

PRUEBAS EXPERIMENTALES

CON PANELES SOLARES

UNIVERSIDAD DE ANTOFAGASTA

ABRIL
2022



INDICE

Resumen.....	3
1.Introducción	4
2. Materiales y Equipos	5
3. Método Experimental	6
3.1 Pruebas de Conminución (Tratamiento Mecánico)	6
3.2 Pruebas de Pirolisis (Tratamiento Térmico)	6
4. Resultados y Discusión	7
4.1 Análisis Pruebas de Tratamiento Mecánico	7
4.2 Análisis Pruebas de Tratamiento Térmico.....	8
5. Conclusiones.....	10
6. Recomendaciones	11
7. Referencias	13

Resumen

El presente informe incluye las pruebas experimentales realizadas para la separación de componentes de los paneles solares con el objetivo de que en un futuro se proceda a la concentración y recuperación de elementos de interés como el vidrio, cobre, plata y estaño.

En primera instancia se realizaron pruebas de tratamiento mecánico con el fin de reducir el tamaño del material y a partir de esto la liberación de los elementos de interés, estas pruebas incluyeron dos procesos de chancado, por mandíbulas y rotatorio, y un proceso de molienda por bolas, ninguno de estos logro reducir el tamaño y por ende la liberación de los componentes, esto debido a la flexibilidad del material producto del etilvinilacetato, las muestras bajo este tratamiento mecánico solo lograban liberar una baja cantidad de vidrio. Posteriormente, se tomó la opción de realizar un tratamiento térmico utilizando un proceso de pirolisis para lograr la descomposición del etilvinilacetato y conseguir el desprendimiento de las capas de los paneles fotovoltaicos. Este proceso logró el propósito de desprender el material del encapsulante, pero de manera adversa en el proceso de pirolisis se generan emanaciones de ácido acético, metano e hidrógeno, los cuales deben ser estudiados para un posterior proceso de lavado de gases.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos, se presenta una serie de recomendaciones para el diseño de un proceso de reciclaje de paneles solares y de su análisis de prefactibilidad.



1.Introducción

De acuerdo a la Agencia Internacional de Energía (AIE) se espera que, para la llegada del 2050, aproximadamente el 11% de toda la energía producida en el mundo sea generada a través de la energía solar. Sin embargo, debe tomarse en consideración que los paneles fotovoltaicos (PV) tienen una vida útil que bordea entre los 25 a 30 años (Padoan et al., 2019), e incluso en el norte de Chile esta vida útil puede ser cercana a los 15 años, luego de esto los PV se convierten en un desecho electrónico sin un tratamiento de reciclaje definido. Con el fin de coartar el impacto negativo de los residuos fotovoltaicos debido a su crecimiento proyectado, por medio de la comisión de la Unión Europea (UE) se ha incluido a los paneles fotovoltaicos en los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE)(Azeumo et al., 2019), donde la legislación toma en consideración el reciclaje de desechos electrónicos. Esto quiere decir que todos los fabricantes, distribuidores y vendedores de energía fotovoltaica tienen la obligación legal de garantizar la recogida y el reciclaje, lo que incluye la financiación, la notificación y la administración correspondientes, de sus productos desechados dentro de las fronteras europeas (Balaji N. et al., 2020). En Chile está en vigencia la ley REP (Responsabilidad Extendida del Productor) que establece metas asociadas a la gestión de Residuos, generados por sus consumidores en el post consumo, así como su recuperación y valorización, donde está incluido la gestión de residuos de los paneles fotovoltaicos.

Debido a la proyección de residuos fotovoltaicos que oscilan entre 1,7 y 8 millones de toneladas para 2030 y 60 a 78 millones de toneladas para el 2050 (Weckend et al., 2016), urge la necesidad de seguir desarrollando métodos de reciclaje que permitan la reutilización de desecho de paneles solares, además de considerar que los paneles fotovoltaicos de silicio (PV c-Si) tanto monocristalino o policristalinos contienen materiales de interés como Cu, Ag, Pb, Sn, Al y Si, siendo estos tipos de panel los más utilizados a nivel mundial. Dichos paneles están compuestos generalmente por un 77,41% de vidrio, 1,6% de filamentos metálicos, 6,77% células solares y 14,06 % de polímeros (Sah et al., 2022).

Existen varios autores que proponen distintos métodos para el reciclaje de paneles fotovoltaicos, los cuales se enfocan principalmente en la recuperación de los metales valiosos y/o la celda solar, siendo divididos en tres tratamientos: tratamientos mecánicos, químicos y térmicos. Dentro de todos estos procesos el mayor desafío es el poder separar los polímeros que componen la celda del resto de los elementos, como el vidrio, los filamentos, entre otros.

Este informe entrega una primera aproximación de como eliminar o separar el ETILVINILACETATO (EVA) y el TEDLAR-PET-TEDLAR (TPT) del resto de los componentes del panel solar, a partir de pruebas de laboratorio. Con los resultados obtenidos también se presenta una serie de recomendaciones de los pasos siguientes para evaluar el proceso propuesto y su complementariedad con otros procesos.



2. Materiales y Equipos

Para esta investigación se utilizaron paneles fotovoltaicos de c-Si monocristalinos de la marca Enertik modelo PS-310, suministrado por SUDTRADE. El contenido general de los PV consta de un 76% de vidrio, 10% de polímeros (encapsulante de EVA y lamina posterior de TPT), 8% marco de Al 5% Si semiconductor, 1% Cu y <0,1 % Ag de los conectores y lo restante es correspondiente al Pb y Sn presentes en PV (Nevala et al., 2019). Antes de realizar las pruebas se desmonto el marco de aluminio y se retiró la caja de conexiones, se utilizó tijeras de metal y cuchillo cartonero para estandarizar el tamaño de las muestras y facilitar su procesamiento en los equipos, obteniendo trozos del PV de 1.5x1.5 cm a 2.5x2.5 cm, aproximadamente (véase figura 1).

Para las pruebas de reducción de tamaño del panel fotovoltaico se utilizaron tres equipos a escala laboratorio: molino de bolas de acero de 1" de diámetro nominal con capacidad de 5.2 litros, chancador de mandíbulas y chancador de rodillos. En cuanto a las pruebas de pirolisis se utilizó un horno de mufla programable WiseTherm con capacidad de temperatura máxima hasta los 999°C.



Fig. 1. Fragmentos de paneles fotovoltaicos monocristalinos.



3. Método Experimental

Para la metodología se utilizaron tratamientos mecánicos correspondientes a las pruebas de conminución (molienda de bolas, chancador de mandíbula y chancador de rodillo) y tratamiento térmico correspondiente a pirolisis (horno de mufla programable), con el propósito de reducir aún más el tamaño de las muestras de PV y liberar los componentes del panel.

3.1 Pruebas de Conminución (Tratamiento Mecánico)

Se realizaron pruebas de conminución para evaluar la eficacia del tratamiento mecánico sobre la reducción de tamaño de paneles fotovoltaicos, para estas pruebas se usaron tres diferentes opciones de conminución a escala laboratorio. En primera instancia se utilizó una molienda de bolas de acero en vía seca con un llenado del 75% de su capacidad, para cada prueba se usó 300 g de muestra con dimensiones de 1,5 cm x 1,5 cm aproximadamente por trozos de panel, se llevaron a cabo dos pruebas a diferentes condiciones operativas una a 48 Hz y otra a 50 Hz ambas por 15 min. En cuanto a la prueba de chancado de rodillo se ajustó la apertura a la distancia mínima entre los rodillos y se alimentó al equipo una cantidad de 100 g de material de PV. Para el chancador de mandíbula la operación se llevó a cabo con 200 g del material por 10 min, para ambos chancadores solo se realizó una única prueba.

3.2 Pruebas de Pirolisis (Tratamiento Térmico)

Se efectuó un tratamiento térmico para evaluar la eficacia del proceso de pirolisis en la descomposición del encapsulante EVA, puesto que este material encapsulante limita la liberación de los materiales presentes en PV. Para llevar a cabo el proceso de pirolisis de los PV se utilizó un horno de mufla programable WiseTherm. Se emplearon 5 muestras de PV denominadas como M1, M2, M3, M4 y M5 de dimensiones aproximadas de 1.5x1.5 cm a 2.5x2.5 cm, las cuales fueron pesadas y registradas antes y después del proceso de pirolisis utilizando una balanza analítica, con fines de observar la pérdida de masa por el proceso de descomposición de EVA. La mufla se programó para alcanzar la temperatura de 600°C, para M1 la temperatura de estudio se alcanzó a los 60 min, para M2, M3, M4 y M5 la temperatura programada fue de 15 min, cada muestra se dispuso en crisoles y se trabajó en un espacio ventilado, una vez que las pruebas fueron finalizadas la mufla fue apagada y se mantuvo cerrada con las muestras en su interior, de tal manera que la temperatura decreciera naturalmente dentro del equipo y así evitar cambios bruscos de temperatura.



4. Resultados y Discusión

4.1 Análisis Pruebas de Tratamiento Mecánico

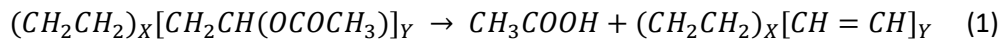
Las pruebas realizadas para la reducción de tamaño de los fragmentos de paneles solares se realizaron en los tres equipos mencionados anteriormente por separado. Tanto la molienda como los dos tipos de chancado no lograron reducir el tamaño de los fragmentos de PV. La molienda en vía seca en las dos condiciones operativas obtuvo el mismo resultado para ambas experiencias, los fragmentos de PV solo lograron liberar una pequeña parte de vidrio, mientras que el resto de los componentes de PV permanecían intactos. En el caso de ambos chancadores tanto el tipo rodillo y mandíbula no lograron procesar el material, los fragmentos al ser alimentados a los equipos solo pasaron por ellos y eran expulsados por los chancadores, en la figura 2 se observan los fragmentos de PV luego de ser procesados por los equipos de conminución. Se concluye que la principal causa por la cual el material no fue molido es por la presencia del encapsulante EVA que crea una flexibilidad del material impidiendo la liberación de los componentes, siendo este el principal problema a la hora de reciclar los paneles solares. El material tiene flexibilidad debido a que en el proceso fotovoltaico existe una expansión térmica de las células solares, por ende, el material debe ser capaz de expandirse o retraerse según el aumento de la temperatura (Li et al., 2022). Según bibliografía existen tratamientos químicos que se efectúan con solventes para la eliminación de EVA (Kang et al., 2012), sin embargo, estos procesos no han conseguido ser totalmente exitosos, por otro lado, existen estudios que proponen tratamientos térmicos para la eliminación de este encapsulante que han dado buenos resultados para la descomposición de EVA (Frisson et al., n.d.).



Fig. 2 Pruebas de equipos de conminución de PV en molienda y chancado.

4.2 Análisis Pruebas de Tratamiento Térmico

La pirolisis realizada en un horno de mufla obtuvo los siguientes resultados, el material fue calentándose paulatinamente hasta alcanzar la temperatura de 600°C, se observa que al llegar a temperaturas cercas de 300-350°C la mufla comienza a desprender un olor de mediana intensidad, al sobrepasar los 500°C la mufla comienza a emanar un gas negro en pequeñas cantidades por un periodo de alrededor de 2 min, esto se debe a que se ha registrado en estudios previos que la descomposición del EVA ocurre en dos picos, el primero es cercano a los 350°C y el segundo ocurre alrededor de los 520°C donde finalmente sucede la descomposición completa del EVA (Kang et al., 2012). Luego de dejar enfriar las muestras en el interior de la mufla, estas son extraídas para ser pesadas. A simple vista se observa que no existe presencia de EVA ni tampoco de TPT (lamina posterior) en las muestras, y que todos los componentes del PV fueron liberados quedando el vidrio, las celdas solares y partes metálicas sueltas y fragmentadas para ambos tiempos de operación (véase figura 3), cabe señalar que para las pruebas de 15 min, el EVA a pesar no estar adherido a las células solares parte de su carbonización queda impregnada en los fragmentos de vidrio, y otra pequeña parte queda carbonizada y suelta en el crisol, mientras que para las pruebas con un tiempo de duración de 60 min no se observa en ningún componente de PV la presencia de EVA. En cuanto al peso de las diferentes muestras se aprecia que existe una pérdida de masa para todas las pruebas que bordean una disminución del 14% como se aprecia en la tabla 1, esto puede suponerse a la eliminación del EVA en los fragmentos de PV. Cabe señalar que la descomposición del polímero EVA genera gases de ácido acético, metano e hidrogeno, según Farrell et al. quienes estudiaron la descomposición de EVA mostraron resultados de los contenidos en fase gaseosa de las emisiones por pirolisis, los cuales concluyeron una contribución principalmente de ácido acético y en menor proporción de metano e hidrogeno como se muestra en la ecuación (1) (Farrell et al., 2019). Si bien a escala laboratorio la emanación no es peligrosa al estar en lugares ventilados, este puede tener un mayor riesgo en una proyección industrial, es por eso que es de importancia estudiar un proceso que ayude a mitigar este impacto ambiental.



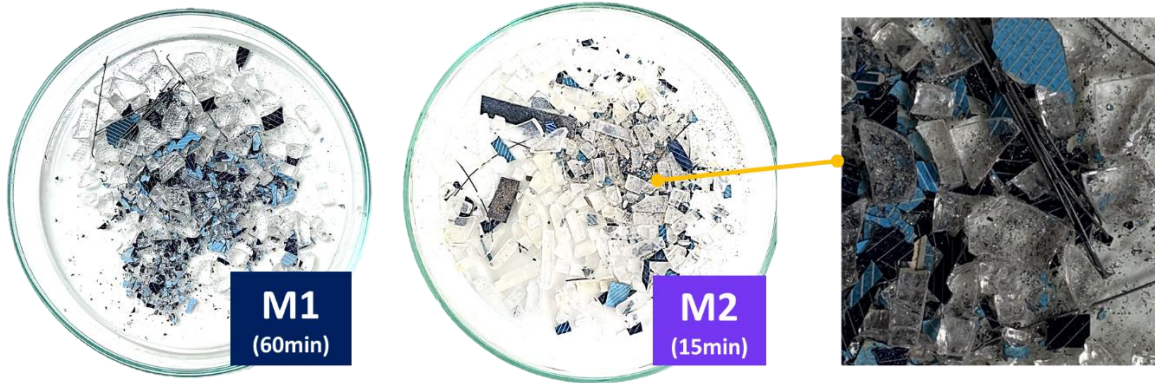


Fig. 3. Muestras M1 y M2 después del proceso de pirolisis en horno mufla.

Tabla 1. Resultados de pérdida de masa para fragmentos de PV por pirolisis.

	Peso Inicial (gr)	Peso Final (gr)	Perdida de peso (gr)	Perdida de peso (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Muestra 1	20,4111	17,6314	2,7797	13,62%	600	60
Muestra 2	14,246	12,3539	1,8921	13,28%	600	15
Muestra 3	18,4817	15,8238	2,6579	14,38%	600	15
Muestra 4	19,4970	16,6735	2,8235	14,48%	600	15
Muestra 5	15,1536	12,9256	2,2280	14,70%	600	15



5. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos de las pruebas experimentales realizadas se puede concluir que la mayor dificultad para la separación de los componentes de los PV es el EVA y el TPT, debido a su flexibilidad, que tiene su justificación desde el punto de vista de la aplicación o uso de los PV. Debido a esta flexibilidad, procesos tradicionales de reducción de tamaño como chancando y molienda no son recomendables aplicarlos de forma directa, siendo una alternativa la modificación o readecuación de estos a las características de los PV.

Por otro lado, se concluye que procesos de descomposición térmica para eliminar EVA y TPT como la pirólisis son muy efectivos, lo que queda demostrado con los resultados obtenidos. Es importante mencionar que dicha descomposición debe llevarse a cabo hasta los 600°C con el objetivo de descomponer por completo los compuestos antes mencionados, este proceso permite obtener por separado vidrio, filamentos y la oblea, los cuales posteriormente podrían pasar a procesos de concentración y purificación. El mayor cuidado que se debe tener con este proceso es que se generan otros productos gaseosos indeseables como el ácido acético y el metano en los dos picos de descomposición de EVA, los cuales debiesen ser procesados para minimizar su impacto ambiental.

Finalmente, como se ha mencionado anteriormente, la cantidad de paneles fotovoltaicos que estarán en desuso los próximos años es significativa, por lo cual, es de suma importancia seguir investigando y profundizando estos hallazgos sobre el proceso del reciclaje de PV, siempre con la premisa de que los procesos propuestos sean eficientes técnica y económicamente para la recuperación de componentes y a su vez, sean de bajo impacto ambiental.



6. Recomendaciones

Como una forma de proseguir a futuro con este trabajo, en la figura 4 se presenta una secuencia de procesos que podrían seguir después de la pirolisis para el reciclaje de los PV.

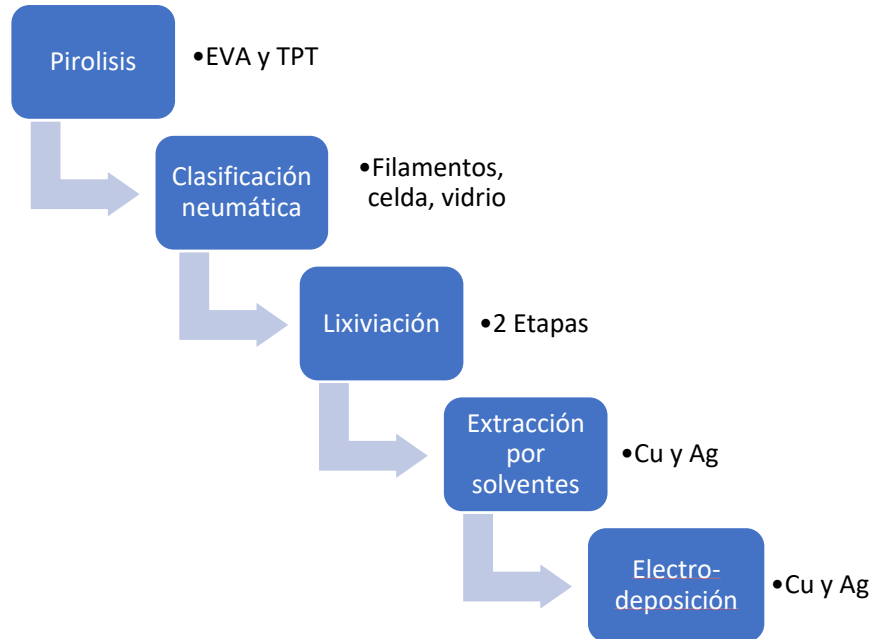


Fig. 4. Diagrama de bloques de los procesos sugeridos para el reciclaje de PV.

Después de la pirolisis se obtendrían tres componentes, vidrio, filamentos de cobre y estaño y la celda fragmentada que contendría plata, la separación de estos componentes podría realizarse a través de una clasificación neumática por diferencia de pesos específicos.

Una vez separados los componentes, el vidrio seguiría el proceso tradicional de reciclaje y los filamentos pasarían a una etapa de lixiviación, lo mismo que la celda que pasaría a otra etapa de lixiviación. Las soluciones ricas de lixiviación de forma separada pasarían posteriormente a etapas de extracción por solventes, para concentrar y recuperar de forma selectiva cobre, plata y estaño.

Finalmente, a la salida de los circuitos de extracción por solventes se obtendrían electrolitos ricos en los componentes antes mencionados, los cuales ingresarían a procesos de electro-deposición para obtener los metales de interés, cobre, plata y estaño.

Determinado el proceso o los procesos con mayor potencial y factibilidad técnica, a continuación, se debiera realizar una evaluación de prefactibilidad para la toma de decisiones final. Una secuencia de pasos a seguir o que debiera incluir esta evaluación se resume en la figura 5.

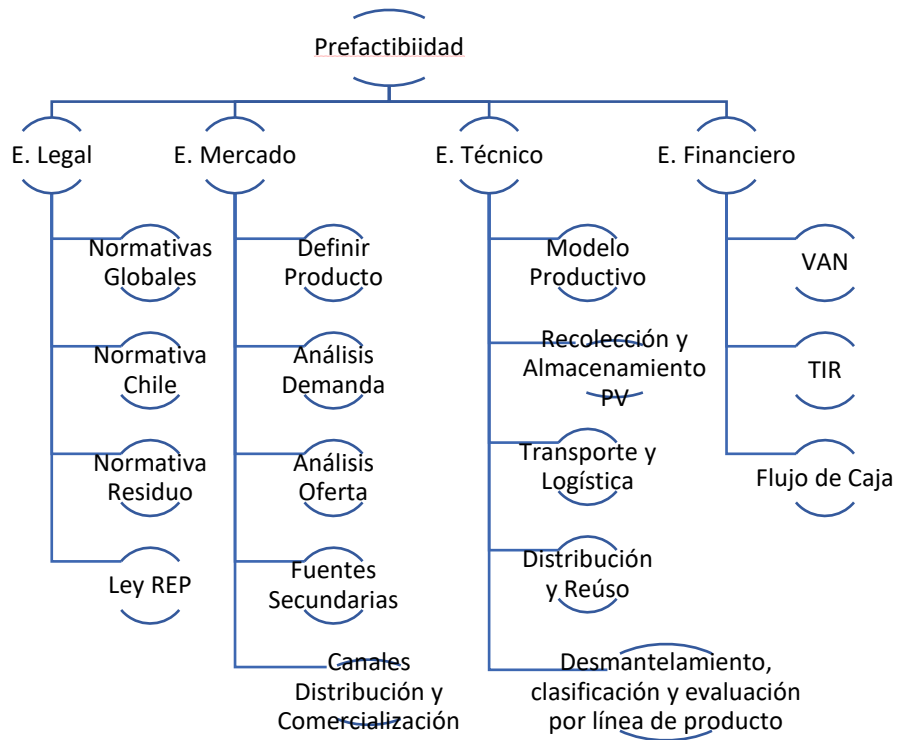


Fig. 5. Propuesta de aspectos a considerar en la evaluación de prefactibilidad.

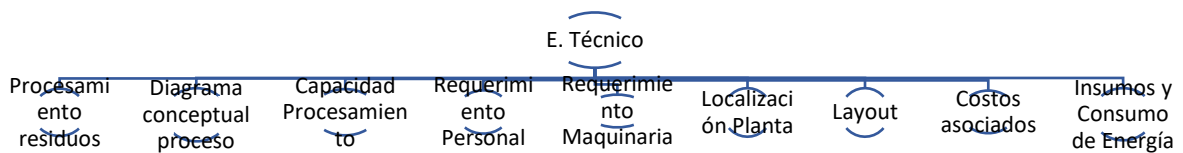


Fig. 5. Continuación, propuesta de aspectos a considerar en la evaluación de prefactibilidad.

7. Referencias

- Azeumo, M. F., Conte, G., Ippolito, N. M., Medici, F., Piga, L., & Santilli, S. (2019). Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193, 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.035>
- Balaji N., C. Raval M., & Saravanan S. (2020). *Review on Metallization in Crystalline Silicon Solar Cells*.
- Farrell, C., Osman, A.I., Zhang, X. *et al.* Assessment of the energy recovery potential of waste Photovoltaic (PV) modules. *Sci Rep* 9, 5267 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41762-5>
- Frisson, L., Lieten, K., Bruton, T., Declercq, K., Szlufcik, J., de Moor, H., Goris, M., Benali, A., Aceves, O., Kapeldreef, S., & Belgium, L. (n.d.). Recent improvements in industrial PV module recycling. In *European Photovoltaic Solar Energy Conference*. <https://www.researchgate.net/publication/228810136>
- Kang, S., Yoo, S., Lee, J., Boo, B., & Ryu, H. (2012). Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. *Renewable Energy*, 47, 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.04.030>
- Li, X., Liu, H., You, J., Diao, H., Zhao, L., & Wang, W. (2022). Back EVA recycling from c-Si photovoltaic module without damaging solar cell via laser irradiation followed by mechanical peeling. *Waste Management*, 137, 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.024>
- Nevala, S. M., Hamuyuni, J., Junnila, T., Sirviö, T., Eisert, S., Wilson, B. P., Serna-Guerrero, R., & Lundström, M. (2019). Electro-hydraulic fragmentation vs conventional crushing of photovoltaic panels – Impact on recycling. *Waste Management*, 87, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.039>
- Padoan, F. C. S. M., Altimari, P., & Pagnanelli, F. (2019). Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development. In *Solar Energy* (Vol. 177, pp. 746–761). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.12.003>
- Sah, D., Chitra, Lodhi, K., Kant, C., Srivastava, S. K., & Kumar, S. (2022). Extraction and Analysis of Recovered Silver and Silicon from Laboratory Grade Waste Solar Cells. *Silicon*. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01715-6>
- Weckend, S., Wade, A., & Heath, G. (2016). *End of Life Management Solar PV Panels*.