

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

【3-2002】 高電圧パルス破碎を利用したアモルファスタイプ
太陽光発電パネルの効率的処理
(JPMEERF20203002)
令和2年度～令和3年度

Recycling Treatment of Amorphous Silicon Photovoltaic Panels
by High-voltage Pulse Liberation

<研究代表機関>
国立大学法人 東北大学

令和4年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	2
2. 研究開発目的	2
3. 研究目標	2
4. 研究開発内容	3
5. 研究成果	3
5-1. 成果の概要	3
5-1-1. アモルファスタイプ太陽光発電パネル試料の収集と分析	3
5-1-2. 高電圧パルス破碎実験	5
5-1-2-1. 高電圧パルス破碎装置および破碎機構	5
5-1-2-2. 高電圧パルス破碎実験	6
5-1-2-3. 高電圧パルス破碎実験の結果	6
5-1-3. その他の破碎方法との比較	10
5-1-3-1. ハンマーミル破碎の結果	11
5-1-3-2. ボールミル破碎の結果	11
5-1-4. アモルファス太陽光発電パネルの高電圧パルス破碎を利用した処理フローの提案	12
5-2. 環境政策等への貢献	13
5-3. 研究目標の達成状況	13
6. 研究成果の発表状況	13
6-1. 査読付き論文	13
6-2. 知的財産権	13
6-3. その他発表件数	14
7. 国際共同研究等の状況	14
8. 研究者略歴	14
II. 成果の詳細	15
II-1 高電圧パルス破碎を利用したアモルファスタイプ太陽光発電パネルの効率的処理 （国立大学法人 東北大学）	15
要旨	15
1. 研究開発目的	15
2. 研究目標	15
3. 研究開発内容	15
4. 結果及び考察	16
4-1. アモルファスタイプ太陽光発電パネル試料について	16
4-1-1. アモルファス太陽光発電パネル試料の入手について	16
4-1-2. アモルファス太陽光発電パネル試料の構造について	16
4-1-3. アモルファス太陽光発電パネル試料の組成について	17
4-2. 高電圧パルス破碎実験	19
4-2-1. 高電圧パルス破碎装置および破碎機構	19

4-2-2. 高電圧パルス破碎実験	20
4-2-3. 高電圧パルス破碎実験の結果	20
4-2-3-1. 典型的な破碎の結果	20
4-2-3-2. パネルの向きの影響	21
4-2-3-3. パルス回数の影響	21
4-2-3-4. 電極間距離の影響	22
4-2-3-5. 放電電圧の影響	22
4-2-3-6. パネルサイズの影響	22
4-2-3-7. パネル枚数の影響	22
4-2-3-8. 破碎物の粒群毎の元素分析	23
4-2-3-9. 破碎後の水溶液の元素濃度	23
4-2-3-10. 破碎後のガラス粒に対する酸での洗浄処理	24
4-2-3-11. パネルの種類の影響	24
4-2-3-12. 高電圧パルス破碎に要する電力量とコストの試算	26
4-3. その他の破碎方法との比較	26
4-3-1. 破碎方法	26
4-3-1-1. ハンマーミル破碎	26
4-3-1-2. ボールミル破碎	26
4-3-2. 破碎結果	26
4-3-2-1. ハンマーミル破碎の結果	26
4-3-2-2. ボールミル破碎の結果	28
4-4. アモルファス太陽光発電パネルの高電圧パルス破碎を利用した処理フローの提案	28
5. 研究目標の達成状況	29
6. 引用文献	29
III. 研究成果の発表状況の詳細	30
IV. 英文Abstract	31

I. 成果の概要

課題名 【3-2002】高電圧パルス破砕を利用したアモルファスタイプ太陽光発電パネルの効率的処理

課題代表者名 飯塚 淳（国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 金属資源プロセス研究センター 金属資源循環システム研究分野 准教授）

重点課題 主：【重点課題⑫】社会構造の変化に対応した持続可能な廃棄物の適正処理の確保に関する研究・技術開発

副：【重点課題⑪】ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発

行政要請研究テーマ（行政ニーズ） 非該当

研究実施期間 令和2年度～令和3年度

研究経費

20,514千円（合計額）

（各年度の内訳：令和2年度：11,700千円、令和3年度：8,814千円）

研究体制

他のサブテーマはない。

研究協力機関

研究協力機関は無い。

本研究のキーワード

高電圧パルス破砕、アモルファスタイプ、太陽光発電パネル、分離、ガラス回収

1. はじめに（研究背景等）

廃棄される太陽光発電パネルの量は今後大幅に増加すると見込まれている。使用済みの太陽光発電パネルの処理はその取り外しにコストが掛かり、また複雑な複合材料であることから、その分別処理も難しい状況である。適切な要素技術の開発によって廃太陽光パネル処理の経済性を少しでも向上させることができれば、太陽光発電パネルの適切な処理につながると期待される。シリコン系の太陽光発電パネルでは、多結晶・単結晶型に加えてアモルファスタイプ（薄膜型）の太陽光発電パネルが存在する。多結晶・単結晶型の太陽光発電パネルには銅や銀を含有する電極が含まれることもあり、化学的・物理的分離技術が多数検討されている。一方で、アモルファスタイプの太陽光発電パネルでは、銅や銀は含有されず、重量のほとんどがガラスであり、微量のシリコン、透明電極由来のインジウム、錫等が含有される。このアモルファスタイプの太陽光発電パネルからの高効率での資源の分離回収は非常に困難である。

2. 研究開発目的

研究代表者らは、H28～H29年度に環境研究総合推進費の助成（課題番号【3K162004】）を受け、各種（多結晶・単結晶・アモルファスタイプ）の太陽光発電パネルへの高電圧パルス破碎技術の適用を検討し、良好な結果を得た。しかし、多結晶・単結晶タイプと構造の大きく異なるアモルファスタイプの太陽光発電パネルについても樹脂部分からガラスが効率的に剥離するという基礎的な結果は得られたものの、後段の有価物（シリコン、インジウム、錫等）回収までを念頭においた全体の最適化検討は行えなかった。また、得られた結果より、有価物の含有率が少ないアモルファスタイプの発電パネルの効率的処理については、選択的な破碎が省エネルギーで達成可能な本破碎手法が特に有効であると強く考えた。そこで、本研究では、アモルファスタイプの太陽光発電パネルを対象として、高電圧パルス破碎と後段の有価物回収技術を含めた総合的な検討を行うことを目的とした。

3. 研究目標

全体目標	アモルファスタイプの太陽光発電パネルを対象とし、高電圧パルス破碎技術と物理選別技術の組み合わせによって、含有されるガラス、シリコン、インジウム、錫等の有価物の効率的な回収方法を実験によって検討する。得られた結果に基づき、経済的に合理的であると考えられる総合的な処理・有価物回収フローを提案する。
サブテーマ1	高電圧パルス破碎を利用したアモルファスタイプ太陽光発電パネルの効率的処理
サブテーマリーダー /所属機関	飯塚 淳／国立大学法人 東北大学
目標	<ul style="list-style-type: none"> ● アモルファスタイプの太陽光発電パネルを対象とし、高電圧パルス破碎技術と物理選別技術の組み合わせによって、含有されるガラス、シリコン、インジウム、錫等の有価物の効率的な回収方法を実験によって検討する。 ● 主要な対象であるガラスについては、高電圧パルス破碎とその他の技術の組み合わせにより、70%以上を再利用可能な形で回収することを目指す。 ● 高電圧パルス破碎行程の処理コストを算出し、5円/W以下となることを確

認する。

- 得られた結果に基づき、経済的に合理的であると考えられる総合的な処理・有価物回収フローを提案する。

4. 研究開発内容

アモルファスタイプの太陽光発電パネルを対象とし、高電圧パルス破碎技術と物理選別技術の組み合わせによって、含有されるガラス等の有価物の効率的な回収方法を実験によって検討した。複数のアモルファスタイプ太陽光発電パネルの収集を行った。また、それぞれのパネル試料に対して詳細な分析を行い、その構造と組成を明確化した。また、高電圧パルス破碎実験をパネル種類、サイズ、電極間距離、電圧等のパラメータを変化させて行い、その破碎状況に及ぼす影響について検討した。また、ボールミルやハンマーミル等の既存の破碎方法による破碎結果との比較を行った。破碎に要する電力量の計測も行い、高電圧パルス破碎技術でアモルファスタイプの太陽光発電パネルを処理する際の電力についても評価した。得られた結果に基づき、合理的であると考えられる総合的な処理・有価物回収フローの提案を行った。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

5-1-1. アモルファスタイプ太陽光発電パネル試料の収集と分析

廃棄品の入手が困難であったため、アモルファスタイプの太陽光パネル4種（パネルA～D）の購入を行った。それぞれのパネル試料の外観や特徴を以下の表1.1に示す。それぞれの太陽光発電パネルからフレームを取り外した後、発電セル部分を裁断し、パネル断面の構造分析、パネルの元素組成分析、高電圧パルス破碎実験およびその他の破碎実験に使用した。

表1.1. アモルファス太陽光発電パネル試料の一覧

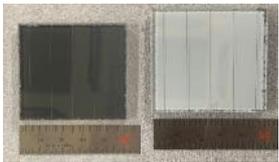
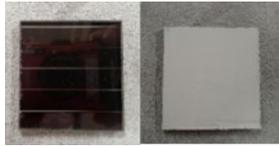
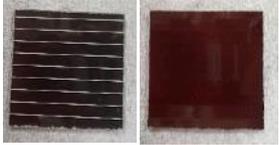
パネルA		最大出力：18.3W サイズ：914(W)×306(D)×5.7(H)mm (フレーム込み：924(W)×313(D)×22(H)mm) 特徴：2枚合わせガラス、厚みがある
パネルB		最大出力：7W サイズ：306(W)×306(D)×6(H)mm (フレーム込み：337(W)×352(D)×15(H)mm) 特徴：2枚合わせガラス、厚みがある
パネルC		最大出力：7W サイズ：305(W)×305(D)×3.5(H)mm (フレーム込み：312(W)×312(D)×18(H)mm) 特徴：1枚ガラス、封止材がシール状
パネルD		最大出力：1.1W サイズ：150(W)×165(D)×1.8(H)mm 特徴：1枚ガラス、薄い、封止材がフィルム状

図1.1にアモルファス太陽光発電パネル試料の構造の模式図を示す。また、表1.2にアモルファス太陽光発電パネル中の各層の膜厚の一覧を示す。アモルファスタイプ太陽光発電パネル試料中にはAl, Pt, Sn, Ti, Ag, Biが検出された。透明電極部分はいずれもSnO₂で、Inは検出されなかった。樹脂部分（封止材、バックシート）の組成は、パネルAとパネルBではEVA（Ethylene Vinyl Acetate）、パネルCではPET（Poly Ethylene Terephthalate）と特定された。パネルDではGlassy Carbonと類似のスペクトルが観察されたが、特定には至らなかった。

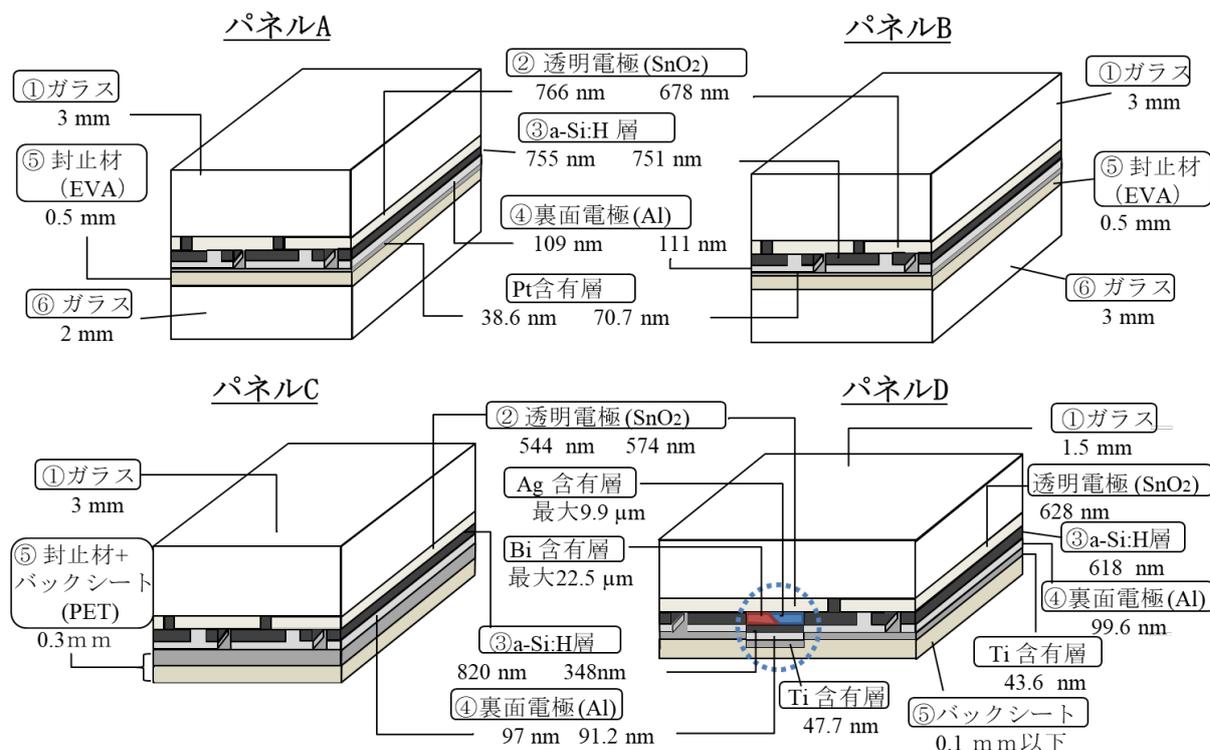


図1.1. アモルファス太陽光発電パネル試料の構造

表1.2. アモルファス太陽光発電パネル中の各層の膜厚

	パネル A	パネル B	パネル C	パネル D	
				Ag 非含有部	Ag 含有部
SnO ₂	766 nm	678 nm	544 nm	628 nm	574
Ag ^{*1}	—	—	—	—	9.85μm (最大)
Bi ^{*2}	—	—	—	—	22.5μm (最大)
a-Si:H	755 nm	751 nm	820 nm	—	348
Al	109 nm	111 nm	97.0 nm	—	91.2
Pt	38.6 nm	70.7 nm	—	—	—
Ti	—	—	—	43.6 nm	47.7

*1 Ag含有部分は試料断面で幅約298 μm。

*2 Bi含有部分は試料断面で幅約546 μm。片側がAg層と少し重複（重なり部分の幅：65.12 μm）。両端で膜厚は小さい。

表1.3に、分析値や文献値等から推定したアモルファス太陽光発電パネル中の各層の重量割合を示す。いずれのパネルにおいても、ガラス層（上面および下面）の総重量割合は97mass%を超えており、ガラスの回収の重要性が改めて認識された。また、表1.4に、各パネル試料の元素組成の推算結果を示す。Ag, Bi, In, Pb, Pt, Sn等の金属の含有率は低く、アモルファス太陽光発電パネルからの主要な資源回収対象としてはガラスが重要であることが改めて分かった。

表1.3. アモルファス太陽光発電パネル中の各層の重量割合 (mass%)

	パネルA	パネルB	パネルC	パネルD
① ガラス (上面)	58.7	49.2	98.7	ガラスとバックシートが一体化していて分離不可能
② 透明電極	0.04	0.03	0.05	
③ a-Si:H 層	0.01	0.01	0.02	
④ 裏面電極	0.002	0.002	0.003	
⑤ 封止材	2.86	1.70	1.26	
⑥ ガラス (下面)	38.4	49.0	—	

表1.4. アモルファス太陽光発電パネル中の各種金属の質量割合の推定 (mass%)

	パネルA	パネルB	パネルC	パネルD
Ag	<0.0009	<0.0009	<0.0009	0.15
Al	0.10	0.12	0.68	0.98
Bi	—	—	<0.0003	0.16
Ca	3.44	3.72	6.31	5.10
Cu	0.004	<0.00005	0.001	0.006
Fe	0.037	0.030	0.035	0.19
In	<0.0008	<0.0007	<0.0008	<0.0014
K	0.34	0.36	0.72	0.010
Mg	0.93	0.80	2.76	2.73
Na	7.69	7.31	8.51	8.39
Pb	<0.0002	<0.0002	<0.0001	<0.0002
Pt	<0.0004	<0.0004	—	—
Si	33.1	33.6	34.2	33.3
Sn	0.01	0.003	0.005	0.006
Ti	0.01	0.01	0.007	0.02
その他	54.3	54.0	46.8	49.0

5-1-2. 高電圧パルス破碎実験

5-1-2-1. 高電圧パルス破碎装置および破碎機構

本研究では、SEFRAG社製SEFRAG Lab S2.0を用いて高電圧パルス破碎実験を行った。高電圧パルス破碎とは、水中で破壊対象試料に高電圧を印加することで、複合材料の選択的破碎を可能とする技術である。図1.2に高電圧パルス破碎装置の概略図を示す。本装置は、パルス発生器、高電圧供給装置、上部電極、下部電極を含む容器等から成っている。パルス発生器は高電圧供給装置から連続的に充電され、既定の電圧に達した時にパルス発生器のエネルギーは上部電極から固体試料を通り、容器の底にある下部電極に放電される。図1.3に示すように、高電圧パルス破碎には、Electrical Disintegration (ED) とElectroHydraulic Disintegration (EHD) の2種類の破壊機構があると言われている。EDは、水中の固体試料に高電圧パルスを印加させることで界面に沿った破壊を起こし、選択的な破壊を行う方法である。一方、EHDは水の絶縁破壊によって発生する衝撃波によって粉碎を行う方法である。このように、高電圧パルス破碎は従来の粉碎手法とは異なる機構を持っており、高い選択的破碎性能を有している。さらに、圧縮力を主体とする他の粉碎方法に比べて、EDは基本的に引張力による破壊であるため、理論的には消費エネルギーも少なくなると考えられる。

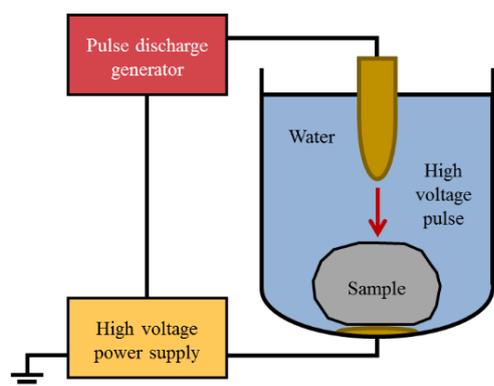


図1.2. 高電圧パルス破碎装置の概略図

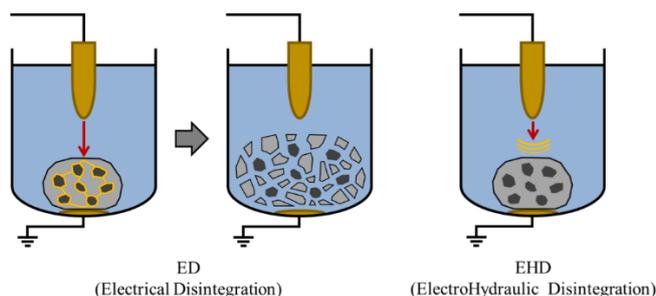


図1.3. EDとEHDの概略図

5-1-2-2. 高電圧パルス破碎実験

3 Lのイオン交換水を満たした装置内に所定のサイズに裁断したパネル試料を静置し、高電圧パルス破碎を行った。パネル試料を置く向きは、破碎結果に大きな影響がないことが分かったため、受光面を上置くことで統一した。破碎後は封止材が高温で変質するのを防ぐため60°Cのオーブンで24時間乾燥させた。乾燥させた破碎物を、各種の目開きの篩を用いて分級し、各粒群の成分分析やパネルからの剥離率、ガラス粗粒（1 mm以上又は300 μm以上）での回収率の算出、破碎に要する電力価格の算出を行った。また破碎液についても成分分析を行った。破碎実験は、パネルAを主な対象として用い、様々な比較検討実験を行った。電極間距離（10 mm、20 mm）、電圧（100 kV、140 kV、180 kV）、パルス回数（1回、3回、5回、25回、250回）、サンプルサイズ（25×25 mm、35×35 mm、50×50 mm）等を変化させて破碎実験を行った。また、その他の3種類のパネル（パネルB～D）については電極間距離を10 mm、電圧を100 kV、パルス回数1回で実験を行い、再現性を見るための3回程度の繰り返し実験も行った。尚、破碎物の評価指標として以下のような指標を定義して用いた。尚、閾値として用いた数値の設定は企業への聞き取り調査によって得た数値幅を安全側で採用したものである。路盤材としてリサイクルする場合には、不純物は特に問題視されず、200 μm以上の粒子が利用可能であるという情報に基づき、300 μmの粒度を指標③の閾値として設定した。

指標①（パネルからの剥離率）

$$\begin{aligned} \text{（パネルからの剥離率）} &= \text{（パネル初期重量－破碎後のパネル本体重量）} \\ &\div \text{（パネル初期重量－封止材重量）} \times 100 \end{aligned}$$

指標②（ガラスの粗粒での回収率1）*ガラスカレットとしてのリサイクルを想定した指標

$$\begin{aligned} \text{（ガラスの粗粒での回収率1）} &= \text{（1 mm以上の粒群の総重量*）} \div \text{（ガラスの総重量）} \times 100 \\ &\text{*破碎後のパネル本体重量は除く} \end{aligned}$$

指標③（ガラスの粗粒での回収率2）*路盤材としてのリサイクルを想定した指標

$$\begin{aligned} \text{（ガラスの粗粒での回収率1）} &= \text{（300 μm以上の粒群の総重量*）} \div \text{（ガラスの総重量）} \times 100 \\ &\text{*破碎後のパネル本体重量は除く} \end{aligned}$$

5-1-2-3. 高電圧パルス破碎実験の結果

典型的な破碎の結果

パネルAを用いて、電圧100 kV、電極間距離10 mm、パルス回数5回、周波数1 Hzの条件で高電圧パルス破碎実験を行った結果の破碎物と分級後の写真を図1.4に示す。受光面側となる上面ガラスは比較的粗粒のまま容易に剥離する一方、封止材と接している下面ガラスはより剥離しづらい傾向があ

った。剥離面にはシリコン層/電極層が付着するが、剥離物には樹脂（封止材）の混入はなかった。樹脂（封止材）が破碎されず、ガラスに混入しないことは高電圧パルス破碎技術の大きな特徴であると考えられた。

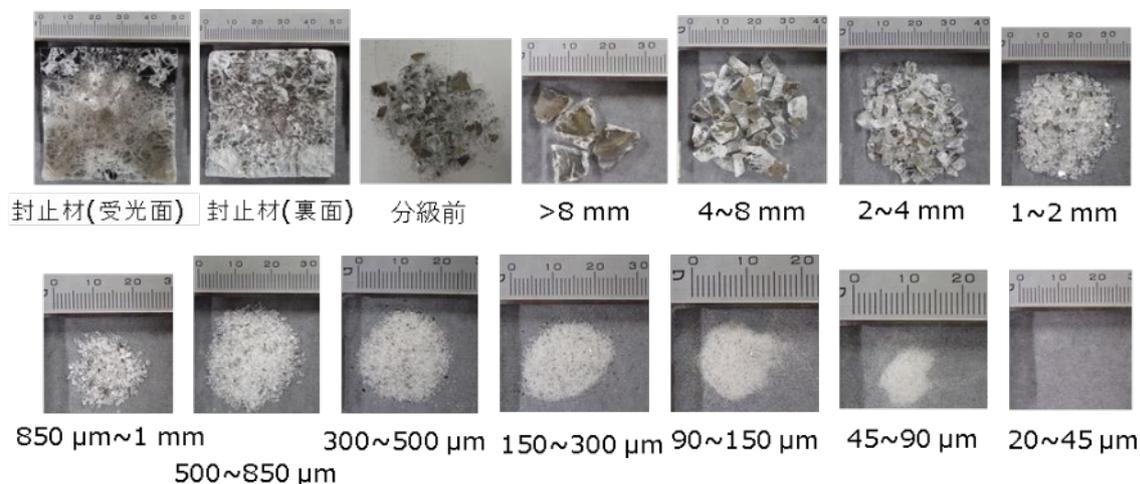


図1.4. パルス破碎後の破碎物の外観

パルス回数の影響

パネルAを対象とし、電極間距離20 mm、電圧100 kV、周波数5 Hzに設定し、パルス回数を1回、3回、5回、25回、250回の5条件で変化させて高電圧パルス破碎実験を行った結果を図1.5に示す。この結果から、パルス回数の増加に伴ってガラス等の部材の封止材からの剥離率は増加するが、ガラスの粗粒としての回収率は減少する傾向があることが分かった

電極間距離及び放電電圧の影響

電圧100 kV、パルス回数1回、周波数5 Hzの条件において電極間距離を10 mmと20 mmの2条件で変化させて高電圧パルス破碎実験を行ったところ、電極間距離は、剥離率や粗粒での回収率に大きな影響はない事が分かった。

また、電極間距離20 mm、パルス回数1回、周波数5 Hzの条件において、放電電圧を100, 140, 180 kVの3条件で変化させて高電圧パルス破碎実験を行った結果より、放電電圧は剥離率や粗粒での回収率に大きな影響はない事が分かった。

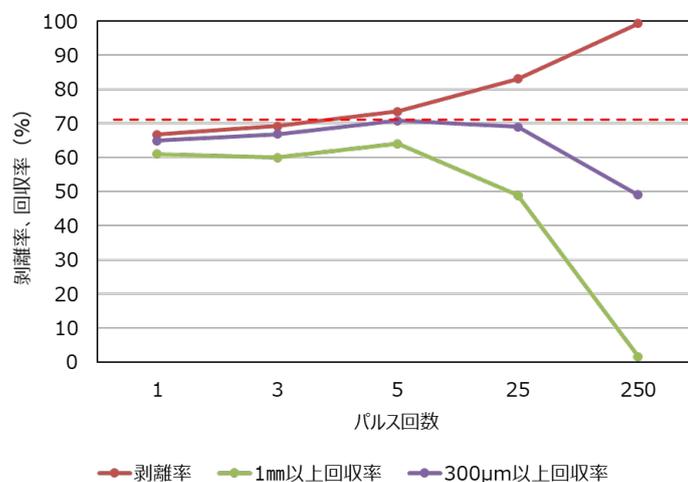


図1.5. パルス回数と剥離率、粗粒での回収率の関係

破碎物の粒群毎の元素分析

高電圧パルス破碎後に、破碎物の特定の粒群への元素の分布の偏り（例えば細かい粒群への有価金属の濃縮など）が無いか確認するため、粒群ごとの元素分析を行った。パネルAを、電圧100 kV、電極間距離20 mm、周波数5Hz、パルス回数5回で破碎後、篩分けを行い、粒群ごとに酸での全溶解を行い、溶液のICP-AESによる元素分析を行った。その結果を表1.5に示す。結果より、いずれの粒群においても同様の元素構成であり、パルス破碎によって顕著な金属の偏在は生じないことが分かった。

表1.5. 粒径毎の元素分析結果（パネルA）（mass%）

粒径 (mm)	Al	Ca	Mg	Na	Si	Sn	その他
0.15-0.3	0.70	5.53	2.42	9.90	32.2	0.03	49.2
0.3-0.5	0.74	5.98	2.65	10.9	35.4	0.02	44.4
0.5-0.85	0.75	6.03	2.78	10.9	35.8	0.02	43.7
0.85-1	0.65	5.52	2.62	10.2	33.7	0.01	47.3
1-2	0.67	5.58	2.73	10.3	34.2	0.01	46.4
2-4	0.76	5.21	3.06	10.0	33.5	0.02	47.4

破碎後の水溶液の元素濃度

高電圧パルス破碎後に、用いた水への金属の溶出が生じていないかを確認するため、各種金属濃度の測定を行った。パネルAを用いて、電極間距離20 mm、周波数5Hzで、電圧とパルス回数を変化させた場合の分析結果を表1.6に示す。NaとSiでは1 mg/Lを超える濃度となったが、パルス回数が250回の条件の場合でも最大で4 mg/L程度以下であり、目立った金属の溶出は生じていないことが分かった。このことから、高電圧パルス破碎に用いた溶液は循環して繰り返し使用が可能であると期待された。

表1.6. 高電圧パルス破碎後の水溶液中の金属元素濃度

パルス破碎条件		元素濃度(mg/L)					
電圧(kV)	パルス回数	Al	Ca	Mg	Na	Si	Sn
100	3	0.05	0.47	0.03	2.04	1.91	0.21
140	1	0.04	0.67	0.06	2.47	2.11	0.13
180	1	0.04	0.67	0.03	2.24	1.88	0.15
100	250	0.12	0.80	0.12	3.85	3.51	0.65

破碎後のガラス粒に対する酸での洗浄処理

前述の検討において、高電圧パルス破碎後の破碎物は粒度が異なってもほぼ同一の組成であり、特定の粒群への金属の偏在は生じていないことが分かった。また、破碎物粒子の観察からも、全ての粒群にアモルファスシリコン層（a-Si:H）やAl電極層等が混在していることが分かった。これらはガラス再利用の観点からは不純物となる可能性がある。そこで、酸洗浄によるガラスの高品質化を行うことができないかを確認するため、各種の無機酸（塩酸、硝酸、硫酸）での洗浄処理を試みた。パネルAを、電圧100 kV、電極間距離10 mm、周波数1Hz、パルス回数1回で破碎した。粒径が比較的大きな破碎物粒子でアモルファスシリコン層（a-Si:H）の含有の有るものと無いものを選び、それぞれ、塩酸（3.1%）、硝酸（4.4%）、硫酸（2.7%）10 mLを加え、24時間浸漬し、反応後の試料の重量の変化及び外観の変化を観察した。また、洗浄後の溶液をICP-AESで分析した。

その結果、アモルファスシリコン層が残存している部分は酸処理をしてもあまり変化はないが、アモルファスシリコン層が無い部分では着色が薄くなるといった変化が観察された。これは、アモルファスシリコン層は酸で溶出しないが、透明電極層やAl電極層は酸処理によって完全ではないも

の溶出することを示していると考えられた。しかしながら、いずれの条件においてもこれらの層は酸によって完全に除去はできなかった。また、洗浄後の溶液中には、透明電極由来のSnが溶出するものの濃度は10 mg/L以下であり、処理後の溶液からの金属回収を行うことも現実的でないことが明確となった。

パネルの種類の影響

続いて、主な対象としたパネルA以外のパネル（パネルB～D）を用いて、電圧100 kV、電極間距離 10 mm、周波数1 Hzに設定し、パルス回数1, 5, 25回で、それぞれ3回ずつの繰り返し試験を行った。破碎物の分級の結果を表1.7に示す。表中では3回の実験のデータ標準偏差（±1SD）を平均値に付記している。篩のサイズを細かく変えて多数の粒径に分級しているために、それぞれの粒径で見るとばらつきがある程度大きいものの、剥離率や粗粒での回収率といった指標に対しては、相対標準偏差はおおよそ10%以下であることが分かった。

この破碎条件においては、パネルAは、パルス回数が増加するとともに剥離率が上昇し、25回後は80mass%以上となった。1 mm以上の粗粒での回収率は5回をピークに減少に転じたものの、300 μm以上の粗粒での回収率は25回まで増加し続け、70 mass%以上を達成することができた。

パネルAと構造の類似するパネルBでも傾向は同様であり、300 μm以上の粗粒での回収率は25回まで増加し続け、70 mass%以上を達成することができた。

片面ガラス（剥離しやすい受光面側のみ）の構造で、封止材が比較的強度のあるフィルム状のパネルCでは、パルス回数5回で高いパネルからの剥離率（90.4 mass%）や1 mm以上のガラス粗粒での回収率（81.8 mass%）、300 μm以上のガラス粗粒での回収率（88.0 mass%）を達成した。また、パルス回数1回でも、いずれも75 mass%以上であった。

一方、樹脂部が非常に薄く、強度も弱いパネルDでは、破碎物の観察から、破碎された樹脂がガラスに混入し、また、ガラスと樹脂の混合粒も存在する事が分かった。ガラスと樹脂を分離する事が困難であったため、パネルからの剥離率及びガラス粗粒での回収率を算出する事が出来なかった。

以上から、樹脂層がある程度強固であり、破碎されないようなタイプのパネルでは、高電圧パルス破碎条件を適切に設定し、パルス回数を変化させることで、いずれの場合にも路盤材への再利用を想定した300 μm以上の粒度で70 mass%以上の回収率を達成することが可能であった。

表1.7. 各種パネルに対する破碎結果：破碎物の粒度分布、剥離率、粗粒での回収率（mass%）

パルス回数	パネルA			パネルB		
	1	5	25	1	5	25
パネル本体	47.8±8.81	33.1±4.15	20.2±2.29	56.0±1.70	34.0±1.40	18.3±0.41
>8mm	17.0±6.48	6.33±4.43	0	14.6±2.40	5.42±3.97	0
4-8mm	22.1±4.00	26.0±4.17	5.54±1.60	17.7±1.41	22.4±2.42	4.9±0.56
2-4mm	7.67±1.33	15.7±1.23	21.8±0.89	6.07±0.63	16.7±0.94	21.9±1.62
1-2mm	3.10±0.93	9.15±1.13	20.8±0.88	3.03±1.14	10.8±0.02	22.9±0.95
850μm-1mm	0.24±0.05	1.10±0.33	5.09±0.70	0.36±0.17	1.25±0.25	4.88±0.24
500-850μm	0.93±0.22	3.82±0.63	9.90±1.60	0.96±0.39	4.10±0.29	10.9±0.32
300-500μm	0.46±0.12	2.09±0.34	6.72±0.96	0.43±0.17	2.35±0.26	6.83±0.31
150-300μm	0.25±0.07	1.36±0.17	5.07±0.67	0.25±0.10	1.53±0.19	5.13±0.32
90-150μm	0.07±0.03	0.45±0.04	2.05±0.33	0.07±0.02	0.56±0.08	2.17±0.12
45-90μm	0.02±0.01	0.17±0.02	1.15±0.20	0.02±0.01	0.22±0.05	1.26±0.06
<45μm	0	0.003±0.004	0.16±0.07	0	0.01±0.01	0.15±0.12
未回収	0.31±0.20	0.68±1.97	1.43±0.61	0.54±0.51	0.75±0.39	0.63±0.56
パネルからの剥離率	53.7±9.07	68.9±4.27	82.1±2.36	44.8±1.73	67.2±1.42	83.1±0.42

ガラスの粗粒 ^{*1} での回収率	51.3±8.46	58.9±4.37	49.6±0.59	42.1±2.08	56.2±2.01	50.6±0.20
ガラスの粗粒 ^{*2} での回収率	53.0±8.78	66.1±4.00	72.0±1.88	43.9±1.34	64.1±1.33	73.6±0.57

*1 ガラスの粗粒（1 mm以上）での回収率, *2 ガラスの粗粒（300 μm以上）での回収率

パルス回数	パネルC			パネルD		
	1	5	25	1	5	25
パネル本体	23.0±3.54	10.8±5.41	3.90±1.53	—	—	—
>8mm	25.1±8.78	10.8±1.38	0	32.0±4.47	1.02±1.76	0
4-8mm	32.9±3.06	36.1±6.90	10.9±2.81	30.9±5.43	35.3±8.46	1.90±0.55
2-4mm	12.5±5.95	24.8±1.58	33.7±2.17	26.4±7.18	41.7±8.20	40.4±1.91
1-2mm	4.02±2.48	9.21±0.75	24.7±0.90	6.83±1.61	13.8±1.41	29.3±1.79
850μm-1mm	0.42±0.41	0.96±0.13	4.93±0.51	0.63±0.11	1.26±0.07	5.14±0.38
500-850μm	1.08±0.73	3.24±0.47	10.4±0.37	1.69±0.34	3.94±0.51	9.84±1.02
300-500μm	0.50±0.29	1.76±0.35	5.41±0.60	0.76±0.15	2.35±0.26	6.13±0.41
150-300μm	0.29±0.16	1.10±0.34	3.45±0.22	0.39±0.08	1.78±0.30	4.29±0.21
90-150μm	0.09±0.05	0.36±0.16	1.18±0.11	0.11±0.05	0.97±0.15	1.56±0.03
45-90μm	0.02±0.02	0.12±0.07	0.40±0.10	0.04±0.01	0.09±0.02	0.82±0.12
<45μm	0	0	0.02±0.01	0	0	0.04±0.004
未回収	0.05±0.44	0.78±0.96	1.08±1.28	0.20±0.22	-0.11±0.34	0.59±1.34
パネルからの 剥離率	78.0±3.58	90.4±5.48	93.6±7.66	—	—	—
ガラスの粗粒 ^{*1} での回収率	75.5±2.36	81.9±7.69	71.4±2.96	—	—	—
ガラスの粗粒 ^{*2} での回収率	77.5±3.11	88.0±6.92	88.3±6.93	—	—	—

*1 ガラスの粗粒（1 mm以上）での回収率, *2 ガラスの粗粒（300 μm以上）での回収率

高電圧パルス破碎に要する電力量とコストの試算

高電圧パルス破碎に必要な電力の値を測定したところ、電極間距離と電圧の増加に伴って、必要となる電力量は増加することが分かった。前述の結果より、これらのパラメータは破碎結果に大きな影響を与えないために、電極間距離は10 mm、電圧は100 kVに設定することが合理的であると考えられた。また、パルス回数は増加するほど必要な電力量は大きくなるが、各種条件での破碎の際に測定された必要電力量は、パルス回数25回の場合で最大約 7.0×10^2 Jであった。また、パルス回数を250回とした場合にも 5.2×10^3 Jであった。工業用電力価格を17円/kWhと想定すれば、パネルAの場合には、パネル出力当たりの電力コストは最大0.020円/W（パルス回数25回の場合）に相当する。これは、目標値である5円/Wと比較すると十分に小さい数値であることが分かった。

アモルファス太陽光発電パネルの場合、多結晶や単結晶タイプの太陽光発電パネルと比較して普及量が小さいため、高電圧パルス破碎による処理がなされる場合には、（適した処理フローは異なるが）多結晶や単結晶タイプのパネルと同一の装置によって処理されるものと考えられる。H28～H29年度に環境研究総合推進費の助成（課題番号【3K162004】）を受けて行った試算では、高電圧パルス破碎装置の装置コスト及び消耗品コストは、合計して0.11円/W相当であることが分かっており、これらの数値を合算しても5円/Wと比較して十分に小さいコストで処理が可能であると期待される。

5-1-3. その他の破碎方法との比較

高電圧パルス破碎と一般的な破碎方法との比較を目的とし、ハンマーミル及びボールミルを用いたアモルファス太陽光発電パネルの破碎を行った。

5-1-3-1. ハンマーミル破碎の結果

パネルAを(50×50 mm)を破碎後に分級した各粒群の外観を図1.11に示す。また、光学顕微鏡で観察した封止材の混入の様子を図1.12に示す。高電圧パルス破碎の場合とは異なり、ハンマーミルで破碎した場合には、破碎は進行するものの封止材も同時に破碎されていくために、全ての粒度において破碎物に混入することが分かった。また、複合粒子も存在した。パネルAとパネルCに対して、3回ずつのハンマーミル破碎を行ったところ、300 μm以上の粗粒での回収率は数値としては80 mass%を超えるものの、全ての粒群に破碎された封止材が混入することが分かった。パネルサイズが25×25 mmの試料を破碎した場合には、粗粒での回収率にやや増加が見られたものの、封止材も破碎される傾向は同様であった。

5-1-3-2. ボールミル破碎の結果

パネルAを(50×50 mm)を破碎後に分級した各粒群の外観を図1.12に示す(TZP, Φ10 mmの場合)。高電圧パルス破碎やハンマーミル破碎とは異なり、ボールミルの粉碎効果は弱く、5時間の粉碎の後にも、パネル本体はその形状を保ったままであった。ガラス表面が非常に細かい粉末となって若干剥離し、それが凝集し、2次粒子を形成していた。

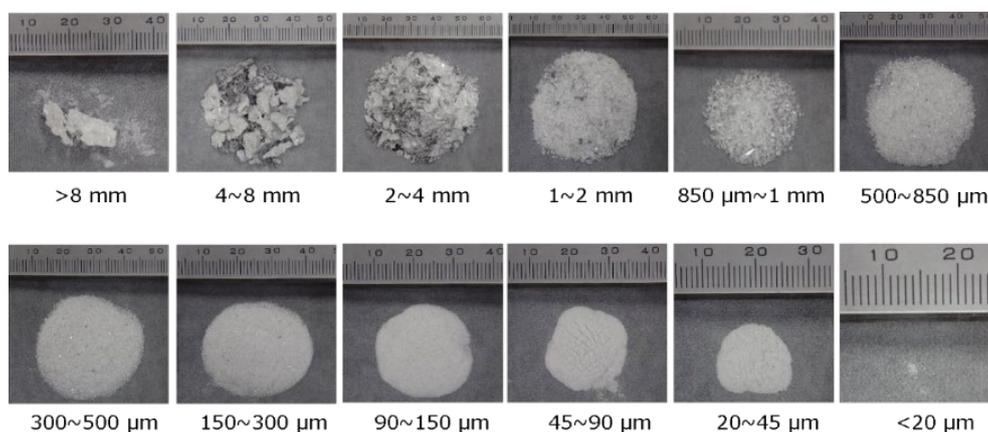


図1.11. ハンマーミル破碎物の分級後の各粒群の外観

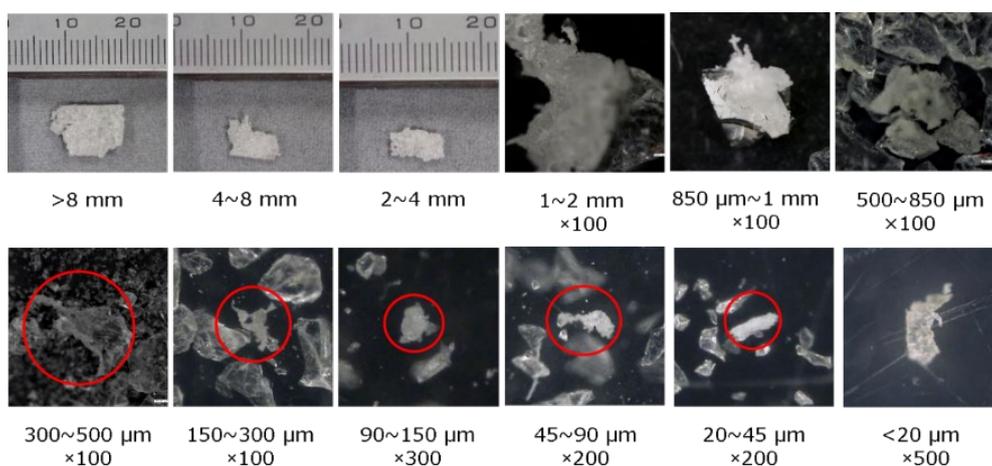


図1.12. ハンマーミル破碎物の封止材混合状態 (赤で囲った部分が封止材)

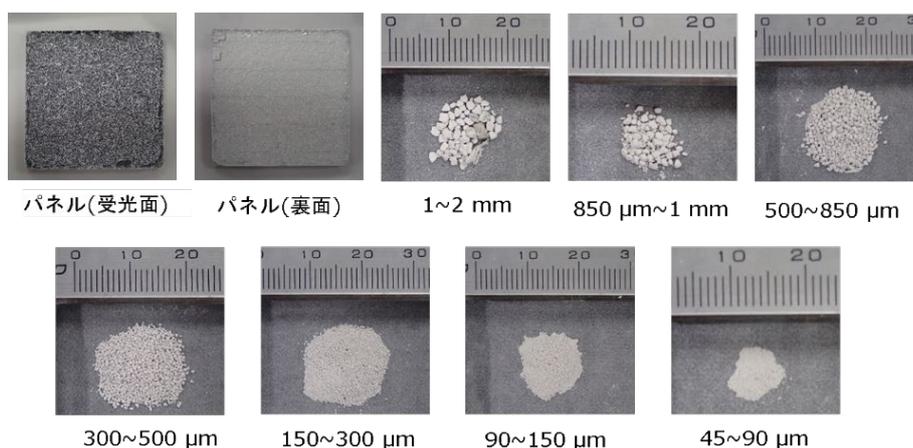


図1.13. ボールミル破碎物の分級後の各粒群の外観

5-1-4. アモルファス太陽光発電パネルの高電圧パルス破碎を利用した処理フローの提案

以上の実験結果より、図1.14に提案する高電圧パルス破碎を利用したアモルファスタイプ太陽光発電パネルの処理フローを示す。収集された太陽光発電パネルは、まず、その外観から多結晶・単結晶タイプの太陽光発電パネルとアモルファスタイプの太陽光発電パネルに分別される。分別したアモルファス太陽光発電パネルについては、まずAlやプラスチック製のフレームを取り外す。本研究のパネルA、パネルB、パネルCのような樹脂層が比較的強固で、高電圧パルス破碎によって分離可能なパネルについては、50×50 mm程度に裁断を行う。主要な回収対象はこれまでの検討からガラスとなる。高電圧パルス破碎によって、ガラス・シリコン層を樹脂層と分離する。ガラス・シリコン層の破碎物は、300 μmの篩で分級し、300 μm以上の粒群を路盤材として再利用する。300 μm以下の粒群は鉛製錬にフラックスとして投入されることが望ましい。一方、分離された樹脂層は同じく鉛製錬に燃料や還元剤として利用可能である。樹脂層が脆弱で高電圧パルス破碎によっても破碎されてしまうようなパネルDは、一般的な手法で破碎し、破碎物を鉛製錬に投入することが望ましいと考える。

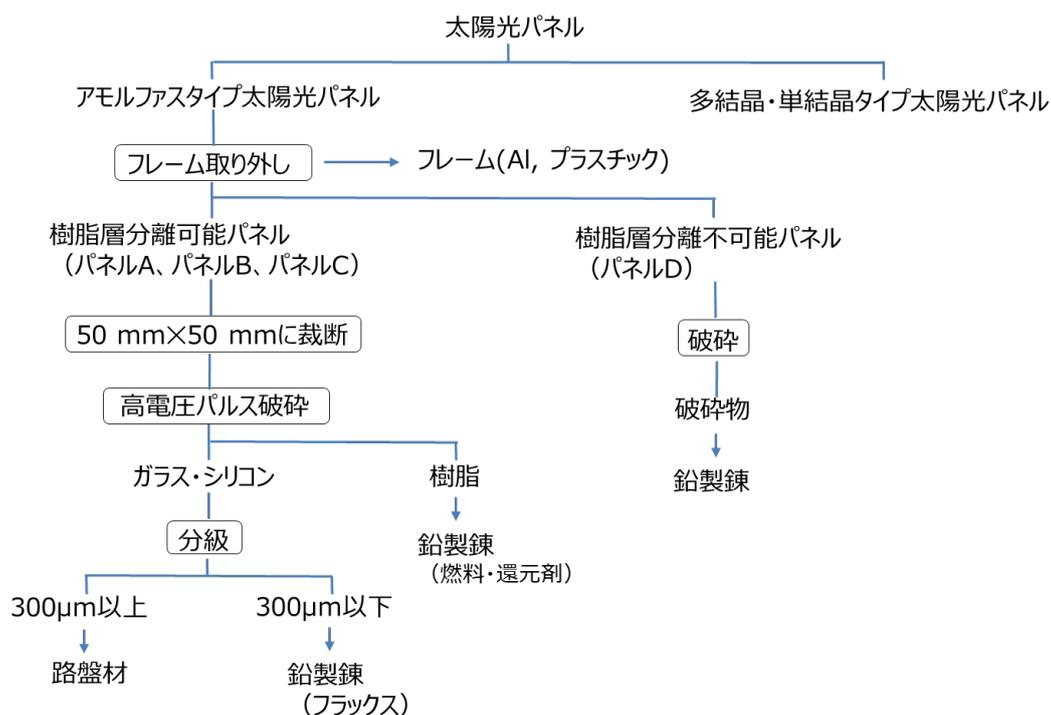


図1.14. アモルファスタイプ太陽光発電パネルの処理フローの提案

5－2．環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

該当なし。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

単結晶や多結晶タイプの太陽光発電パネルと比較すると、同様に複雑な複合材料でありながら、価値の高い金属等の含有量が少ないアモルファスタイプの太陽光発電パネルについて、その組成や構造の分析を行うとともに、省電力の破碎方法である高電圧パルス破碎技術と分級を組み合わせた方法によって、効率的に処理と資源回収を行うことができると期待されるフローの提案を行うことができた。

5－3．研究目標の達成状況

研究の全体目標は達成したと考える。アモルファスタイプの太陽光発電パネルの収集と詳細分析を行い、価値の高い金属元素の含有率が非常に低いことを明らかとした。AD会合において報告を行い、主要な回収対象をガラスと定めて研究を行った。破碎物の粒群ごとの化学分析及び酸処理による洗浄効果の確認から、金属の特定粒群への濃縮等は生じておらず、また、酸処理によるガラス品質の向上や金属回収が困難であることを明確化した。従って、高電圧パルス破碎によって得られた破碎物については300 μm での分級によって、粗大粒子を路盤材として利活用することが望ましいと考えた。微量に含有されるSn等の金属については、鉛製錬に投入することで、一部回収可能であると期待される。また、微細なガラス粒子や樹脂部分も鉛製錬によってフラックスや燃料・還元材として利用されると期待される。主要な対象であるガラスについては、各種パネルにおいて、高電圧パルス破碎条件を適切に設定し、パルス回数を変化させることで、70 mass%以上を路盤材として再利用可能な粒径で回収可能であることを明らかとした。その際の高電圧パルス破碎に必要となる電力コストは最大0.020円/W程度であり、装置コストや消耗品コストと合わせても目標値である5円/Wと比較して十分に小さい数値であることが分かった。また、得られた結果に基づき、経済的に合理的であると考えられる総合的な処理・有価物回収フローを提案することができた。

6．研究成果の発表状況

太陽光発電パネルの詳細な組成分析を研究期間の最後まで進めていたため、これまでに論文等の発表は行っていない。今後、得られた詳細組成の情報に基づき、学会発表や学術論文の投稿を行う予定である。

6－1．査読付き論文

<件数>

0件

<主な査読付き論文>

特に記載すべき事項はない。

6－2．知的財産権

該当なし

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表（査読なし）	0件
口頭発表（学会等）	0件
「国民との科学・技術対話」の実施	0件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	0件

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者

飯塚 淳

東京大学 大学院新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 博士後期課程修了、博士（環境学）、現在、東北大学 多元物質科学研究所 准教授

研究分担者

柴田 悦郎

九州大学 大学院工学研究科 材料プロセス工学専攻 博士後期課程修了、博士（工学）、現在、東北大学 多元物質科学研究所 教授

II. 成果の詳細

II-1 高電圧パルス破砕を利用したアモルファスタイプ太陽光発電パネルの効率的処理

国立大学法人 東北大学

多元物質科学研究所 金属資源プロセスセンター 金属資源循環システム研究分野 飯塚 淳

多元物質科学研究所 金属資源プロセスセンター 金属資源循環システム研究分野 柴田 悦郎

【要旨】

アモルファスタイプの太陽光発電パネルを対象とし、高電圧パルス破砕技術と物理選別技術の組み合わせによって、含有されるガラス等の有価物の効率的な回収方法を実験によって検討した。アモルファス太陽光発電パネル試料の収集と詳細な分析を行い、その構造と組成を明確化した。価値の高い金属類の含有率は低く、アモルファス太陽光発電パネルの処理においては、ガラスの回収が重要であることが分かった。高電圧パルス破砕実験をパネル種類、サイズ、電極間距離、電圧等のパラメータを変化させて行い、その破砕状況に及ぼす影響を明らかとした。また、ボールミルやハンマーミルによる破砕結果と比較し、高電圧パルス破砕が有する特徴を明らかとした。破砕に要する電力量から、省電力でパネルの破砕と分離が可能であることを明らかとした。得られた結果に基づき、経済的に合理的であると考えられる総合的な処理・有価物回収フローの提案を行った。

1. 研究開発目的

研究代表者らは、H28～H29年度に環境研究総合推進費の助成（課題番号【3K162004】）を受け、各種（多結晶・単結晶・アモルファスタイプ）の太陽光発電パネルへの高電圧パルス破砕技術の適用を検討し、良好な結果を得た。しかし、多結晶・単結晶タイプと構造の大きく異なるアモルファスタイプの太陽光発電パネルについても樹脂部分からガラスが効率的に剥離するという基礎的な結果は得られたものの、後段の有価物（シリコン、インジウム、錫等）回収までを念頭においた全体の最適化検討は行えなかった。また、得られた結果より、有価物の含有率が少ないアモルファスタイプの発電パネルの効率的処理については、選択的な破砕が省エネルギーで達成可能な本破砕手法が特に有効であると強く考えた。そこで、本研究では、アモルファスタイプの太陽光発電パネルを対象として、高電圧パルス破砕と後段の有価物回収技術を含めた総合的な検討を行うことを目的とした。

2. 研究目標

- アモルファスタイプの太陽光発電パネルを対象とし、高電圧パルス破砕技術と物理選別技術の組み合わせによって、含有されるガラス、シリコン、インジウム、錫等の有価物の効率的な回収方法を実験によって検討する。
- 主要な対象であるガラスについては、高電圧パルス破砕とその他の技術の組み合わせにより、70%以上を再利用可能な形で回収することを目指す。
- 高電圧パルス破砕行程の処理コストを算出し、5円/W以下となることを確認する。
- 得られた結果に基づき、経済的に合理的であると考えられる総合的な処理・有価物回収フローを提案する。

3. 研究開発内容

アモルファスタイプの太陽光発電パネルを対象とし、含有されるガラス等の有価物の高電圧パルス破砕技術を利用した効率的な回収方法を実験によって検討した。構造の異なる複数のアモルファスタイプ太陽光発電パネルの収集を行った。また、それぞれのパネル試料に対して詳細な分析を行い、その構造と組成を明確化した。アモルファス太陽光発電パネルのSn等の金属の含有率は非常に低いため、ガ

ラスを主要な回収対象とすることを決定した。また、高電圧パルス破碎実験をパネルの設置の向き、パルス回数、電極間距離、放電電圧、サイズ、パネル種類等のパラメータを変化させて行い、その破碎効果に及ぼす影響について検討した。粒群ごとの化学分析も行い、各種金属の偏在が無いことを確認した。また、破碎物の無機酸による洗浄・金属回収の可能性についても基礎的な検討を行った。更に、ボールミルやハンマーミル等の既存の破碎方法による破碎結果との比較を行った。破碎に要する電力量の計測も行い、高電圧パルス破碎技術でアモルファスタイプの太陽光発電パネルを処理する際の電力についても評価した。得られた結果に基づき、合理的であると考えられる総合的な処理・有価物回収フローの提案を行った。

4. 結果及び考察

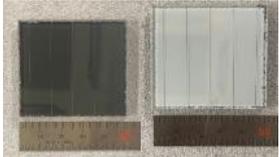
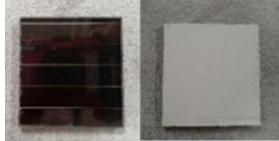
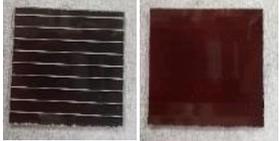
4-1. アモルファスタイプ太陽光発電パネル試料について

4-1-1. アモルファス太陽光発電パネル試料の入手について

協力関係にある企業を通じてパネルの廃棄品の入手も試みたが、現状では廃棄量が少なく、困難であったため、商品として市場に流通しているアモルファスタイプの太陽光パネル4種（パネルA～D）の購入を行った。それぞれのパネル試料の外観や特徴を以下の表1.1に示す。

それぞれの太陽光発電パネルからフレームを取り外した後、発電セル部分を裁断し、パネル断面の構造分析、パネルの元素組成分析、高電圧パルス破碎実験およびその他の破碎実験に使用した。

表1.1. アモルファス太陽光発電パネル試料の一覧

パネルA		最大出力：18.3W サイズ：914(W)×306(D)×5.7(H)mm (フレーム込み：924(W)×313(D)×22(H) mm) 特徴：2枚合わせガラス、厚みがある
パネルB		最大出力：7 W サイズ：306(W)×306(D)×6(H)mm (フレーム込み：337(W)×352(D)×15(H)mm) 特徴：2枚合わせガラス、厚みがある
パネルC		最大出力：7 W サイズ：305(W)×305(D)×3.5(H)mm (フレーム込み：312(W)×312(D)×18(H)mm) 特徴：1枚ガラス、封止材がシール状
パネルD		最大出力：1.1 W サイズ：150(W)×165(D)×1.8(H)mm 特徴：1枚ガラス、薄い、封止材がフィルム状

4-1-2. アモルファス太陽光発電パネル試料の構造について

SEM-EDX ((JSM-7800F及びKEYENCE VE-9800)、XRD (BRUCKER AXS社製D2 PHASER)、ラマン分光光度計 (RANISHAW in via Raman Microscope) を用いて、パネル断面の分析を行った。得られた画像の分析には、OLYMPUS Stream 膜厚測定画像解析ソフトウェアも利用した。図1.1にアモルファス太陽光発電パネル試料の構造の模式図を示す。また、表1.2にアモルファス太陽光発電パネ

ル中の各層の膜厚の一覧を示す。アモルファスタイプ太陽光発電パネル試料中にはAl, Pt, Sn, Ti, Ag, Biが検出された。透明電極部分はいずれもSnO₂で、Inは検出されなかった。樹脂部分（封止材、バックシート）の組成は、ラマン分光光度計での分析により、パネルAとパネルBではEVA（Ethylene Vinyl Acetate）、パネルCではPET（Poly Ethylene Terephthalate）と特定された。パネルDではGlassy Carbonと類似のスペクトルが観察されたが、特定には至らなかった。

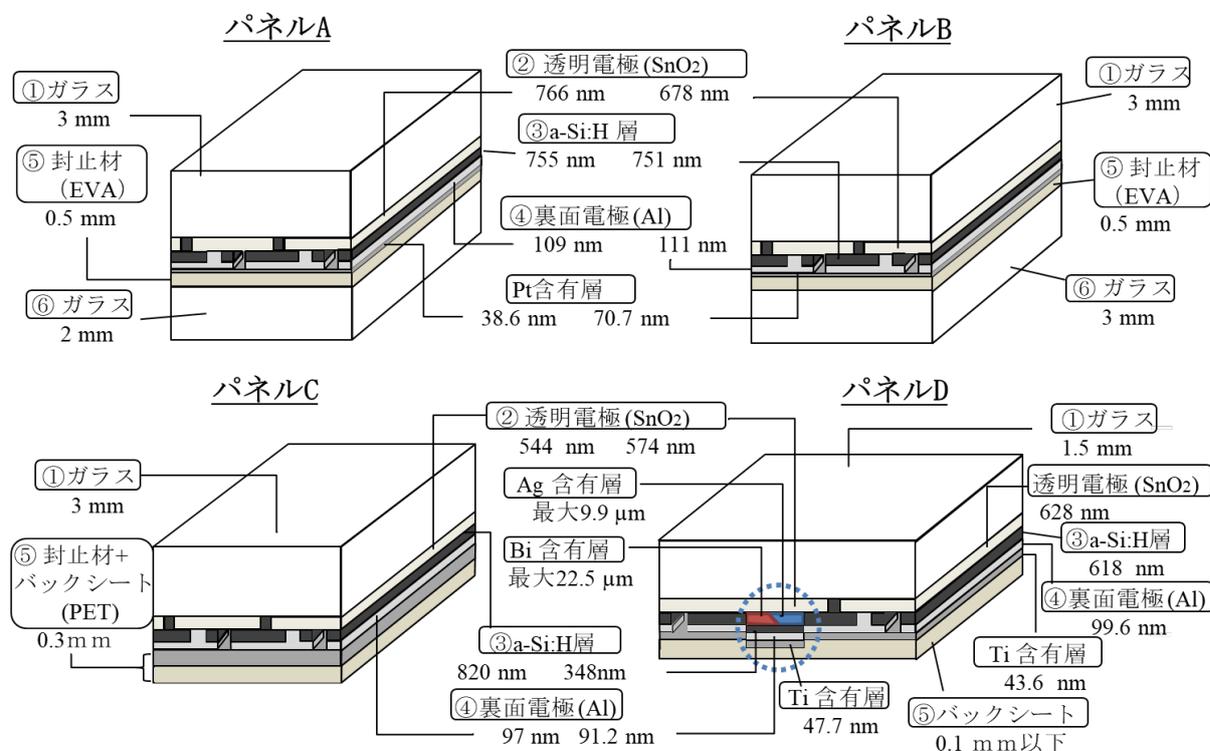


図1.1. アモルファス太陽光発電パネル試料の構造

表1.2. アモルファス太陽光発電パネル中の各層の膜厚

	パネル A	パネル B	パネル C	パネル D	
				Ag 非含有部	Ag 含有部
SnO ₂	766 nm	678 nm	544 nm	628 nm	574
Ag ^{*1}	—	—	—	—	9.85µm (最大)
Bi ^{*2}	—	—	—	—	22.5µm (最大)
a-Si:H	755 nm	751 nm	820 nm	—	348
Al	109 nm	111 nm	97.0 nm	—	91.2
Pt	38.6 nm	70.7 nm	—	—	—
Ti	—	—	—	43.6 nm	47.7

^{*1} Ag含有部分は試料断面で幅約298 µm。

^{*2} Bi含有部分は試料断面で幅約546 µm。片側がAg層と少し重複（重なり部分の幅：65.12 µm）。両端で膜厚は小さい。

4-1-3. アモルファス太陽光発電パネル試料の組成について

アモルファス太陽光発電パネル中のガラス層（上面）、透明電極層、a-Si:H層、裏面電極層、封止材層、ガラス層（下面）のそれぞれの重量を以下のように求め、得られた値からそれぞれの部材の質量割合を算出した。尚、パネルDについては、ガラス層とバックシートが一体化していて分離不可能な為算出は来なかった。

- ① ガラス層（上面）：トルエンに封止材を全溶解させて分離した上面ガラスの重量から、透明電極層、a-Si:H層、裏面電極層の重量を差し引いて算出された重量。
- ② 透明電極層：膜厚×試料の面積×SnO₂の密度（6.95 g/cm³）^[1]で算出された重量。
- ③ a-Si:H層：膜厚×試料の面積×Siの密度（2.3296 g/cm³）^[2]で算出された重量。
- ④ 裏面電極層：膜厚×試料の面積×Alの密度（2.6989 g/cm³）^[3]で算出された重量。
- ⑤ 封止材層：トルエンに封止材を全溶解させ、減少した重量。
- ⑥ ガラス層（下面）：トルエンに封止材を全溶解させて分離した下面ガラスの重量。

表1.3にアモルファス太陽光発電パネル中の各層の重量割合を示す。いずれのパネルにおいても、ガラス層（上面および下面）の総重量割合は97mass%を超えており、ガラスの回収の重要性が改めて認識された。

表1.3. アモルファス太陽光発電パネル中の各層の重量割合（mass%）

	パネルA	パネルB	パネルC	パネルD
⑦ ガラス（上面）	58.7	49.2	98.7	ガラスとバックシートが一体化していて分離不可能
⑧ 透明電極	0.04	0.03	0.05	
⑨ a-Si:H層	0.01	0.01	0.02	
⑩ 裏面電極	0.002	0.002	0.003	
⑪ 封止材	2.86	1.70	1.26	
⑫ ガラス（下面）	38.4	49.0	—	

続いてパネル試料の元素組成の推算を行った。各パネル試料を5 mm×10 mmのサイズに切断したものを分析対象試料とした。パネルAとパネルBではトルエンに浸漬することで封止材をパネルから除去した。パネルCでは封止材を手で剥がして除去した。封止材を取り除いた試料を、酸分解装置（ODBAL社エコプレスシステム）により、各種の酸（HCl, HNO₃, HF, B(OH)₃）を用いて多段での溶解処理を行った。尚、パネルDについてはガラスとバックシート層が分離不可能であったためにバックシート層ごと同様の処理を行った。得られた試料液を定容した後、ICP-AES（SPECTRO社ARCOS EOP）で元素濃度の測定を行い、得られた結果から溶解処理したアモルファス太陽光発電パネル試料の元素組成を算出した。求めた元素組成を表1.4に示す。Ag, Bi, In, Pb, Pt, Sn等の金属の含有率は低く、アモルファス太陽光発電パネルからの主要な資源回収対象としてはガラスが重要であることが改めて分かった。

表1.4. アモルファス太陽光発電パネル中の各種金属の質量割合の推定（mass%）

	パネルA	パネルB	パネルC	パネルD
Ag	<0.0009	<0.0009	<0.0009	0.15
Al	0.10	0.12	0.68	0.98
Bi	—	—	<0.0003	0.16
Ca	3.44	3.72	6.31	5.10
Cu	0.004	<0.00005	0.001	0.006
Fe	0.037	0.030	0.035	0.19
In	<0.0008	<0.0007	<0.0008	<0.0014
K	0.34	0.36	0.72	0.010
Mg	0.93	0.80	2.76	2.73
Na	7.69	7.31	8.51	8.39
Pb	<0.0002	<0.0002	<0.0001	<0.0002

Pt	<0.0004	<0.0004	—	—
Si	33.1	33.6	34.2	33.3
Sn	0.01	0.003	0.005	0.006
Ti	0.01	0.01	0.007	0.02
その他	54.3	54.0	46.8	49.0

4-2. 高電圧パルス破碎実験

アモルファス太陽光発電パネル試料を対象として高電圧パルス破碎実験を行った。以下に高電圧パルス破碎実験の方法等についてまとめた。

4-2-1. 高電圧パルス破碎装置および破碎機構

本研究では、SEFRAG社製SEFRAG Lab S2.0を用いて高電圧パルス破碎実験を行った。高電圧パルス破碎とは、水中で破壊対象試料に高電圧を印加することで、複合材料の選択的破碎を可能とする技術である。図1.2に高電圧パルス破碎装置の概略図を示す。本装置は、パルス発生器、高電圧供給装置、上部電極、下部電極を含む容器等から成っている。パルス発生器は高電圧供給装置から連続的に充電され、既定の電圧に達した時にパルス発生器のエネルギーは上部電極から固体試料を通り、容器の底にある下部電極に放電される。図1.3に示すように、高電圧パルス破碎には、Electrical Disintegration (ED) とElectroHydraulic Disintegration (EHD) の2種類の破壊機構があると言われている^[4]。EDは、水中の固体試料に高電圧パルスを印加させることで界面に沿った破壊を起こし、選択的な破壊を行う方法である。一方、EHDは水の絶縁破壊によって発生する衝撃波によって粉碎を行う方法である^[5]。このように、高電圧パルス破碎は従来の粉碎手法とは異なる機構を持っており、高い選択的破碎性能を有している。さらに、圧縮力を主体とする他の粉碎方法に比べて、EDは基本的に引張力による破壊であるため、理論的には消費エネルギーも少なくなると考えられる。

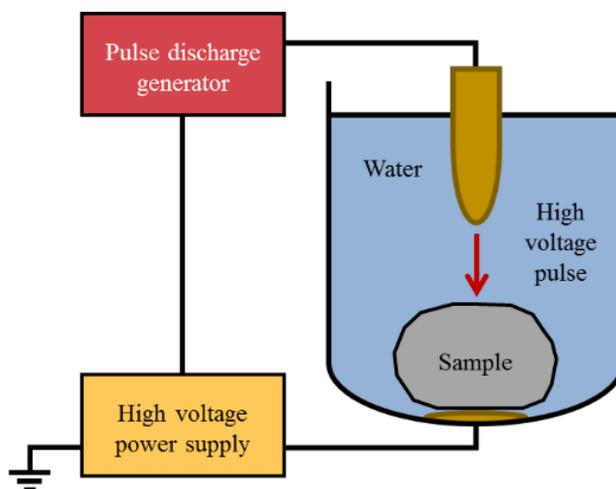


図1.2. 高電圧パルス破碎装置の概略図

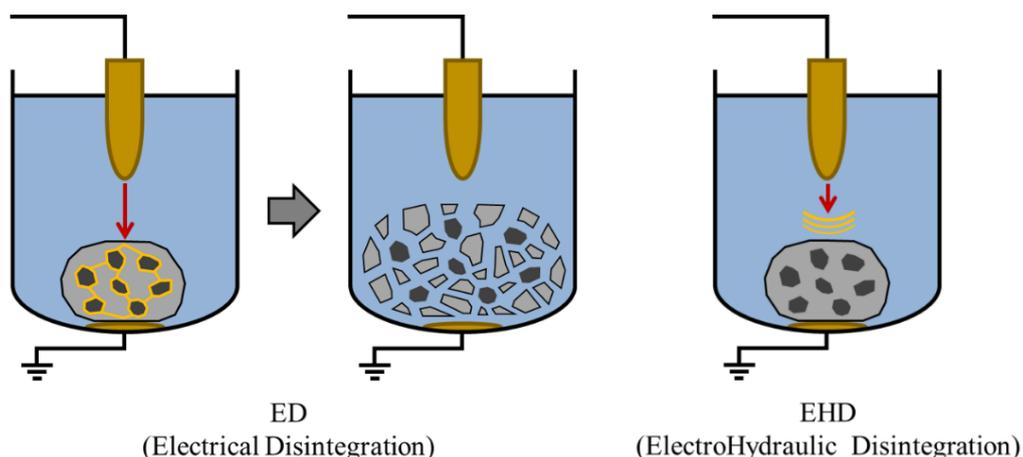


図1.3. EDとEHDの概略図

4-2-2. 高電圧パルス破碎実験

3 Lのイオン交換水を満たした装置内に所定のサイズに裁断したパネル試料を静置し、高電圧パルス破碎を行った。破碎後は封止材が高温で変質するのを防ぐため60°Cのオーブンで24時間乾燥させた。乾燥させた破碎物を、各種の目開きの篩を用いて分級し、各粒群の成分分析やパネルからの剥離率、ガラス粗粒（1 mm以上又は300 μm以上）での回収率の算出、破碎に要する電力価格の算出を行った。また破碎液についても成分分析を行った。破碎実験は、パネルAを主な対象として用い、様々な比較検討実験を行った。電極間距離（10 mm、20 mm）、電圧（100 kV、140 kV、180 kV）、パルス回数（1回、3回、5回、25回、250回）、サンプルサイズ（25×25 mm、35×35 mm、50×50 mm）等を変化させて破碎実験を行った。また、その他の3種類のパネル（パネルB～D）については電極間距離を10 mm、電圧を100 kV、パルス回数1回で実験を行い、再現性を見るための3回程度の繰り返し実験も行った。尚、破碎物の評価指標として以下のような指標を定義して用いた。尚、閾値として用いた数値の設定は企業への聞き取り調査によって得た数値幅を安全側で採用したものである。路盤材としてリサイクルする場合には、不純物は特に問題視されず、200 μm以上の粒子が利用可能であるという情報に基づき、300 μmの粒度を指標③の閾値として設定した。

指標①（パネルからの剥離率）

$$\begin{aligned} (\text{パネルからの剥離率}) &= (\text{パネル初期重量} - \text{破碎後のパネル本体重量}) \\ &\div (\text{パネル初期重量} - \text{封止材重量}) \times 100 \end{aligned}$$

指標②（ガラスの粗粒での回収率1）*ガラスカレットとしてのリサイクルを想定した指標

$$\begin{aligned} (\text{ガラスの粗粒での回収率1}) &= (1 \text{ mm以上の粒群の総重量}^*) \div (\text{ガラスの総重量}) \times 100 \\ & \quad * \text{破碎後のパネル本体重量は除く} \end{aligned}$$

指標③（ガラスの粗粒での回収率2）*路盤材としてのリサイクルを想定した指標

$$\begin{aligned} (\text{ガラスの粗粒での回収率2}) &= (300 \text{ μm以上の粒群の総重量}^*) \div (\text{ガラスの総重量}) \times 100 \\ & \quad * \text{破碎後のパネル本体重量は除く} \end{aligned}$$

4-2-3. 高電圧パルス破碎実験の結果

4-2-3-1. 典型的な破碎の結果

パネルAを用いて、電圧100 kV、電極間距離10 mm、パルス回数5回、周波数1 Hzの条件で高電圧パルス破碎実験を行った結果の破碎物と分級後の写真を図1.4に示す。受光面側となる上面ガラスは比較的粗粒のまま容易に剥離する一方、封止材と接している下面ガラスはより剥離しづらい傾向があった。剥離面にはシリコン層/電極層が付着するが、剥離物には樹脂（封止材）の混入はなかった。

樹脂（封止材）が破碎されず、ガラスに混入しないことは高電圧パルス破碎技術の大きな特徴であると考えられた。

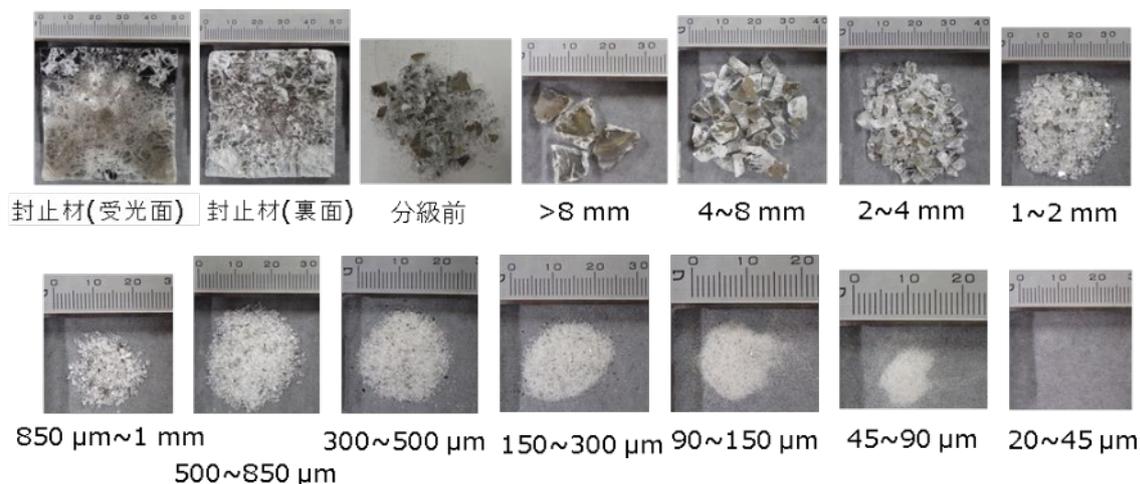


図1.4. パルス破碎後の破碎物の外観

4-2-3-2. パネルの向きの影響

前項での試験結果から上面ガラスが特に剥離しやすいという結果であったため、試料を静置する向きを180°変更し、受光面側を下部電極と接する様に配置してパルス破碎実験を行った。その結果、受光面を上にした時と同様に受光面側の上面ガラスは比較的粗粒のまま容易に剥離するが、下面ガラスは封止材から殆ど剥離しないことが明らかとなった。このことから、上面ガラスは物理的に接着力が低く、また、パネルの向きが破碎結果へ与える影響は小さいことが推測された。そのため、以降のパルス破碎実験では受光面側を鉛直上向きに設置して実験を行うこととした。

4-2-3-3. パルス回数の影響

パネルAを対象とし、電極間距離20 mm、電圧100 kV、周波数5 Hzに設定し、パルス回数を1回、3回、5回、25回、250回の5条件で変化させて高電圧パルス破碎実験を行った結果を図1.5に示す。この結果から、パルス回数の増加に伴ってガラス等の部材の封止材からの剥離率は増加するが、ガラスの粗粒としての回収率は減少する傾向があることが分かった。

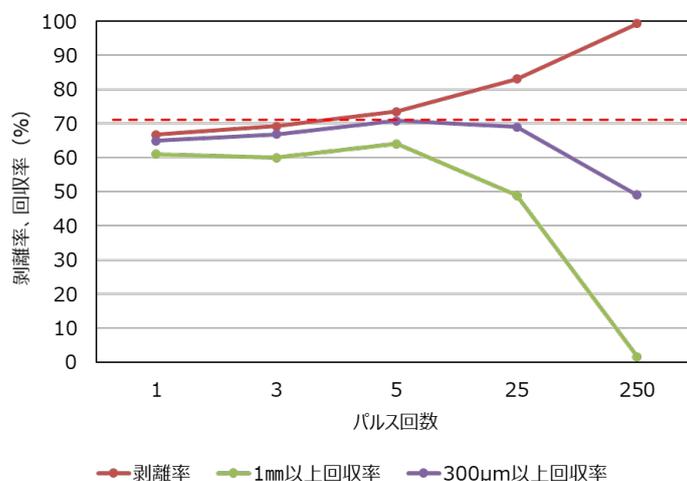


図1.5. パルス回数と剥離率、粗粒での回収率の関係

4-2-3-4. 電極間距離の影響

電圧100 kV、パルス回数1回、周波数5 Hzの条件において電極間距離を10 mmと20 mmの2条件で変化させて高電圧パルス破碎実験を行った結果を図1.6に示す。電極間距離は、剥離率や粗粒での回収率に大きな影響はない事が分かった。

4-2-3-5. 放電電圧の影響

電極間距離20 mm、パルス回数1回、周波数5 Hzの条件において、放電電圧を100, 140, 180 kVの3条件で変化させて高電圧パルス破碎実験を行った結果を図1.7に示す。この結果より、放電電圧は剥離率や粗粒での回収率に大きな影響はない事が分かった。

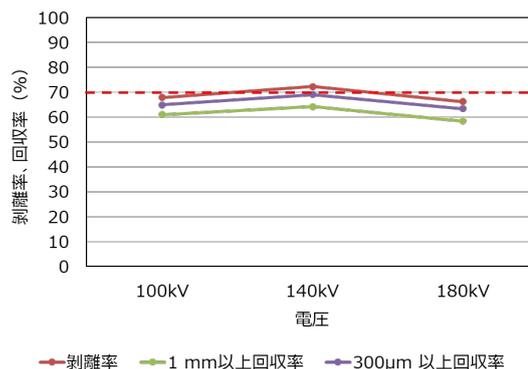
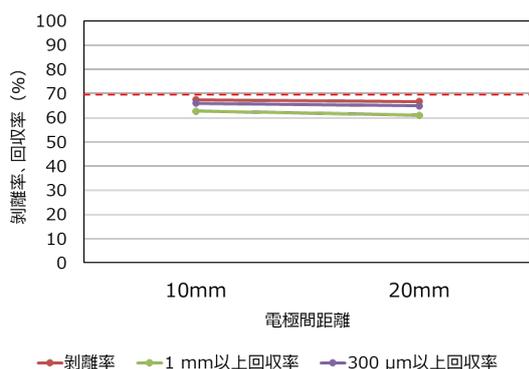


図1.6. 電極間距離と剥離率、粗粒での回収率の関係

図1.7. 電圧と剥離率、粗粒での回収率の関係

4-2-3-6. パネルサイズの影響

25×25 mmあるいは35×35 mmに裁断したパネル試料を用いて同様の高電圧パルス破碎実験を行った。尚、50×50 mmは本実験装置に投入可能な最大のサイズである。破碎条件は電圧100 kV、電極間距離10 mm、周波数1 Hzとした。パルス回数が1回及び5回の際の結果を図1.8と図1.9にそれぞれ示す。いずれの場合にもパネルの裁断サイズが小さいと、ガラス等の部材のパネル本体からの剥離率及び粗粒での回収率は増加する傾向である事が分かった。より小さいサイズにパネルを裁断する場合にはエネルギーやコストが掛かるため、それとのトレードオフになるものと考えられる。

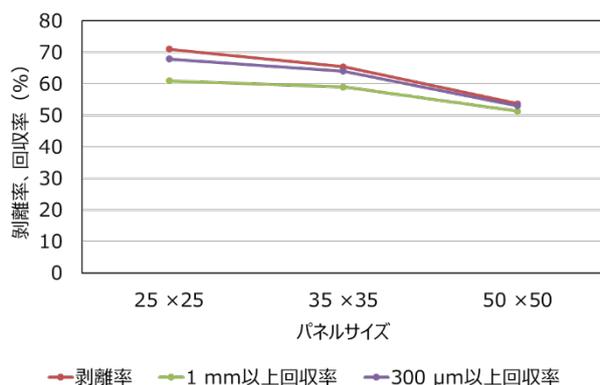


図1.8. パネルサイズと剥離率、粗粒での回収率の関係 (パルス回数1回)

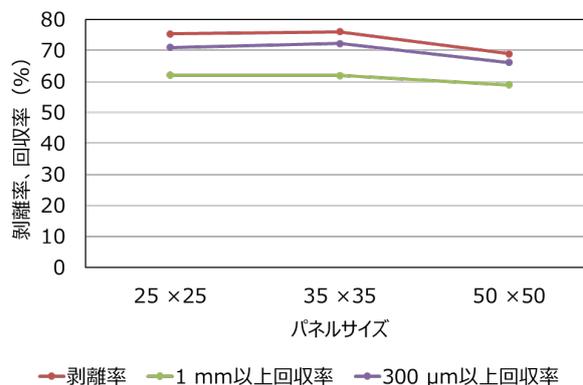


図1.9. パネルサイズと剥離率、粗粒での回収率の関係 (パルス回数5回)

4-2-3-7. パネル枚数の影響

次に、小さ目に裁断したパネル試料 (25×25 mm) を高電圧パルス破碎装置に4枚 (面積は50×50 mmに相当) 投入し、破碎実験を行った。試料はパネルAを使用し、パルス破碎条件は電圧100 kV、

電極間距離10 mm、周波数1Hzとした。パルス回数は1, 5, 25回の3条件で行った。剥離率と粗粒での回収率を図1.10に示す。結果から、パルス回数が多いほどパネルからの部材の剥離率も粗粒での回収率が増加し、25回では300 μm 以上の粗粒での回収率は70%を超えることが分かった。尚、この条件でもパルス回数を25回とした場合にも封止材は破碎されなかった。

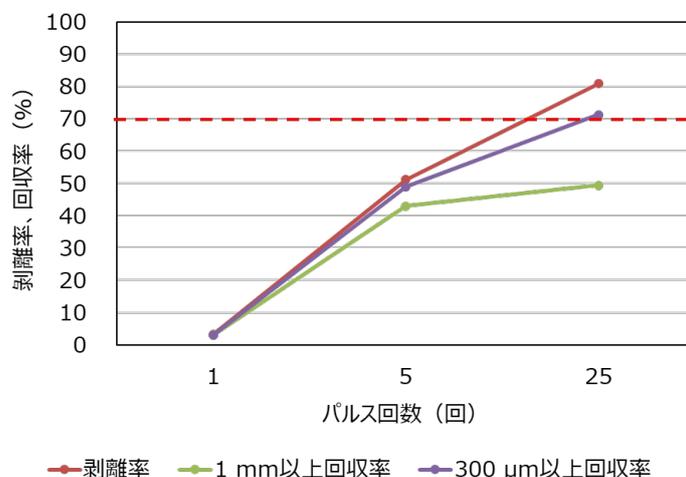


図1.10. パネル枚数と剥離率、粗粒での回収率 (パルス回数5回)

4-2-3-8. 破碎物の粒群毎の元素分析

高電圧パルス破碎後に、破碎物の特定の粒群への元素の分布の偏り（例えば細かい粒群への有価金属の濃縮など）が無いか確認するため、粒群ごとの元素分析を行った。パネルAを、電圧100 kV、電極間距離20 mm、周波数5Hz、パルス回数5回で破碎後、篩分けを行い、粒群ごとに酸での全溶解を行い、溶液液のICP-AESによる元素分析を行った。その結果を表1.5に示す。結果より、いずれの粒群においても同様の元素構成であり、パルス破碎によって顕著な金属の偏在は生じないことが分かった。

表1.5. 粒径毎の元素分析結果 (パネルA) (mass%)

粒径 (mm)	Al	Ca	Mg	Na	Si	Sn	その他
0.15-0.3	0.70	5.53	2.42	9.90	32.2	0.03	49.2
0.3-0.5	0.74	5.98	2.65	10.9	35.4	0.02	44.4
0.5-0.85	0.75	6.03	2.78	10.9	35.8	0.02	43.7
0.85-1	0.65	5.52	2.62	10.2	33.7	0.01	47.3
1-2	0.67	5.58	2.73	10.3	34.2	0.01	46.4
2-4	0.76	5.21	3.06	10.0	33.5	0.02	47.4

4-2-3-9. 破碎後の水溶液の元素濃度

高電圧パルス破碎後に、用いた水への金属の溶出が生じていないかを確認するため、各種金属濃度の測定を行った。パネルAを用いて、電極間距離20 mm、周波数5Hzで、電圧とパルス回数を変化させた場合の分析結果を表1.6に示す。NaとSiでは1 mg/Lを超える濃度となったが、パルス回数が250回の条件の場合でも最大で4 mg/L程度以下であり、目立った金属の溶出は生じていないことが分かった。このことから、高電圧パルス破碎に用いた溶液は循環して繰り返し使用が可能であると期待された。

表1.6. 高電圧パルス破碎後の水溶液中の金属元素濃度

パルス破碎条件		元素濃度(mg/L)					
電圧(kV)	パルス回数	Al	Ca	Mg	Na	Si	Sn
100	3	0.05	0.47	0.03	2.04	1.91	0.21
140	1	0.04	0.67	0.06	2.47	2.11	0.13
180	1	0.04	0.67	0.03	2.24	1.88	0.15
100	250	0.12	0.80	0.12	3.85	3.51	0.65

4-2-3-10. 破碎後のガラス粒に対する酸での洗浄処理

前述の検討(4-2-3-8節)において、高電圧パルス破碎後の破碎物は粒度が異なってもほぼ同一の組成であり、特定の粒径への金属の偏在は生じていないことが分かった。また、破碎物粒子の観察からも、全ての粒径にアモルファスシリコン層(a-Si:H)やAl電極層等が混在していることが分かった。これらはガラス再利用の観点からは不純物となる可能性がある。そこで、酸洗浄によるガラスの高品質化を行うことができないかを確認するため、各種の無機酸(塩酸、硝酸、硫酸)での洗浄処理を試みた。パネルAを、電圧100 kV、電極間距離10 mm、周波数1Hz、パルス回数1回で破碎した。粒径が比較的大きな破碎物粒子でアモルファスシリコン層(a-Si:H)の含有の有るものと無いものを選び、それぞれ、塩酸(3.1%)、硝酸(4.4%)、硫酸(2.7%) 10 mLを加え、24時間浸漬し、反応後の試料の重量の変化及び外観の変化を観察した。また、洗浄後の溶液をICP-AESで分析した。

その結果、アモルファスシリコン層が残存している部分は酸処理をしてもあまり変化はないが、アモルファスシリコン層が無い部分では着色が薄くなるといった変化が観察された。これは、アモルファスシリコン層は酸で溶出しないが、透明電極層やAl電極層は酸処理によって完全ではないものの溶出することを示していると考えられた。しかしながら、いずれの条件においてもこれらの層は酸によって完全に除去はできなかった。また、洗浄後の溶液中には、透明電極由来のSnが溶出するものの濃度は10 mg/L以下であり、処理後の溶液からの金属回収を行うことも現実的でないことが明確となった。

4-2-3-11. パネルの種類の影響

続いて、主な対象としたパネルA以外のパネル(パネルB~D)を用いて、電圧100 kV、電極間距離10 mm、周波数1 Hzに設定し、パルス回数1, 5, 25回で、それぞれ3回ずつの繰り返し試験を行った。破碎物の分級の結果を表1.7に示す。表中では3回の実験のデータ標準偏差(±1SD)を平均値に付記している。篩のサイズを細かく変えて多数の粒径に分級しているために、それぞれの粒径で見るとばらつきがある程度大きいものの、剥離率や粗粒での回収率といった指標に対しては、相対標準偏差はおおよそ10%以下であることが分かった。

この破碎条件においては、パネルAは、パルス回数が増加するとともに剥離率が上昇し、25回後は80mass%以上となった。1 mm以上の粗粒での回収率は5回をピークに減少に転じたものの、300 μm以上の粗粒での回収率は25回まで増加し続け、70 mass%以上を達成することができた。

パネルAと構造の類似するパネルBでも傾向は同様であり、300 μm以上の粗粒での回収率は25回まで増加し続け、70 mass%以上を達成することができた。

片面ガラス(剥離しやすい受光面側のみ)の構造で、封止材が比較的強度のあるフィルム状のパネルCでは、パルス回数5回で高いパネルからの剥離率(90.4 mass%)や1 mm以上のガラス粗粒での回収率(81.8 mass%)、300 μm以上のガラス粗粒での回収率(88.0 mass%)を達成した。また、パルス回数1回でも、いずれも75 mass%以上であった。

一方、樹脂部が非常に薄く、強度も弱いパネルDでは、破碎物の観察から、破碎された樹脂がガラスに混入し、また、ガラスと樹脂の混合粒も存在する事が分かった。ガラスと樹脂を分離する事が困難であったため、パネルからの剥離率及びガラス粗粒での回収率を算出する事が出来なかった。

以上から、樹脂層がある程度強固であり、破碎されないようなタイプのパネルでは、高電圧パル

ス破碎条件を適切に設定し、パルス回数を変化させることで、いずれの場合にも路盤材への再利用を想定した300 μm 以上の粒度で70 mass%以上の回収率を達成することが可能であった。

表1.7. 各種パネルに対する破碎結果：破碎物の粒度分布、剥離率、粗粒での回収率 (mass%)

パルス回数	パネルA			パネルB		
	1	5	25	1	5	25
パネル本体	47.8±8.81	33.1±4.15	20.2±2.29	56.0±1.70	34.0±1.40	18.3±0.41
> 8mm	17.0±6.48	6.33±4.43	0	14.6±2.40	5.42±3.97	0
4-8mm	22.1±4.00	26.0±4.17	5.54±1.60	17.7±1.41	22.4±2.42	4.9±0.56
2-4mm	7.67±1.33	15.7±1.23	21.8±0.89	6.07±0.63	16.7±0.94	21.9±1.62
1-2mm	3.10±0.93	9.15±1.13	20.8±0.88	3.03±1.14	10.8±0.02	22.9±0.95
850 μm -1mm	0.24±0.05	1.10±0.33	5.09±0.70	0.36±0.17	1.25±0.25	4.88±0.24
500-850 μm	0.93±0.22	3.82±0.63	9.90±1.60	0.96±0.39	4.10±0.29	10.9±0.32
300-500 μm	0.46±0.12	2.09±0.34	6.72±0.96	0.43±0.17	2.35±0.26	6.83±0.31
150-300 μm	0.25±0.07	1.36±0.17	5.07±0.67	0.25±0.10	1.53±0.19	5.13±0.32
90-150 μm	0.07±0.03	0.45±0.04	2.05±0.33	0.07±0.02	0.56±0.08	2.17±0.12
45-90 μm	0.02±0.01	0.17±0.02	1.15±0.20	0.02±0.01	0.22±0.05	1.26±0.06
< 45 μm	0	0.003±0.004	0.16±0.07	0	0.01±0.01	0.15±0.12
未回収	0.31±0.20	0.68±1.97	1.43±0.61	0.54±0.51	0.75±0.39	0.63±0.56
パネルからの剥離率	53.7±9.07	68.9±4.27	82.1±2.36	44.8±1.73	67.2±1.42	83.1±0.42
ガラスの粗粒* ¹ での回収率	51.3±8.46	58.9±4.37	49.6±0.59	42.1±2.08	56.2±2.01	50.6±0.20
ガラスの粗粒* ² での回収率	53.0±8.78	66.1±4.00	72.0±1.88	43.9±1.34	64.1±1.33	73.6±0.57

*¹ ガラスの粗粒 (1 mm以上) での回収率, *² ガラスの粗粒 (300 μm 以上) での回収率

パルス回数	パネルC			パネルD		
	1	5	25	1	5	25
パネル本体	23.0±3.54	10.8±5.41	3.90±1.53	—	—	—
> 8mm	25.1±8.78	10.8±1.38	0	32.0±4.47	1.02±1.76	0
4-8mm	32.9±3.06	36.1±6.90	10.9±2.81	30.9±5.43	35.3±8.46	1.90±0.55
2-4mm	12.5±5.95	24.8±1.58	33.7±2.17	26.4±7.18	41.7±8.20	40.4±1.91
1-2mm	4.02±2.48	9.21±0.75	24.7±0.90	6.83±1.61	13.8±1.41	29.3±1.79
850 μm -1mm	0.42±0.41	0.96±0.13	4.93±0.51	0.63±0.11	1.26±0.07	5.14±0.38
500-850 μm	1.08±0.73	3.24±0.47	10.4±0.37	1.69±0.34	3.94±0.51	9.84±1.02
300-500 μm	0.50±0.29	1.76±0.35	5.41±0.60	0.76±0.15	2.35±0.26	6.13±0.41
150-300 μm	0.29±0.16	1.10±0.34	3.45±0.22	0.39±0.08	1.78±0.30	4.29±0.21
90-150 μm	0.09±0.05	0.36±0.16	1.18±0.11	0.11±0.05	0.97±0.15	1.56±0.03
45-90 μm	0.02±0.02	0.12±0.07	0.40±0.10	0.04±0.01	0.09±0.02	0.82±0.12
< 45 μm	0	0	0.02±0.01	0	0	0.04±0.004
未回収	0.05±0.44	0.78±0.96	1.08±1.28	0.20±0.22	-0.11±0.34	0.59±1.34
パネルからの剥離率	78.0±3.58	90.4±5.48	93.6±7.66	—	—	—
ガラスの粗粒* ¹ での回収率	75.5±2.36	81.9±7.69	71.4±2.96	—	—	—
ガラスの粗粒* ² での回収率	77.5±3.11	88.0±6.92	88.3±6.93	—	—	—

*¹ ガラスの粗粒 (1 mm以上) での回収率, *² ガラスの粗粒 (300 μm 以上) での回収率

4-2-3-12. 高電圧パルス破砕に要する電力量とコストの試算

高電圧パルス破砕に必要な電力の値を測定したところ、電極間距離と電圧の増加に伴って、必要となる電力量は増加することが分かった。前述の結果（4-2-3-4及び4-2-3-5節）より、これらのパラメータは破砕結果に大きな影響を与えないために、電極間距離は10 mm、電圧は100 kVに設定することが合理的であると考えられた。また、パルス回数は増加するほど必要な電力量は大きくなるが、各種条件での破砕の際に測定された必要電力量は、パルス回数25回の場合で最大約 7.0×10^2 Jであった。また、パルス回数を250回とした場合にも 5.2×10^3 Jであった。工業用電力価格を17円/kWhと想定すれば、パネルAの場合には、パネル出力当たりの電力コストは最大0.020円/W（パルス回数25回の場合）に相当する。これは、目標値である5円/Wと比較すると十分に小さい数値であることが分かった。

アモルファス太陽光発電パネルの場合、多結晶や単結晶タイプの太陽光発電パネルと比較して普及量が小さいため、高電圧パルス破砕による処理がなされる場合には、（適した処理フローは異なるが）多結晶や単結晶タイプのパネルと同一の装置によって処理されるものと考えられる。H28～H29年度に環境研究総合推進費の助成（課題番号【3K162004】）を受けて行った試算では、高電圧パルス破砕装置の装置コスト及び消耗品コストは、合計して0.11円/W相当であることが分かっており、これらの数値を合算しても5円/Wと比較して十分に小さいコストで処理が可能であると期待される。

4-3. その他の破砕方法との比較

高電圧パルス破砕と一般的な破砕方法との比較を目的とし、ハンマーミル及びボールミルを用いたアモルファス太陽光発電パネルの破砕を行った。

4-3-1. 破砕方法

4-3-1-1. ハンマーミル破砕

ハンマーミル破砕機（ラボネクスト株式会社製HM-100）を用いた。この装置は2つのハンマーが3400~3450 rpmの高速で回転することで対象物を破砕する仕組みである。作動時間は1秒間に設定した。試料は2枚ガラスの構造のパネルAと1枚ガラスの構造のパネルCを用いた。試料サイズは50×50 mmを基本とし、25×25 mmの試料でも検討を行った。破砕物は篩で分級後に重量を計測した。また、破砕物の光学顕微鏡観察での観察を行った。

4-3-1-2. ボールミル破砕

ポットミル（ニッカトー社製HD-A-3）と卓上型ボールミル回転架台（入江商会社製 V-2M）を用いた。ポットミル容器（内容量400 mL）にボールとパネルA（50×50 mm）を投入し、卓上型ボールミル回転架台にセットして破砕実験を行った。ボールはTZP（ジルコニア, Φ10 mm）とHD（アルミナ, Φ20 mm）の2種類を使用し、それぞれ5時間と10時間破砕を行った。破砕物は篩で分級後に重量を計測した。

4-3-2. 破砕結果

4-3-2-1. ハンマーミル破砕の結果

パネルAを（50×50 mm）を破砕後に分級した各粒群の外観を図1.11に示す。また、光学顕微鏡で観察した封止材の混入の様子を図1.12に示す。高電圧パルス破砕の場合とは異なり、ハンマーミルで破砕した場合には、破砕は進行するものの封止材も同時に破砕されていくために、全ての粒度において破砕物に混入することが分かった。パネルAとパネルCに対して、それぞれ3回ずつのハンマーミル破砕を行った結果を表1.8に示す。300 μm以上の粗粒での回収率は数値としては80 mass%を超えるものの、全ての粒群に破砕された封止材が混入することが分かった。パネルサイズが25×25 mmの試料を破砕した場合には、粗粒での回収率にやや増加が見られたものの、封止材も破砕される傾向は同様であった。

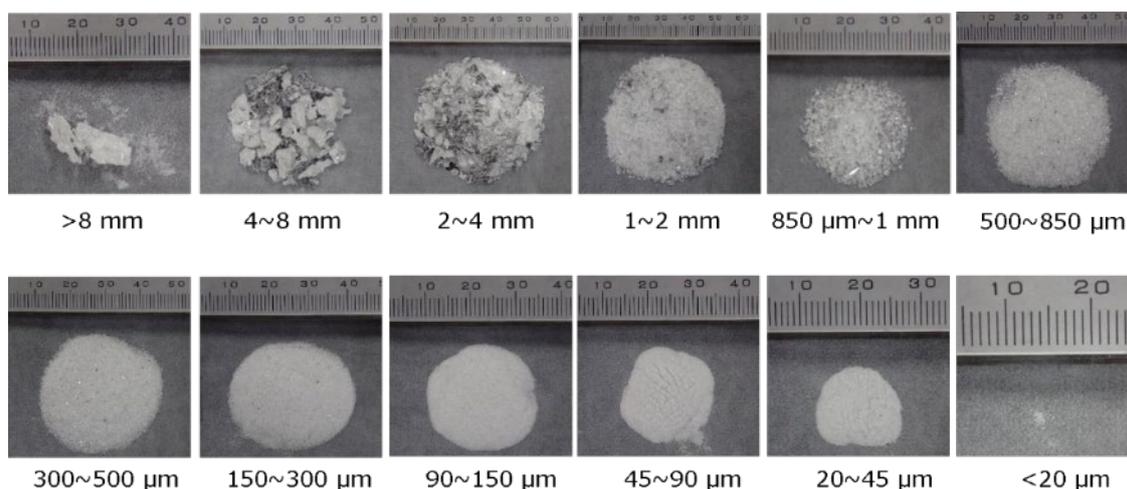


図1.11. ハンマーミル破碎物の分級後の各粒群の外観

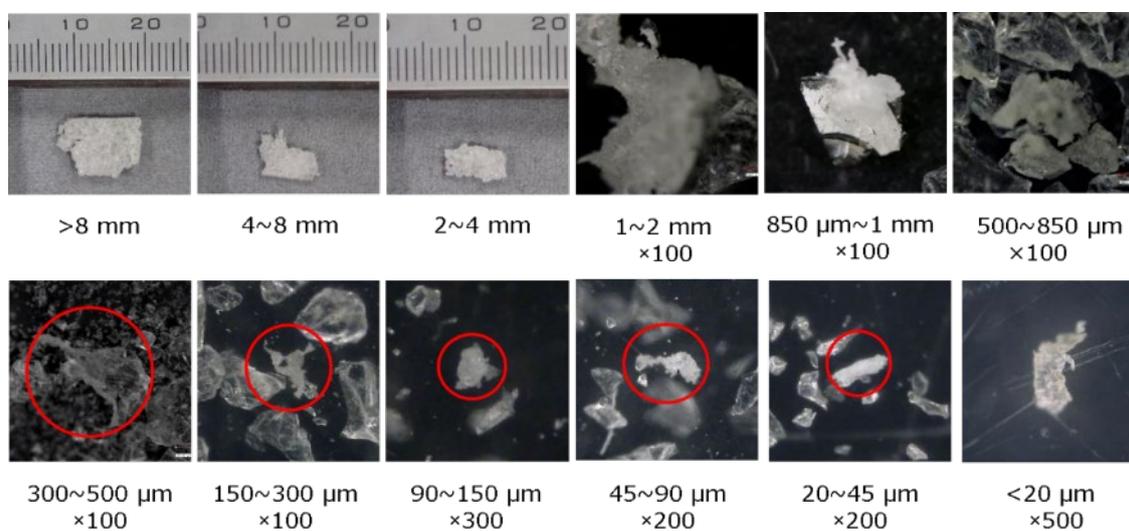


図1.12. ハンマーミル破碎物の封止材混合状態（赤で囲った部分が封止材）

表1.8. ハンマーミルによる破碎結果：破碎物の粒度分布、剥離率、粗粒での回収率（mass%）

サンプル名	パネルA	パネルC
>8 mm	0.91±0.83	2.39±2.2
4-8 mm	4.11±0.68	0.90±0.7
2-4 mm	17.9±5.33	13.2±5.1
1-2 mm	29.4±5.61	29.0±4.5
850 μm-1 mm	3.28±1.42	5.33±0.7
500-850 μm	14.9±2.95	18.3±2.6
300-500 μm	12.4±2.61	12.3±2.0
150-300 μm	8.49±2.79	9.07±1.8
90-150 μm	3.22±0.42	3.95±0.8
45-90 μm	1.54±0.23	1.92±0.5
20-45 μm	0.25±0.10	0.33±0.2
<20 μm	0.001±0.002	0
未回収	3.61±0.28	3.38±0.3
粗粒*1の回収率	52.3±9.64	45.4±8.1
粗粒*2の回収率	82.9±3.05	81.3±3.11

*1 ガラスの粗粒（1 mm以上）での回収率, *2 ガラスの粗粒（300 μm以上）での回収率

4-3-2-2. ボールミル破碎の結果

パネルAを(50×50 mm)を破碎後に分級した各粒群の外観を図1.12に示す(TZP, Φ10 mmの場合)。高電圧パルス破碎やハンマーミル破碎とは異なり、ボールミルの粉碎効果は弱く、5時間の粉碎の後にも、パネル本体はその形状を保ったままであった。ガラス表面が非常に細かい粉末となって若干剥離し、それが凝集し、2次粒子を形成していた。

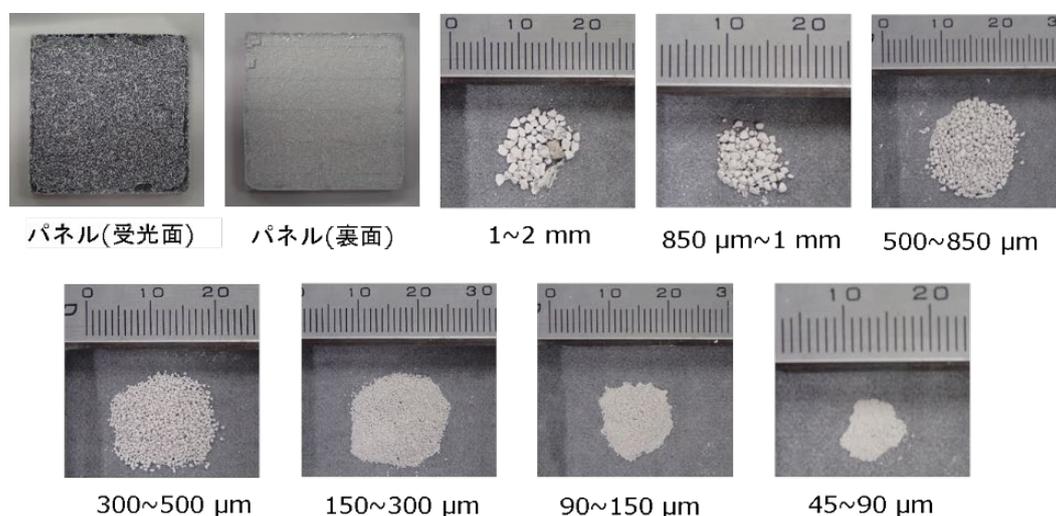


図1.13. ボールミル破碎物の分級後の各粒群の外観

4-4. アモルファス太陽光発電パネルの高電圧パルス破碎を利用した処理フローの提案

以上の実験結果より、図1.14に提案する高電圧パルス破碎を利用したアモルファスタイプ太陽光発電パネルの処理フローを示す。

収集された太陽光発電パネルは、まず、その外観から多結晶・単結晶タイプの太陽光発電パネルとアモルファスタイプの太陽光発電パネルに分別される。多結晶・単結晶タイプのパネルについては、H28～H29年度の環境研究総合推進費(課題番号【3K162004】)で提案した処理フローによって、2段階のパルス破碎処理と物理選別の組み合わせで資源化されることが望ましい。一方、分別したアモルファス太陽光発電パネルについては、まずAIやプラスチック製のフレームを取り外す。本研究のパネルA、パネルB、パネルCのような樹脂層が比較的強固で、高電圧パルス破碎によって分離可能なパネルについては、50×50 mm程度に裁断を行う。主要な回収対象はこれまでの検討からガラスとなる。高電圧パルス破碎によって、ガラス・シリコン層を樹脂層と分離する。ガラス・シリコン層の破碎物は、300 μmの篩で分級し、300 μm以上の粒群を路盤材として再利用する。300 μm以下の粒群は鉛製錬にフラックスとして投入されることが望ましい。一方、分離された樹脂層は同じく鉛製錬に燃料や還元剤として利用可能である。樹脂層が脆弱で高電圧パルス破碎によっても破碎されてしまうようなパネルDは、一般的な手法で破碎し、破碎物を鉛製錬に投入することが望ましいと考える。

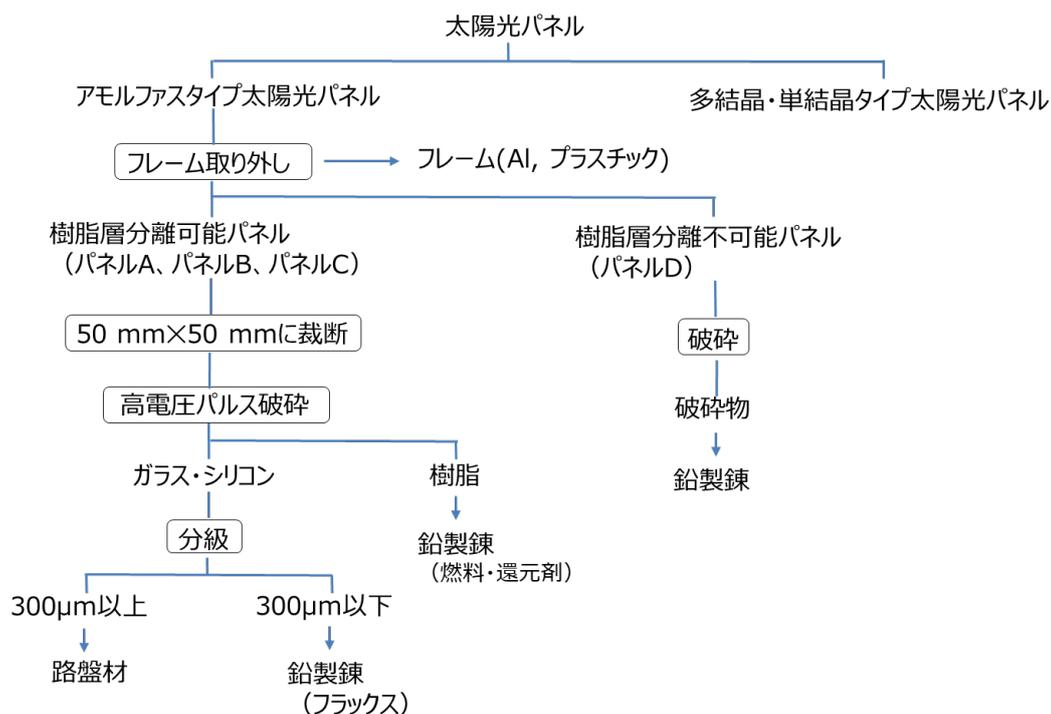


図1.14. アモルファスタイプ太陽光発電パネルの処理フローの提案

5. 研究目標の達成状況

当該サブテーマの目標は全て達成したと考える。まず、アモルファスタイプの太陽光発電パネルの収集と詳細分析を行い、価値の高い金属元素の含有率が非常に低いことを明らかとした。このことから、主要な回収対象をガラスと定めて研究を行った。破碎物の粒群ごとの化学分析及び酸処理による洗浄効果の確認から、金属の特定粒群への濃縮等は生じておらず、また、酸処理によるガラス品質の向上や金属回収が困難であることを明確化した。従って、高電圧パルス破碎によって得られた破碎物については300 µmでの分級によって、粗大粒子を路盤材として活用することが望ましいと考えた。微量に含有されるSn等の金属については、鉛製錬に投入することで、一部回収可能であると期待される。また、微細なガラス粒子や樹脂部分も鉛製錬によってフラックスや燃料・還元材として利用されると期待される。主要な対象であるガラスについては、各種パネルにおいて、高電圧パルス破碎条件を適切に設定し、パルス回数を変化させることで、70 mass%以上を路盤材として再利用可能な粒径で回収可能であることを明らかとした。その際の高電圧パルス破碎に必要な電力コストは最大0.020円/W程度であり、装置コストや消耗品コスト（合計0.11円/W程度）と合わせても目標値である5円/Wと比較して十分に小さい数値であることが分かった。また、得られた結果に基づき、経済的に合理的であると考えられる総合的な処理・有価物回収フロー（図1.14）を提案することができた。

6. 引用文献

- [1] SnO₂の密度： [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tin oxide](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tin%20oxide)
- [2] 日本化学会編，『化学便覧 改定第5版 基礎編』，pp.I-32
- [3] 日本化学会編，『化学便覧 改定第5版 基礎編』，pp.I-30
- [4] E. Wang, F. Shi, E. Manlapig: Minerals Engineering 24 (2011) 455–462.
- [5] 藤田豊久，柴山敦：資源処理技術 49 (2002) 187-196.

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

太陽光発電パネルの詳細な組成分析を研究期間の最後まで進めていたため、これまでに論文等の発表は行っていない。今後、得られた詳細組成の情報に基づき、学会発表や学術論文の投稿を行う予定である。

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

(4) マスコミ等への公表・報道等>

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

特に記載すべき事項はない。

IV. 英文Abstract

Recycling Treatment of Amorphous Silicon Photovoltaic Panels by High-voltage Pulse Liberation

Principal Investigator: IIZUKA, Atsushi

Institution: Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM),
Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai City, Miyagi, 980-8577, JAPAN

Tel: +81-22-217-5214 / Fax: +81-22-217-5214

E-mail: atsushi.iizuka.e4@tohoku.ac.jp

[Abstract]

Key Words: High-voltage Pulse Liberation, Amorphous type, Photovoltaic Panels, Separation, Glass recovery

Application of the high-voltage pulse crushing method in combination with physical separation techniques for efficient treatment of amorphous-type photovoltaic (PV) panels has been investigated experimentally. The amorphous-type PV panel samples were collected and analyzed to clarify their structures and compositions. The high-value metal contents of the panels were low, thus indicating that glass recovery is an important step in the treatment of amorphous-type PV panels. High-voltage pulse crushing experiments were performed by varying several parameters, including panel type, panel size, the distance between electrodes, and the voltage across these electrodes, and the effects of the crushing conditions were also examined. In addition, the high-voltage pulse crushing characteristics were clarified via comparison with the conventional crushing methods, i.e., ball mill and hammer mill crushing. The power required during high-voltage pulse crushing confirmed that the panels can be treated with low power consumption when using the proposed method. Based on the results obtained, a comprehensive processing and valuable resources recovery flow was proposed.