

## **Verfahren zur Verwertung von Siliziumbauelementen**

Die Erfindung betrifft allgemein ein Verfahren zur stofflichen Verwertung von Siliziumbauelementen, die bei der Elektroschrottverwertung anfallen, zur Gewinnung von Sekundärrohstoffen. Das Verfahren betrifft auch die energetische Verwertung der Siliziumbauelemente, und insbesondere die von Solarwafern, welche beim Recycling von Photovoltaikmodulen anfallen.

10

Die stoffliche Verwertung der Siliziumbauelemente dient der Gewinnung von in den Bauelementen vorhandenen Materialien zur erneuten Verwendung in Produkten. Je nach Material und dem Aufwand für dessen Separation in der gewünschten Reinheit kann das gewonnene Material vergleichbar dem ursprünglichen Rohstoff (rohstoffliche Verwertung) gewonnen werden oder als ein modifizierter bzw. neues Material (werkstoffliche Verwertung) für eine andere Verwendung zur Verfügung stehen.

20

Als Siliziumbauelement, welches der Verwertung zugeführt wird, sollen jene Bestandteile von elektronischen Bauelementen verstanden sein, welche von Gehäusen oder vergleichbaren Deck- und Trägersubstraten, auch Deckfolien, befreit sind und im Wesentlichen nur noch den Schichtstapel aus dem Silizium und darauf aufgebracht metallischen oder dielektrischen Schichten, bzw. Leiterbahnen enthalten. Als meist zu verwertenden Materialien bleiben somit neben dem Halbleitersilizium beispielsweise Aluminium, Silber, Molybdän und andere Metalle sowie dielektrischen Schichten

30

wie beispielsweise Siliziumnitrid. In Abhängigkeit vom elektronischen Bauelement können auch mehr und andere Materialien vorhanden sein. Der verbleibende Schichtstapel des Siliziumbauelements, dessen Schichten flächig  
5 miteinander verbunden sind, diente der eigentlichen Funktion des elektronischen Bauelements.

Es gibt eine Reihe von Bestrebungen Halbleitersilizium mit einem hohen Reinheitsgrad aus Elektroschrott, insbesondere  
10 von Siliziumbauelementen, zu gewinnen.

Bei den zu verwertenden Schichtstapeln der Siliziumbauelemente handelt es sich beispielsweise um solche, die von elektronischen Bauelementen nach Entfernung  
15 deren Gehäuse, üblicherweise aus Polymeren bestehend, oder deren Bedeckung, wie Glas und/oder Kunststofffolien, erhalten werden. Bei Photovoltaikmodulen sind die Siliziumbauelemente von Glas- und/oder Kunststoffschichten bedeckt. So bestehen ca. 85% aller hergestellten  
20 Photovoltaik-Module im Wesentlichen aus einem Verbund aufeinanderfolgender Materialien in Form eines Schichtstapels: Glasscheibe / obere Kunststofffolie / mehrere, in einer Ebene parallel zur Glasscheibe nebeneinanderliegende Silizium-Wafer einschließlich  
25 Metallisierungsschichten zur elektrischen Kontaktierung der Wafer / Folienverbund. Letzterer besteht aus mehreren Kunststofffolien. Die Trennung der Wafer-Lage von den Folien und dem Glas kann mit verschiedenen geeigneten Verfahren erfolgen. Beispielsweise wird in der WO 2018/137735 A1 die  
30 Frontseite eines Photovoltaik-Moduls mit intensivem sichtbarem Licht einer Blitzlampe weniger als eine Sekunde

lang durch die frontseitige Glasscheibe bestrahlt. Das einfallende Licht wird von der darunterliegenden Materialschicht, gebildet aus nebeneinander in einer Ebene liegenden Siliziumwafern, absorbiert. Aufgrund der Lichtabsorption erwärmt sich die Materialschicht, sodass sich die angrenzenden Kunststofffolien infolge des Drucks der in der Grenzlage zwischen Silizium- und Kunststoffschichten entstehenden Pyrolysegase ablösen.

Um den reinen Halbleiter zu extrahieren, muss zusätzlich zu den Metallen die Dotierungsschicht, i.a. durch eine Reihe chemischer Verfahren entfernt werden. Weiterhin ist es sehr aufwendig die Art und Höhe der Dotierung festzustellen, sodass das Recycling des Halbleiters in der für eine erneute Verwendung in Siliziumbauelementen erforderlichen Reinheit ökologisch und ökonomisch nicht sinnvoll scheint.

Um das in den Siliziumbauelementen vorhandene Silber zu gewinnen wird in der WO2020240126A1 in einem vorangestellten, sogenannten „lift-off-Verfahren“ das Silber als Feststoff mittels Oberflächenätzung separiert.

Derzeit entwickelt sich ein zunehmender Bedarf am Recycling von Siliziumwafern insbesondere von Solarmodulen, da diese auszutauschen sind. Mit den bekannten, mehrstufigen Verfahren ist das Recycling jedoch zu aufwändig und kostenintensiv.

Es besteht daher ein Bedürfnis nach einem zeitlich, anlagentechnisch und energetisch effektiven Verwertungsverfahren, welches es erlaubt große Mengen an

Siliziumbauelementen stofflich zu verwerten und die verschiedenen in den Bauelementen vorhandenen Materialien in größerem als bisher praktiziertem Umfang einer Wiederverwendung zuzuführen.

5

Das schließt ein, dass die aus dem Verfahren gewinnbaren Materialien soweit als möglich und mit vertretbarem Aufwand realisierbar separiert voneinander vorliegen. Die Beschränkung auf einen vertretbaren Aufwand schließt ein,  
10 dass nicht zwingend dieselben Materialien oder Materialzusammensetzungen gewonnen werden, die dem Siliziumbauelement bei dessen Herstellung zugefügt wurden, wie beispielsweise hochreines kristallines Silizium. D. h. die ursprünglichen Materialien können auch in  
15 Materialzusammensetzungen gewonnen werden, welche mehrere Bestandteile des Siliziumbauelements umfassen oder auch solche Materialien, die im Verlauf des Verwertungsverfahrens zugefügt wurden.

20 Das Bedürfnis nach energetisch effektiver Verwertung schließt ein, dass das Verfahren so geführt werden soll, dass die Zufuhr von Primärenergie nur in geringem Maße oder nicht erforderlich ist.

25 Zur Lösung des Problems wird ein Verfahren gemäß Anspruch 1 angegeben. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das zumindest eine  
30 Siliziumbauelement, im industriellen Maßstab eine Vielzahl davon, in einer Lauge aufgelöst.

Grundsätzlich kann jede Lauge verwendet werden, welche das Siliziumbauelement aufzulösen vermag. Beispielsweise können jene Laugen verwendet werden, welche in der Produktion von elektronischen Siliziumbauelementen zum Ätzen des Siliziums verwendet werden. Alternativ können auch andere Laugen, auch organische Laugen, verwendbar sein, sofern deren Verhalten gegenüber den Materialien, insbesondere dem Silizium sowie den edlen und unedlen Metallen, dem nachfolgend beschriebenen Verhalten der genannten anorganischen Laugen entspricht.

Entsprechend einer Ausführungsform des Verfahrens wird eine Lauge oder ein Gemisch von Laugen verwendet, die ein Hydroxid eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls sind. Letztere zeigen ein ähnliches Verhalten gegenüber dem Silizium und der Metalle wie Erstere, jedoch in abgeschwächter Form. Alternativ kann eine Lauge von Ammoniumhydroxid verwendet werden. Die Auswahl der Lauge kann beispielsweise danach erfolgen, welche Art von Wasserglas hergestellt werden soll und/oder welche Parameter wie Materialzusammensetzung, Schichtdicken und andere, das Siliziumbauelement aufweist. Auch Kosten, Zeit- und Energiebedarf des Prozesses sowie die gesundheitliche Gefährdung sind Auswahlkriterien für die Lauge.

Beispielsweise jedoch nicht beschränkend sind die wässrigen Lösungen von Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Kalziumhydroxid, Strontiumhydroxid, Bariumhydroxid, Lithiumhydroxid, Rubidium- und Cäsiumhydroxid verwendbar. Insbesondere kann Natronlauge (wässrige Lösung von

Natriumhydroxid) und Kalilauge (wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid) verwendet werden. Die Vielzahl der verwendbaren Laugen gestattet es, auf die kostengünstig in großen Mengen bereitstellbare jedoch gesundheitsgefährliche  
5 Natronlauge (wässrige Lösung von Natriumhydroxid) zu verzichten. Von Vorteil ist, dass insbesondere Natronlauge kostengünstig in großen Mengen bereitgestellt werden kann.

Zur Herstellung einer Kalilauge oder einer Natronlauge wird  
10 beispielsweise das Kaliumhydroxid bzw. das Natriumhydroxid in Wasser aufgelöst. Die chemische Reaktionsgleichung bei der Verwendung von Kalilauge zur Verwertung eines Siliziumbauelements lautet



Ergänzend zur verwendeten Lauge und zur Temperatur der Lauge und der Suspension ist das Verfahren auch durch weitere Parameter zu beeinflussen.

20 Auch die Art, Form und Größe der Partikel der zur Lauge gegebenen Siliziumbauelemente hat Einfluss auf das Verfahren, so dass entsprechend einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens das Siliziumbauelement vor deren Zugabe zur  
25 Lauge zerkleinert wird, wodurch die Viskosität der Suspension beeinflusst werden kann. Eine besonders signifikante Beschleunigung des Lösens wird bei Partikelgrößen mit jeweils der größten Ausdehnungen von kleiner 1cm erzielt. Bevorzugt kann die Zerkleinerung auf  
30 Partikel von kleiner 0,5cm, weiter bevorzugt von kleiner 2mm, weiter bevorzugt von kleiner 1mm oder 0,5mm erfolgen.

Dementsprechend sind verschiedene Verfahren zur Herstellung des Bruchs der Siliziumbauelemente anwendbar.

In Verbindung mit den Partikeln an sich hat auch ein  
5 effektiveres Rühren der Suspension einen merkbar  
beschleunigenden Effekt. Hier kann mittels der Form, der  
Position, der Anzahl und der Geschwindigkeit des Rührers  
oder der Rührer der Auflösungsprozess optimiert werden.  
Gleiches trifft auf das Mischen der Suspension bei der  
10 Zugabe der Partikel zu. Darüber hinaus können auch  
unterschiedliche Verfahrensabläufe erzielt werden, wenn  
entweder die Lauge zu den Siliziumbauelementen, zerkleinert  
oder ganz, gegeben wird oder umgekehrt.

15 Zu diesem Zweck wird es zerkleinert, alternativ auch in  
seiner vorliegenden Größe, in ein Laugenbad gelegt, dessen  
Laugentemperatur über der Raumtemperatur und unterhalb der  
Siedetemperatur der Lauge, optional unter der  
Siedetemperatur von Wasser liegt. Als Raumtemperatur wird im  
20 technischen Umfeld regelmäßig 20°C angenommen. Eine solche  
Anfangstemperatur der Lauge schließt nicht aus, dass die  
Temperatur der entstehenden Suspension im Verlauf des  
Verfahrens, ansteigt und zwar auch über die Siedetemperatur  
der Lauge, wie nachfolgend näher erläutert wird.

25 Zur Unterscheidung der unterschiedlichen Temperaturstufen im  
Verfahren wird die anfängliche Temperatur, welche für die  
Lauge eingestellt wird, als Laugentemperatur bezeichnet.  
Sobald der Zersetzungsprozess des Siliziumbauelements,  
30 nachfolgend auch als Lösung oder Lösungsprozess bezeichnet,  
in Gang kommt, wird sich die Temperatur aufgrund der

beginnenden chemischen Reaktion ändern und eine Suspension entstehen, welche auch Reaktionsprodukte des Lösungsprozesses enthält. Die sich mit fortschreitendem Lösungsprozess einstellende Temperatur wird hier als  
5 Suspensionstemperatur bezeichnet und zwar als erste Suspensionstemperatur. Diese ist von einer zweiten Suspensionstemperatur zu unterscheiden ist, welche sich in einem späteren Verfahrensschritt einstellt oder eingestellt wird, wie nachfolgend dargelegt.

10

Als vorteilhaft für einen effektiven Lösungsprozess hat sich ein Temperaturbereich der Laugentemperatur von 50°C bis zu einer solchen Temperatur herausgestellt, die so weit unterhalb der Siedetemperatur der Lauge liegt, dass diese  
15 während der Zugabe des Siliziumbauelements noch nicht zu sieden beginnt.

Die Wahl der Laugentemperatur hängt von verschiedenen Bedingungen ab, wie beispielsweise der verwendeten Lauge,  
20 Menge, Größe und Zustand der hinzuzufügenden Siliziumbauelemente (Siliziumbruch oder ganze Elemente, deren Oberflächenbeschaffenheit u. a.), der gewünschten Geschwindigkeit der Reaktion, dem realisierbaren und gewünschten Druck im Reaktor u.a. Auch die für den  
25 Lösungsprozess der zugeführten Materialien gewünschten ersten Suspensionstemperatur ist bei der Einstellung der Laugentemperatur zu berücksichtigen. Sowohl die anfängliche Laugentemperatur als auch die Suspensionstemperatur ist geeignet, die Geschwindigkeit des Auflöses der unedlen  
30 Materialien zu beeinflussen, wobei höhere Temperaturen für die Beschleunigung des Verfahrens geeignet sind. Die

Laugentemperatur ist durch Optimierung mittels Versuchen auf die jeweilige Anwendung des Verfahren anzupassen.

Ein weiterer Parameter zur Beeinflussung des Verfahrens ist  
5 der Prozessdruck im Reaktor während des AuflöSENS. Mittels  
des Drucks kann beispielsweise die Siedetemperatur sowohl  
für die Lauge als auch für die Suspension und damit die  
Reaktionsgeschwindigkeit des Lösungsprozesses aktiv  
beeinflusst werden. Soweit in der Beschreibung des  
10 Verfahrens auf den Siedepunkt der Lauge Bezug genommen wird,  
ist stets jener Siedepunkt zu verstehen, welcher dem Wert  
bei dem gewählten bzw. eingestellten Prozessdruck im Reaktor  
entspricht.

15 Als Reaktor wird hier ein mittels Behälter abgegrenzter Raum  
bezeichnet, welche speziell dafür konstruiert und  
hergestellt wurde, um darin unter definierten Bedingungen,  
hier insbesondere Lauge, Temperatur und Druck, bestimmte  
Reaktionen ablaufen zu lassen und zu beeinflussen und  
20 steuern zu können.

Als Auflösen wird hier ein Vorgang bezeichnet, bei welchem  
das betreffende Siliziumbauelement in der Lauge zerfällt und  
zergeht, daher zu einer anderen chemischen Verbindung  
25 reagiert. Bevorzugt ist ein vollständiges Zergehen des  
Siliziums des Bauelements. Die Mischung aus Lauge und den  
Reaktionsprodukten des Lösungsprozesses wird hier als  
Suspension bezeichnet. In der Suspension verbleibt das  
Siliziumbauelement bis das Silizium aufgelöst ist, wobei die  
30 dabei entstehende Reaktionslösung entsprechend einer  
Ausgestaltung des Verfahrens während des Prozess gerührt

wird.

Die erste Suspensionstemperatur wird über den gesamten Lösungsprozess des Siliziumbauelements aufrechterhalten und  
5 zwar derart, dass diese innerhalb eines Temperaturbereichs liegt, dessen obere Grenze durch die Siedetemperatur begrenzt wird oder optional auch über dem Siedepunkt der Lauge liegen kann. Auch eine Begrenzung des Temperaturbereichs der ersten Suspensionstemperatur um einen  
10 einstelligen Betrag unterhalb des Siedepunktes ist möglich. Ebenso ist es augenscheinlich, dass ein Ansteigen der ersten Suspensionstemperatur über den Siedepunkt bevorzugt nur einen einstelligen Betrag gewünscht ist, um die Reaktion unter Kontrolle zu behalten. Eine Temperaturunterschreitung  
15 oder eine Temperaturüberschreitung des Siedepunktes um einen einstelligen Betrag ist für jeden Wert kleiner 10 Grad Kelvin möglich, wobei der am meisten vorteilhafte Wert sich aus einer Optimierung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Kontrollierbarkeit der Reaktion ergibt.

20 Mittels der ersten Suspensionstemperatur ist es möglich, das Verfahren hinsichtlich seiner Effektivität, insbesondere seiner Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Darüber hinaus kann die erste Suspensionstemperatur mittels des  
25 Prozesses selbst begrenzt werden, indem der Energiebedarf eines Phasenübergangs, welcher in der Lauge bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes der Lauge erfolgt, aus dem Prozess selbst gedeckt wird, so dass die erste Suspensionstemperatur nicht weiter ansteigt und damit ein  
30 Durchgehen der Reaktion verhindert werden kann.

Die Temperatur beeinflusst unter anderem die Geschwindigkeit des Lösens des Siliziumbauelements, wobei nicht zwingend die höchstmögliche Temperatur das beste Ergebnis liefert.

5 Dementsprechend kann die Suspensionstemperatur während eines unter Normaldruck ablaufenden Prozesses bevorzugt im Bereich von 60 - 90°C, weiter bevorzugt im Bereich von 70 - 85°C, weiter bevorzugt im Bereich von 80 - 85°C liegen, wobei Abweichungen im Bereich einiger Grad, d. h. weniger als 5 Grad möglich sind, ohne signifikante Beeinflussung des

10 Ergebnisses. Bei höheren Siedetemperaturen können die Bereiche der Suspensionstemperatur in Analogie zu den obigen Bereichsangaben und den angeführten Abständen zur Siedetemperatur, welche auf die Siedetemperatur von Wasser bezogen sind, höher liegen.

15

Nachdem das Siliziumbauelement, aufgelöst ist, liegt die Suspension als viskose Reaktionslösung vor, in welcher das Silizium als Meta-, Di- sowie Oligosilikat enthalten ist. In Abhängigkeit von der Art der aufgelösten Siliziumbauelemente

20 können weitere Bestandteile in der Reaktionslösung enthalten sein. Bei elektrisch kontaktierten Siliziumbauelementen, wie der Waferlage von Solarmodulen oder elektronischen Halbleiterbauelementen kann die Reaktionslösung zudem Edelmetall als Absatz und unedle Metalle als

25 Verunreinigungen der Reaktionslösung enthalten. Wird reiner Waferschrott aufgelöst, kann die Suspension vorwiegend oder ausschließlich Meta-, Di- sowie Oligosilikat enthalten, ohne oder nur mit geringfügigen Verunreinigungen.

30 Zur Separation des Meta-, Di- sowie Oligosilikats aus der Suspension wird diese über einen geeigneten Filter heiß

entnommen, beispielsweise heiß abgesaugt. Das Gemisch wird „heiß“ entnommen, wenn es eine zweite Suspensionstemperatur aufweist, welche während deren Filtration in einem Bereich von 50°C bis kleiner dem Siedepunkt der Lauge bei dem  
5 Prozessdruck  $p$  aufrechterhalten wird. Dabei kann die zweite Suspensionstemperatur gleich der ersten Separationstemperatur sein oder von dieser abweichen. Das schließt ein, dass die Suspensionstemperatur vor oder während der Filtration aktiv beeinflusst wird oder aufgrund  
10 des Wertes zu Beginn der Filtration im jenem Temperaturbereich bleibt, in welchem das gewünschten Filtrationsergebnis erzielt wird.

Ein Filter ist dann für das Verfahren geeignet, wenn er eine  
15 Porengröße aufweist, um die weiteren, insbesondere festen Bestandteile der Suspension, wie das Edelmetall und die weiteren oben angeführten Verunreinigungen des Siliziumbauelements als Filterkuchen zurückzuhalten und die Suspension als Filtrat passieren zu lassen. Durch Versuche  
20 oder Analysen der Suspension ist ein geeigneter Filter leicht festzustellen.

Das Meta-, Di- sowie Oligosilikat kann durch Waschen aus der gefilterten Suspension gewonnen werden. Optional kann es  
25 nachfolgend getrocknet und als Wasserglas verschiedensten Verwendungen zugeführt werden.

Sofern entsprechend verschiedener Ausgestaltungen des Verfahrens eine Lauge eines Hydroxids eines Alkalimetalls  
30 oder eines Erdalkalimetalls oder eine Lauge von Ammoniumhydroxid oder eine Mischung davon zum Lösen des

Siliziums verwendet wird, kann das Meta-, Di- sowie Oligosilikat in Silikate unterschiedlicher Zusammensetzung und Hydratformen überführt werden. Beispielsweise kann Natriumsilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) mit Kaliumsilikat ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) und/oder Kalziumsilikat ( $\text{CaSiO}_3$ ) vermischt werden. Zudem kann es durch Verringerung des pH-Wertes, z.B. durch Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  oder sonstiger Säure sowie durch Stehen an Luft mittels  $\text{CO}_2$ , verstärkt zur Bildung von verschiedensten Oligo- bzw. Polysilikaten kommen, da Kieselsäuren zur intermolekularen Wasserabspaltung unter Bildung von Sauerstoffbrücken zwischen den Siliziumatomen neigen. Hierbei kommt es zu kettenverlängernden (verzweigend und unverzweigend) sowie zu kettenschließenden (ringbildende) Kondensationsreaktionen, wobei die Komplexität der Alkali-Kieselsäure-Reaktionen zu berücksichtigen sind.

Wasserglas ist als ein wasserlösliches Silikat mit glasartigen, d. h. amorphen, nicht-kristallinen Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$  mit  $n = 1$  bis 4 bekannt. Für die nachfolgend angeführten Anwendungen wird beispielsweise Kaliumsilicat verwendet oder auch Natriumsilikat, letzteres unter Gewährleistung geeigneter Maßnahmen zum Schutz vor dessen gesundheitsschädlichen Wirkungen. Die wasserlöslichen Silikate finden beispielsweise im Bauwesen, in Bindemitteln, in Brandschutzmaterialien, als Puffer und Stabilisator für Chemikalien (z.B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), für die Brikettierung von Kohle, beim Papier-Recycling, beim Beschichten von Papier, zur Metallentfettung und vielen anderen Bereichen Anwendung. Sie sind auch in Waschmitteln, Bleichlaugen, Seifen, Reinigungsmitteln, Zemente, Mörtel, keramischen Erzeugnissen, Anstrichfarben und kosmetischen Präparaten

enthalten. Kaliumsilikate werden als Bindemittel, Klebstoff (für Mineralfarben und -putze, Feuerfestmörtel, Baustoffe), als Brandschutzmaterialien für Holz und in sogenannten Pflanzenstärkungsmitteln verwendet.

5

Entsprechend einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens, kann auch die Zugabe von Hilfsstoffen, welche beispielsweise die Benetzung des Siliziumbauelements oder dessen Partikel durch die Lauge verbessern den Prozess des Lösens  
10 beschleunigen. Hierfür ist beispielsweise Isopropanol geeignet. Auch die Verwendung von basischen Tensiden oder Phasentransferkatalysatoren wie quartäre Ammoniumsalze ist möglich. Alternativ können auch andere Materialien verwendet  
15 Lauge herabzusetzen und damit die Benetzung zu verbessern.

Neben einer effektiven Verfahrensführung mit optimaler Reaktionsgeschwindigkeit ist auch ein möglichst hoher Energiegewinn aus der exergonisch ablaufenden Reaktion  
20 gewünscht, was ebenfalls mittels der höheren Suspensionstemperaturen innerhalb der genannten Temperaturbereiche möglich ist.

Die Bildung von Meta-, Di- sowie Oligosilikat läuft,  
25 insbesondere in den zuvor genannten Laugen und insbesondere in Kalilauge und Natronlauge, stark exergonisch ab. D. h., dass die freie Enthalpie der Reaktionsprodukte geringer ist als die Summe der freien Enthalpie der Ausgangsstoffe, so dass im Verlauf des Prozesses Wärme frei wird. Aufgrund  
30 dessen kann die Energie zur Einstellung, d. h. Erzeugung und Aufrechterhaltung, der für das Verfahren oben angegebenen

ersten und/oder zweiten Suspensionstemperaturen von 50°C und mehr, optional auch die Laugentemperatur, aus dem Energiegewinn teilweise, überwiegend oder auch ausschließlich gedeckt werden. Die dafür verwendbare Energie  
5 kann aus dem laufenden Prozess oder, insbesondere im Falle der anfänglich einzustellenden Laugentemperatur, einem vorangegangenen erfindungsgemäßen Verfahren gewonnen werden.

Der Energiegewinn aus dem laufenden Verfahren ist  
10 beispielsweise bei einem kontinuierlichen Prozessablauf realisierbar, wie unten dargelegt wird. Alternativ kann der laufende Prozess auch aktiv beeinflusst werden, indem gemäß einer Ausgestaltung des Verfahrens die Suspensionstemperatur TS1 oder die Suspensionstemperatur TS2 oder beide durch eine  
15 dosierte Zugabe eines Alkali- und/oder Metallhydroxids eingestellt und/oder im Verlauf des Prozesses aufrechterhalten werden. So besitzen die Feststoffe von Kaliumhydroxid eine hohe Lösungsenthalpie von -57,1kJ/mol. Mit einer Reaktionsenthalpie von -424KJ/mol und einer  
20 Reaktionsentropie von 159J/K. Bei 80°C ergibt das eine freie Reaktionsenthalpie von ca. -480KJ/mol für das Natriummetasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

Aufgrund dessen kann entsprechend einer Ausgestaltung des  
25 Verfahrens die Anfangstemperatur der Lauge auf die gewünschte Temperatur im oben angeführten Temperaturbereich dadurch hergestellt werden, indem zur Herstellung der Lauge das Hydroxid unter Rühren in Wasser gelöst wird. Über eine einfache Berechnung und/oder eine Überwachung der Temperatur  
30 während der Zugabe des Hydroxids zum Wasser ist die Anfangstemperatur optional ohne externe Energiezufuhr

möglich.

Gleiches gilt für die Aufrechterhaltung der ersten  
Suspensionstemperatur im Verlauf des Prozesses. Auch dafür  
5 kann das Hydroxid der Suspension dosiert zugeführt werden.  
Die Dosierung kann durch Versuche und/oder eine  
Temperaturüberwachung und/oder rechnerisch ermittelt werden.  
Aufgrund oben beschriebenen Verfahrensablaufs und der damit  
zusammenhängenden Beeinflussung der zweiten  
10 Suspensionstemperatur mittels der ersten gilt obiges  
indirekt auch für die zweite Suspensionstemperatur.  
Ausgeschlossen ist eine externe Energiezufuhr jedoch nicht.  
Beispielsweise kann ein Ausfallen der Silikate im Filter  
durch ein Nachheizen in der Filtration vermieden oder  
15 zumindest signifikant vermindert werden.

In einer weiteren Ausgestaltung kann Ultraschall mittels  
einer geeigneten Ultraschallquelle in die Lauge oder in die  
Suspension eingebracht werden, im ersten Fall, um den Start  
20 der Reaktion zu bewirken oder, im zweiten Fall, die Reaktion  
zu unterstützen oder zu beschleunigen. Eine partielle  
externe Energiezufuhr kann großtechnische Verfahren  
effektiver gestalten.

25 Sind Edelmetalle in den Siliziumbauelementen enthalten,  
können diese in einer Ausgestaltung des Verfahrens aus der  
Suspension separiert werden, indem das Edelmetall bei der  
Filterung der Suspension im Filterkuchen aufgefangen werden.  
Die edlen Metalle des Siliziumbauelements, wie Silber oder  
30 Gold oder andere, reagieren nicht mit der Lauge und fallen  
aufgrund ihrer Dichte als Feststoff auf dem Reaktorboden an.

Sie liegen elementar, d. h. in der Oxidationsstufe 0 vor und können als „fester Niederschlag“ abgetrennt werden.

Entsprechend einer Ausführungsform des Verfahrens kann das Edelmetall anschließend gereinigt und in Abhängigkeit vom  
5 Metall auch konzentriert werden.

Die Reinigung kann beispielsweise durch elektrochemische Abscheidung an Elektroden erfolgen. Der feste Niederschlag kann aber auch mittels Salpeter- oder Methylsulfonsäuren als  
10 deren Salze in Wasser gelöst werden und anschließend als Halogenide, Sulfide oder Sulfate ausgefällt werden. Die Edelmetalle lassen sich auch mit Komplexbildnern wie Cyanide, Thiocyanate, Thiosulfate oder Amine in Reaktionslösung bringen, um diese anschließen gereinigt mit  
15 den oben genannten Substanzen auszufällen. Silber kann in Salzlösungen wie z.B. mit Kochsalz- oder Kalziumchloridlösungen mit Eisen(III)chlorid als Chlorokomplex in Lösung gebracht werden und nachfolgend durch verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt werden. Dem  
20 Fachmann sind weitere Methoden zur Reinigung von Silber und Gold und, soweit in einem Siliziumbauelement vorhanden, auch anderer Edelmetalle bekannt.

Auch die im Siliziumbauelement enthaltenen unedlen Metalle  
25 wie Aluminium, Zinn, Blei oder weitere werden in der Lauge, unter Entstehung von Wasserstoff, bevorzugt vollständig aufgelöst. Diese Materialien fallen bei Solarmodulen in einer solch geringen Menge an, dass sie als Verunreinigungen ohne oder mit unbedenklichem Einfluss im Meta-, Di- sowie  
30 Oligosilikat verbleiben können. Blei oder das aus der Rückseitenkontaktierung von Solarwafern stammende

Aluminiumoxid beispielsweise ist für die Herstellung von Wasserglas für die Baustoffindustrie unbedenklich.

Ein weiterer positiver Verwertungseffekt von  
5 Siliziumbauelementen stellt die Entstehung von Wasserstoff als Energieträger infolge des Lösens des Siliziums und der unedlen Metalle eines Siliziumbauelements in der Lauge dar.

Aus obiger Gleichung zum Auflösen von Silizium in Kalilauge  
10 ergibt sich, dass aus zwei Mol Silizium ein Mol Kaliumdisilicat und vier Mol Wasserstoff entstehen. Die Entstehung von Wasserstoff trifft für jede der oben angeführten Laugen zu. Dieses Reaktionsergebnis hat  
zumindest zwei vorteilhaft nutzbare Aspekte.

15 Zum einen kann entsprechend einer Ausführungsform das Lösen des Siliziumbauelements in der Lauge anhand der Wasserstoffproduktion detektiert und der nächstfolgende Verfahrensschritt eingeleitet werden. Dementsprechend wird  
20 in einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens die Entstehung von Wasserstoff überwacht und dessen Beendigung sensorisch angezeigt. Zum anderen kann der Wasserstoff selbst als Energieträger einer Verwertung zugeführt werden.

25 Der bei dem Verfahren entstehende Wasserstoff wird hauptsächlich durch das Silizium generiert, da dieses das größte Volumen ausmacht. Aus 1kg Silizium können somit ca. 1600 Liter bzw. 144g Wasserstoff hergestellt werden. Augenscheinlich ist der Effekt insbesondere bei der  
30 Verwertung moderner Solarmodule am größten.

Der Wasserstoff kann beispielsweise mit Hilfe einer glockenförmigen Abdeckung des Laugenbads gesammelt und abgesaugt werden. Anschließend wird der Wasserstoff komprimiert in Druckbehältern abgefüllt und einer neuen Verwendung zugeführt. Entsprechend einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens kann zur energetischen Verwertung der Siliziumbauelemente eine erste Komprimierungsstufe des Wasserstoffs bereits ausgangs des Reaktors realisiert sein, so dass Speicherung, Transport und Verflüssigung des entstandenen Wasserstoffs unterstützt wird. So kann eine Kompressionsvorrichtung mittels Flansch mit einem Gasaustritt des Reaktors verbunden sein und der Wasserstoff auf eine zweite, höhere Druckstufe komprimiert werden. In der Kompressionsvorrichtung kann auch eine Trocknung und Kühlung des Wasserstoffs erfolgen.

In weiteren Ausgestaltungen des Verfahrens können die Ausgangsstoffe und die Suspension kontinuierlich zugeführt oder abgeführt werden (kontinuierliches Verfahren), ohne Unterbrechung des Prozesses der Auflösung. Alternativ kann das Verfahren so geführt werden, dass der Prozess ebenfalls nicht unterbrochen wird, jedoch zumindest einer der Ausgangsstoffe und Endprodukte diskontinuierlich zu- bzw. abgeführt werden (quasikontinuierliches Verfahren). Beide Varianten sind für eine großindustrielle Anwendung des Verfahrens von Vorteil, da im Gegensatz dazu beim diskontinuierlichen Verfahren Stillstandszeiten unvermeidlich sind, in welchen der Reaktor nach jeder Charge heruntergefahren, geleert, neu mit Ausgangsstoffen bestückt und wieder auf Prozessparameter hochgefahren werden muss.

Der Fakt, dass der zugeführte und noch nicht aufgelöste Siliziumbruch auf der Oberfläche der bereits entstandenen Suspension schwimmt, wohingegen das Silber und andere Edelmetalle sich als Bodenschlamm absetzen, macht eine  
5 Trennung der im nächsten Verfahrensschritt zu behandelnden Suspension mit deren Verunreinigungen von dem noch aufzulösenden Siliziumbruch während der Reaktion realisierbar. Geschwindigkeitsbestimmend bei der stark exergonische Reaktion und damit relevant für eine  
10 kontinuierliche oder quasikontinuierliche Prozessführung wird insbesondere die schnelle Wärmeabfuhr und das Auffangen des Wasserstoffs werden und damit zusammenhängend die Zuführung von Siliziumbruch bzw. der weiteren Ausgangsstoffe.

15

Zusammenfassend kann der stoffliche und energetische Nutzen des erfindungsgemäßen Verfahrens wie folgt beschrieben werden:

- 20 - Das Verfahren besteht aus dem bevorzugt vollständigen Auflösen von Halbleitersilizium aus Elektroschrott mit Hilfe einer Lauge.
- 25 - Abgesehen von einer nachträglich durchzuführenden Reinigung des Edelmetalls wird nur eine einzige Chemikalie, und zwar eine Lauge benötigt, beispielsweise Kalilauge oder Natronlauge. Flusssäure und weitere Chemikalien zur Auflösung von Festkörpern finden im erfindungsgemäßen Verfahren keine Anwendung.
- 30 - Für viele Verfahrensvarianten ist die Verwertung von Siliziumbauelementen mit der Gewinnung von Wasserglas in

verschiedenen Ausführungsformen verknüpft. Wasserglas ist ein Stoff, der in der Industrie und in zahlreichen Produkten intensiv verwendet wird.

- 5 - Edlere Metalle wie Silber fallen als Feststoff durch ihre Dichte als dunkler Niederschlag auf dem Boden des Reaktors an. Wohingegen das Silizium auf der Oberfläche der bereits entstandenen Suspension schwimmt, so dass beide Materialien durch Filtration voneinander zu separieren sind.
- 10 - Das Verfahren kann aufgrund der hohen Lösungsenthalpien (aus der Herstellung der Lauge) und der Reaktionsenthalpien der Edukte exergonisch geführt werden, so dass Wärme gewonnen werden kann zur Durchführung des Verfahrens oder für andere Verwendungen.
- 15 - Das Verfahren verläuft unter Entstehung von Wasserstoff, der aufgefangen und einer energetischen Verwertung zugeführt werden kann. Aufgrund der zum Recycling in großen Mengen anfallenden Solarmodulen stellt die gewinnbare Wasserstoffmenge eine effektiv verwertbare  
20 Größe dar.
- Unedle Metalle wie Aluminium auf der Oberfläche des Halbleitersiliziums werden in der Lauge aufgelöst und tragen ebenfalls zur Wasserstoffherstellung bei.
- Das Verfahren kann aufgrund der Trennung des in der Lauge  
25 schwimmenden Siliziumbruchs von der Suspension auch kontinuierlich oder zumindest quasikontinuierlich betrieben werden, wodurch es für die großindustrielle Anwendung geeignet ist.

Die Erfindung soll nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel anhand eines Flussdiagramms (Fig.) näher erläutert werden. Die Beschreibung des Verfahrensablaufs erfolgt nur in dem Maße, wie es zum Verständnis der Erfindung erforderlich ist.

5 Die Beschreibung erhebt keinen Anspruch auf vollständige Darlegung des Verfahrensablaufs.

Das Verfahren kann auf verschiedene Weise gestartet werden. Zum einen können zunächst das Hydroxid gemäß obiger Beschreibung und Wasser gemischt werden, in welche  
10 nachfolgend der Bruch von Siliziumbauelementen, nachfolgend auch verkürzt als Siliziumbruch bezeichnet, kontrolliert zugeführt wird. Alternativ kann auch eine Suspension aus dem Siliziumbruch und Wasser der Ausgangspunkt des Verfahrens sein. In diesem Fall wird das Hydroxid im nachfolgenden  
15 Schritt kontrolliert zugeführt. In beiden Fällen stellen Wasser, Lauge und die Siliziumbauelemente die wesentlichen, optional einzigen, Ausgangsstoffe des Verfahrens dar.

Im nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispiel wird die erste der beiden oben genannten Alternativen näher  
20 erläutert. Die zweite Alternative unterscheidet sich im weiteren Verfahrensablauf von der ersten Alternative lediglich dadurch, dass das nachfolgend kontrolliert, d. h. temperaturabhängig zugeführte Material, das Hydroxid anstelle des Siliziumbruchs ist.

25 Im Ausführungsbeispiel wird eine zur Siliziumauflösung geeignete Lauge 1, beispielsweise Natriumhydroxid, unter Normaldruck durch Rühren 3 in Wasser 2 gelöst, wobei die Mengenverhältnisse beider Ausgangsstoffe derart bemessen sind, dass diese Lösungstemperatur aufgrund der

exergonischen Reaktion auf nahezu  $T = 80^{\circ}\text{C}$  steigt. Nun wird der zerkleinerte Bruch 4 von Siliziumbauelementen, abgekürzt benannt als „BE“, mit Partikelgrößen von  $<1\text{cm}$  portionsweise zugegeben und derart durch Temperaturmessungen 5 überwacht, dass die nunmehr vorliegende Suspensionstemperatur  $T$   $95^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigt und dass der sich bildende Schaum nicht den Reaktor verlässt. Steigt die Suspensionstemperatur  $T$  während der Zugabe von Siliziumbruchs 4 signifikant über  $85^{\circ}\text{C}$  6, wird dessen Zufuhr reduziert 7.

10 Nach kompletter Zugabe des Siliziumbruchs 4 wird noch 4h bei  $80^{\circ}\text{C}$  gerührt, bis sich der Feststoff bis auf das Silber gelöst hat. Es wird eine Suspension 8 erhalten, welche Natriummeta-, -di- sowie -oligosilikat und Edelmetall, gegebenenfalls auch weitere, unkritische Verunreinigungen  
15 enthält.

Der bei der Zersetzung des Siliziums entstehende Wasserstoff 9 wird zur externen Speicherung abgeführt. Die Bildung von Wasserstoff 9 wird überwacht 10, so dass die Auflösung des zugegebenen Siliziumbruchs anhand der beendeten  
20 Wasserstoffbildung detektiert werden kann. Im Ausführungsbeispiel entstanden infolge der Auflösung von ca. 380g Silizium über 608 Liter Wasserstoff, ermittelt mit einem Gaszähler, bei dieser Umsetzung.

Das Silber des Siliziumbruchs 4 wird anschließend aus der  
25 Suspension 8 mittels heißer Filtration 11 separiert. Beispielsweise, jedoch nicht beschränkend wird das Silber über einen geeigneten Filter, dessen Porengröße an die Edelmetallpartikel angepasst sind, heiß abgesaugt und mit heißem, d. h. ebenfalls wiederum mit Wassertemperaturen im

oben angeführten Temperaturbereich, Wasser gewaschen und gegebenenfalls getrocknet. Das Filtrat ohne Waschwasser kann als Wasserglas 12, im Ausführungsbeispiel Natriummeta-, -di- sowie -oligosilikat, verwendet werden.

5 Beispielsweise kann als Filter eine Fritte des Typs G3 verwendet werden. Eine Fritte ist ein Filter aus porösem Glas oder poröser Keramik, so dass das herauszufilternde Silber an den feinen Poren verbleibt. Der Typ G3 bezeichnet die Porengröße, die im Bereich von 16 - 40µm liegt. Erhalten  
10 wird ein den Filter passiertes Filtrat, welches gelöstes Silicium enthält und ein sogenannter Filterkuchen, womit der im Filter verbliebene Rückstand bezeichnet wird und hier das Edelmetall 13 Silber enthält.

Anschließend wird der das Silber enthaltende Filterkuchen in  
15 halbkonzentrierter Salpetersäure, 20-30%ige Salpetersäure, bei 60°C unter Rühren aufgelöst. Danach wird über eine G4-Fritte (Porengröße 10 - 16 µm) abgesaugt und das Filtrat mit einer Kochsalzlösung versetzt. Der sich bildende Silberchloridniederschlag wird über eine G4-Fritte abgesaugt  
20 und gründlich mit Wasser gereinigt 14. Der Niederschlag wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Saccharose zu metallischem Silber reduziert. Der Silberniederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Ein sich dabei bildender Wasserstoff kann ebenfalls pneumatisch aufgefangen werden  
25 und so die Energiebilanz des Verfahrens weiter verbessern (nicht dargestellt). Auch andere Verfahren zur Silbergewinnung sind möglich, wie beispielsweise das Pressen  
28\*des Silbers enthaltende Filterkuchens durch Anodenplatten und das anschließende Reinigen des Silbers auf  
30 elektrolytischem Wege. Bei dieser Variante werden die

Edelmetallanteile wie beispielsweise Gold, Platin, Palladium oder andere im Anodenschlamm angereichert und aus diesem wie oben beschrieben gewonnen.

### **Verfahren zur Verwertung von Siliziumbauelementen**

5

1. Verfahren zur Verwertung von in Siliziumbauelementen enthaltenen Materialien, folgende aufeinanderfolgende Verfahrensschritte umfassend:

- 10 - Bereitstellen einer Silizium lösenden Lauge in einem Reaktor,
- Einstellung eines Prozessdruckes  $p$  im Reaktor und einer Laugentemperatur  $T_L$ , welche im Bereich von  $50^\circ\text{C}$  bis kleiner der Siedetemperatur der Lauge bei dem Prozessdruck  $p$  liegt,
- 15 - Zuführung eines Siliziumbauelements zur Lauge und Auflösen des Siliziums des Siliziumbauelements in der Lauge unter Erzeugung und Aufrechterhaltung einer ersten Suspensionstemperatur  $TS_1$  und unter Bildung einer Meta-, Di- sowie Oligosilikaten enthaltenden Suspension,
- 20 - wobei die erste Suspensionstemperatur  $TS_1$  im Bereich von  $50^\circ\text{C}$  bis gleich oder größer dem Siedepunkt der Lauge bei dem Prozessdruck  $p$  liegt,
- Filtration der Suspension zur Separation des Meta-, Di- sowie Oligosilikats aus dem Filtrat bei einer zweiten  
25 Suspensionstemperatur  $TS_2$ ,
- wobei die zweite Suspensionstemperatur  $TS_2$  der

Suspension während deren Filtration in einem Bereich von 50°C bis kleiner dem Siedepunkt der Lauge bei dem Prozessdruck p aufrechterhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zumindest eine Lauge aus folgender Liste zum Lösen des Siliziums verwendet wird: Lauge eines Hydroxids eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls oder von Ammoniumhydroxid.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Einstellung zumindest der ersten Suspensionstemperatur TS1 und/oder der zweiten Suspensionstemperatur TS2 mithilfe der Wärmeenergie aus der exergonisch ablaufenden Reaktion des AuflöSENS des Siliziums erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Einstellung der Laugentemperatur TL mithilfe der Wärmeenergie aus der exergonisch ablaufenden Reaktion des AuflöSENS des Siliziums eines vorangegangenen oder des laufenden erfindungsgemäßen Verfahrens gewonnen wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die erste Suspensionstemperatur TS1 und/oder zweite die Suspensionstemperatur TS2 durch eine dosierte Zugabe eines Alkali- und/oder Metallhydroxids eingestellt und/oder aufrechterhalten wird.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Ultraschall in die Lauge oder in die Suspension mittels einer Ultraschallquelle eingebracht wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Suspension während des AuflöSENS des Siliziums gerührt

wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei  
das Filtrat unter Gewinnung des Meta-, Di- sowie  
5 Oligosilikats gewaschen wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei  
das Siliziumbauelement vor dessen Zugabe zur Lauge  
zerkleinert wird.

10

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei  
das Siliziumbauelement ein Edelmetall umfasst und das  
Edelmetall im Filterkuchen aufgefangen wird.

15 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei  
der Lauge Hilfsstoffe zugefügt werden, welche geeignet sind  
die Benetzung des Siliziumbauelements mit der Lauge zu  
verbessern.

20 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei  
das Entstehen von Wasserstoff infolge des Auflörens des  
Siliziumbauelements in der Lauge überwacht wird und der  
Abschluss des Auflösungsprozesses des Siliziums anhand der  
entstehenden Wasserstoffmenge ermittelt wird.

25

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei  
der infolge des Lösens des Siliziumbauelements in der Lauge  
entstehende Wasserstoff aufgefangen und einer energetischen  
Verwertung zugeführt wird.

30

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, wobei

das Verfahren mit zwei Druckstufen durchgeführt wird, wobei die zweite Druckstufe einen höheren Druck als die erste aufweist und am Reaktor ausgangsseitig anliegt .

5 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 2 bis  
10, wobei das Verfahren kontinuierlich geführt wird mit  
kontinuierlicher Zufuhr der Ausgangsstoffe und  
kontinuierlicher Entnahme der Suspension oder  
quasikontinuierlich, wobei eine Zufuhr eines Ausgangsstoffs  
10 und/oder eine Entnahme der Suspension diskontinuierlich  
erfolgt.

## **Verfahren zur Verwertung von Siliziumbauelementen**

### **Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stofflichen und  
5 energetischen Verwertung von Siliziumbauelementen, die bei  
der Elektroschrottverwertung anfallen. Zur Darstellung eines  
zeitlich, anlagentechnisch und energetisch effektiven  
Verwertungsverfahrens wird vorgeschlagen, dass ein  
Siliziumbauelement in einer Lauge unter dem Prozessdruck  $p$   
10 und einer ersten Suspensionstemperatur im Bereich von  $50^{\circ}\text{C}$   
bis gleich oder größer dem Siedepunkt der Lauge bei dem  
Prozessdruck  $p$  gelöst wird. Nach dem Lösen des Siliziums  
erfolgt eine Filtration der erhaltenen Suspension zur  
Separation von Meta-, Di- sowie Oligosilikat, wobei die  
15 zweite Suspensionstemperatur während der Filtration im  
angegebenen Temperaturbereich von 50 bis kleiner dem  
Siedepunkt der Lauge aufrechterhalten wird. (Fig)