bearbejdningscentret. Knivsæggen var monteret parallelt med overfladen af den opvarmede bundplade og der var valgt en positiv skærevinkel på 30° for lettest muligt at separere EVA laget fra bagfolien. Bredden af den anvendte kniv var 30 mm, dette blev valgt for at kunne køre flere test på den begrænsede mængde af testmateriale. I en optimeret proces vil kniven kunne være samme bredde som hele solcellepanelet (omkring 1000 mm). En CAD model af opstillingen er vist på figur 17 sammen med den færdige testopstilling monteret i bearbejdningscentret.



**FIGUR 17.** 3D-CAD model af testopstillingen til termomekanisk skærende bearbejdning, hvor både bundpladen og kniven er opvarmet (venstre). Den fysiske opstilling monteret i bearbejdningscentret ses til højre under et forsøg.

Der blev udført et antal forsøg med forskellige procesparametre og det viste sig at temperaturen på kniven og bundpladen helst skal være op på 90 °C for at skæreprcessen forløber optimalt. Forskellige skære-strategier blev testet og det er muligt at fjerne det øverste lag EVA samt hele solcellen uden problemer. Det var ikke umiddelbart muligt at fjerne det nederste lag EVA fuldstændigt. Det nederste lag EVA er ca. 0,5 mm tykt og det viste sig at der er muligt at skrælle laget af solceller fuldstændigt af i første trin - for derefter at foretage en anden bearbejdning hvor kun det nederste lag EVA fjernes. Et eksempel på denne to-trins proces er vist på figur 18.



**FIGUR 18.** Eksempel på to-trins termomekanisk skærende adskillelse af solcellepanel. Første bearbejdning, hvor laget med solcellerne fjernes, ses til venstre. Til højre ses anden bearbejdning hvor det nederste lag EVA delvist skræbes af, og den hvide bagsidefolie kommer til syne.

To-trins processen er interessant fordi den skaber en yderligere opdeling i materialefraktionerne, nemlig én fraktion som indeholder toplaget af EVA samt solcellematerialet og en anden fraktion som er næsten 100% EVA. Det er dog ikke sikkert at denne EVA kan genanvendes direkte (da den formodentlig er nedbrudt efter at have været udsat for sollys i over 20 år), men

den yderligere opdeling i fraktioner vil gøre det lettere afsætte denne EVA – også selvom det kun anvendes til at producere fjernvarme.



**FIGUR 19.** De to fraktioner som den dobbelte adskillelse af solcellepanelerne skaber. Det øverste lag EVA og resterne af solcellen vist til venstre og det nederste lag EVA til højre (næsten transparent materiale i den blå cirkel).



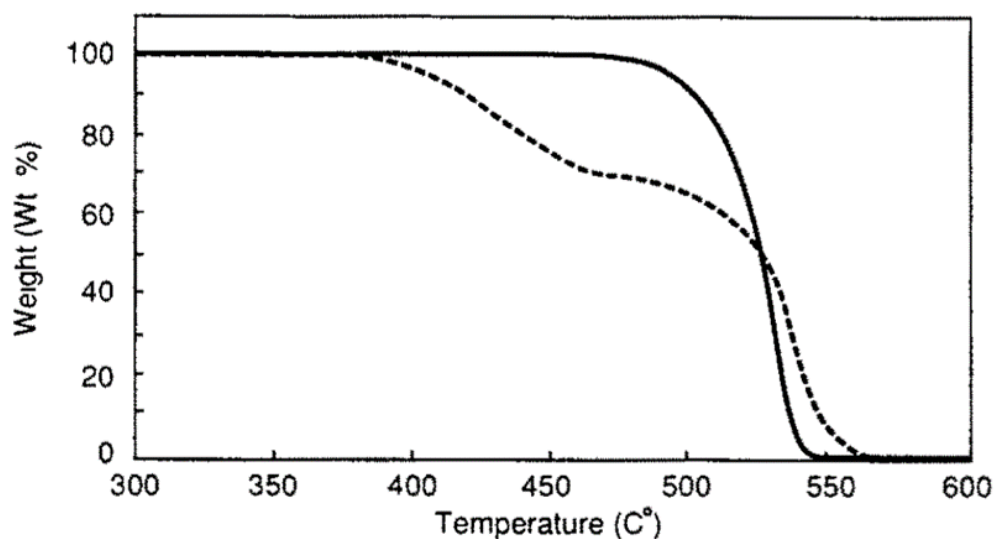
**FIGUR 20.** Eksempel på resultatet af adskillelsesprocessen i to trin (se ovenfor) efter at fraktionerne vist på figur 19 er fjernet. I den bane der er skrabet fri midt på billedet, kan man tydeligt se den hvide bagsidefolie – der, stort set, er fri for rester af EVA polymer.

## 4.2 Pyrolyse af EVA

Som beskrevet i afsnit 2.3.3 og 2.3.4 ovenfor, er en af de eneste måder at fjerne den EVA-polymer der bruges til at laminere solcellerne sammen med glas og bagfolie, at opvarme materialet. Ved en kraftig opvarmning, med eller uden tilstedeværelse af ilt, vil polymeren blive pyrolyseret - og nedbrydningsprodukterne herfra vil typisk fordampe. Specielt når pyrolysen forgår i et iltfattigt miljø (en atmosfære af nitrogen), opnås en relativt ren overflade uden forkullede rester af polymeren.

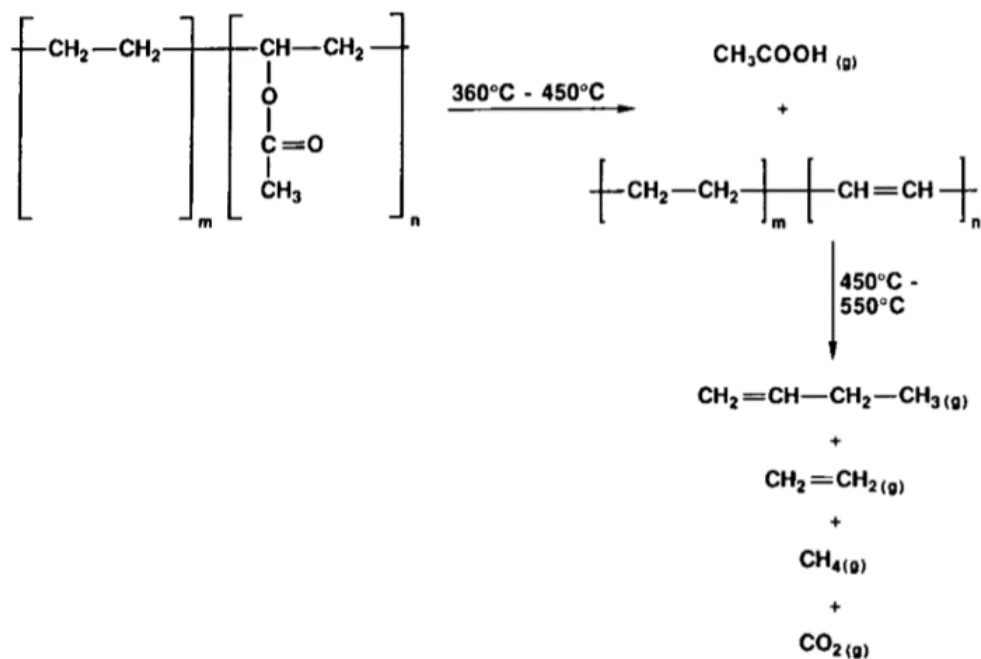
Ydermere er det meget vigtigt, at bagsidefolien er fjernet (se afsnit 4.1), da bagsidefolien indeholder fluorholdige polymerer (TEDLAR) der udvikler meget giftige gasser ved opvarmning.





**FIGUR 21.** Vægttab som funktion af temperaturen for polyethylen med lav densitet (LDPE) og en EVA polymer med 40% vinyl-acetat indhold. Sidstnævnte er markeret med en stiplede linje [6].

EVA er en såkaldt co-polymer der består af monomerer af hhv. polyethylen og vinylacetat. Fordelingen mellem de to monomerer kan variere fra 10-40 % vinylacetat afhængig af hvilke mekaniske egenskaber EVA materialet skal have. Udover til solceller anvendes EVA f.eks. til klip-klap sko, legetøj mv.



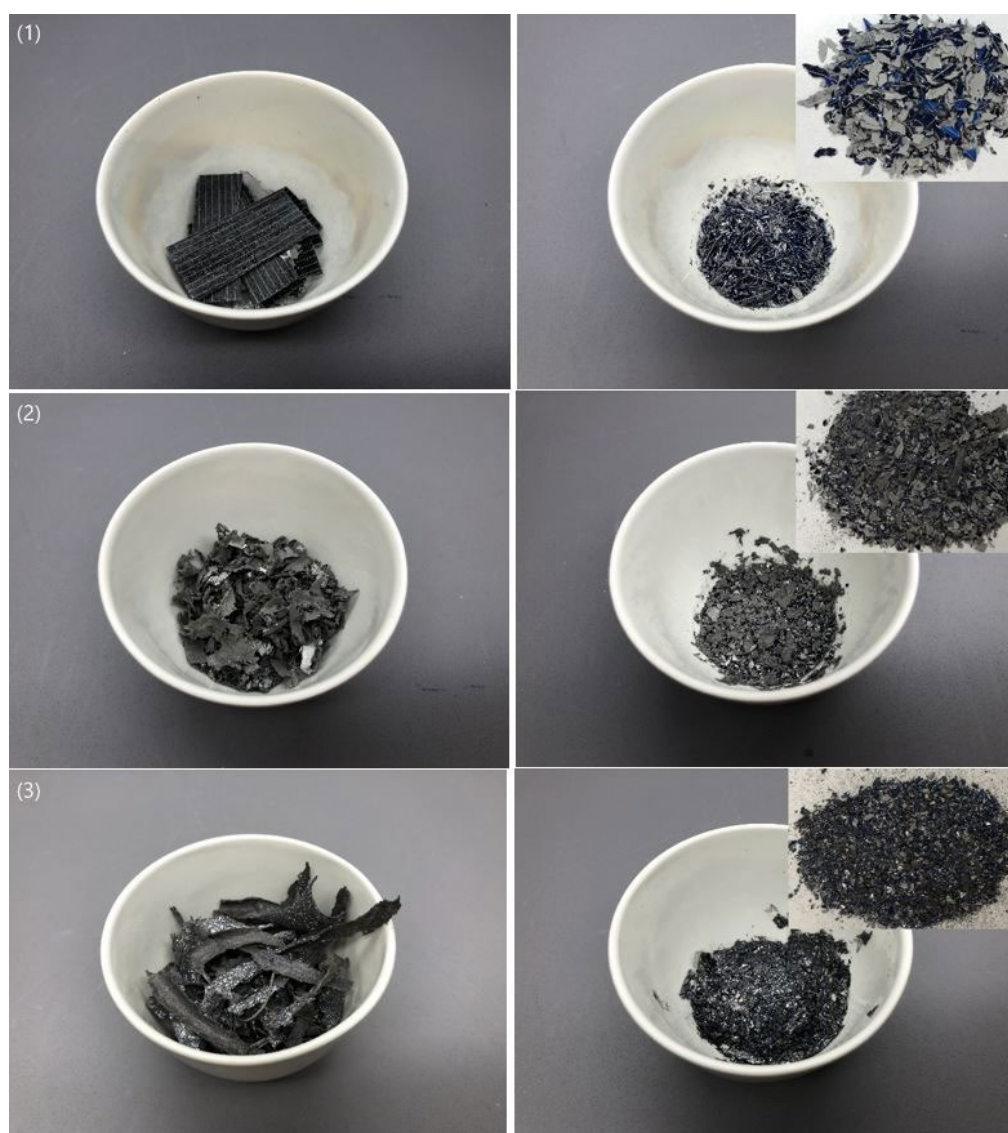
**FIGUR 22.** Pyrolyse mekanisme for en tænkt EVA polymer som består af m-ethylen enheder og n-vinylacetat enheder. Bemærk af pyrolysen forløber i to trin, først (ved temperaturer fra 360-450 °C) fraspaltes eddikesyre og senere (fra 450-550 °C) nedbrydes polymeren til kuldioxid og en række mindre gasmolekyler [6]. De to trin ses også tydeligt på den stiplede kurve i figur 21.

Med det rette udstyr, vil det være muligt at opsamle og kondensere de gasser der udvikles ved pyrolyse af EVA (evt. i flere trin for f.eks. at adskille eddikesyre fra de brændbare gasser som

methan og ethylen). Dette vil muliggøre en nyttiggørelse af materialerne eller man kunne anvende gasserne til at opvarme pyrolyseovnen. Opstillingen anvendt i dette projekt (se f.eks. figur 13) tillod desværre ikke en opsamling af gasserne.

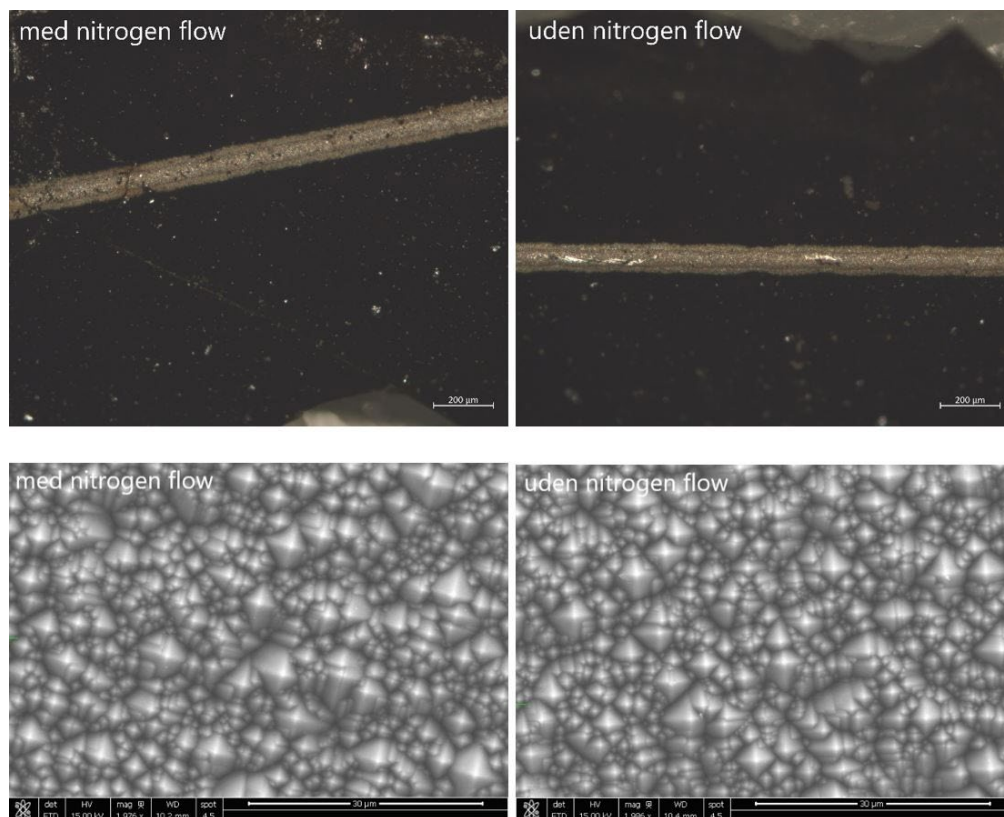
I dette afsnit fokuseres på pyrolyseforsøg baseret på det materiale som blev sendt fra NPC i Japan og som består af gamle Japanske solcellepaneler hvor glasset er fjernet (se afsnit 3.1) og i nogle tilfælde (1 og 2) også bagsidefolien. Der er tre typer solcellemateriale som er blevet pyrolyseret:

- (1) En sandwich af EVA/solcelle/EVA klippet i store stykker med en saks
- (2) En sandwich af EVA/solcelle/EVA hakket i mindre stykker med en såkaldt shredder (mekanisk neddeler)
- (3) Strimler af EVA/solcelle/EVA der er fremkommet som beskrevet i afsnit 4.1, dvs. hvor en fræser har fjernet EVA og solcellemateriale og kun efterladt bagsidefolien.



**FIGUR 23.** Foto af de tre typer solcellemateriale før (venstre kolonne) og efter (højre kolonne) pyrolyse ved 550 °C i en time. Forsøgene er foretaget i en ovn med en næsten iltfri atmosfære (flow af nitrogen gas). I alle tilfælde er EVA-polymeren forsvundet og kun silicium og metaller ligger tilbage.

Efter pyrolyse er kun silicium og metaller tilbage fra emnerne der blev klippet i store stykker med en saks. For de to andre typer, med mere mekanisk påvirkning og en højere grad af neddeling, anes lidt aske der kan være reststof af EVA. Analyser af dette reststof med optisk mikroskop og elektronmikroskop (SEM), viser også nogle partikler for de to kraftigt neddelte materialetyper, men der er ikke forskel på den kemiske sammensætning af materialerne efter pyrolyse. Partiklerne kan måske skyldes den højere grad af neddeling eller måske er det fremmedlegemer der er kommet med fordi neddelingsudstyret ikke har været tilstrækkeligt rengjort inden brug.



**FIGUR 24.** Foto med optisk mikroskop af en sølv-linje (øverste række) og elektronmikroskop af en siliciumoverflade (nederste række) henholdsvis før (venstre kolonne) og efter (højre kolonne) pyrolyse.

Der blev også lavet pyrolyse forsøg uden nitrogen gas flow, dvs. med almindelig atmosfærisk luft i ovnen. For at sammenligne forskellen i vægt før og efter pyrolyse anvendes groft klippede stykker, da det for de to andre typer materiale er vanskeligt at skaffe homogene prøver. Til begge forsøg, med og uden nitrogen flow gennem oven, anvendes et stykke EVA/solcelle/EVA på ca. 5,7 g. Efter pyrolyse i en time er vægten reduceret til hhv. 2,7 og 2,6 g med og uden nitrogen flow. Det kan være at der er lidt forkullet polymer tilbage efter pyrolyse uden nitrogen, men billederne (se figur 24) viser dog ikke nogen signifikant forskel. Hvis nitrogen flow, eller iltfri atmosfære, kan undværes vil pyrolyse-processen være langt lettere og billigere at udføre.

Efter pyrolyse består det resterende materiale af knust silicium solcelle (med de såkaldte sølv-fingre og aluminiumlag på bagsiden) og metalstrengene ("busbars") der er tin-bly-sølv belagt kobber. Specielt når de mere industrielle metoder til neddeling anvendes (altså shredder eller fræsning for at rense bagsidefolien), bliver silicium solcellen knust i meget små stykker – hvorimod metalstrengene er mere duktile og kun bliver revet over hist og her. Det giver mulighed for at adskille de to fraktioner med en simpel sigte. To forskellige typer (mesh 5 mm og mesh 2 mm) blev testet. Begge fungerede, men de bedste resultater blev opnået med 2 mm afstand mellem gittertrådene (mesh 2 mm).



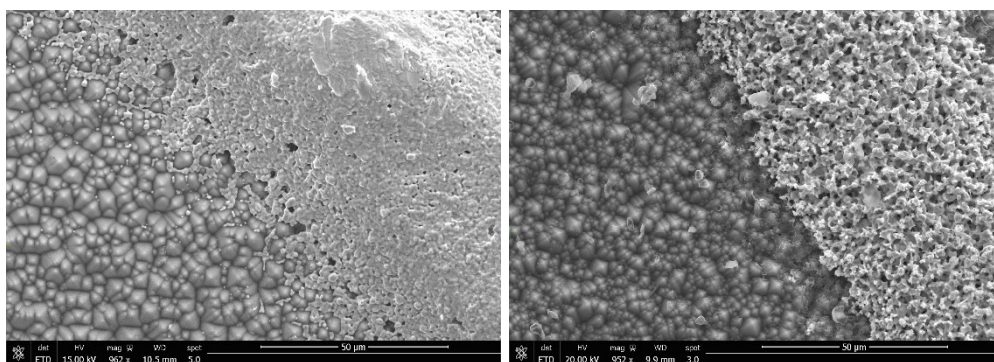
**FIGUR 25.** Frasortering af de såkaldte busbars (metal strenge) efter pyrolyse med en simpel sigte. I billedet til venstre er afstanden mellem sigtens gitter 5 mm og til højre er den 2 mm. Da metalstregene ikke knuses, som siliciumsolcellen, vil denne fraktion kunne sorteres fra.

### 4.3 Opløsning og udfældning af metaller

Efter pyrolyse af EVA-polymeren, og frasortering af metalstregene med en sigte (som beskrevet i afsnit 4.2 ovenfor), er der kun siliciumfraktionen tilbage. Denne fraktion indeholder en del sølv (sølvfingre på forsiden og sølv-loddepunkter på bagsiden), men også aluminium som er deponeret på bagsiden af cellerne. Selve silicium cellen består af meget rent silicium (se afsnit 2.6), der er dopet med andre grundstoffer lokalt – og yderligere pålagt forskellige meget tynde beskyttelsesfilm af bl.a. siliciumnitrid. Dette gør desværre, at det ikke er så let at opløse silicium i en alkalisk væske som f.eks. natriumhydroxid. Trods adskillige forsøg med forskellige koncentrationer af både natrium- og kaliumhydroxid, lykkedes det aldrig helt at opløse silicium. Det ville ellers være en elegant måde at få isoleret metallerne – hvis alle halvledermaterialerne som silicium og siliciumnitrid kunne opløses.

I stedet er strategien så at fjerne metallerne og lade siliciumstykkerne blive tilbage.

Udover aluminium som sidder som et lag på bagsiden af solcellerne, er der en del sølv som nævnt ovenfor samt sandsynligvis nogle rester af loddematerialet (dvs. tin og bly), men næppe kobber der burde fra sorteret fra ved sigtning.



**FIGUR 26.** Elektromikroskopbilleder af en såkaldt sølvfinger på forsiden af en solcelle før (venstre) og efter (højre) ætsning med ceriumsulfat. Det er tydeligt at sølvfingeren er blevet mere porøs, men også at den ikke er helt opløst. Processen skal derfor løbe lidt længere for at få det hele med. På begge billeder ses de små "pyramider" fra siliciumoverfladen i venstre side.

Udover stærk alkalisk væske, er silicium meget kemikalieresistent og det er derfor ikke svært at finde opløsninger der angriber metallerne – og lader silicium og siliciumnitrid stå tilbage.

Både sølv, bly og tin kan udfældes igen fra vandige opløsninger (typisk fortyndet syre), men aluminium kan ikke. Da værdien af det tynde lag aluminium på bagsiden af solcellerne heller ikke er særlig stor (et forsigtigt skøn er ca. 2 g pr. celle, eller 120 g pr. panel, svarende til ca. 100 øre pr. panel), er det mest fornuftige at opløse aluminium f.eks. i natriumhydroxid først – og derefter opløse de øvrige metaller, med henblik på at udfælde dem igen senere. Hvis ikke aluminium opløses først, vil de opløsninger der anvendes til opløsning af f.eks. sølv blive forurenede med aluminium, og i værste fald hindre en god genvinding af de værdifulde metaller. Det ses f.eks. i figur 26, hvor en opløsning af ceriumsulfat i fortyndet svovlsyre er anvendt på et stykke solcelle. På forsiden af cellen opløses en del sølv. Men sølvfingrene bliver ikke fuldstændigt opløst, og står blot lidt mere porøse tilbage. Dette skyldes især, at aluminium på bagsiden af cellen også blev opløst af ceriumsulfat – og at aluminium opløses fortrinsvist (da det er mindre ædelt end sølv) således at sølv kun opløses meget langsomt.

### 4.3.1 Genvinding af sølv

I dette afsnit gennemgås en række forsøg, der er udført med det formål at opbygge et balanceret system til genvinding af sølv fra solceller. De tynde sølv "fingre" på forsiden af cellerne opløses i en blanding af cerium sulfat og svovlsyre. Ud af den liste over kemikalier der kan opløse sølv, er cerium sulfat valgt fordi det er relativt ufarligt sammenlignet med andre muligheder som f.eks. stærk salpetersyre. I en  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  og  $\text{H}_2\text{SO}_4$  opløsning bliver sølv oxideret, og samtidig bliver Ce(IV) reduceret til Ce(III). Hvis man samtidig med denne opløsningsreaktion, udfælder sølv på f.eks. en plade af rustfrit stål (der fungerer som katode), så vil sølv blive fjernet fra opløsningen samtidig med at Ce(III) oxideres til Ce(IV) på anoden (der er inert og fremstillet i platineret titan).

Ved at finde den rigtige balance mellem at opløse sølv fra solcellerne og udfælde det igen på en plade af rustfrit stål, kan koncentrationen af Ce(IV) holdes på et niveau hvor processen kan fortsætte i meget lang tid. Når sølvudfældningen har stået på længe nok, tages katoden op af badet og sølvet fjernes mekanisk – derefter kan pladen bruges igen.

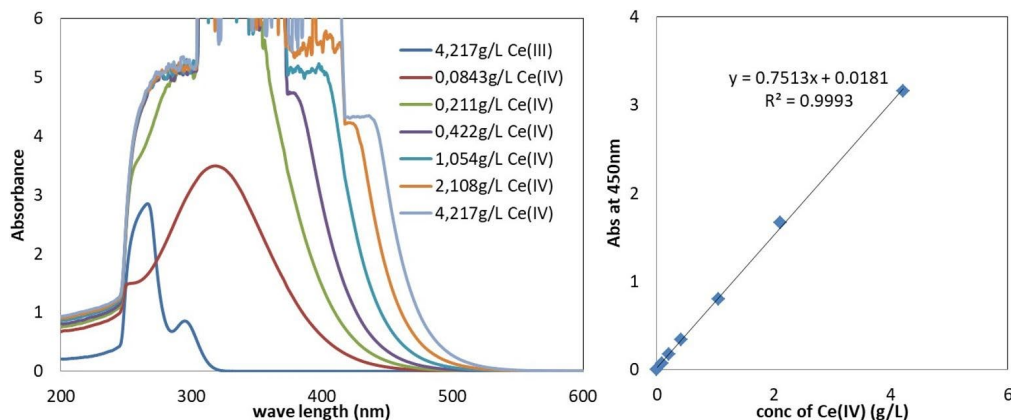


**FIGUR 27.** Opløsninger af  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  og  $\text{H}_2\text{SO}_4$  med forskellige (stigende fra venstre mod højre) koncentrationer af Ce(IV) der giver den gule farve. Ce(III) ionen er farveløs.

Under arbejdet med at optimere processen, blev et fotospektrometer brugt til at monitorere koncentrationen af Ce(IV) og Ce(III). Sølvkoncentrationen blev målt med atomabsorptionsspektrometri (AAS).  $\text{Ce}(\text{IV})\text{-H}_2\text{SO}_4$  opløsningen har en tydelig orange farve (se figur 27), mens  $\text{Ce}(\text{III})\text{-H}_2\text{SO}_4$  er farveløs (for det menneskelige øje). Figur 28 viser hvordan forskellige opløsninger absorberer lyset som funktion af bølgelængden (farven). Mennesker kan se farver i området fra ca. 400 til 700 nm. Hvis man sammenligner den blå og den røde kurve i figur 28, kan man se at Ce(III) absorberer omkring 260 nm (som vi mennesker ikke kan se) men at Ce(IV)

absorberer med en top omkring 320 nm og helt op til næsten 500 nm. Det giver en væske med en gul/orange farve.

Man ser også på figur 28, at opløsningerne med meget høj koncentration af Ce(IV) absorberer så meget at spektrometeret ikke kan følge med (det giver "hakkede" kurver), men når man fokuserer på bølgelængden 450 nm er der en næsten lineær sammenhæng mellem koncentration og absorbans (højre kurve i figur 28).



**FIGUR 28.** Absorbans som funktion af bølgelængden (farven) for opløsninger med kendt indhold af Ce(IV). Til højre ses den standardkurve som kan genereres på baggrund af spektrene til venstre. Til standardkurven anvendes absorbansen ved 450 nm, og det ses at der er en tilnærmelsesvis lineær sammenhæng mellem koncentrationen af Ce(IV) og absorbansen målt ved 450 nm. Dermed kan "farven" bruges til at måle koncentrationen af Ce(IV).

Til forsøg med udfældning af sølv, blev der fremstillet en opløsning af  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  og rent sølv pulver. Der blev tilsat så meget sølvpulver, at opløsningen mistede sin oprindelige gule farve – en klar indikation af, at Ce(IV) koncentrationen er meget lav.

De første enkle test blev udført i et 1 L bægerglas med magnetomrører og to anoder af platineret titan (de to net på venstre foto i figur 29). Farven skifter meget markant pga. oxidation af Ce(III) ved anoderne, samtidig med at sølv deponeres som et pænt sølvfarvet lag på katoden, idet væsken bliver mere og mere gul-orange.



**FIGUR 29.** Billeder af opstilling før (venstre) og efter (højre) udfældning af sølv. Det er tydeligt at cerium-ioner oxideres fra den farveløse Ce(III) til den gule Ce(IV) form ved de uopløselige anoder under udfældningen af sølv. Anoderne består af platineret titan og har form som to fir-kantede net på hver side af katoden der sidder i midten. Sølv udfældes på katoden (den massive plade midt i bægerglasset).

Forskellen i sølvkoncentration i opløsningen før og efter deponering blev målt. Fra start var koncentrationen af Ce(IV) 4,2 g/L, svarende til en koncentration af  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  i fortyndet svovlsyre på ca. 10 g/L. Koncentrationen af sølv, efter opløsning af sølvpulver, var 2,87 g/L målt med AAS inden udfældningen blev startet. Efter at denne mængde sølv var blevet opløst, blev det

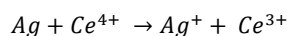
estimeret at koncentrationen af Ce(IV) var faldet til næsten nul, idet det ikke var muligt at opløse mere sølv og fordi opløsningen helt havde mistet sin gule/orange farve (se venstre foto i figur 29).

Resultaterne af disse udfældningsforsøg kan ses i tabel 1 herunder.

**TABEL 1.** Strømdudbytte for sølvudfældning og cerium oxidation i en forsøgsrække med fire på hinanden følgende forsøg. Med strømdudbytte forstås den mængde af den pålagte strøm der rent faktisk anvendes til udfældning af sølv - eller til oxidation af Ce(III) til Ce(IV).

Start konc. for Ce <sup>4+</sup> (g/L)	Start konc. for Ag <sup>+</sup> (g/L)	Tid (min.)	Strømdudbytte for Ag (%)	Strømdudbytte for Ce (%)
0,00	2,87	60	77	95
0,62	2,48	60	62	61
1,02	2,17	120	59	31
1,43	1,58	120	34	23

Efter deponering af sølv på katoden (som i figur 29), blev samme emne anvendt igen til en opløsningstest. Det forsøvede emne blev placeret i en opløsning af Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ved stuetemperatur og med magnetomrøring. Emnet blev vejlet efter en hel eller en halv time og sølv- og Ce(IV)-koncentrationen i opløsningen blev målt som overfor. På baggrund af disse målinger, ser man at sølvkoncentrationen stiger i opløsningen over tid – samt at koncentrationen af Ce(IV) falder, fordi den forbruges ved opløsningen af sølv efter reaktionsskemaet:



For at opnå en god balance, skal man udfælde sølv - og oxidere Ce(III) til Ce(IV) - med nogenlunde samme hastighed som man opløser sølv (og dermed reducerer Ce<sup>4+</sup> til Ce<sup>3+</sup>). Den ene reaktion drives af en ekstern strømforsyning og kan således reguleres ved at skruer og eller ned for strømmen. Strømforsyningen er dermed i stand til at få den kemiske reaktion ovenfor til at "løbe baglæns".

Opløsningen af sølv fra solcellerne forløber uden pålagt strøm og spænding, og denne hastighed kan derfor ikke reguleres – men vil afhænge af omrøring, areal og temperatur.

Fra tabel 1 ses det, at strømdudbyttet for både udfældning af sølv og oxidation af Ce(III) er omkring 60% i forsøgsrække to. Man ser også at strømdudbyttet for sølvudfældningen er mere konstant end for oxidationen af cerium – der falder skarpt fra 95% til 23% i løbet af de fire forsøg. Det vil derfor være praktisk at holde sølvkoncentrationen omkring 2,5 g/L, og dermed strømdudbyttet for begge reaktioner omkring 60%, i en større og mere industriel udførelse af denne proces.

Det elegante ved denne metode er, at det kemikalie der opløser sølv (ceriumsulfat) ikke forbruges – men derimod hele tiden regenereres samtidig med at det opløste sølv løbende udfældes som metallisk sølv på en plade. Dermed kan sølvet genvindes uden at forbruge kemikalier og med et meget beskedent strømforbrug.

Ceriumsulfat er et kraftigt oxidationsmiddel, og det forventes af små mængder af f.eks. tin eller bly der måtte være tilbage på siliciumcellerne også vil blive opløst sammen med sølv. Afhængigt af mængden, vil disse metaller også blive udfældet og dermed blive til en legering sammen med sølv. Dette vil naturligvis forringe den pris der kan opnås for sølvet, om end tin og bly også har en vis værdi.

# 5. Anbefalinger og økonomi

I dette afsnit sammenholdes de foretrukne metoder til adskillelse og oparbejdning af solcellepanelerne, med værdien af de fraktioner der genereres. Formålet er at undersøge det økonomiske potentiale i en oparbejdning.

## 5.1 Foretrukne metoder

Den foretrukne metode til at adskille og oparbejde de forskellige materialer i solcellepanelerne, er således kombinationen af de fire delprocesser der er beskrevet i kapitel 4. Derudover forudsættes at aluminiumrammen er fjernes manuelt og at glasset er adskilt fra de øvrige dele f.eks. med den automatiske maskine beskrevet tidligere (fra det Japanske firma NPC). Med udgangspunkt i en metoder der kombinerer ovenstående delprocesser, er det muligt at regne på den økonomiske side af processen.

## 5.2 Markedspriser

En undersøgelse af markedspriserne for de forskellige materialefraktioner er foretaget. Glasset fra solcellepanelerne kan sælges som "float" glas til ca. 100 kr. pr. ton. Dette kræver dog, at fraktionen er ren – dvs. at den kun består af glas og f.eks. ikke indeholder rester af EVA polymer. Hvis fraktionen ikke er helt ren, falder prisen til næsten nul kroner pr. ton. Prisen var gældende til 31. december 2018, men kan sandsynligvis genforhandles. Det har ikke været muligt at finde markedspriser for polymer-fraktionerne (EVA og bagfolien), og heller ikke for silicium. Dette skyldes bl.a. at det ikke er helt klart i hvilken form disse fraktioner vil kunne leveres – da det afhænger af måden panelerne adskilles på.

Med en række antagelser, både omkring opnåelige priser og muligheder for fornuftig bortskaffelse, kan følgende økonomiske situation opstilles:

**TABEL 2.** Estimat over de samlede mængder og værdier for et typisk silicium-baseret solcellepanel med 60 solceller.

Materiale	Vægt (g)	Pris (kr./kg)	Værdi (kr.)
Silicium	680	0,0	0,0
Aluminium	2.675	12,0	32,1
Kobber	116	39,0	4,5
Tin	19	109,0	2,1
Bly	11	12,0	0,1
Sølv	20	3.770,0	73,6
Glas	12.177	0,1	1,2
EVA polymer	1.497	0,0	0,0
Bagsidefolie	764	0,0	0,0
<b>Total</b>	<b>17.958</b>		<b>113,6</b>

Det er dog vigtigt at understrege, at der er gjort en række antagelser for at nå til resultatet i tabel 2. For det første er værdien af silicium, EVA polymer og bagsidefolien sat til nul. Derudover er kun skrotprisen på glas medtaget (100 kr. pr. ton eller 10 øre pr. kilo) og endelig er prisen for



metallerne baseret på de officielle børsværdier den 31. december 2019 (dvs. for rene metaller og ikke skrotmetal, hentet på [www.dailymetalprice.com](http://www.dailymetalprice.com)).

Der er relativt let at finde nogen der vil købe kobber-strengene, både med og uden loddelegering. Priserne svinger fra 36 kr. pr. kilo for kobber med loddelegering til 37-42 kr. pr. kilo hvis kobber og loddelegering sælges adskilt (alle priser er indhentet i slutningen af 2018). Det er dog muligt at opnå lidt bedre priser ved større mængder og hvis det kan vises at kvaliteten er god og stabil. Ikke overraskende betyder indholdet af sølv i loddelegeringen (normalt omkring 2%) meget for prisen.

Den samlede værdi af materialerne i et solcellepanel, afhænger således meget af den metode der er anvendt til adskillelse og udvinding af specielt metallerne.

Af tabel 2 fremgår det også, at sølv har den største potentielle værdi – forudsat at det kan genvindes i en god og omsættelig form. Det meste af sølvet i et solcellepanel (over 95%) findes i det mønster (fingre og kontakter) der er trykt ("screen-printed") på både for- og bagsiden af hver solcelle. Resten (under 5%) er en del af den loddelegering som de såkaldte busbars eller strenge er belagt med.

I den foretrukne metode (se også næste afsnit) fjernes EVA-polymeren ved høj temperatur i en pyrolyseovn. Ved opsamling af de gasser der udvikles, vil det være muligt at generere en såkaldt pyrolyseolie – der består af de forskellige flygtige organiske forbindelser der fordampede under pyrolyseprocessen, men som er kondenseret til en væske ved stuetemperatur. Pyrolyseolie er et interessant produkt, der altid opstår ved pyrolyse af plastikaffald, og som må forventes i fremtiden at få en vis værdi. I tabel 2 er værdien af EVA dog sat til nul.

Da både glasset og bagsidefolien kan fjernes uden at de beskadiges med den foretrukne metode, opstår der også en mulighed for at genbruge disse direkte til produktion af nye solcellepaneler. Det har dog ikke været muligt – trods flere forsøg – at eftervise dette i indeværende projekt, ligesom værdien af disse genbrugte komponenter er ukendt.

Alt i alt, må man konkludere at der er værdi i de fraktioner som solcellepanelerne kan adskilles i, men at værdien næppe er stor nok til at processen "hviler i sig selv". Det er dog vigtigt at huske i denne forbindelse, at alternativerne (deponi, lang transport til anlæg i Europa, etc.) heller ikke er gratis.

# 6. Konklusion og det videre arbejde

## 6.1 Den løsning der tegner sig

Hovedresultatet for projektet må være, at det er sandsynliggjort at man med en kombination af termiske og mekaniske processer kan adskille komponenterne i et solcellepanel. Denne adskillelse giver fem fraktioner; en elektronikboks, aluminiumsrammen, forsideglasset, bagsidefolien og en sandwich af siliciumsolceller, metaller og polymermateriale (EVA).

De fire første fraktioner kan enten genanvendes til produktion af nye solcellepaneler (det gælder specielt forsideglasset og bagsidefolien) eller sælges som skrot. Kun bagsidefolien vil være svær at sælge som skrot, da de meget robuste fluorpolymerer - som folien indeholder - ikke kan genanvendes.

Den sidste fraktion af siliciumceller og metaller lamineret imellem to EVA-folier kræver noget yderligere bearbejdning for at kunne oparbejdes.

For at få fat i metallerne i denne sidste fraktion, er det nødvendigt at fordampe det laminat af EVA-polymer der omgiver siliciumcellerne og metaller. Det er demonstreret i projektet, at det er muligt med pyrolyse at fordampe EVA-polymeren – så kun silicium og metallerne er tilbage.

Efter pyrolysen af polymeren, skal de såkaldte bus-bars (kobberstrengene belagt med loddemetal) fjernes, f.eks. med en sigte eller anden mekanisk anordning. Denne proces er relativt simpel, men kan ikke undværes.

Endelig er der i projektet udviklet en proces til kemisk opløsning og genvinding af sølv, der sikrer at kemikalierne der opløser sølv kan genanvendes – samtidig med at det opløste sølv udfældes (med en elektrisk strøm) på en elektrode af rustfrit stål. Herfra kan sølvet uden problemer bankes af og sælges. Der er for ca. 75 kr. sølv i hvert solcellepanel, og værdien af de øvrige metaller (aluminium, kobber, tin og bly) er ca. 40 kr. – den samlede metalværdi er således omkring 115 kr. pr. panel.

De anbefalede procestrin til oparbejdning af solcellepaneler ser derefter således ud:

1. Elektronikboks fjernes og sælges (elektronikskrot).
2. Aluminium-ramme fjernes og sælges som skrot.
3. Glasset fjernes med en termisk/mekanisk proces uden at det knuses. Glasset kan derefter enten genbruges til nye solcellepaneler eller sælges til omsmelting.
4. Bagsidefolien suges fast med vakuum og de øvrige materialer (EVA, silicium og metalbaner) fjernes mekanisk med en slags overfræser. Bagsidefolien genbruges til nye solcellepaneler eller sendes til deponi (det er endnu ikke lykkedes at finde en anvendelse for disse folier).
5. EVA-polymeren i det resterende materiale (det som blev fjernet med fræseren) fjernes med pyrolyse.
6. Kobberbaner med loddelegering fjernes mekanisk med en sigte og sælges som metalskrot.
7. Sølvbanerne på de knuste siliciumceller opløses kemisk, derefter udfældes sølvet - samtidig med at det aktive kemikalie regenereres - ved en elektrokemisk proces. Det udfældede sølv sælges.
8. De nu helt rensede siliciumflager, der hverken indeholder metaller eller polymerer, skylles og bortskaffes som f.eks. vejfyld, råmateriale til glas produktion eller lignende (materialet forventes at have en meget ringe værdi).

Et kasseret solcellepanel vejer ca. 18 kg. Med ovenstående procesfølge vil omkring 15 kg blive oparbejdet til materialer der kan genbruges til nye solcellepaneler eller sælges som skrot. Herudover vil procesfølgen generere omkring 700 gram knust silicium der kan bruges til vejfyld (meget lav værdi), 1500 gram EVA polymer der omdannes til pyrolyseolie ved opvarmning samt 800 gram bagsidefolie der i bedste fald kan bruges igen til nye solcellepaneler – ellers må denne besværlige fraktion sendes til deponi.

Samlet set vil metoden kunne føre til reel genanvendelse af over 83% af materialerne (15 ud af 18 kg), samt fornuftig bortskaffelse af yderligere lidt over 12% (silicium og EVA polymer). Kun bagsidefolien (omkring 4,4%) kan ikke oparbejdes – men måske kan nogle af dem genbruges ved produktion af nye solcellepaneler.

Den samlede genanvendelse af solcellepanelerne ender således på mellem 95,6 og 100%.

## **6.2 Det videre arbejde**

Det er planen at arbejde videre med ovenstående metode. Fase 2 af IOS projektet vil derfor fortrinsvis fokusere på at udvikle industrielt egnede processer til denne oparbejdning – baseret på de lovende laboratorieforsøg der blev gennemført i fase 1. Dog vil det også være nødvendigt at opskalere og videreudvikle metoden til at fjerne bagsidefolien – der ligeledes blev sandsynliggjort i fase 1.

Der skal også arbejdes videre med pyrolyseprocessen, så pyrolyseolien (en blanding af forskellige organiske forbindelser) kan opsamles og enten bruges til opvarmning af pyrolyseovnen eller til erstatning af fossilt brændstof til f.eks. skibe.

Fremtidigt arbejde bør også inkludere flere forsøg med at genbruge glas og bagsidefolie direkte til nye solcellepaneler - eller helt andre produkter som f.eks. støjskærme - da dette klart er den mest ressourcebesparende form for genanvendelse.

## 7. Referenceliste

- [1] J. Park, W. Kim, N. Cho, H. Lee & N. Park, "An eco-friendly method for reclaimed silicon wafers from a photovoltaic module: from separation to cell fabrication", *The Royal Soc. of Chem. "Green Chemistry"*, Vol. 18, pp. 1706-1714 (2016)
- [2] Jeremy D. Fields et al., "The formation mechanism for printed silver-contacts for silicon solar cells", *Nature Communications*, DOI 10.1038/ncomms11143 (2016)
- [3] PV Magazine, (11. februar 2015), [https://www.pv-magazine.com/magazine-archive/recycling-the-whole-module\\_100018150/](https://www.pv-magazine.com/magazine-archive/recycling-the-whole-module_100018150/) (siden er besøgt 30. maj 2018)
- [4] O. Tomioka, *Nikkei Asian Review*, <https://asia.nikkei.com/Business/Biotechnology/Japanese-companies-work-on-ways-to-recycle-a-mountain-of-solar-panels> (siden er besøgt 9. august 2018)
- [5] S. Kang, S. Yoo, J. Lee, B. Boo & H. Ryu, "Experimental investigation for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules", *Renewable Energy*, Vol. 47, pp. 152-159 (2012)
- [6] Michael B. Maurin, Lewis W. Dittert & Anwar A. Hussain, *Thermochimica Acta*, Vol. 186, pp. 97-102 (1991)

### Oparbejdning af kasserede solcellepaneler

Når et solcellepanel ikke længere fungerer, ender det som elektronikskrot. Selvom levetiden på panelerne er høj – typisk 20 til 30 år – vil de på et tidspunkt skulle skrottes, og allerede om 10 år vil mængden af denne type affald i Danmark være betragtelig. I denne rapport bliver det sandsynliggjort, at man med en kombination af termiske, kemiske og mekaniske processer kan adskille hovedkomponenterne i et solcellepanel. Den foretrukne metode – af flere varianter – giver fem fraktioner; elektronikboksen, aluminiumsrammen, forsideglasset, bagsidefolien og en sandwich af siliciumsolceller, metaller og polymermateriale (EVA). De fire første fraktioner kan sælges direkte – dog undtagen bagsidefolien – og den sidste fraktion kan oparbejdes yderligere til rene metaller (sølv, kobber, tin og bly), knust silicium og pyrolyseolie. I alt kan mellem 95,6 og 100 procent af solcellepanelerne, baseret på vægt, genanvendes.



Miljøstyrelsen  
Tolderlundsvej 5  
5000 Odense C

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)