


Thomas Neubert, Nils Vetter, Michael Thomas

---

# Recycling von komplexen Bauteilen mittels Mikrowellen-Pyrolyse

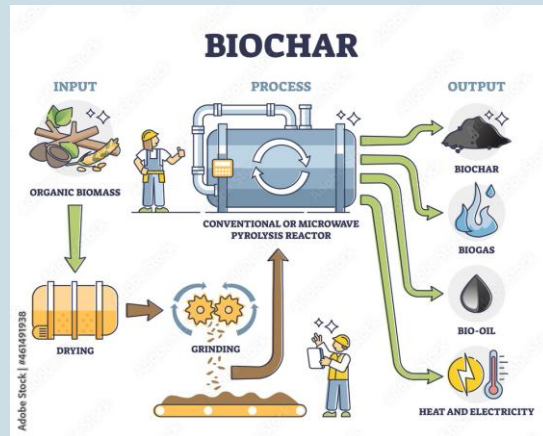
06.03.2024



 **Fraunhofer**  
IST

# Fraunhofer-Zentrum Circular Economy für Mobilität CCEM

Schwerpunkte Fraunhofer IST



Plasmabasierte Recyclingverfahren wie z.B. Mikrowellenpyrolyse



Automatisierte Systeme zur Reinigung und Aufbereitung für Fahrzeugkomponenten, Funktionalisierung



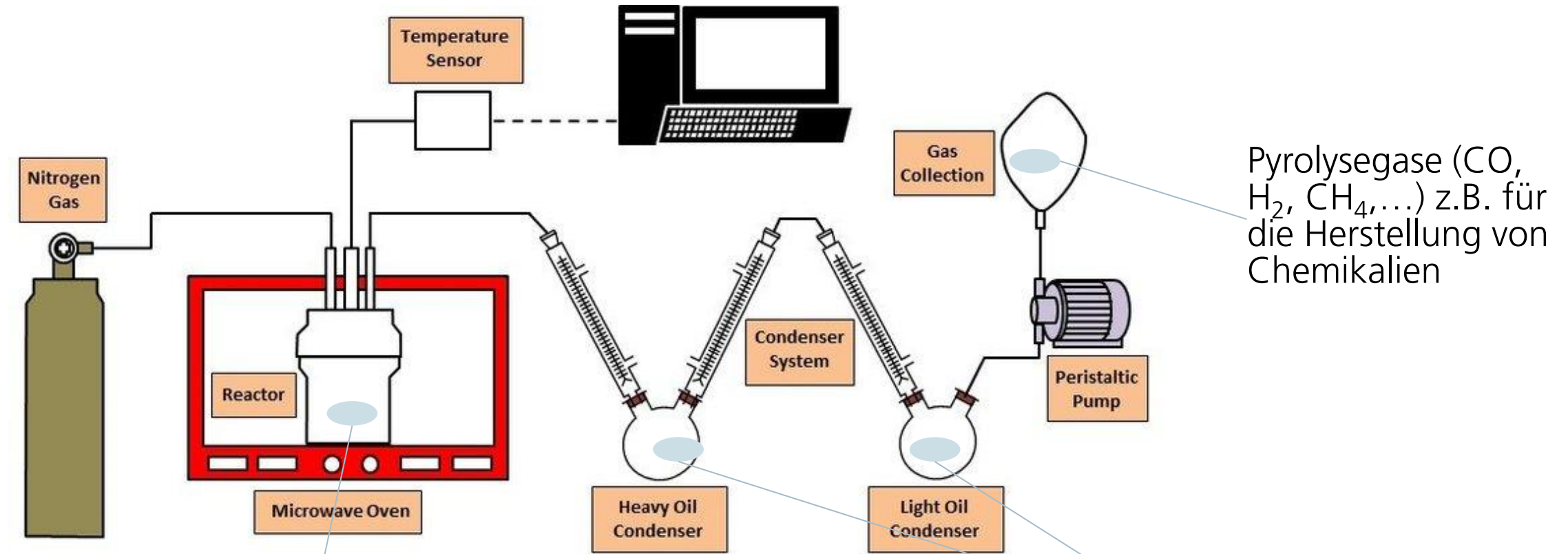
Future Interieur: Nachhaltige Material und Oberflächen-systeme für zukünftige Fahrzeugkonzepte



Life-Cycle Engineering und nachhaltiges Produktdesign

# Recycling von komplexen Bauteilen

Mikrowellen-Pyrolyse als neue nachhaltige und effiziente Aufbereitungstechnologie

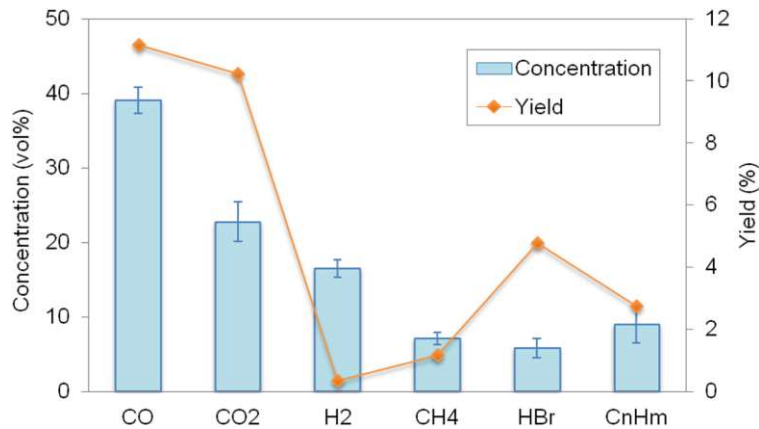


Metalle und anorganische Rückstände

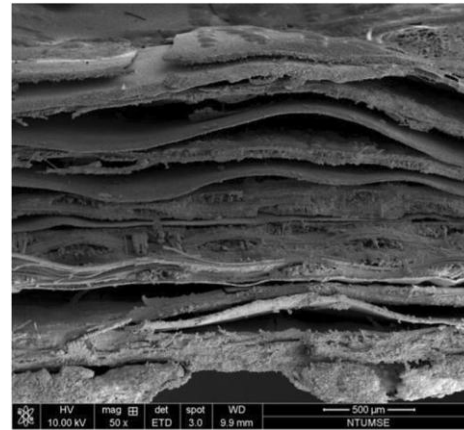
Pyrolyseöle als Ausgangsstoffe z.B. zur Polymerherstellung

# Recycling von komplexen Bauteilen – Beispiel PCB

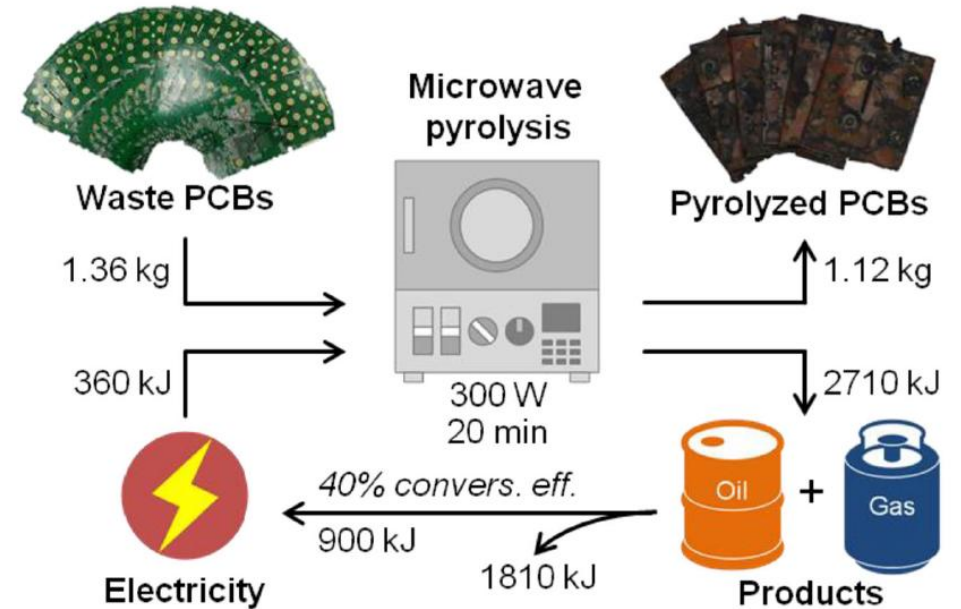
## Mikrowellen-Pyrolyse als neue nachhaltige und effiziente Aufbereitungstechnologie



Konzentrationen und Ausbeute von Gasen, die durch Mikrowellen-Pyrolyse von PCB-Abfällen entstehen



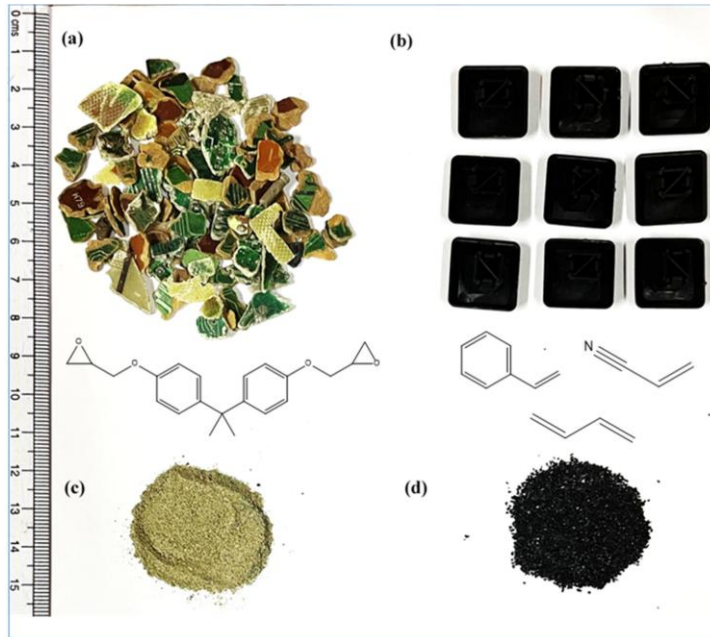
REM-Bild von bei 300 W pyrolysierten PCB-Abfällen



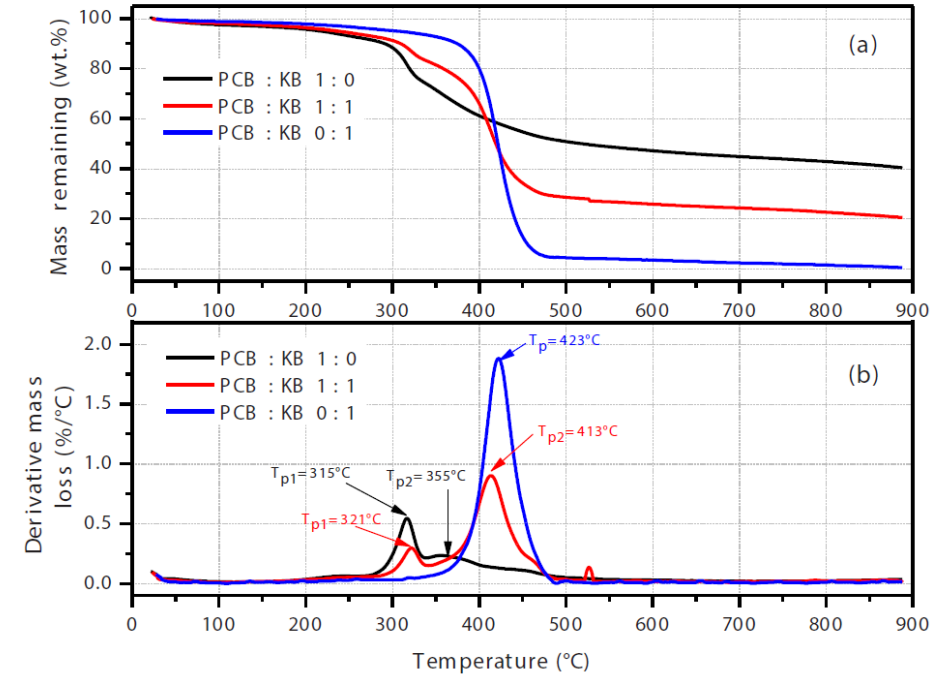
- 3-5 Gew.-% höherer Gewichtsverlust bei der Mikrowellenpyrolyse im Vergleich zur konv. Pyrolyse
- Fast 71 % des gasförmigen Produkts können direkt als Brennstoff verwendet oder in andere Energieformen umgewandelt werden.
- Die Gesamtenergieerückgewinnung aus PCB-Abfällen durch Mikrowellenpyrolyse kann 62% betragen

# Recycling von komplexen Bauteilen – Beispiel PCB und Tastaturtasten (KB)

## Thermogravimetrische Analyse zum Prozessverständnis



(a) PCB, (b) KB, (c) fein gemahlenem PCB und (d) fein gemahlenem KB. Die chemischen Strukturen der Hauptbestandteile von PCB und KB sind ebenfalls abgebildet.



(a) Thermogravimetrischer (TG) Massenverlust und (b) differentielle thermogravimetrische (DTG) Kurven für PCB, KB und PCB: KB (1:1 Gew./Gew.) bei 10°C min<sup>-1</sup>.

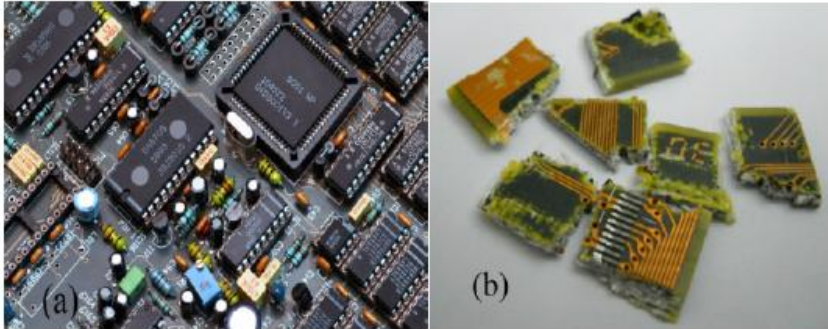
Composition of metals present in ash of PCB sample.

Metal	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Si	Sn	Zn
wt% in ash	3.2	0.03	0.58	BDL	BDL	32.84	1.36	0.01	2.17	0.26	0.26	0.14	0.28

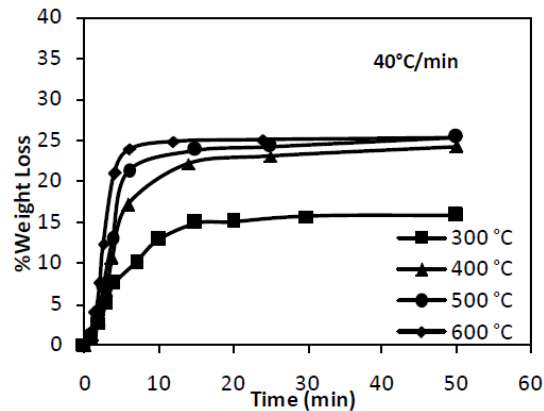
\*BDL- below detection limit

# Recycling von komplexen Bauteilen – Beispiel PCB

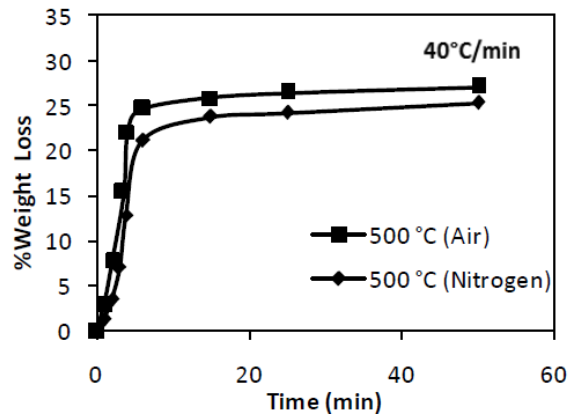
## Mikrowellen-Pyrolyse als neue nachhaltige und effiziente Aufbereitungstechnologie



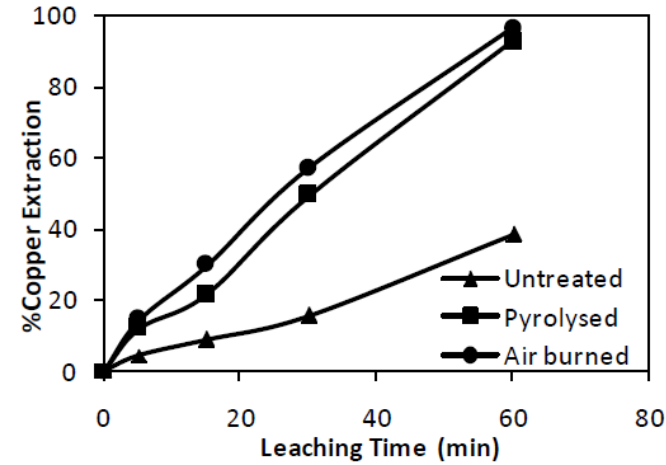
(a) PCB einer Computer-Hauptplatine  
(b) nach dem Schneiden



TG-Kurven der Pyrolyse von PCBs in Stickstoffatmosphäre



Vergleich der TG-Kurven der Pyrolyse von PCBs in Stickstoff- und Luftatmosphäre



Auswirkung der thermischen Vorbehandlung auf die Metallgewinnung mit der Zeit



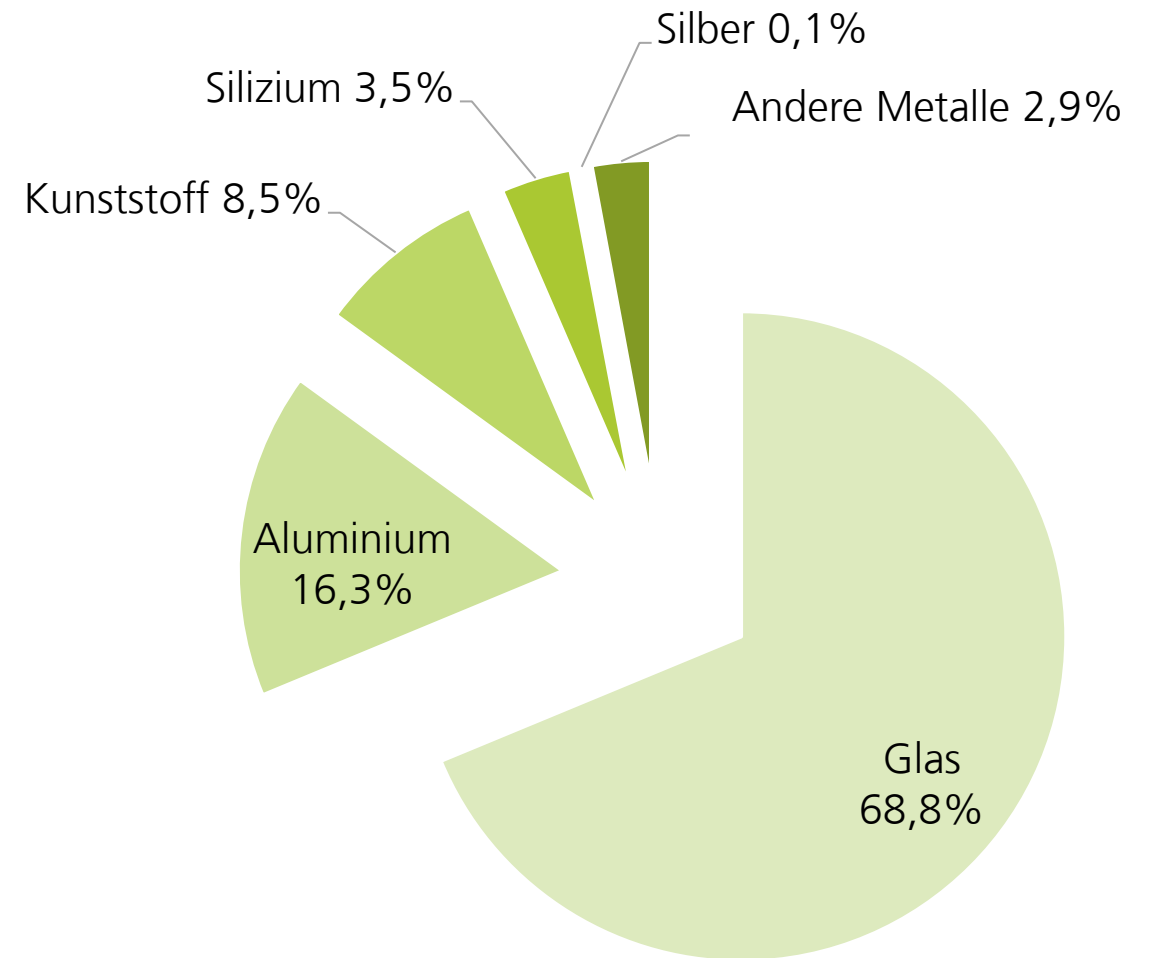
Fotos von PCB-Schrott (a) verbrannt (b) pyrolysiert bei 600°C nach 50 Minuten

# Pyrolyse von Siliziumsolarzellen

## Motivation

### Zusammensetzung typischer Si-Solarzellen:

- 69% Glas, 16% Alu, 8,5 % Kunststoffe, 3,5% Silizium, 2,9% andere Metalle, 0,1% Silber
- Bis auf den Kunststoff, lassen sich alle Materialien gut recyceln
- Silbermenge in installierten deutschen PV-Modulen: 1460t (2023)
- Aktueller Marktpreis Silber: 685€/kg
- >1 Mrd. € Materialwert an verbautem Silber!



# Pyrolyse von Siliziumsolarzellen

## Warum überhaupt Pyrolyse?

---

- Es existieren bereits Recyclingtechniken zum Recycling von Siliziumsolarzellen (z.B. bei Solar Materials)
- Diese basieren auf dem Erwärmen und mechanischen Auftrennen der Lagen
- Die Technik benötigt jedoch intakte Module
- Pyrolyse bietet einen Ansatz zur stofflichen und energetischen Verwertung beschädigter Module (Sturm, Hagel, Transportschäden) und Modultypen welcher dieser Recyclingtechnologie nicht zugänglich sind

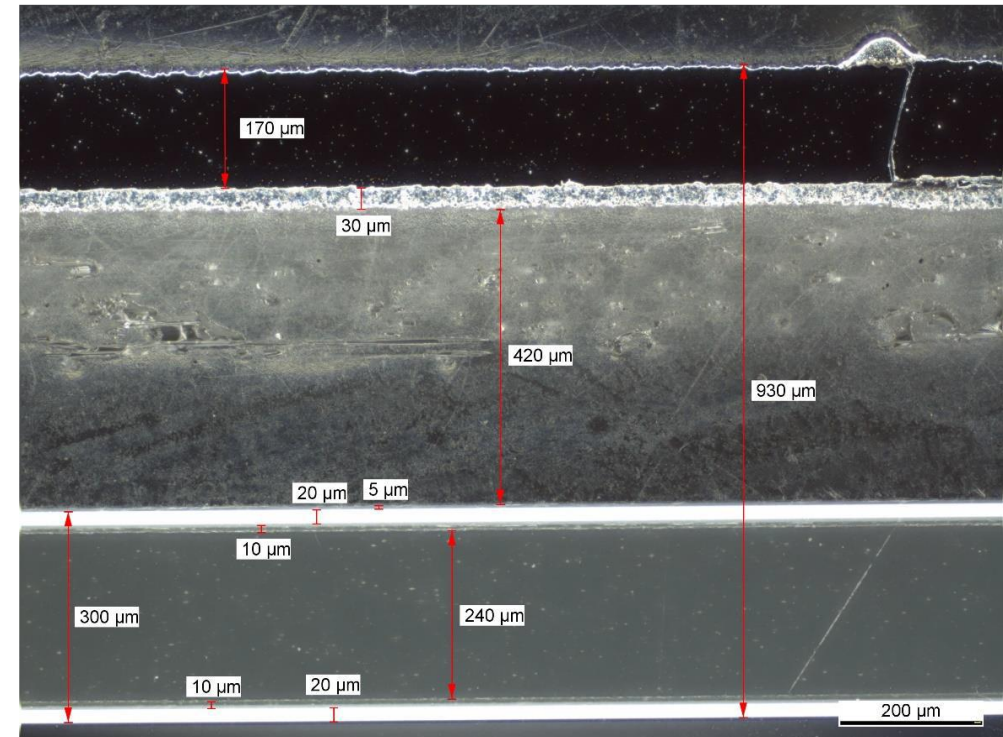
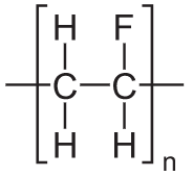
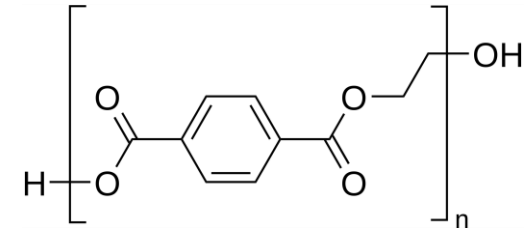
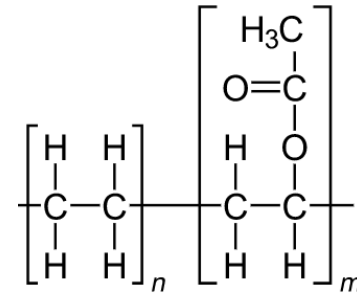
# Pyrolyse von Siliziumsolarzellen

## Aufbau und Zusammensetzung

- Zusammensetzung:

	Einscheiben-Sicherheitsglas (ESG)	3.250 $\mu\text{m}$
	Ethylen-Vinylacetat (EVA) – transparent	375 $\mu\text{m}$
	Si-Wafer	200 $\mu\text{m}$
	Ethylen-Vinylacetat (EVA) – transparent	425 $\mu\text{m}$
	Polyvinylflourid (PVF)	25 $\mu\text{m}$
	Polyethylenterephthalat (PET)	250 $\mu\text{m}$
	Polyvinylfluorid (PVF)	25 $\mu\text{m}$

- Anorganische Materialien wie Glas, Si, Metalle  
→ werden nicht thermisch zersetzt
- EVA und PET  
→ lassen sich gut thermisch zersetzen
- PVF  
→ giftige fluorhaltige Abgase bei der Pyrolyse



# Pyrolyse von Siliziumsolarzellen

## Untersuchung der thermischen Zersetzung mittels TGA

- Die Ableitungskurve der TGA zeigt mehrere Minima /Maxima
- → Möglichkeit zur Trennung der Materialien, z.B. durch gezielte Pyrolyse des EVA?

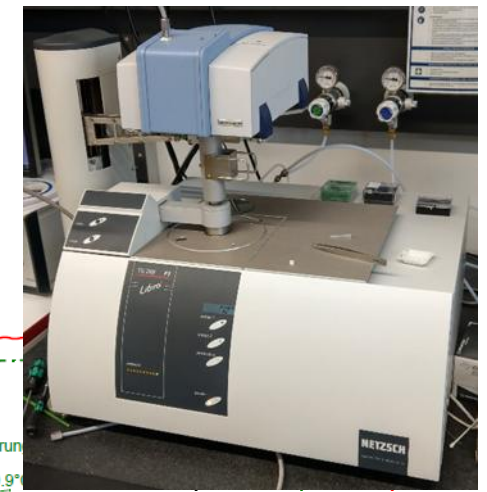
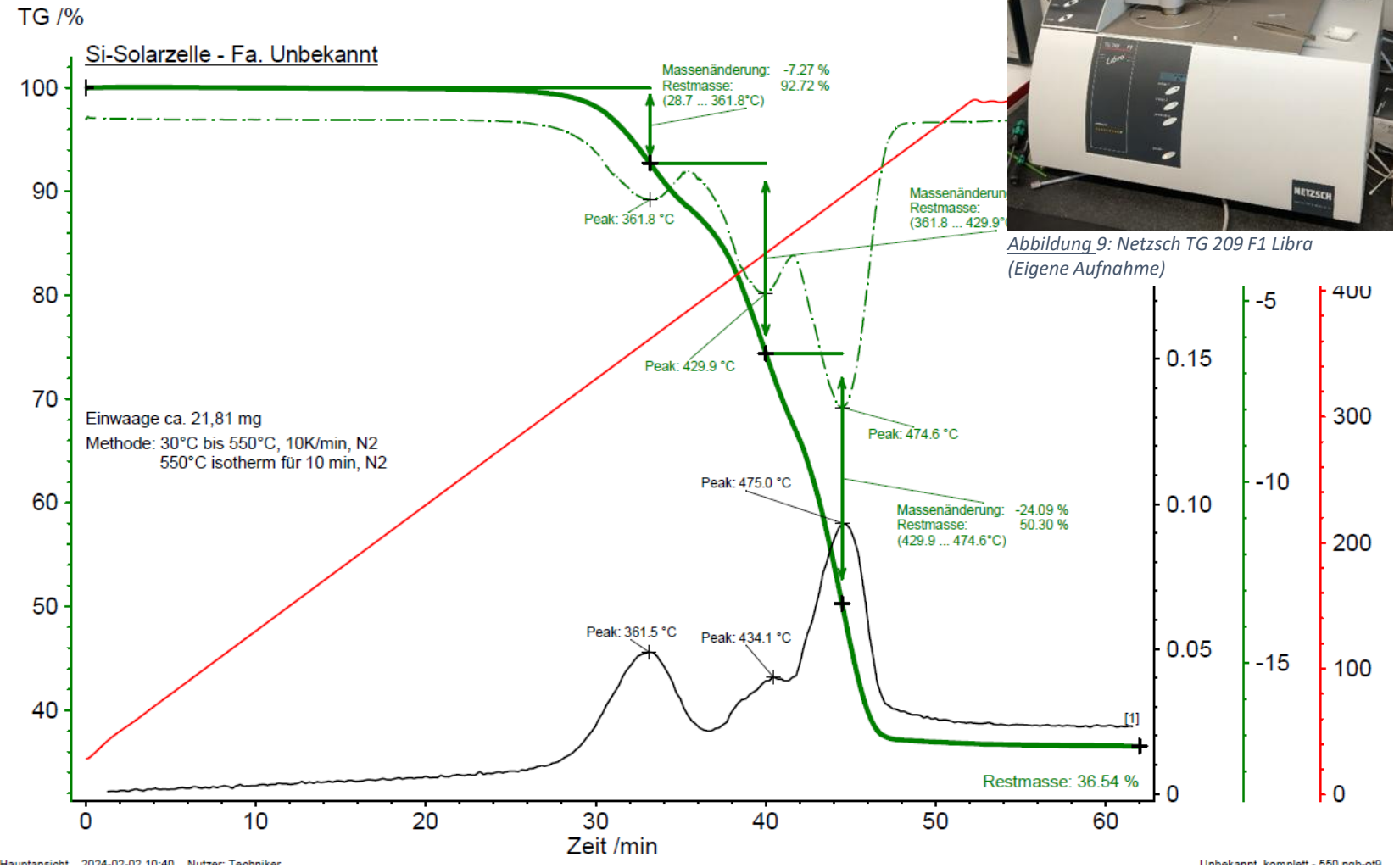
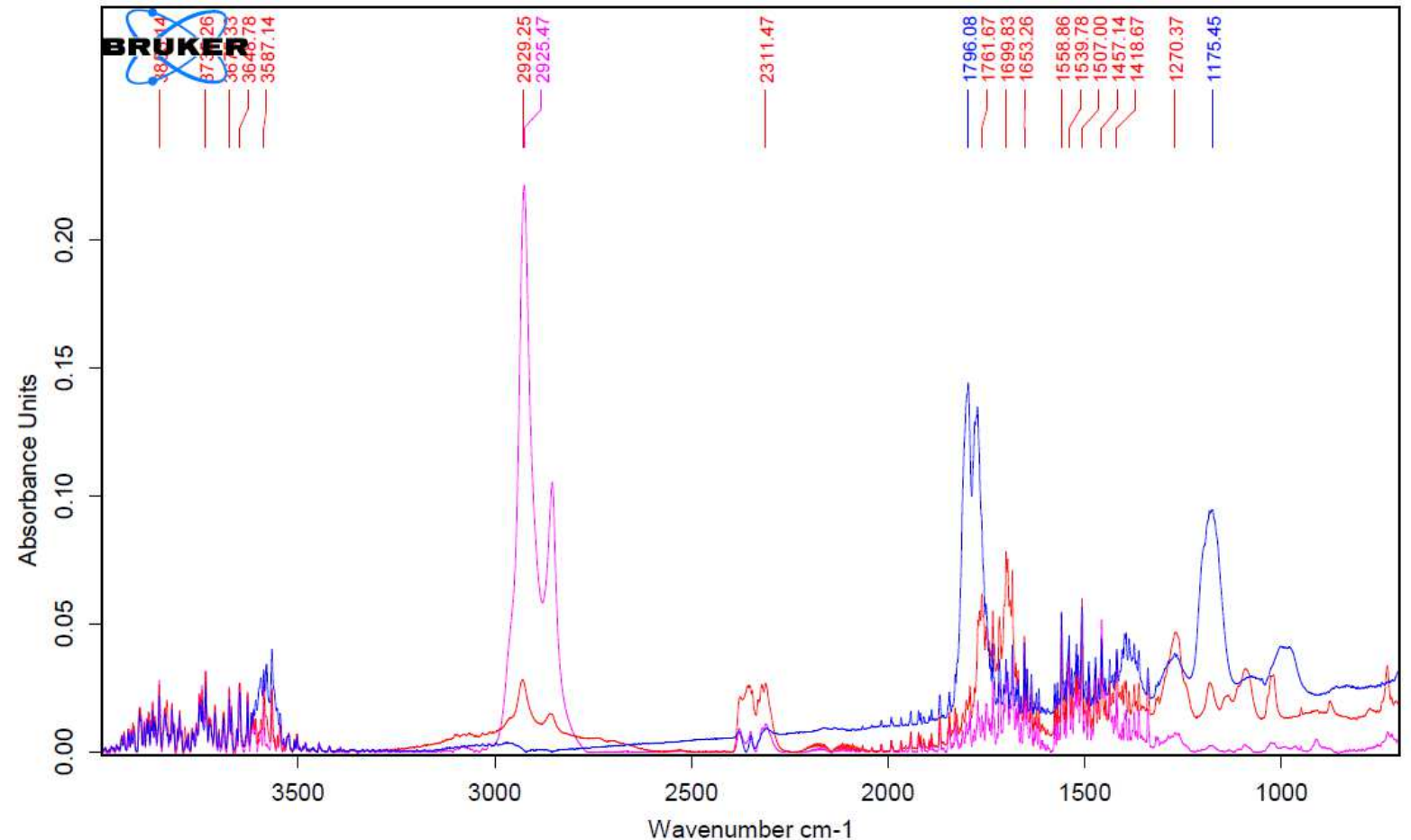


Abbildung 9: Netzsch TG 209 F1 Libra (Eigene Aufnahme)

# Pyrolyse von Siliziumsolarzellen

## FTIR-Analyse der Pyrolysegase

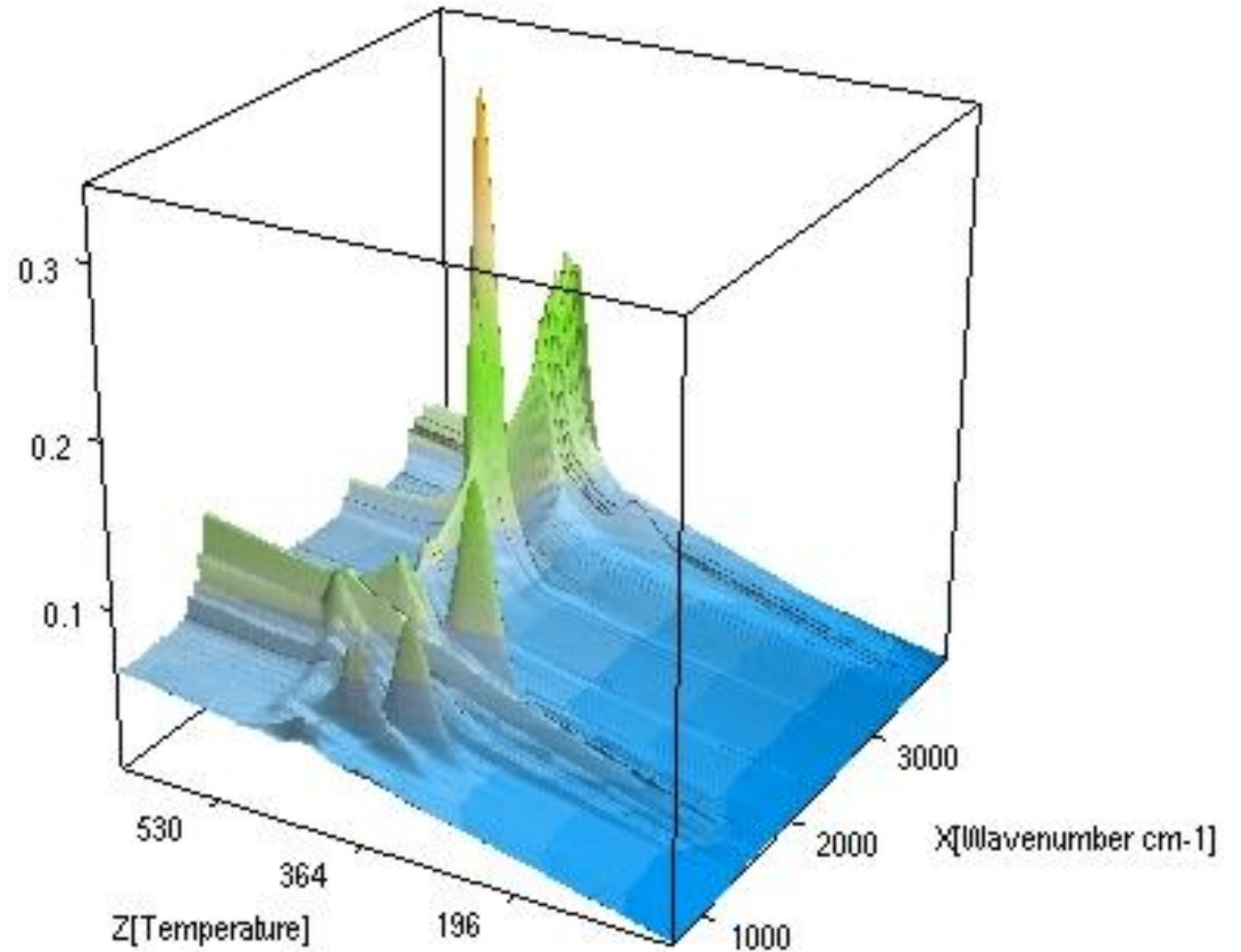
- Spektren der Pyrolysegase bei 362°C, 435°C und 475°C
- Unterschiedliche Spektren bei verschiedenen Temperaturen  
→ unterschiedliche Zusammensetzung der Pyrolysegase
- Möglichkeit zur Steuerung der Zusammensetzung der Pyrolysegase



# Pyrolyse von Siliziumsolarzellen

## FTIR-Analyse der Pyrolysegase

- FT-IR-Spektren der Pyrolysegase als Funktion der Temperatur
- Verschiedene Zustände erkennbar:
- $<364^{\circ}\text{C}$   $\rightarrow$  kaum Emission
- $365^{\circ}\text{C}$ - $400^{\circ}\text{C}$
- $400^{\circ}\text{C}$ - $530^{\circ}\text{C}$
- $>530^{\circ}\text{C}$   $\rightarrow$  Zuerstetzung



# Zusammenfassung

- Abfälle aus der Photovoltaik bieten eine enorme Rohstoffmenge (insbesondere Silber, Aluminium, Silizium, Glas)
- Pyrolyse ist interessante Option zur stofflichen und energetischen Verwertung von Kompositbauelementen
- Mikrowellenpyrolyse insbesondere bietet insbesondere Vorteile hinsichtlich Energieeffizienz und der Homogenität der Erwärmung
- Steuerung der Zusammensetzung der Pyrolysegase und -öle durch Wahl des Prozessfensters (Temperatur, Reaktionsgase) möglich

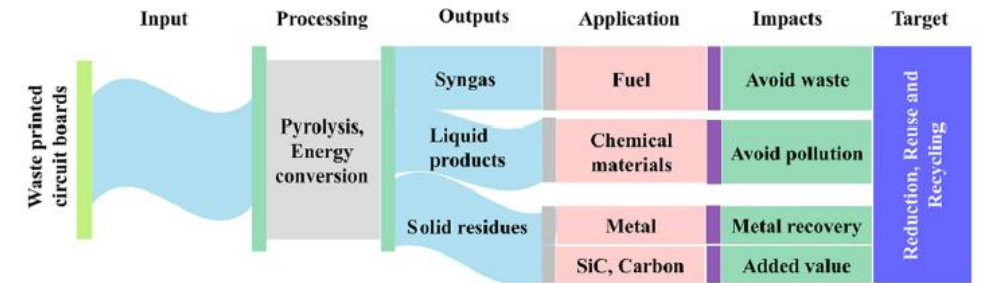


Fig. 6. Pathway for value-added recovery of WPCB pyrolysis products.

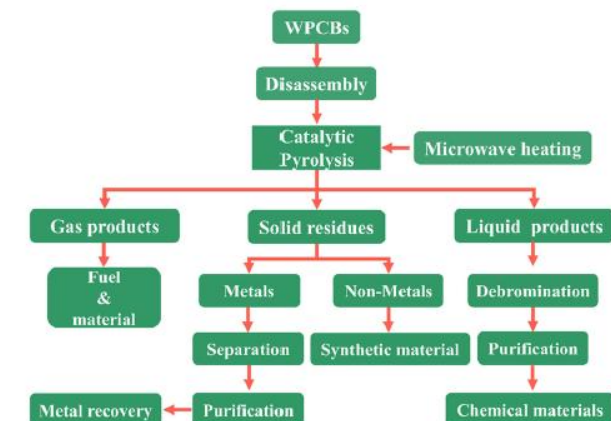
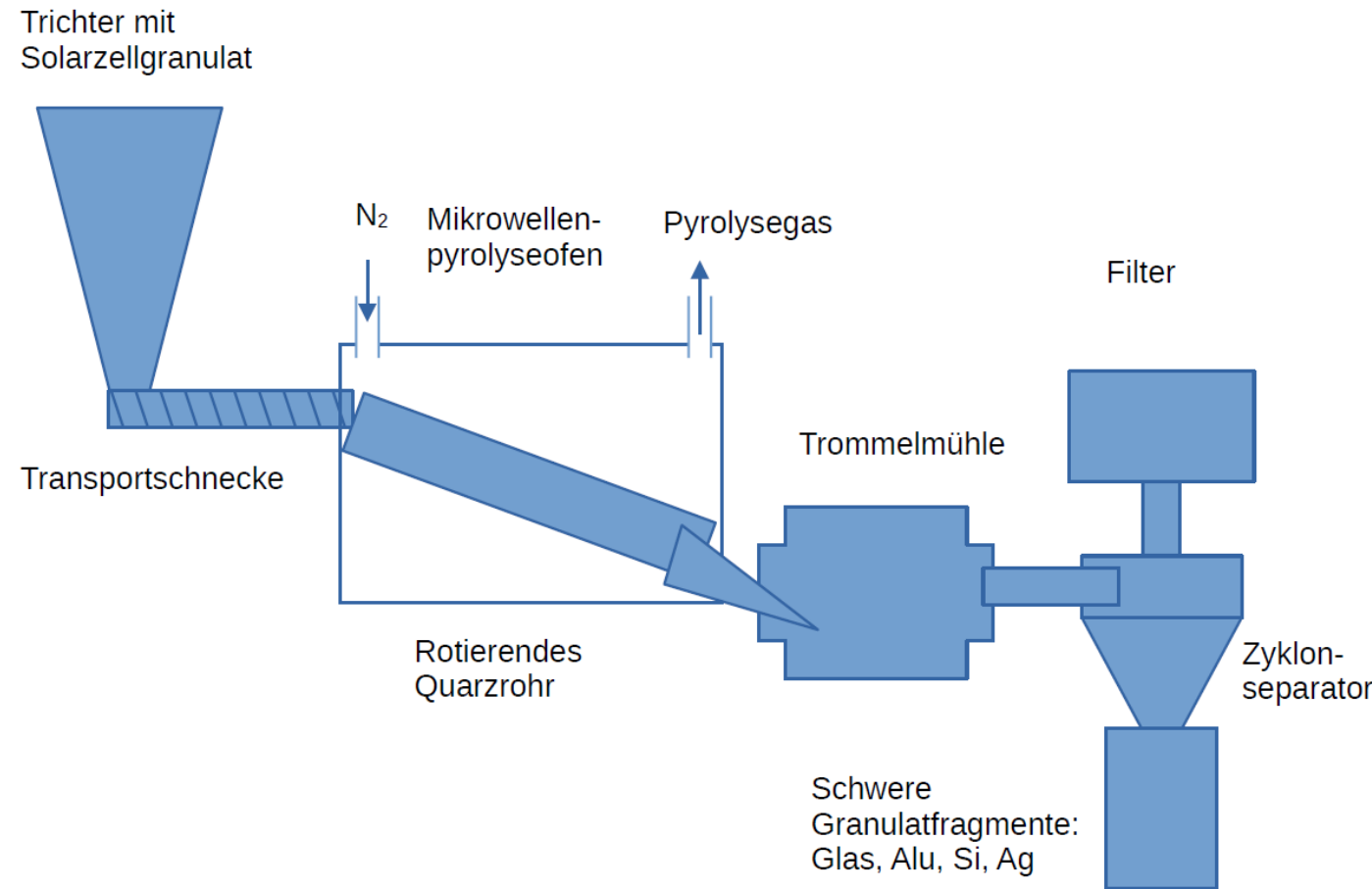


Fig. 8. The flow chart of the recovery route of full metals from WPCB through pyrolysis.

# Ausblick Mikrowellenpyrolyse @ OHLF

## Konzept einer Pyrolyseanlage am Beispiel für Solarzellen

- Solarzellengranulat wird definiert in den Pyrolyseofen geleitet
- Definierte Erwärmung unter Schutzgas
- Mikrowelle → effiziente und homogene Erwärmung
- Temperaturregelung und Abgasanalytik → Zum Überwachen des sicheren Betriebes
- Auffangen und Verwertung der Pyrolyseöle und -gase
- Mechanische Trennung der Fraktionen



# Danksagung

Die Ergebnisse der Arbeit wurden gefördert durch das BMBF im „Verbundprojekt: Circular Economy menschengerecht gestalten (KREIS)“ (FKZ: 02L22C114).

