

2023年度成果報告会 プログラムNo.41

太陽光発電主力電源化推進技術開発／動向調査等／ 太陽電池モジュールのリサイクルに関する調査

発表日：2024年2月2日

国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構

発表者名 森部昌一

*団体名(企業・大学名など) (株)三菱総合研究所

問い合わせ先 (株)三菱総合研究所 E-mail:mmoribe@mri.co.jp

1. 目的

太陽電池モジュールのリサイクルに関わる国内の技術開発動向、普及動向、政策動向、実施事例などの調査に加え、ガラスの再利用の状況調査、災害時のリサイクル状況を把握するための調査、使用済太陽光発電設備の排出量予測の精緻化を実施する。

太陽電池モジュールの分離・マテリアルリサイクル技術開発等の取組の参考となる基礎情報を収集・整理する。

2. 期間

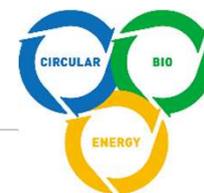
2020年7月13日～2025年3月31日

3. 目標(最終)

2024年度までに、リサイクルに関わる調査結果を、太陽電池モジュールの分離・マテリアルリサイクル技術開発へフィードバックする。

4. 成果・進捗概要

動向調査については定期的にリサイクル技術開発へフィードバックを実施。ガラスの再利用の状況調査については太陽電池由来のガラスに関するグラスウールの受入条件・ポテンシャルを検討。その他調査項目については概ね実施予定を完了。



PV由来ガラスの受入可能性調査 検討の全体フロー

- PV由来ガラスのガラスウール用途での受入可能性を検討するため、以下のとおり調査を計画・実施。
- PV由来カレット評価の結果を受け、当初予定していた受入可能性調査（試作）に加えてアンチモン揮発試験、溶出試験（カラム試験）についても実施。

① 調査計画の詳細設計

- 検討体制構築

② 太陽電池モジュール由来 ガラスカレットの評価

- パネル組成・微量成分に係る情報整理
- 分析結果の評価、整理

③ 受入可能性調査の実施

- PV由来カレットサンプル調達
- カレット組成分析、評価
- ガラスウール試作
- ガラスウール溶出試験

+

アンチモン
揮発試験の実施

④ リサイクル実証に向けた 基礎調査・追加品質評価

- リサイクル実証に向けた基礎調査
- 追加品質評価

+

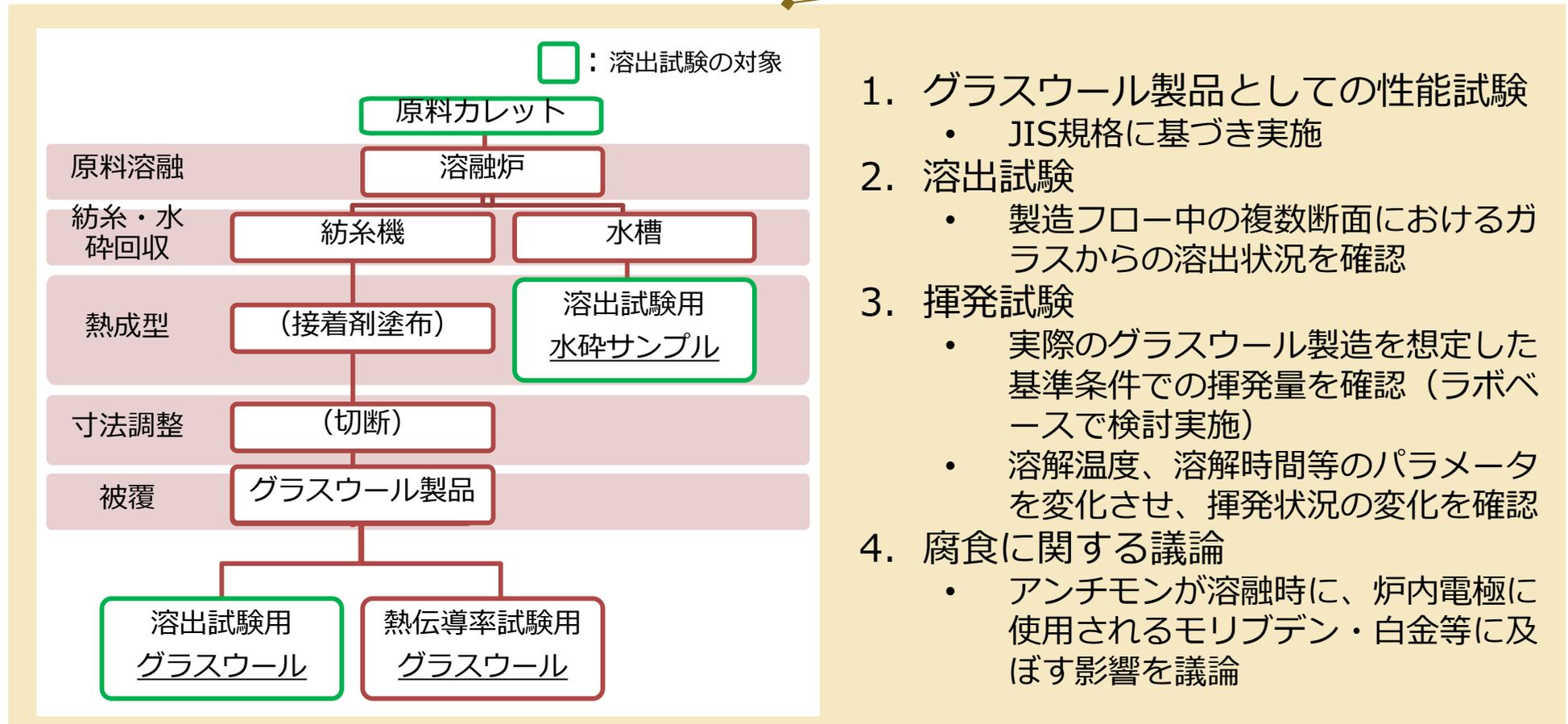
アンチモン
溶出試験の実施

⑤ 検討結果の取りまとめ

- 受入条件の整理

③受入可能性調査の実施 実施内容

- 「受入可能性調査」として、グラスウールメーカーにて3種類のPV由来ガラスカレットを原料として、グラスウール製品が製造可能かつ販売できる品質（JIS規格）を満足できるか、また、アンチモンの溶出がどの程度かを調査。



③受入可能性調査の実施 結果概要

1. グラスウール製品としての性能試験

- 製造時の様子や熱伝導試験の結果から、十分に製品化ができると判断。

2. 溶出試験

- グラスウール最終製品はガラスカレット・水砕カレットより一桁高いオーダー（0.1～0.3mg/L）でアンチモンが溶出。
- グラスウール製品は屋外で留置される可能性がそれほどないことから、屋外での留置時間が長いカレット等、工場からの排水に含まれるアンチモンについて今後追加検討の必要があるのではないかと議論された。
- ガラスからのアンチモン溶出試験方法についてはより適切な手法を検討する必要性が示唆された。

3. 揮発試験

- 投入アンチモン量、溶解温度、滞留時間、溶融雰囲気の水蒸気分圧や原料の影響で揮発量は増減したが、アンチモン濃度が人体・設備等に影響を与えるほど高くなることは考えにくく、特段これ以上の追加調査は必要ないと結論づけられた。

4. 腐食に関する議論

- アンチモンの影響による腐食は発生はするが、それほど影響が大きくないことから、経年劣化等への一般的な対策により対応可能（追加で検討を行う必要はない）。

③受入可能性調査の実施 結果を踏まえた考察

- 受入可能性調査の結果、グラスウール製品の品質、揮発量、炉内電極に及ぼす影響の観点では太陽電池モジュール由来ガラスカレットの使用に問題ないことが示唆された。
- 一方、溶出試験については追加試験が必要との検討結果となった。

受入基準項目		検討の結果得られた方向性
カレットの大きさ		粒度2~4mmのサンプルは炉への悪影響の懸念あり
成分	ヒ素	ヒ素は含まれないケースもあるため、基本的には「含まない」ことが受入基準か
	アンチモン	アンチモンは含むケースが多いため、以下の3点を確認のうえ、適切な基準を設定する必要。
		①アンチモンがグラスウール製品及びガラスカレットから溶出するか
②アンチモンがグラスウールの溶解時にどれだけ揮発するか		
	③アンチモンのモリブデンや白金に対する腐食に関する情報	
異物	有機物	有機物（フィルム）の残存状況に懸念
	鉄片	金属球の混入に懸念

受入可能性調査項目	調査結果
グラスウール製品としての性能試験	十分に製品化可能
溶出試験	屋外で留置されるガラスカレットについて、手法を検討の上追加試験が必要
揮発試験	人体・設備等に影響を与えるレベルではなく、問題なし
炉内電極に及ぼす影響（腐食に関する議論）	腐食の影響は大きくなく、一般的な対策により対応可能

④リサイクル実証に向けた基礎調査・追加品質評価

溶出試験の実施

○目的

- 太陽光発電パネル由来のガラスカレットに含有するアンチモンの溶出量を、ISO21268-3に準じたカラム溶出試験により分析し、実環境の保管状況における溶出特性（溶出傾向、最大濃度、積算溶出量等）を確認する。

○試験内容

1) 対象試料

- ・ P V由来のカレットガラス（以下参照）

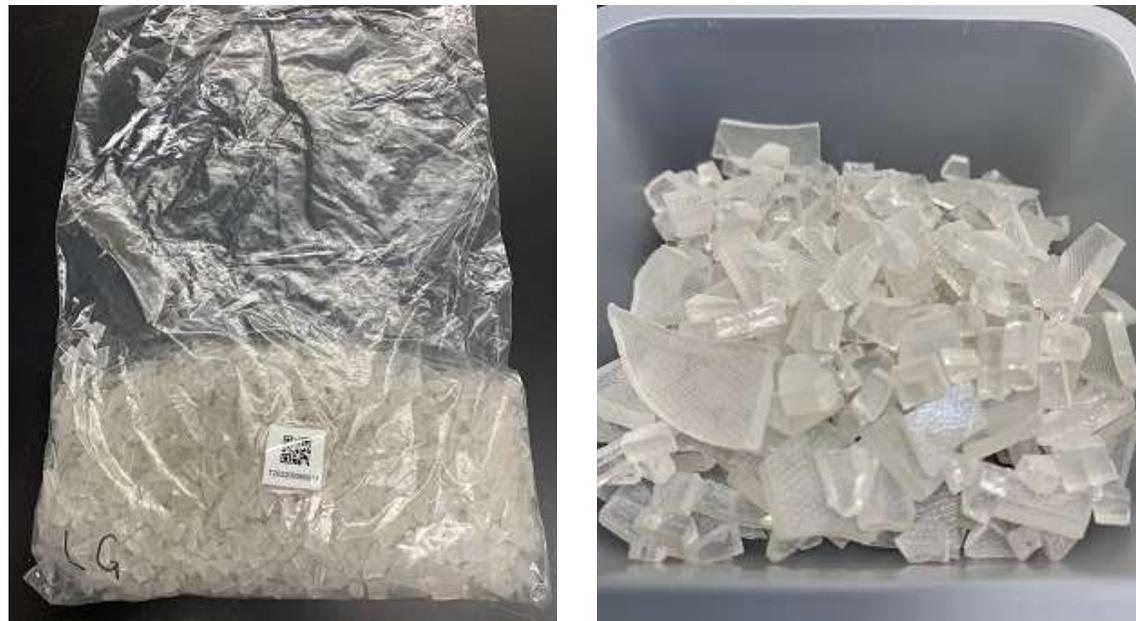


図 試料外観

④リサイクル実証に向けた基礎調査・追加品質評価

2) 溶出試験の試験操作

- 内径50mm、高さ300mmの亚克力樹脂製カラムを用いて上向流カラム通水試験を実施。試料の流出を防ぐためにカラム頂部と底部に孔径1 μ mのプレフィルター（5種Aろ紙）を設置し、試料をカラムに充填。
- カラム溶出試験は、温度20℃の恒温室内で行った。通水溶媒にはイオン交換水を用い、ペリスタポンプを使用して溶媒をカラム底面より300mm/dの速度で液送り内部を飽和させた後、72時間静置。その後、流量を37.5mL/hに調整して溶媒を上向流でカラムに送液。
- カラム溶出液の採取は、累積液固比0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0となった時点（合計7点）より、それぞれ200mLポリ容器に60分間（約38mL）行った。
- 試料のカラム充填時の諸元及び溶出条件、カラム溶出試験の実施状況は以下のとおり。

表 カラム充填諸元及び溶出条件

No.	項目	カラム ϕ 50xH300mm	備考
①	充填物の種類	PVカレットガラス	
②	カラム直径 (cm)	5.0	
③	カラム断面積 (cm ²)	19.6	
④	充填高さ (cm)	28.4	
⑤	充填容量 (cm ³)	558	
⑥	試料量 (g)	715.9	
⑦	試料の材料密度 (g/cm ³)	2.5	推定値
⑧	乾燥密度 (g/cm ³)	1.28	
⑨	間隙率	0.49	
⑩	間隙体積 (mL)	271.3	
⑪	通水流量 (mL/min)	0.625	\approx 37.5mL/h
⑫	空間速度[SV] (回/hr)	0.138	⑪/⑩ \times 60
⑬	単位面積流速 (cm/day)	46	⑪/③ \times 60 \times 24
⑭	実流速 (cm/day)	94	⑬/⑨
⑮	トラバタイム (day)	0.30	④/⑭
⑯	試験終了時間 (day)	8.0	⑰/⑪/60/24
⑰	通水量 (mL)	7,159	累積液固比10(⑥ \times 10)

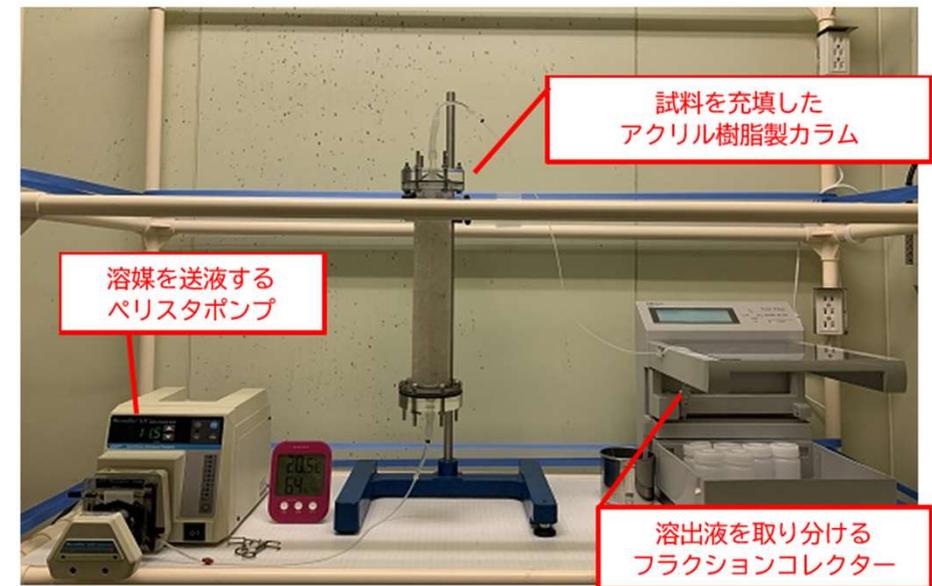


図 カラム溶出試験の実施状況

- 充填高さ（④）は高さ30cm満たないが、同一の試料で確保できた量であり、試料由来を明確にするため他の試料を足さずに試験を行った。

④リサイクル実証に向けた基礎調査・追加品質評価

3) 分析項目

- 採取した7点の溶出液を、土壌の汚染に係る環境基準（平成3年8月環境庁告示第46号）の溶出液調製法に準じ、孔径0.45 μ mメンブレンフィルターでろ過した後、アンチモンをICP質量分析計で分析した。また、溶出液の水素イオン濃度と電気伝導度を分析した。
- 分析項目、分析方法および定量下限値を下表に示す。

表 分析項目、分析方法及び定量下限値

分析項目	分析方法	定量下限値 及び単位
アンチモン(S b)	I C P 質量分析法 (Sb換算)	0.001 mg/L
水素イオン濃度 (p H)	ガラス電極法	- pH
電気伝導率 (E C)	電極法 (25℃換算)	1.0 mS/m

④リサイクル実証に向けた基礎調査・追加品質評価

○試験結果

- 下表にカラム溶出試験の分析結果一覧を示す。
- 累積液固比とアンチモン濃度の関係を下図に示す。

表 カラム溶出試験 分析結果一覧

試料名	カラム通水液			
	累積液固比	Sb	pH	EC
		単位：mg/L	単位：-	単位：mS/m
通水液（ブランク）		<0.001	5.8	<1.0
カラム溶出液	0.1	0.035	7.6	4.5
	0.2	0.022	7.6	3.7
	0.5	0.016	7.5	3.0
	1.0	0.007	7.3	2.4
	2.0	0.004	7.1	1.4
	5.0	0.003	6.6	<1.0
	10.0	<0.001	6.1	<1.0

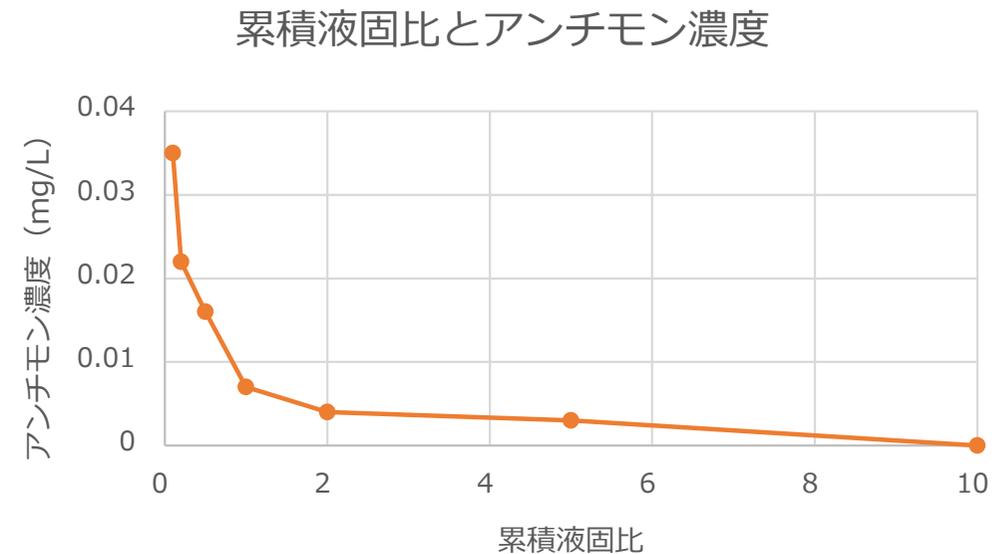


図 累積液固比とアンチモン濃度

④リサイクル実証に向けた基礎調査・追加品質評価

○まとめ

1) 溶出傾向と最大濃度

- アンチモン濃度は、累積液固比0.1が最も高く 0.035 mg/L となった。その後、累積液固比に応じて濃度が減少し、累積液固比10.0では定量下限値未満 (< 0.001 mg/L) となった。
- アンチモンの酸化物や化合物における溶解度は、一般にアルカリ性において大きくなる。しかし、カラム溶出液のpH値は全般に中性付近で推移しており、pHに依存したアンチモン溶出挙動ではないと推察される。
- EC値はアンチモン濃度の高い累積液固比0.1の時に4.5 mS/mであり、きれいな環境水（雨水など）のレベルであった。アンチモンと同様に累積液固比の推移に応じて低減した。
- また、ろ過前のカラム溶出液に僅かな白濁が目視で確認され、その白濁の程度は試験の時間経過とともに次第に薄くなっていたことから、アンチモンの溶出は、ガラスの微粒子の流出に伴いガラスそのものに含まれるアンチモンが検出された可能性が示唆された¹⁾。

(注釈)

1. 測定検液であるろ過後のカラム溶出液では目視による白濁は確認されなかったが、ろ紙孔径(0.45 μ m)よりも細かい粒子が通過している可能性も考えられる。

④リサイクル実証に向けた基礎調査・追加品質評価

2) 積算溶出量（溶出総量）と環境安全性評価

- 本試験の結果から得られたアンチモンの積算溶出量(液固比10)とアンチモンの指針値²とを比較することで、環境安全性の評価を行った。環境安全性は、土壤環境基準での評価³を参考にし、下式を用いた。(式1)

$$\text{液固比10の溶出総量(mg/kg)} \leq \text{指針値(mg/L)} \times 10(\text{L/kg}) \dots \dots \dots \text{(式1)}$$

- カラム溶出液のアンチモン濃度は、採取時間60分間に溶出した液の測定値⁴であるが、ここでは下図の折れ線グラフをアンチモン濃度の推移と仮定する。また、累積液固比0から0.1について累積液固比0.1から0.2の傾きを外挿した。この時、積算溶出量は折れ線グラフの下部に当たる面積である。
- 折れ線グラフ下部の面積より求めたアンチモンの積算溶出量は 0.030mg となり、試験に供した試料重量当たりの溶出量は、0.041mg/kgであった。式1で算出するアンチモンの評価基準値0.2mg/kgと比較すると、1/5程度であり環境安全性に問題はないと考えられる。

累積液固比とアンチモン濃度

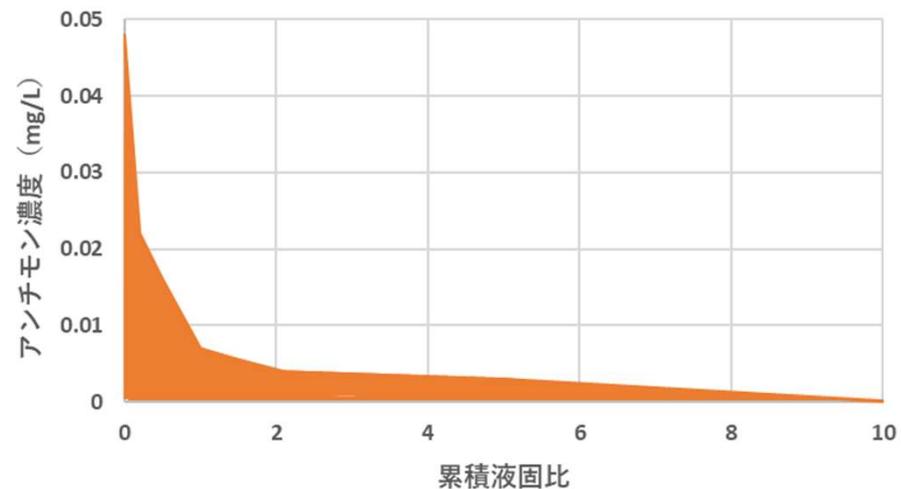


図 累積液固比とアンチモン濃度（補正後）

(注釈)

2. 本試験の対象としているアンチモンは、人の健康の保護に関連する物質ではあるが、公共用水域等における検出状況からみて直ちに環境基準とはされておらず、引き続き知見の集積に努めるべきものとして要監視項目となっており、0.02mg/Lの指針値が定められている。
3. 土壤環境基準は、液固比10で実施される溶出試験方法(平成3年環境庁告示第46号)により、地下水環境基準を参考として定められる土壤環境基準を用いて評価されている。
4. カラム溶出液濃度は、採取中60分間の平均濃度と推測される。

④リサイクル実証に向けた基礎調査・追加品質評価

3) アンチモン溶出率

- 試料中のアンチモン含有量は、1,900mg/kg-Sb₂O₃換算（依頼者提供値）である。カラム溶出液に含まれるアンチモンの積算溶出量を算出し、含有量あたりの溶出率を求めた。
- 試料中のアンチモン含有量 1,900mg/kg（Sb₂O₃換算）より、カラムに充填した試料量715.9gに含まれるアンチモンの絶対量（Sb換算）は 1,136mg であり、前頁の図の折れ線グラフ下部の面積より求めたアンチモンの積算溶出量は 0.030mg であるため、試料に含まれるアンチモンからの溶出率は約0.003%となり、溶出率はわずかであることが確認された。

⑤検討結果の取りまとめ

- 以上の検討を踏まえ、グラスウール用ガラスカレット受入に係る主な項目を硝子繊維協会にて検討した。

グラスウール用ガラスカレット受入に係る主な項目

2021年10月(第1版)
2023年1月(第2版)
硝子繊維協会

＜特記事項＞			
※ 本内容は目安であり、詳細はグラスウールメーカーの納入仕様書による。			
※ 本内容はグラスウールメーカーの受入に係る検討項目であり、ガラスカレットメーカーの調達基準とは異なる。			
区 分		大きさ	許容量
種 類	ガラス (含む強化ガラス)	カレットの大きさ	2 mm 未満 30 % 以下
		水分率	2～40 mm 70 % 以上
	結晶化ガラス (耐熱ガラス)		2%以下 無いこと
成 分	ヒ素		無いこと
	鉛		1000 ppm 以下
	アンチモン		3000 ppm 以下
異 物	砂利、セラミックス、セメント等		1mm未満 50ppm未満 1mm以上 無いこと
	陶磁器類		1mm未満 50ppm未満 1mm以上 無いこと
	有機物	フィルム、紙、ゴム、木片等	10mm未満 500ppm未満 10mm以上 無いこと
	鉄片	ステンレスを除く	1mm未満 50ppm未満 1mm以上 無いこと
	非鉄金属	アルミ、ステンレス、鉛、銅、金属シリコン 等	1mm未満 50ppm未満 1mm以上 無いこと

出所) 硝子繊維協会

国内の技術開発動向、政策動向、実施事例等の調査

- 技術開発動向について、技術パターン別に以下のように整理を検討中。

No.	技術類型	開発者の例	技術の特徴と課題	対応可能なパネル種類	状態別対応可否
①	加熱処理	新菱、トクヤマ	太陽光パネルを加熱し、接着剤（EVA）を熱分解/焼却してガラスとバックシートを分離。質の高いガラスを回収可能。	結晶Si、薄膜	割れパネル可 両面パネル不可
②-1	圧縮破碎	近畿工業	ロールによる一軸破碎を行い、カバーガラスを剥離する。産物のガラスは粉末状のものが多く、用途先の開拓に課題あり。	結晶Si	割れパネル可 両面パネル不可
②-2		環境保全サービス			
③	ブラスト	未来創造	小球（亜鉛、ステンレス、ガラス等）を投射しガラスを剥離。産物への小球の混入が課題。	結晶Si、化合物系*	割れパネル可 両面パネル可
④	ホットナイフ	エヌ・ピー・シー	熱したナイフでカバーガラスとバックシートの界面を切断。質の高いガラスを回収可能である一方、受入可能なパネルに制限あり。	結晶Si	割れパネルも別装置で可
⑤	PVスクラッチャー	東芝環境ソリューション	高速回転する金属ブラシによりガラスを削り取る。受入可能なパネルに制限があり、リサイクル量増に向け課題あり。	結晶Si	割れない片面パネルのみ可
⑥	パネルセパレータ	ソーラーフロンティア	カバーガラスと基板ガラスの接着部分を切断。開発事業者が生産する化合物系パネル処理のため開発されたが、結晶Siも処理可能。	結晶Si、化合物系*	割れパネル不可 両面パネル可
⑦	PVリサイクルハンマー	タイガーチヨダマテリアル	回転リサイクルハンマー打撃工法を採用し、加熱したパネルをハンマーで打撃することによってガラスを破碎。1度の処理でガラスを剥離回収可能。	結晶Si	割れパネル可
⑧	ウォータージェット	スギノマシン	セル側から水を噴射しセルを剥離することで板状のガラスを回収可能。剥離したセルはフィルタープレス機により脱水後産廃処理。本格稼働を目指し実験中。	(試験中)	(試験中) 割れパネル不可
⑨	単純破碎・選別	—	特別な処理を行わず、廃棄物処理に使用する既存の破碎機・選別機等を用いて丸ごと破碎。異物が多くガラスリサイクルは困難。	結晶Si、薄膜、化合物系*	割れパネル可 両面パネル可
⑩	高度破碎・選別	ハリタ金属	シュレッダー破碎の後、湿式比重選別等により産物を高度に選別する。大量処理が可能である一方、金属とガラスの分離が受入先の満足する水準に到達するかは課題か。	各種対応可	各種対応可

