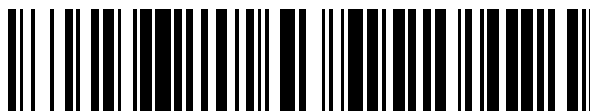


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 780**

51 Int. Cl.:

**C22B 1/00** (2006.01)

**C22B 7/00** (2006.01)

**C22B 17/00** (2006.01)

**B03B 9/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2014 PCT/IT2014/000124**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO14184816**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2014 E 14739960 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2997169**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de paneles fotovoltaicos gastados**

30 Prioridad:

**14.05.2013 IT RM20130286**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.12.2018**

73 Titular/es:

**ECO RECYCLING S.R.L. (50.0%)**

**Via Francesco Siacci, 4**

**00197 Roma (RM), IT y**

**GA ENERGY S.P.A. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**TORO, LUIGI;**

**PAGNANELLI, FRANCESCA;**

**GRANATA, GIUSEPPE y**

**MOSCARDINI, EMANUELA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 693 780 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de paneles fotovoltaicos gastados

**Campo de la invención**

5 La presente invención versa acerca de un procedimiento automatizado para el tratamiento de paneles fotovoltaicos que han llegado al fin de su vida útil a base de módulos de película delgada de silicio (silicio mono y policristalino y amorfo) y de cadmio-telurio. El procedimiento de la invención está dirigido a la recuperación de los componentes principales de tales dispositivos (vidrio, Te, Zn, Al, Fe, Cd, Ag, Ti, Si).

El procedimiento propuesto de reciclaje, mediante tratamientos físicos y químicos, garantiza una recuperación mínima de materias prima del 80-85% según requiere la Directiva Europea 2012/19/EU.

10 **Técnica antecedente**

En los últimos años, el uso de paneles fotovoltaicos ha crecido constantemente y se prevé que aumente adicionalmente en los próximos años. Considerando que la vida útil media de un panel solar es de aproximadamente 20 años debido al deterioro de algunos componentes eléctricos y del vidrio, en los siguientes años nos enfrentaremos con el problema real de tratar tales dispositivos que han llegado al fin de su vida útil. Por lo tanto, la invención de procedimientos de reciclaje se está haciendo cada vez más importante, tanto desde un punto de vista económico como desde un punto de vista de regulación medioambiental. De hecho, un procedimiento de reciclaje de desechos permite, por una parte, recuperar los materiales valiosos que pueden ser enviados de nuevo al ciclo de producción y, por otra, evita que sean trasladados a vertederos con la introducción subsiguiente de sustancias peligrosas y contaminantes al medioambiente.

20 Una clase particularmente interesante de desechos es la de restos de equipos eléctricos y electrónicos (WEEE). Recientemente, se han añadido los módulos fotovoltaicos a esta clase que, por lo tanto, tienen que ser sometidos a una recogida aparte para ser transferidos luego a procedimientos apropiados de reciclaje.

25 Los paneles fotovoltaicos se clasifican en dispositivos de primera generación (monocristalino y policristalino) y de segunda generación (módulos de película delgada). Los de primera generación, en la actualidad los instalados de forma más generalizada para fines domésticos y no domésticos, son dispositivos que están fabricados principalmente de silicio poli y monocristalino). Los paneles de película delgada incluyen los de silicio amorfo y de cadmio-telurio.

La siguiente técnica anterior resalta algunas propuestas para el tratamiento de categorías específicas de paneles fotovoltaicos que han llegado al fin de su vida útil.

30 Deutsche Solar AG (Alemania) ("STUDY ON THE DEVELOPMENT OF A TAKE BACK AND RECOVERY SYSTEM FOR PHOTOVOLTAIC PRODUCTS, FUNDED BY BMU GRANT NUMBER 03MAP092, CO-FINANCED BY EPIA/BSW-SOLAR", noviembre de 2007 y "STUDY ON PHOTOVOLTAIC PANELS SUPPLEMENTING THE IMPACT ASSESSMENT FOR A RECAST OF THE WEEE DIRECTIVE", Comisión Europea DG ENV, informe final 35 desarrolló una solución para el tratamiento a escala piloto de módulos de silicio cristalino para recuperar las pastillas de silicio y volver a procesar las mismas formando células solares, que son utilizadas, subsiguientemente, para la producción de nuevos paneles. El procedimiento consiste, principalmente, en las siguientes etapas:

- Calentamiento y separación manual de la pastilla
- Ataque químico y eliminación secuencial de la capa metálica, de la capa antirreflectante y de la unión p-n.
- Separación manual de las células solares
- 40 • Tratamiento separado del vidrio y de metales según los procedimientos tradicionales de recuperación
- Tratamiento químico de las células con la eliminación de la película de difusión mediante un procedimiento de limpieza
- Reprocesamiento de las pastillas dañadas después del ataque químico y de la limpieza

45 En particular, el tratamiento químico incluye la eliminación de la capa metálica, la disolución de antirreflectante y el ataque químico de las pastillas de silicio para eliminar la parte n-dopada. En una serie de procedimientos de ataque químico, se eliminan todas estas capas con ácidos minerales y mezclas ácidas, cuyas composiciones deben ser adaptadas a las distintas tecnologías que constituyen el módulo. El procedimiento de Deutsche Solar tiene la desventaja de que los paneles deben ser tratados manualmente de uno en uno, según una secuencia de operaciones tanto térmicas como químicas optimizadas para tratar en la central únicamente módulos a base de silicio.

50 En el procedimiento desarrollado por First Solar (patente estadounidense 6.063.995), pero no utilizado en la actualidad, la célula de silicio cristalino es calentada lentamente y se elimina manualmente la película de revestimiento, lo que es una desventaja fundamental del procedimiento. Entonces, se piroliza el EVA en una atmósfera de gas inerte a aproximadamente 500°C.

La empresa Solar Cells Inc (SSI) (Vasilis M. Fthenakis, End-of-life management and recycling of PV modules, 2000, Energy Policy, vol. 28, Iss. 14, páginas 1051 a 1058) desarrolló un procedimiento para el reciclaje de módulos de CdTe basado en:

- desmontaje manual de los módulos
- 5 • trituración mediante una trituradora de martillos con la separación del vidrio, revestimiento y EVA
- disolución química del producto obtenida mediante trituración (con ácido clorhídrico y cloruro de hierro)
- precipitación o electrodeposición de telurio (recuperación total del telurio: 80%)
- separación final del vidrio del residuo de tratamiento químico.

10 La principal desventaja del procedimiento de Solar Cell es que únicamente permite el procesamiento de módulos de CdTe, con operaciones manuales y mediante el uso de ácido clorhídrico, sumamente contaminante.

En una patente de First Solar, Inc. de Perrysburg OH (U.S. 2011/0147230 A1) se describe un procedimiento para el reciclaje de elementos activos en módulos fotovoltaicos.

15 Los módulos fotovoltaicos de la patente son los que tienen un material semiconductor depositado sobre un sustrato tal como sulfuro de cadmio o telururo de cadmio o los caracterizados por la presencia de un recubrimiento de óxido conductor transparente que puede ser depositado antes que la capa conductora, por ejemplo antes que el estanato de cadmio.

Las capas pueden ser retiradas utilizando procedimientos químicos, mecánicos, electromecánicos y una combinación de los mismos.

20 El sistema descrito en la presente patente es el del procedimiento químico mediante tratamiento con HCl hecho más eficaz por medio de una acción mecánica, y un procedimiento electroquímico que consiste en el uso de estanato de cadmio como cátodo.

Las desventajas fundamentales de este procedimiento son que únicamente está dedicado a la eliminación de capas de sustratos en los paneles y hace uso de ácido clorhídrico, que es sumamente contaminante.

25 First Solar (ref. citada) propone un procedimiento, empleado en la actualidad para el tratamiento de módulos de CdTe, basado en:

- Aplastamiento y trituración de los módulos mediante una trituradora de martillos
- Eliminación de la película semiconductor mediante lixiviación en un reactor de tambor durante un tiempo de 4-6 horas mediante el uso de una mezcla poco ácida a base de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno.
- Separación de EVA-vidrio mediante clasificación de lixiviación
- 30 • Separación del EVA del vidrio mediante cribado por vibración
- Precipitación de metales mediante la adición de hidróxido de sodio

35 Como resultado, se obtiene una recuperación final de un 90 % del vidrio y de aproximadamente un 95 % del cadmio y del telurio que, en cualquier caso, deben ser sometidos a una etapa adicional de purificación. Este es un procedimiento que implica la lixiviación de todos los metales sin la posibilidad de realizar una extracción selectiva y da lugar a un producto de concentración a base de Cd y de Te que tiene que ser tratado por terceros para la purificación.

Patrick Taylor et al. en una patente de 2012 (US2012325676) propusieron un procedimiento para el reciclaje de módulos fotovoltaicos que han llegado al fin de su vida útil de telururo de cadmio y de residuos de producción.

El procedimiento implica:

- 40 • deslaminación en un horno con un entorno de N<sub>2</sub>
- chorreo de granalla
- calcinación para producir óxidos de Cd y de Te
- lixiviación alcalina para disolver el Te recuperado mediante electrólisis

45 Las desventajas del procedimiento residen en el hecho de que está dedicado únicamente a un tipo de panel y proporciona tratamientos físicos onerosos desde el punto de vista energético (tratamientos térmicos y calcinación) y que necesita maquinaria de coste elevado (deslaminación y ataque con chorro de arena).

ANTEC Solar GmbH (Arnstadt, Alemania) (patente estadounidense 6.572.782) patentó un procedimiento de reciclaje para módulos de película delgada de CdTe y de CdS que proporciona:

- 50 • Una reducción de tamaño de los módulos
- Un tratamiento térmico a 300°C en una atmósfera de oxígeno, provocando pirólisis del material adhesivo contenido en el módulo

- Un tratamiento de fragmentos residuales con gas cloro a 400°C con una formación de  $\text{CdCl}_2$  y de  $\text{TeCl}_4$  con una condensación y una precipitación subsiguientes.

Las desventajas de este procedimiento residen en el hecho de que está dedicado únicamente a un tipo de panel y utiliza gas cloro que es un agente corrosivo muy intenso y es peligroso y costoso en aplicaciones a escala industrial.

5 Drinkard MetalOx, Inc. ha patentado un procedimiento (patente estadounidense 5.997.718) basado en la extracción y en la recuperación de metales y de vidrio de los módulos de tipo CdTe. Su procedimiento se divide en las siguientes etapas:

- Lixiviación con ácido nítrico con una extracción de metal para obtener vidrio, que se utiliza de nuevo para producir nuevos módulos.
- 10 • Recoger la capa superficial del material laminar de plástico de la solución de lixiviación
- Neutralización de la solución de lixiviación mediante calcio con la formación de un precipitado a base de Cd y de Te
- Calcinación del precipitado sólido y enfriamiento mediante lavado para recuperar CdO y TeO

15 Las desventajas de este procedimiento residen en el hecho de que está dedicado a únicamente un tipo de panel y hace uso de ácido nítrico muy contaminante.

Bohland ha patentado un procedimiento (patente estadounidense 6.129.779) para recuperar cadmio y telurio de las células solares de telururo de cadmio que comprende una etapa de aplastamiento de las células formando trozos de vidrio y de sustancias poliméricas que tienen cadmio y telurio y llevar a cabo las etapas adicionales de extracción sobre dichas células aplastadas.

## 20 **Sumario de la invención**

Un objeto de la presente invención es un procedimiento para el tratamiento de todo tipo de panel fotovoltaico a base de silicio, mono/policristalino y amorfo, al igual que los que son a base de CdTe, lo que permite la recuperación de material mediante tratamientos físicos (vidrio) pero también de telurio, cinc, aluminio, cadmio, titanio, plata, silicio mediante tratamientos químicos.

25 Estos materiales son recuperados con distintos grados de pureza y pueden ser utilizados, de forma ventajosa, como materias primas secundarias en procedimientos de producción alimentados convencionalmente con materias primas primarias, es decir, procedentes de la industria minera. El procedimiento permite alcanzar y superar el objetivo mínimo para la recuperación de materiales fijado por la Directiva Europea 2012/19/EU en un 65% en peso desde 2016.

30 Un objeto adicional es un procedimiento físico constituido por operaciones de reducción del tamaño y de cribado cuyo desarrollo permite la recuperación de vidrio, y por una secuencia química para la recuperación de telurio, cinc, aluminio, cadmio, silicio, plata y titanio.

Un objeto adicional es un tratamiento químico previo para la solubilización parcial del EVA, de forma que se determine una separación eficaz de las capas del panel como alternativa a un tratamiento térmico.

35 Estos objetos se describen en las reivindicaciones adjuntas.

Objetos adicionales de la invención serán evidentes a partir de la descripción detallada de la invención.

## **Breve descripción de las figuras**

- Figura 1 Un diagrama de bloques que representa esquemáticamente el procedimiento de recuperación según la invención;
- Figura 2 Un diagrama detallado de bloques de la sección física
- Figura 3 Un diagrama detallado de bloques de la sección química.

## **Descripción detallada de la invención**

40 El procedimiento de la invención comprende, en una relación cooperativa, las etapas detalladas a continuación (de aquí en adelante, se utilizan "etapa" o "sección" como sinónimos). Se ilustra en el diagrama de bloques de la Figura 1 y se resume brevemente en las siguientes operaciones:

- Un aplastamiento primario (operación que implica romper el panel con la formación de material que tiene un tamaño medio del orden de 2 cm en tamaño), una trituración secundaria (reducción del tamaño hasta menos de 0,5 cm) y cribado del producto obtenido de esta manera con tamices de 1 mm y 0,1 mm, obteniendo tres fracciones: una fracción gruesa que tiene un diámetro superior a 1 mm, fabricada de aglomerados de vidrio mantenidos unidos por el adhesivo (principalmente copolímero EVA-acetato de etilenvinilo) y/o del material del fondo del panel, posiblemente distinto de vidrio (por ejemplo, un polímero fluorado, tal como Tedlar®); una

fracción intermedia que tiene un diámetro entre 0,1 y 1 mm que contiene vidrio que es recuperable directamente; una fracción fina con un diámetro < 0,1 mm, en la que se contienen principalmente metales y sus óxidos, principalmente Te, Zn, Al, Cd, Ag, Ti, además de silicio y vidrio.

- En la fracción gruesa ( $d > 1$  mm) se lleva a cabo un lavado con un disolvente adecuado para la disolución del adhesivo, que en el caso de EVA es una mezcla de ciclohexano y acetona (70-30 %) que tiene el fin de solubilizar la parte no reticulada del EVA y determinar una separación más sencilla del vidrio y del material activo (material semiconductor y material antirreflectante). De forma alternativa, se puede llevar a cabo en la fracción gruesa un tratamiento térmico que, en el caso de EVA, puede realizarse al menos a 640°C, normalmente a 650°C para obtener la combustión del EVA y un enriquecimiento en fracciones recuperables más pequeñas y limpias, tales como vidrio.

Tras haber llevado a cabo uno de los anteriores tratamientos, se realiza de nuevo el cribado del producto tratado con un tamiz de malla de 0,1 mm. La fracción con  $d > 0,1$  mm es recuperada directamente como vidrio, mientras que la fracción fina ( $d < 0,1$  mm) es enviada a la sección química.

- La fracción intermedia que tiene un tamaño entre 1 mm y 0,1 mm (resultante de la trituración secundaria y del tratamiento y de el cribado de la fracción gruesa) consiste en vidrio limpio que puede ser recuperado directamente.
- La fracción fina con un diámetro inferior a 0,1 mm (resultante de la trituración secundaria y del tratamiento y del cribado de la fracción gruesa) es sometida a un tratamiento químico mediante lixiviación alcalina secuencial. La primera solución selectiva de telurio es llevada a cabo en forma de telurio sódico en un intervalo de pH entre 10 y 12, preferentemente un pH entre 10 y 11, más preferentemente un pH de 11, normalmente mediante hidróxido de sodio 2-5 M. Tras una separación sólido-líquido, se recupera el telurio de la corriente líquida, mientras que se lixivia el residuo sólido con hidróxido de sodio 5-10 M (pH 12-14) para la solubilización de cinc y de aluminio en las formas respectivas de aluminatos de cinc y de sodio. Tras una separación adicional de sólido-líquido, se trata el residuo sólido con una solución ácida (normalmente, ácido sulfúrico 2-5 M) para la extracción de Cd y de Fe. Tras la separación sólido-líquido, el residuo sólido que contiene vidrio, silicio, hierro, titanio, plata (en proporciones variables dependiendo de la alimentación corriente arriba de los distintos tipos de paneles) puede ser tratado adicionalmente para la recuperación selectiva de metales presentes o enviado directamente como materia prima secundaria alternativamente o conjuntamente con materias primas primarias de origen mineral en procedimientos utilizados convencionalmente para la producción de productos a base de silicio, titanio y plata.

Según otra realización de la invención, la lixiviación alcalina secuencial mencionada anteriormente llevada a cabo sobre la fracción fina puede ser sustituida por una lixiviación ácida oxidante, según se describe a continuación. De forma alternativa, es posible tratar la fracción fina con una lixiviación ácida oxidante con un pH < 6, normalmente con 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 10%, a 50-80°C durante aproximadamente 2 h, obteniendo la extracción simultánea de Cd, Te, Al, Fe, Zn y un residuo sólido que contiene silicio, vidrio, plata, dióxido de titanio. El líquido es sometido a etapas sucesivas de operaciones de alcalinización y de precipitación para la separación secuencial de Al, Fe y Te, respectivamente, en forma de óxidos y de hidróxidos con un pH creciente desde 4 hasta 14. El residuo líquido que contiene principalmente cinc y cadmio, es sometido a una cementación subsiguiente de recuperación de cadmio y de cinc. La parte sólida es un producto posiblemente reutilizable en la producción de silicio, plata y titanio.

Según una realización preferente, el procedimiento comprende:

#### (1) Operaciones físicas preliminares

##### (1.a) Aplastamiento primario - trituración secundaria - cribado

Tras el desmontaje de la estructura externa de la que es directamente recuperable el aluminio, los paneles fotovoltaicos en la operación de aplastamiento experimentan una primera reducción de tamaño, por ejemplo mediante una trituradora de dos o cuatro ejes con cuchillas, u otro equipo con un rendimiento similar, sin un control de cribado. Esto conlleva la liberación parcial de los diversos componentes contenidos en tales dispositivos (vidrio, materiales ferrosos metálicos y no metálicos, adhesivo de silicio, tal como EVA). Dado que no se destruye el adhesivo durante la trituración, el producto principal de esta operación está constituido por agregados de vidrio-adhesivo (posiblemente Tedlar-silicio) que tienen un tamaño superior a 1 cm. Por lo tanto, en la salida de la trituradora se proporciona una operación de trituración segunda y fundamental, por ejemplo por medio de una trituradora de martillos o cuchillas o un equipo que tenga un rendimiento similar, con una rejilla de control de 1 cm. Esta operación, gracias al rozamiento considerable generado por los propios martillos, tiene como resultado una separación limpia del vidrio de las láminas de adhesivo (EVA) y, al mismo tiempo, una reducción significativa en tamaño. Mediante una operación subsiguiente de cribado con dos tamices de 1 mm y de 0,1 mm se obtienen tres fracciones con tres fines distintos.

La fracción gruesa que tiene un diámetro superior a 1 mm (5-10% del peso total) que contiene vidrio-adhesivo aglomerado (además, posiblemente, de Tedlar) es enviada a una operación subsiguiente de tratamiento químico o térmico.

La fracción intermedia, que tiene un diámetro entre 0,1 y 1 mm (aproximadamente un 80 % en comparación con el peso inicial), es directamente recuperable como vidrio.

La fracción fina que tiene un diámetro inferior a 0,1 mm (aproximadamente un 10 % del peso total), que contiene principalmente vidrio, Si, Cd, Te, Zn, Fe, Al, Ag, Ti, es enviada a la sección química.

- 5 Esta opción del procedimiento, junto con la sección descrita en 1b, se ilustra en la Figura 2.

(1b.) Lavado con disolvente-trituración-cribado

10 La fracción gruesa puede ser sometida a lavado con un disolvente para solubilizar el adhesivo, lo que tiene como resultado la separación de material no reflectante de vidrio-silicio. Con este fin, en el caso de EVA, se puede utilizar una mezcla de 70-30% de ciclohexano-acetona en una relación de sólido-líquido de 1:2-1:10, preferentemente 1:5, durante 1-2 horas, con agitación y a 80-100°C, preferentemente sometiendo a reflujo los vapores condensados. Por lo tanto, se obtiene la solubilización de la porción no reticulada de EVA. Aunque esta porción es reducida, su solubilización da lugar a un deterioro del efecto adhesivo del EVA y, por lo tanto, la separación del material no reflectante de EVA-vidrio-silicio.

15 El cribado del sólido recuperado por la separación sólido-líquido y el secado con tamices de 5 y 0,1 mm producen un residuo de adhesivo (y, posiblemente, otro polímero, polímero opcionalmente fluorado, tal como Tedlar), una fracción intermedia de vidrio recuperable directamente, una fracción fina que ha de ser enviada a la sección química.

Esta opción del procedimiento se ilustra en la Figura 2.

(1c.) Tratamiento térmico-cribado

20 De forma alternativa al lavado con un disolvente (1b), la fracción que tiene un diámetro superior a 1 mm puede ser sometida a un tratamiento térmico a la temperatura de degradación del adhesivo y del polímero fluorado que, para el EVA puede ser de 650°C durante 30 minutos para determinar la degradación del EVA y posible Tedlar. Esta operación, además de determinar una pérdida de peso de entre un 5 y un 10% (dependiendo de la composición de suministro en términos de tipos de paneles) determina la liberación de los agregados mantenidos unidos por el adhesivo y un enriquecimiento consiguiente en productos de menor tamaño. Tras el tratamiento térmico, se puede llevar a cabo una operación adicional de cribado con tamices de 1 y de 0,1 mm, a partir de la cual se obtienen: una fracción que tiene un diámetro  $d < 0,1$  mm, que se separa y combina con su fracción análoga obtenida mediante trituración, además de una fracción que tiene un diámetro  $d > 0,1$  mm, que se separa y recupera como vidrio.

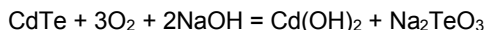
(2) Operaciones químicas de extracción y de recuperación

(2.a) Lixiviación alcalina

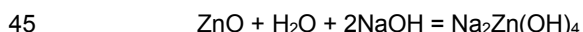
30 La fracción enviada a la operación de lixiviación, en concreto la que tiene un diámetro  $d < 0,1$  mm, representa aproximadamente un 10 % con respecto al peso total suministrado y contiene principalmente vidrio, Si, Cd, Te, Zn, Fe, Al, Ag, Ti.

35 Según una configuración preferente, se lleva a cabo una lixiviación alcalina secuencial que proporciona una primera etapa a un pH que varía entre 10 y 12, preferentemente un pH de 10-11, normalmente un pH de 11 y una segunda etapa a un pH de entre 12 y 14, normalmente un pH de 12 para aprovechar las distintas propiedades anfóteras de Te, Zn y Al.

En la primera etapa, normalmente se emplea hidróxido de sodio 5 M para solubilizar de forma selectiva el telurio en forma de telurito sódico, según la reacción:



40 En este intervalo de pH, tanto el hidróxido de cadmio como los hidróxidos de aluminio y de cinc son insolubles. Por lo tanto, utilizando una separación de sólido-líquido mediante filtración en una prensa filtradora o centrifugadora, es posible separar los sólidos de la solución de telurito. Entonces, llevando a cabo una segunda etapa de extracción, normalmente con hidróxido de sodio 10 M, relación de sólido-líquido de 1:1 o 1:2, 40-80°C, pH de 12-14, durante aproximadamente 3 horas, se lleva a cabo la solubilización de cinc y de aluminio según las reacciones:



Operando de esta forma, tras una segunda separación de sólido-líquido, se obtiene una corriente de líquido que contiene Zn y Al y un residuo sólido que es enviado a tratamientos adicionales para la recuperación de hierro y de cadmio. La corriente de líquido que contiene Zn y Al es tratada a un pH  $< 6$ , preferentemente entre 3 y 6, con ácido

sulfúrico para la eliminación selectiva de aluminio como un hidróxido sólido. Tras la eliminación del aluminio, el Zn restante en la corriente de líquido es enviado a la sección de recuperación.

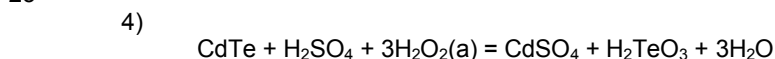
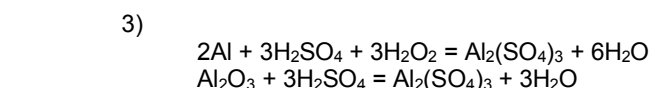
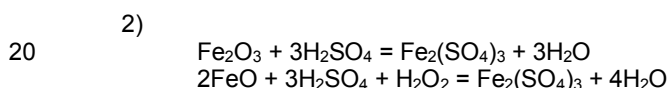
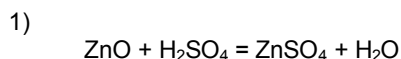
5 El residuo sólido de la segunda lixiviación alcalina es tratado adicionalmente para la extracción de hierro y de cadmio. Con este fin se lleva a cabo una lixiviación en condiciones suaves utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M (relación de sólido-líquido 1:1, 50-60°C, 1 h, pH entre 0,5 y 2, normalmente pH de 1) para solubilizar tanto hierro como cadmio, y luego, tras la separación de sólido-líquido, se lleva esta solución a un pH entre 3,5 y 5, normalmente un pH de 4 para precipitar Fe y luego a un pH entre 10 y 12, normalmente un pH de 11, para precipitar Cd.

Esta opción de procedimiento para la sección química se describe en la Figura 3.

(2.b) Lixiviación de reducción de ácido

10 De forma alternativa, la extracción simultánea de Zn, Al, Fe, Cd y Te de la fracción fina puede llevarse a cabo mediante lixiviación ácida-oxidante según se describe a continuación.

15 La operación de lixiviación se lleva a cabo a un pH desde 2 hasta 5,5, normalmente utilizando ácido sulfúrico 5 M, operando con agitación, a 30-50°C con una relación de sólido-líquido de 1:1-2:1. Se proporcionan etapas sucesivas para la recuperación de metales llegando a un pH de aproximadamente 10-14. Las condiciones oxidantes son clave para lograr la disolución del telurio mediante su oxidación de Te<sup>2-</sup> a Te<sup>4+</sup>. En estas condiciones, las reacciones que se producen en el sistema son las siguientes:



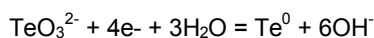
Tales condiciones de oxidación se obtienen, preferentemente, utilizando un exceso estequiométrico de peróxido de hidrógeno al 10%.

30 Trabajando en las anteriores condiciones durante aproximadamente 2 horas determina la extracción cuantitativa de hierro (10-15 g/l), aluminio (10-15 g/l), cinc (10-15 g/l), cadmio (1-2 g/l) y telurio (1-2 g/l). Entonces, mediante una operación de la separación de sólido-líquido mediante la filtración en una prensa filtradora o mediante centrifugado, se obtiene la separación de una corriente de líquido que contiene los metales enumerados anteriormente en las concentraciones respectivas, a partir de un residuo sólido que contiene vidrio (d < 0,1 mm), silicio, titanio y plata.

35 Esta fracción puede ser utilizada como materia prima secundaria junto con las materias primas primarias en procedimientos convencionales de fabricación para la producción de compuestos de Si, Ag y Ti. Por el contrario, la parte líquida, que consiste en la solución alcalina, contiene todos los metales restantes juntos. El hierro y el aluminio son precipitados como hidróxidos con la adición de agentes alcalinos hasta valores de pH de 6,5-7. Los sólidos son separados de la solución mediante filtración en una prensa filtradora o mediante centrifugado. En la corriente de líquido se separa el cinc del cadmio y del telurio a un pH entre 8 y 10, normalmente a pH de 8,5, normalmente mediante la adición de NaOH 2,5 M para obtener la precipitación cuantitativa de cinc como su hidróxido. Tras una separación adicional de sólido-líquido para la separación de hidróxido de cinc, se lleva a cabo la separación selectiva de telurio mediante precipitación a un pH de entre 12 y 14, normalmente un pH de 12.

(2.c) Recuperación de telurio

45 La solución que contiene telurio es enviada a una etapa subsiguiente de recuperación, en la que se puede recuperar el telurio de forma conveniente en forma metálica o como un óxido (Te<sup>0</sup>, TeO<sub>2</sub>). El telurio metálico puede ser preparado partiendo de la solución de telurito sódico mediante la reacción:



50 Esta reacción se lleva a cabo a una temperatura de 40-50°C, en una célula con ánodos de acero inoxidable y trabajando a una densidad de potencia de 150-170 A/m<sup>2</sup>. De forma alternativa, es posible operar en condiciones potencioestáticas aplicando a la célula un potencial de 2-2,5 V. El tiempo de electrodeposición varía desde 2 a 3 días y la célula puede trabajar en lotes o continuamente, también adoptando, posiblemente, una recirculación de la solución electrolítica.

También se puede utilizar el mismo licor de lixiviación alcalina para la producción de óxido de telurio mediante precipitación. Con este fin, se añade a la solución de telurito ácido nítrico concentrado (conc. > 5M) para alcanzar un pH de 5-6. En este intervalo de pH, el óxido de telurio (en la forma de nitrato básico  $\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ ) tiene la menor solubilidad y precipita así, mediante filtrado, lavado y secado, el precipitado, obteniéndose un producto que tiene una pureza de aproximadamente 98%.

También se pueden llevar a cabo, convenientemente, las mismas etapas de recuperación en el caso de una lixiviación ácida-oxidante tras la separación de hierro, aluminio y cinc según se ha descrito en 2b.

#### (2.d) Recuperación de cinc

La recuperación de cinc puede llevarse a cabo de dos formas diferenciadas: recuperación electrolítica de metal de cinc y recuperación de óxido de cinc mediante calcinación del hidróxido precipitado. Aunque se utilizan habitualmente estas operaciones en el campo de la hidrometalurgia, solo pueden ser llevadas a cabo si se llevaron a cabo operaciones de purificación corriente arriba según se ha descrito en 2b. En particular, el cinc metálico puede producirse mediante electrodeposición sobre los cátodos de aluminio. Las condiciones operativas incluyen el uso de ánodos fabricados de aleación de plomo-antimonio, temperatura de 20-40 °C, condiciones de pH en el intervalo de 4-6 y agitación moderada. En condiciones potencioestáticas, se aplica un potencial de 4V a la célula, mientras que en las condiciones galvanostáticas se aplica una densidad de corriente de 200 A/m<sup>2</sup> a la célula, adoptando un tiempo de deposición entre 1 y 2 días. El consumo energético de esta operación, que se produce con aproximadamente un 90 % de producción de corriente faradaica, es de 2,3-2,7 kWh/kg de Zn. La célula electrolítica está dotada de un sistema de agitación neumática capaz de proporcionar un rendimiento mejorado con respecto a la agitación mecánica más común y también proporciona un sistema de filtración y una recirculación continua de la solución electrolítica. El cinc metálico producido de esta manera satisface los estándares comerciales, dado que tiene una pureza > 98%.

Se puede producir óxido de cinc mediante deshidratación del hidróxido precipitado. Este procedimiento proporciona un tratamiento térmico a una temperatura de aproximadamente 300°C, durante 3 horas, en una atmósfera de aire.

La presente invención tiene las siguientes ventajas:

- 1) Posibilidad de tratar simultáneamente, y de forma automatizada, paneles a base de silicio (cristalino y amorfo) y paneles de CdTe.
- 2) Consecución de objetivos mínimos de la EU para la recuperación de materiales impuestos también únicamente por las operaciones físicas.
- 3) Capacidad para evitar el tratamiento térmico de los módulos utilizando disolventes tales como una mezcla de ciclohexano-acetona.
- 4) Lixiviación para la extracción de metales llevada a cabo únicamente en una fracción del panel igual a un 10% de su peso total, recuperando un 90% del volumen del equipo en la sección química.

Aunque las operaciones típicas de hidrometalurgia tales como lixiviación, precipitación y electrólisis son de conocimiento común en la industria, se propone aquí como un elemento más innovador su aplicación particular, que los técnicos en el campo no pueden llevar a cabo sin las especificaciones aquí propuestas. También se debería señalar que, si los desechos suministrados proporcionan, como es el objeto de la invención, la posibilidad de suministrar distintos tipos de paneles solares, todas las operaciones propuestas por los anteriores procedimientos no serían aplicables con sus especificaciones técnicas, ni con su desarrollo. Esto es debido a la presencia de otros elementos tales como cinc y estaño, que harían ineficaces las operaciones de purificación y de recuperación aquí propuestas.



## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de tratamiento de paneles fotovoltaicos de silicio y de cadmio-telurio, juntos o por separado, que comprende (1) operaciones preliminares físicas, (2) operaciones de extracción y de recuperación químicas en una relación de cooperación, comprendiendo dichas operaciones las etapas de:
  - 5 - aplastamiento, trituración y cribado hasta dimensiones de 1 mm y de 0,1 mm para obtener tres fracciones, una fracción gruesa que es tratada en serie para eliminar adhesivos y posibles componentes poliméricos adicionales y una separación subsiguiente mediante cribado; una fracción intermedia que puede ser recuperada directamente como vidrio; una fracción fina que es enviada directamente a las subsiguientes etapas de tratamiento que comprenden:
    - 10 - una lixiviación alcalina secuencial bajo una corriente de aire, que comprende una primera etapa de lixiviación alcalina a un pH de 10-12 para extraer y separar, de forma selectiva, telurio y una segunda etapa de lixiviación alcalina a un pH de 12-14 para ser llevada a cabo sobre la materia sólida procedente de la primera etapa de lixiviación alcalina para extraer los metales restantes;
    - 15 - una separación de Al-Zn del licor de lixiviación procedente de la segunda etapa de lixiviación alcalina mediante acidificación hasta un pH <6;
    - una lixiviación ácida a un pH <6, preferentemente un pH de 0,5-2 en el residuo sólido procedente de la segunda etapa de lixiviación alcalina para recuperar Fe y Cd.
  
2. Un procedimiento de tratamiento de paneles fotovoltaicos de silicio y de cadmio-telurio, juntos o por separado, que comprende (1) operaciones preliminares físicas, (2) operaciones de extracción y de recuperación químicas en una relación de cooperación, comprendiendo dichas operaciones las etapas de:
  - 20 - Aplastamiento, trituración y cribado hasta dimensiones de 1 mm y de 0,1 mm para obtener tres fracciones, una fracción gruesa que es tratada en serie para eliminar adhesivos y posibles componentes poliméricos adicionales y una separación subsiguiente mediante cribado; una fracción intermedia que puede ser recuperada directamente como vidrio; una fracción fina que es enviada directamente a las subsiguientes etapas de tratamiento que comprenden:
    - 25 una etapa de lixiviación ácida-oxidante a un pH de 2-5,5, utilizando, preferentemente, dióxido de hidrógeno como oxidante; seguida de etapas secuenciales de alcalinización y de separación sólido/líquido con etapas de recuperación de metales mediante una precipitación secuencial de los hidróxidos correspondientes a un pH creciente desde un pH de 4 hasta un pH de 14 para recuperar Fe, Al, Zn, Cd y Te.
  
3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que se lleva a cabo una recuperación de telurio en forma metálica mediante electrólisis a partir de una solución alcalina o, de forma alternativa, en forma de un óxido básico ( $\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ ) mediante precipitación; haciendo que recircule, preferentemente, hasta la parte superior del reactor de lixiviación, la solución gastada procedente de la electrólisis de telurio.
  
- 35 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la recuperación de cinc se lleva a cabo mediante electrólisis o, de forma alternativa, en forma de un óxido mediante precipitación y un tratamiento térmico; haciendo que recircule, preferentemente, hasta la parte superior del reactor de lixiviación, la solución gastada procedente de la electrólisis de cinc.
  
- 40 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la eliminación de adhesivos y de posibles polímeros adicionales se lleva a cabo mediante un tratamiento químico con disolvente, seguido por las etapas de secado y de cribado con tamices de 5 mm y de 0,1 mm.
  
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la eliminación de adhesivos y de polímeros adicionales se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico a la temperatura de degradación de dicho adhesivo y de dichos polímeros y tras las operaciones de cribado a 1 y 0,1 mm.
  
- 45 7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que las operaciones de lixiviación ácida y básica son llevadas a cabo con agitación, a una temperatura de 40-60°C, con una relación de sólido/líquido de 1:1 o 1:2.

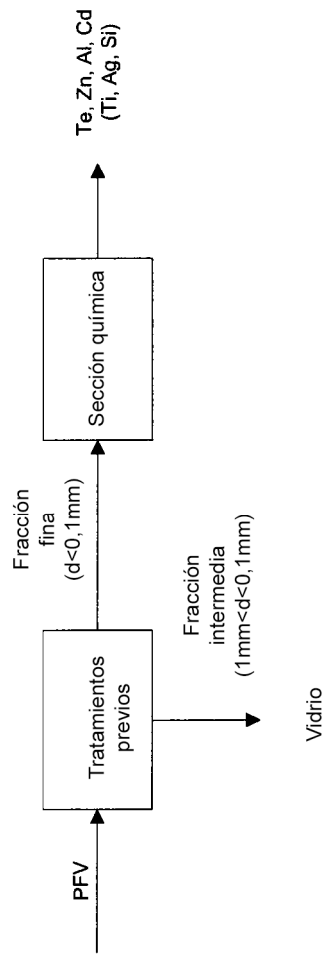


Fig. 1: diagrama de bloques del procedimiento completo de recuperación de los módulos fotovoltaicos

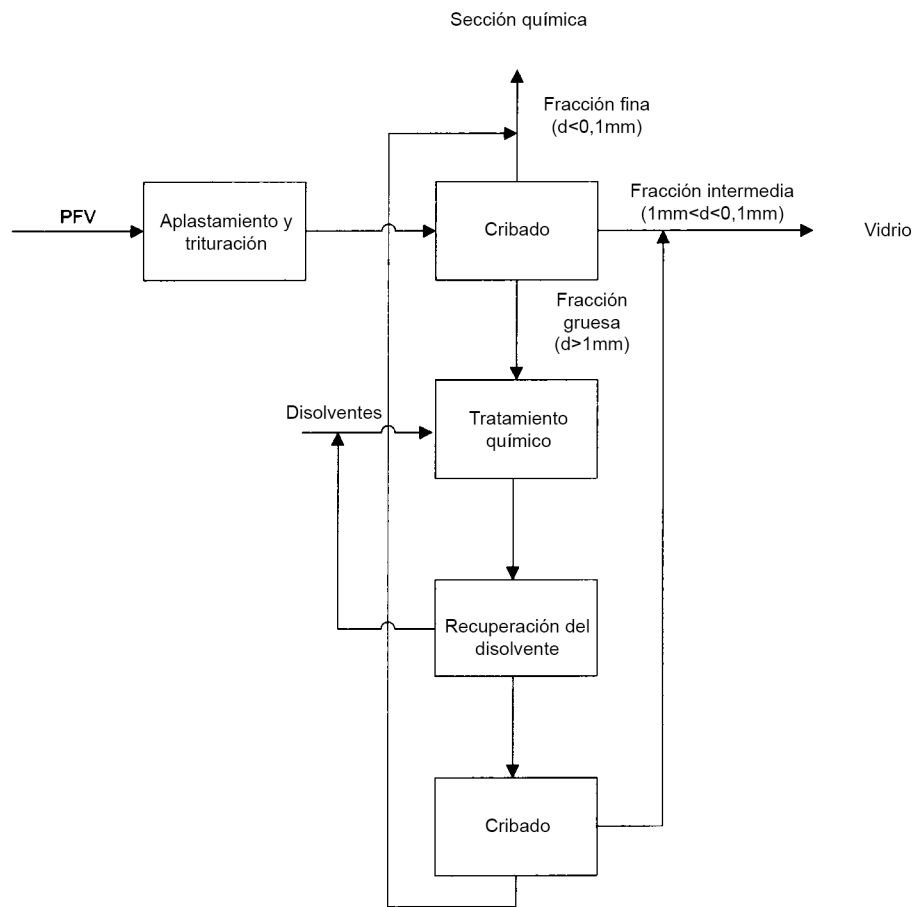


Fig. 2: diagrama de bloques de la sección de tratamiento previo

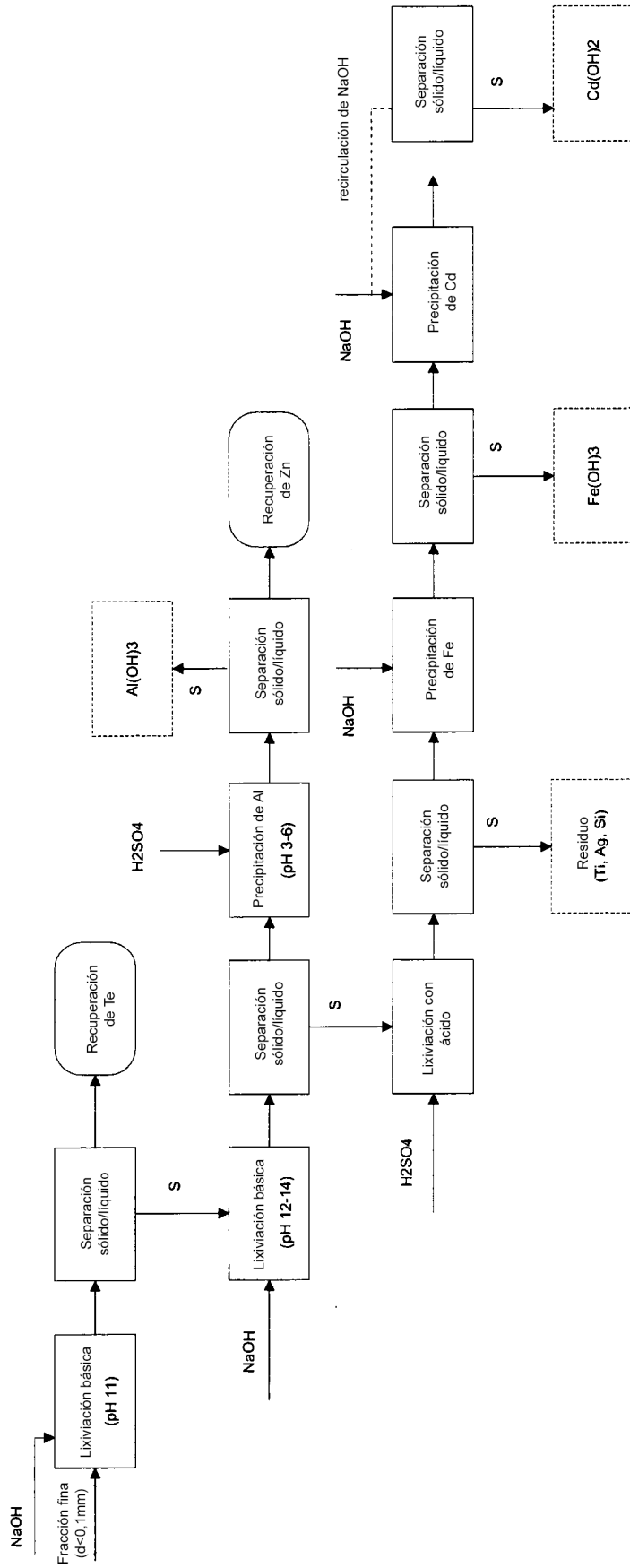


Fig. 3: diagrama de bloques de la sección química