

# Industrie photovoltaïque : les enjeux de la circularité

D'après la conférence de Yohan PARSA

*Yohan Parsa, directeur Recherche & Développement de Rosi Solar*

**L'entreprise Rosi** est une start-up spécialisée dans la revalorisation et le recyclage des déchets issus de l'industrie photovoltaïque. On fera d'abord un état des lieux rapide de l'industrie photovoltaïque en insistant sur le cycle de vie des équipements qu'elle utilise et produit. On verra ensuite de plus près les deux activités principales de recyclage qui permettent à l'entreprise d'améliorer sa chaîne de valeur.

## 1 Introduction aux enjeux portés par le recyclage dans le domaine du photovoltaïque

### 1.1. Un horizon du marché du photovoltaïque

Les capacités installées chaque année dans le monde pour l'industrie photovoltaïque sont impressionnantes. Au cours des dix dernières années, la croissance annuelle du marché avoisinait les 20 % (*Figure 1*)

## État des lieux du photovoltaïque

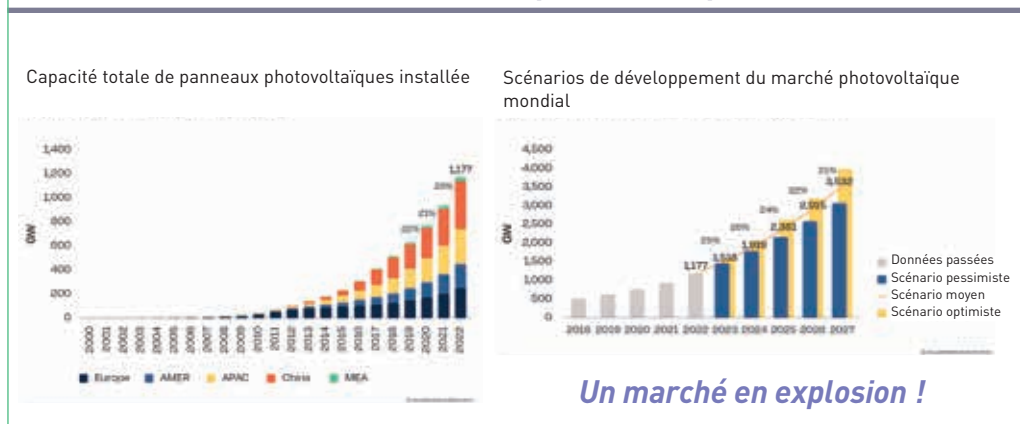


Figure 1

Évolution du nombre de panneaux photovoltaïques installés depuis 2000 dans le monde, et perspectives à l'horizon 2027.

et les scénarios indiquent que la croissance va se poursuivre sur les mêmes bases. Il s'agit donc d'une réelle explosion qui appelle un impérieux besoin de traiter les questions de circularité que va porter ce domaine et les défis associés.

Un grand nombre de technologies existent aujourd'hui pour fabriquer les panneaux solaires : citons-les par leurs matériaux de base : la pérovskite<sup>1</sup>, l'hétérojonction<sup>2</sup> ou le

1. Minéral de formule chimique  $\text{CaTiO}_3$ , composé d'oxyde de calcium et de titane.

2. Les différentes positions que peuvent occuper les électrons dans les atomes n'ont pas toutes la même énergie. Dans les métaux, il peut exister un gros écart d'énergie entre ces positions. L'hétérojonction est le peuplement simultané de plusieurs positions d'énergies très différentes.

monocristallin<sup>3</sup> (Figure 2). En fait, la réalité est que depuis plusieurs années le marché est dominé par un seul métal, le silicium, qui couvre près de 95 % des demandes. La circularité du photovoltaïque, c'est donc essentiellement le cycle de vie du silicium.

### 1.2. Le cas particulier du silicium

Le silicium s'obtient à partir de ressources naturelles, six tonnes de matières premières pour une tonne de silicium (Figure 3). On utilise du quartz (un produit minier) (on entend parfois qu'on utilise du

3. Ici, désigne un panneau solaire dont l'intégralité du silicium provient du même cristal (du même morceau de minerai).

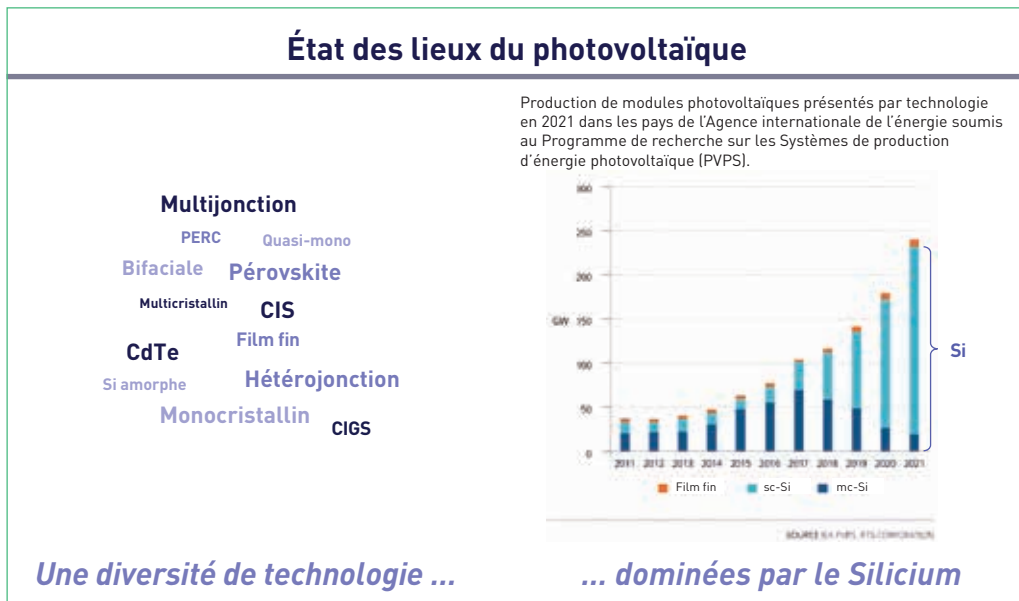


Figure 2

Glossaire de termes et de technologies relatifs au silicium.

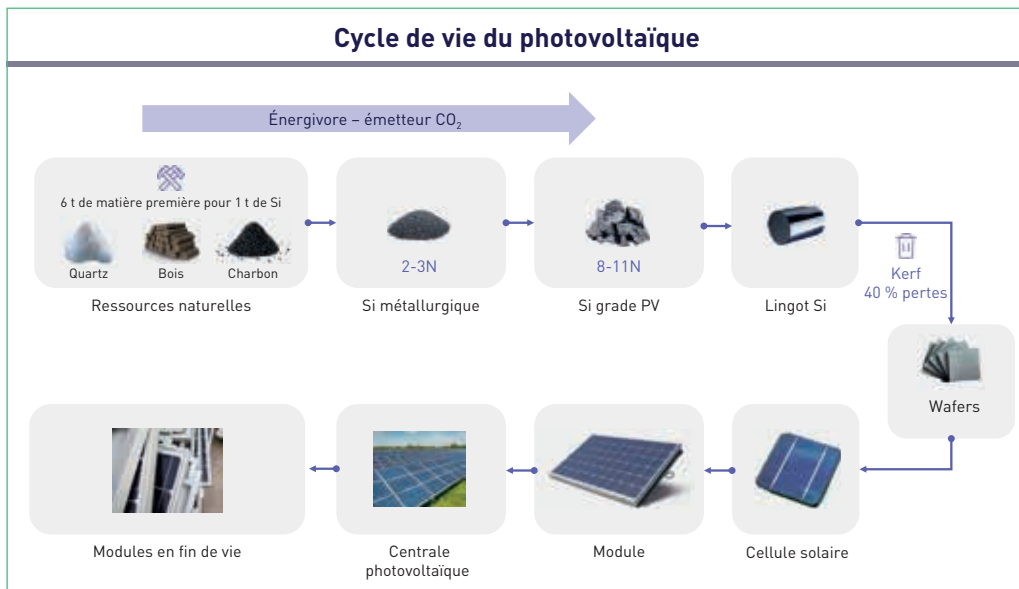


Figure 3

Cycle de vie actuel de l'industrie photovoltaïque. 2-3N et 8-11N désignent le degré de pureté du produit (voir note 4).

sable, mais c'est faux : il faut juste du quartz de qualité suffisante), du bois, du charbon. On obtient ainsi du silicium de qualité métallurgique (de 2N à 3N<sup>4</sup>), c'est-à-dire d'une pureté allant de 99 % à 99,9 %. Ce silicium est ensuite purifié jusqu'à atteindre une qualité suffisante pour un grade photovoltaïque<sup>5</sup>. On va de plus en plus loin dans les niveaux de pureté, qui aujourd'hui peuvent atteindre 9N ou 11N.

Après purification, le silicium est refondu et mis sous forme de lingots, pour permettre son utilisation sous forme monocristalline. Il est ensuite coupé en tranches (*wafers*<sup>6</sup>) qui constituent le matériau de base de l'industrie photovoltaïque. Ces *wafers* sont ensuite travaillés pour la fabrication de cellules solaires : on y introduit une couche anti-réfléctive (la couche bleue) ainsi que des fils de cuivre et d'argent pour conduire l'électricité. Ces cellules sont assemblées dans un module photovoltaïque en les complétant par une couche de verre et du polymère<sup>7</sup>, ainsi qu'un cadre en aluminium.

Ce sont ces modules qui sont finalement installés sur le toit des maisons ou, cela se fait de plus en plus, dans des centrales photovoltaïques où

elles resteront une vingtaine d'années (ce qui correspond à leur durée de vie).

Ce cycle de production assez long est bien connu. Dès les premières étapes, ce procédé est très consommateur en ressources naturelles (six tonnes de ressources pour une tonne de silicium), très consommateur en énergie (la première étape a lieu sous une température de 1 500 °C), et très émetteur de CO<sub>2</sub>. **Il y a ainsi un vrai besoin et un vrai intérêt à aller récupérer et revaloriser toutes les pertes et les déchets de cette chaîne de valeur.**

## 2 Le non-recyclage du silicium : une première source de pertes

### 2.1. Le silicium récupéré sous forme de kerf<sup>8</sup>

La première perte sur cette chaîne de valeur se situe au niveau de la découpe du lingot, où 40 % (en masse) du silicium est perdu. Cette perte se fait sous la forme d'un matériau : le kerf (*Figure 4*). Mais qu'est-ce que le kerf ?

La découpe du lingot de silicium se fait à l'aide d'une scie à fil diamanté (cela permet d'obtenir des tranches) qui est pratiquement aussi épaisse que la tranche qu'on veut couper. Si vous avez déjà coupé un morceau de bois, vous vous rendez bien compte qu'une grosse partie du silicium va être perdue sous forme de sciure (copeaux de silicium). Ces copeaux sont très purs,

4. Unité donnant le nombre de « 9 » présents dans la pureté d'un métal. Par exemple, 2N désigne une pureté de 99 %, et 5N à 99,999 %.

5. Un « grade » désigne le degré de qualité d'une cellule photovoltaïque. Le grade photovoltaïque est le grade de plus haute qualité (cellules sans défauts visibles).

6. *Wafers* : plaquettes.

7. Molécule de grande longueur, composée de la répétition d'un monomère.

8. Kerf : trait de scie.

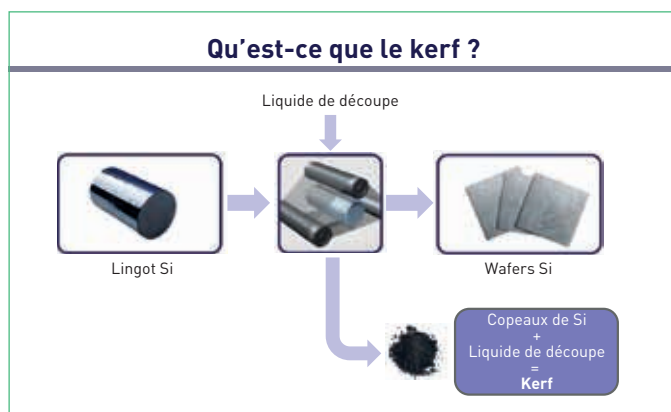


Figure 4

Le kerf désigne le silicium contaminé par le liquide utilisé pour son découpage.

mais ils sont mélangés avec un liquide de découpe qui est en majorité composé d'eau, et avec des lubrifiants, des agents anti-mousse ou des tensioactifs<sup>9</sup>.

Ce « silicium très pur » mélangé avec du liquide de découpe (induisant une contamination carbonée) s'appelle le « kerf », qui est donc à la base un matériau très pur, mais contaminé, et n'est en fait pas du tout revalorisé.

Si on regarde de plus près ce qu'est le kerf, il ressemble à un petit copeau de silicium et n'a donc pas de forme régulière (Figure 5). Sa taille est de l'ordre du micron. Le silicium pur s'entoure d'une couche de silice (oxyde de silicium<sup>10</sup>) qui se forme pendant la découpe. En effet, celle-ci se faisant par abrasion, chauffe la matière et le silicium, très réactif,

s'entoure d'une petite couche d'oxyde par réaction avec l'eau ou l'oxygène qu'il rencontre.

Le polyéthylène glycol<sup>11</sup>, polymère utilisé dans le liquide de découpe, vient par ailleurs s'enrouler autour des particules de silicium ; ses longues chaînes carbonées tapissent la particule de kerf. Toutes

11. Cf. infra.

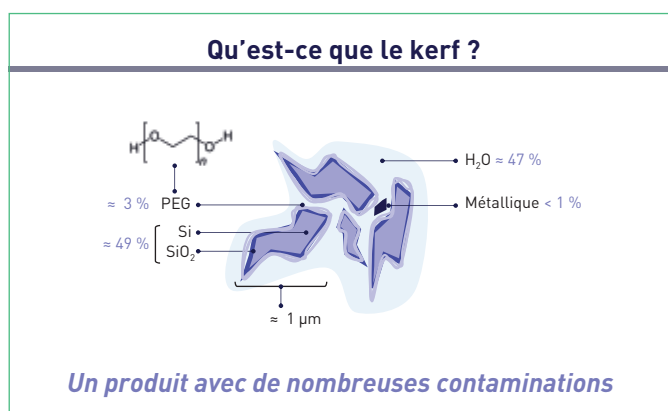


Figure 5

Illustration de la structure du kerf.

9. Espèce chimique permettant d'augmenter la rigidité d'une interface liquide-liquide ou liquide-gaz.

10. Composé chimique de formule SiO<sub>2</sub>.

ces particules vont ensuite s'agglomérer les unes avec les autres, formant des amas un peu plus volumineux et souvent largement humides. Au milieu de ces amas peuvent se trouver des particules métalliques (de l'inox<sup>12</sup> ou de l'aluminium) provenant des supports utilisés pour tenir les lingots lors de la découpe ou des bacs de récupération des sciures.

En résumé, le kerf est constitué de beaucoup de silicium (environ 50 %), de beaucoup d'eau (environ dans les mêmes proportions), et de contaminants : le polyéthylène glycol, l'oxyde de silicium et quelques contaminants métalliques. La composante silicium, très contaminée, est inutilisable directement : c'est ceci qui fonde le besoin d'ajouter au procédé initial, une étape « circulaire » de récupération de la matière. L'enjeu est très

12. Acier inoxydable : alliage d'aluminium, de fer, de chrome et de nickel.

important, car il concerne 40 % de la masse de silicium global.

## 2.2. Le procédé de recyclage du kerf pensé par Rosi

La stratégie de purification du kerf développée par Rosi prévoit plusieurs étapes de traitement de ce déchet : le kerf est d'abord purifié à basse température, séché, conditionné puis repurifié, cette fois-ci à haute température (**Figure 6**). Lors de cet enchaînement, chaque étape a pour but d'éliminer un type de contamination : les contaminants organiques sont retirés dans un premier temps, avant d'éliminer l'eau, les oxydes et enfin les composants métalliques.

Le contaminant organique principal est le polyéthylène glycol, les longues chaînes carbonées entourées autour de la particule de kerf (**Figure 7**). Pour le traiter, on réalise un traitement oxydant en voie aqueuse pour attaquer les liaisons des chaînes de polymère

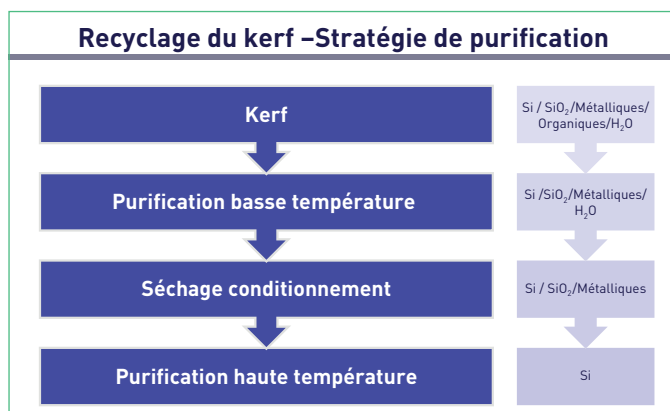


Figure 6

Schéma de principe du procédé de recyclage du kerf.

## Recyclage du kerf – Purification basse température

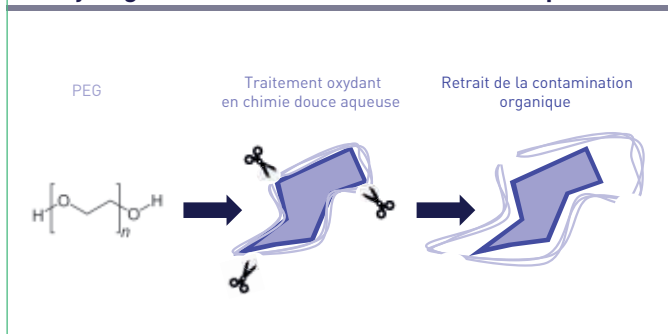


Figure 7

Schéma de principe de l'étape de traitement du polyéthylène glycol.

afin de les découper, de les détacher de la particule de kerf et de les éliminer.

Après cette étape, on obtient un produit humide à 50 % constitué de particules de formes et de tailles très irrégulières. Ces irrégularités empêchent de l'utiliser pour la suite (Figure 8) et on le soumet plutôt à des étapes de conditionnement et de séchage qui fourniront un produit beaucoup plus facile

à l'usage parce que beaucoup plus sec (moins de 5 % d'humidité), de taille homogène et de forme contrôlée. À ce stade, la contamination carbone et la contamination due à l'humidité ont été retirées.

Il reste donc à adresser la contamination en oxygène et en particules métalliques. Pour cela, on va utiliser les hautes températures et des procédés de fusion sur le

## Recyclage du kerf – Séchage et conditionnement

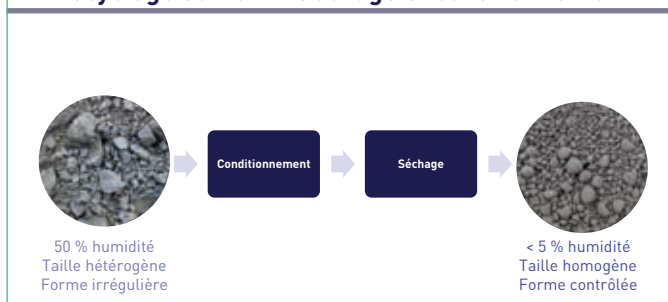


Figure 8

Schéma de principe des étapes de séchage du kerf.

produit séché et conditionné. Deux étapes vont être appliquées (*Figure 9*).

Tout d'abord, **une étape de fusion-désoxydation**, réalisée à plus de 1 500 °C, ayant pour but de retirer la couche d'oxyde et dans un second temps, une deuxième étape pendant laquelle ont lieu un **reconditionnement et une ségrégation<sup>13</sup> des particules**. Cette seconde étape permet de retirer la plupart des particules métalliques, et d'obtenir du silicium sous plusieurs formes (des granules ou des éléments beaucoup plus massifs). Ce silicium se présente sous une forme très précise et il est de grande pureté (de 4N à 5N).

Ainsi, sur la boucle du procédé, on récupère une partie des 40 % de pertes sous forme de silicium de pureté 4N qui peut, soit être réintégrée

13. Enrichissement de certains atomes particuliers dans un alliage.

dans la chaîne de valeur du photovoltaïque au niveau des procédés de purification, soit fermer d'autres boucles de circularité (puisque le silicium est utilisé dans le photovoltaïque, mais aussi dans beaucoup d'autres procédés, notamment la chimie des silicones).

### 3 Le non-recyclage des panneaux photovoltaïques : une autre source de pertes

#### 3.1. Les enjeux du recyclage des panneaux en fin de vie

Ces traitements permettent d'éviter la première grosse perte de silicium dans le procédé photovoltaïque. La deuxième, dont on entend beaucoup plus parler puisqu'elle est visible, est celle qui est associée aux **modules en fin de vie** (*Figure 10*). Ces modules sont généralement désinstallés au bout de vingt ans et la question du recycleur est : qu'est-ce qu'on en fait ?

Entre aujourd'hui et 2050, on aura multiplié par 500 la quantité cumulée de panneaux photovoltaïques en fin de vie qui aura besoin d'être traitée. On est aujourd'hui tout au début de la courbe (voir la *Figure 11* pour l'évolution des besoins mondiaux), le point où la stratégie de traitement doit être étudiée ou décidée. **Le traitement de ces modules s'impose** pour deux raisons. D'une part, **il est impossible pour des raisons écologiques, de se contenter de les enfouir**. Et, d'autre part, comme le marché du photovoltaïque grandit, le besoin en silicium augmente : il y a **une vraie mine urbaine dans ces panneaux en fin de vie**



Figure 9

Schéma de principe de la purification du kerf séché.



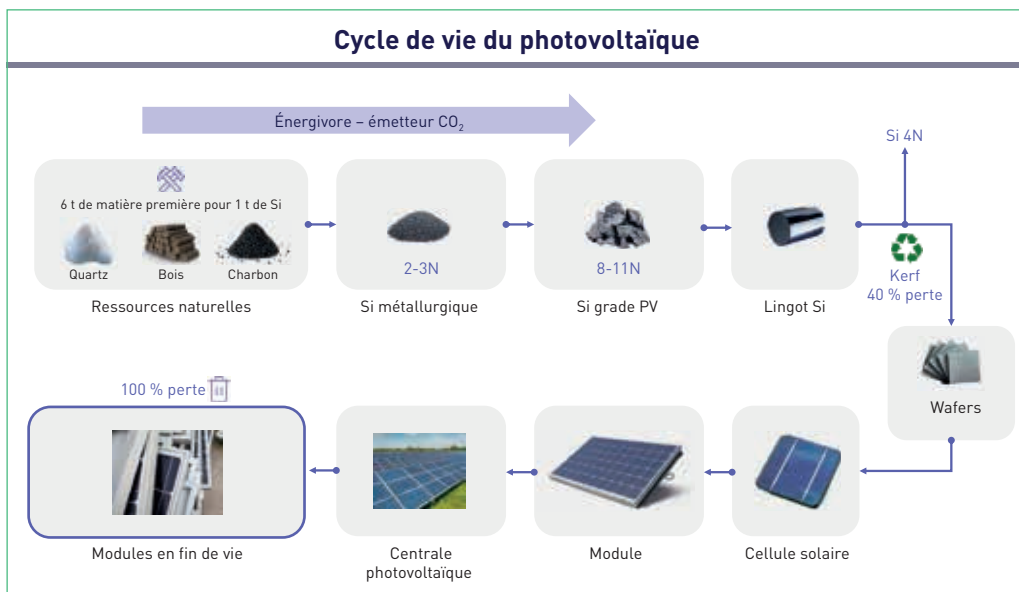


Figure 10

Place des modules en fin de vie sur le cycle de vie de l'industrie photovoltaïque.

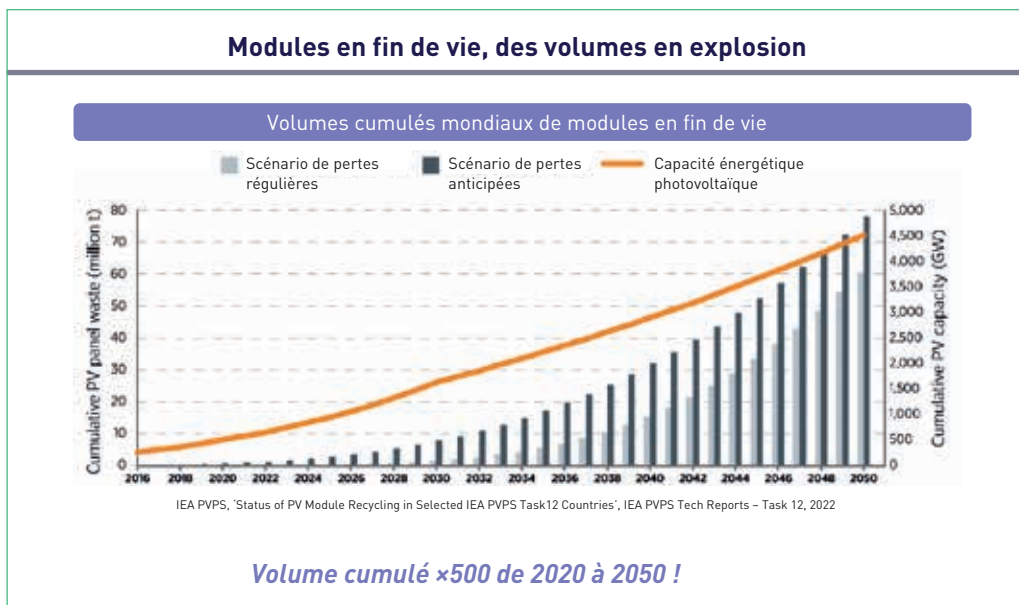


Figure 11

Volumés mondiaux de modules en fin de vie cumulés, en fonction du temps (données et projections).

qui permettrait de récupérer des matériaux qui vont pouvoir eux-mêmes alimenter le marché du photovoltaïque.

Regardons d'un petit peu plus près ce qu'il y a dans un panneau (*Figure 12*, à gauche). L'élément principal est la **cellule solaire**, composée principalement de silicium, mais aussi d'argent, de cuivre et d'aluminium déposés sur la face avant ou sur la face arrière pour conduire l'électricité. Ensuite, on retrouve **une plaque en verre technique**<sup>14</sup> à haute transparence qui protège le module et les cellules. Enfin, à l'arrière du panneau se trouve un **backsheet**<sup>15</sup> (une feuille de polymère) qui permet d'assurer l'étanchéité de la structure. Ces trois éléments sont liés par des couches d'encapsulant (qui est aussi un polymère). Le tout est pris dans un cadre

en aluminium, et un boîtier de jonction à base de cuivre est rajouté pour brancher le panneau.

Finalement, **un panneau est un millefeuille de matériaux**. Le composant le plus présent en termes de masse est le verre qui représente 85 % de la masse totale du panneau, mais on se rend vite compte qu'il ne compte pas beaucoup en valeur à côté des métaux : l'argent, le silicium, le cuivre et l'aluminium. Par exemple, l'argent représente moins d'un pourcent de la masse totale du panneau, mais 50 % de sa valeur (*Figure 12*, à droite).

### 3.2. Les procédés de recyclage des composants d'un panneau photovoltaïque

Les procédés de recyclage actuels se contentent de récupérer le verre et l'aluminium. Dans le cas de l'aluminium, c'est assez simple : il est présent dans le cadre du panneau et on peut le séparer mécaniquement. Le verre, quant à lui, est récupéré pour satisfaire la législation qui impose que 80 % de la masse des panneaux photovoltaïques soient recyclés et, en cassant et broyant le panneau, on arrive bon gré mal gré à séparer le verre du reste et obéir à la directive.

Le point intéressant est que la totalité des matériaux de la cellule ne sont à l'heure actuelle pas du tout adressés. C'est ainsi le cas du silicium et de l'argent notamment alors qu'il y en a un vrai besoin sur le marché. **Chez Rosi, nous avons développé des procédés permettant d'adresser non seulement le verre et**

14. Verre de haute qualité utilisé dans l'industrie des matériaux.

15. Backsheet : feuille dorsale.

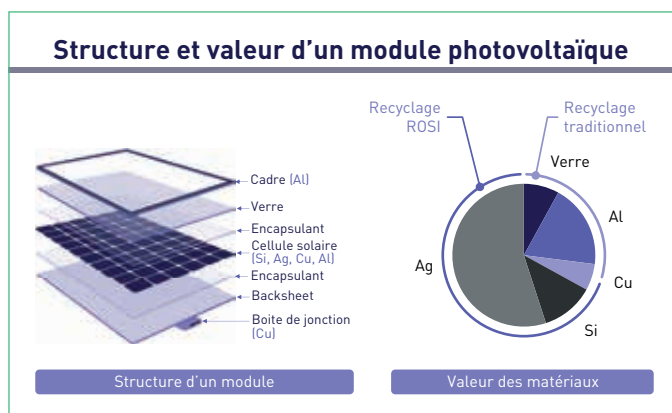


Figure 12

Structure d'un panneau photovoltaïque et valeur des matériaux le composant.

## l'aluminium, mais aussi le silicium et l'argent.

Pour cela, Rosi définit les différentes étapes en adaptant et modifiant des procédés connus. On met ainsi en œuvre le prétraitement, la pyrolyse<sup>16</sup>, le tri mécanique, la gravure chimique<sup>17</sup> et le tri final (Figure 13).

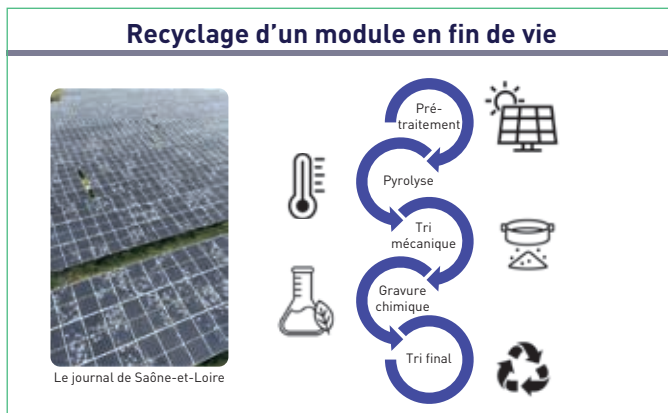


Figure 13

Schéma de principe du recyclage d'un panneau en fin de vie.

### 3.3. L'étape de pyrolyse

Dans l'étape de pyrolyse (Figure 14), on ne cherche pas à récupérer les monomères du

16. Procédé permettant de séparer les atomes d'une espèce par élévation très forte de température et en absence d'oxygène (absence de combustion).

17. Procédé permettant le décapage de zones précises d'un matériau grâce à des produits décapants.

polymère, mais on veut délaminer le module en dégradant thermiquement ses polymères. On va ainsi éliminer ces polymères qui collent les matériaux les uns aux autres, ce qui permettra d'accéder aux matériaux constituant le panneau.

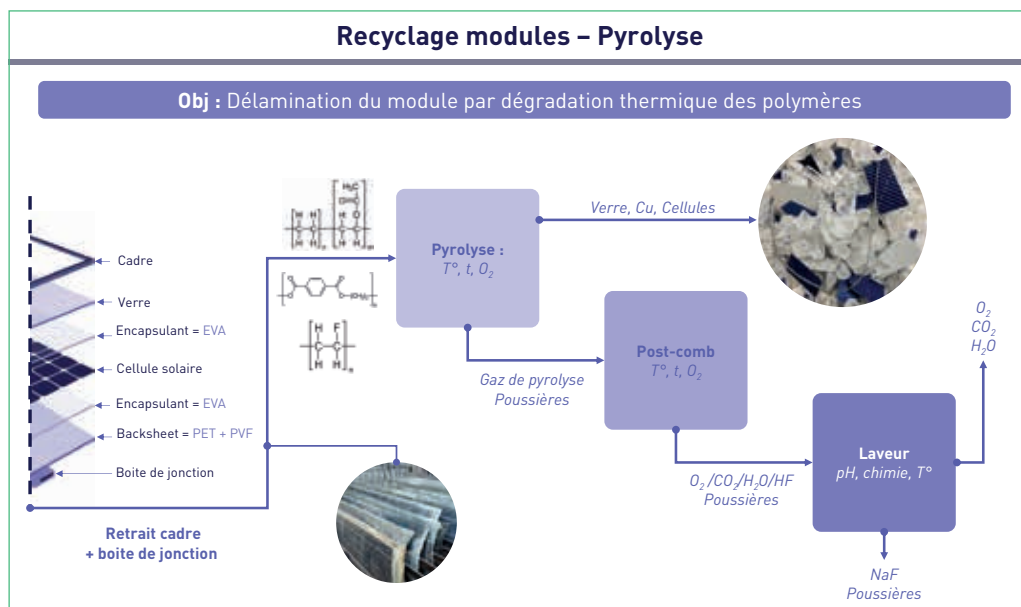


Figure 14

Schématization du processus de pyrolyse.

Les polymères en question sont au nombre de trois : les polymères d'encapsulant (de l'EVA<sup>18</sup>) et ceux présents sur le backsheet (du PET<sup>19</sup> et du PEF<sup>20</sup>). Sur le panneau entier, on applique un premier traitement, relativement facile, consistant à lui retirer son cadre et son boîtier de jonction. On récupère alors les backsheet, le verre et les cellules des panneaux. Ces restes de panneau subissent ensuite une pyrolyse dont, pour rappel, l'objectif est de dégrader thermiquement les trois polymères représentés ici (voir le schéma du procédé *Figure 14*). En contrôlant les paramètres de la pyrolyse, on transforme ces polymères en « gaz de pyrolyse ». Ceux-ci transitent ensuite par une chambre de post-combustion, qui les transforme en gaz simples, oxygène, dioxyde de carbone et vapeur d'eau, ainsi

18. Éthylène-acétate de vinyle.  
19. Polytéraphthalate d'éthylène.  
20. Polyéthylène furanoate.

qu'en acide fluorhydrique (HF), formé à haute température par le PVF<sup>21</sup>, un polymère fluoré. Ce dernier passe en sortie de la chambre de post-combustion, dans un laveur de gaz qui le transforme en NaF<sup>22</sup>, un matériau que l'on peut récupérer sous forme de poussières. **À la fin de la pyrolyse, les gaz relâchés sont uniquement de l'oxygène, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.**

### 3.4. L'étape de tri mécanique complétée par la gravure chimique

Le pyrolysate récupéré, un mélange de matériau, de verre, de cuivre et de cellules photovoltaïques, entre ensuite dans une étape de tri mécanique, où l'on sépare ces différentes fractions (*Figure 15*). Le premier élément à être trié est le cuivre, prêt à rentrer dans le circuit de revalorisation « classique ». Il reste ensuite le verre et des parties de cellules photovoltaïques qui sont reprises par un « tri grossier – verre ». Le verre issu de ce tri est de haute transparence (du verre technique) qui sera repris par une autre chaîne de revalorisation. Il reste encore après ces étapes de traitement, des cellules et des petits éclats de verre qui font l'objet d'une **étape de « tri fin »**, séparant le verre fin des restes des cellules (*Figure 15*).

En fait, on n'est pas au bout du chemin, car on veut aller plus loin pour recueillir les dernières quantités de silicium et d'argent qui sont les deux matériaux les plus motivants pour la filière.

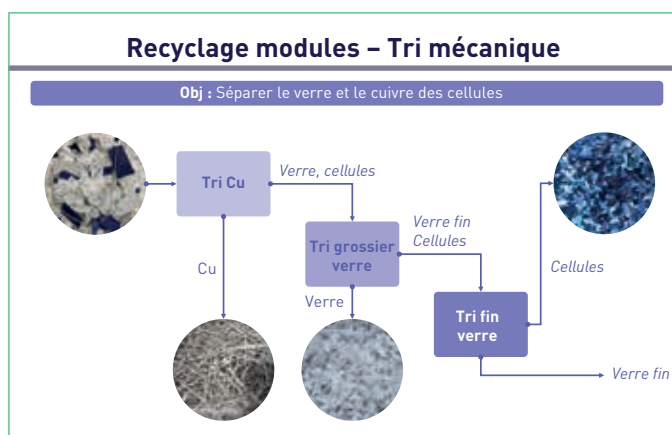


Figure 15

Schématisation du processus de tri mécanique.

21. Polyfluorure de vinyle.

22. Fluorure de sodium.

Dans cet objectif, Rosi et ses collaborateurs ont mis au point **une dernière étape de gravure chimique** (Figure 16). Insistons sur le fait qu'ici il ne s'agit que de détacher les fils d'argent : nous ne faisons pas d'hydro-métallurgie ni essayons de dissoudre ces métaux. Nous évitons ainsi par ailleurs des procédés coûteux et à impact environnemental fort.

Le procédé retenu consiste à détacher les fils d'argent juste par gravure : on conserve

l'intégrité physique du fil, en contrôlant nos paramètres de gravure. Cette gravure chimique fait intervenir des étapes de rinçage et de séchage. Elle fournit en sortie un mix de cellules de silicium et de fils d'argent (les pelotes de la Figure 16 sont des fils d'argent qui ont été détachés des cellules). Ce mix est ensuite soumis à une étape de tri fin qui sépare le silicium et l'argent : **on récupère deux produits critiques purs**.

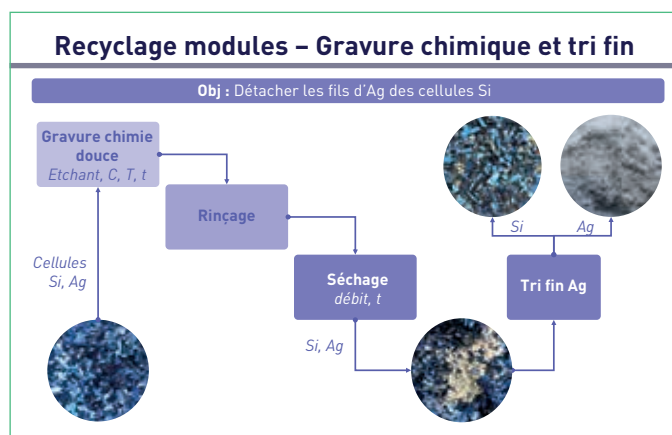


Figure 16

Schématization du processus de gravure chimique.

## Conclusion : les richesses insoupçonnées de la revalorisation

La Figure 17, qui schématise le « bilan réel » du recyclage des panneaux photovoltaïques, diffère de la Figure 10 du « bilan plus modeste », maintenant dépassé et envisagé avant l'arrivée des progrès des techniques du recyclage. Le bilan des activités de recyclage des modules

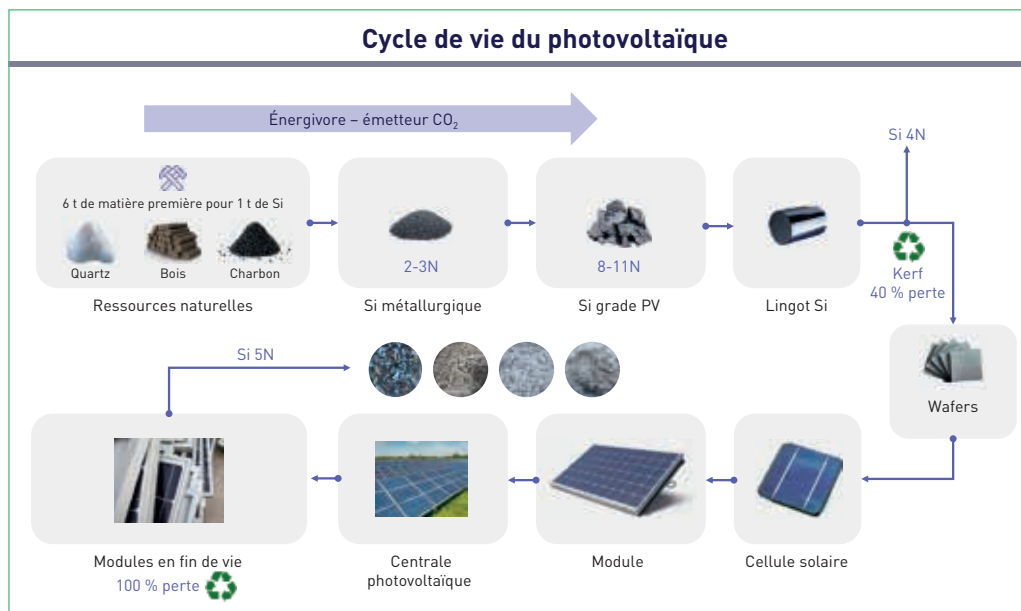
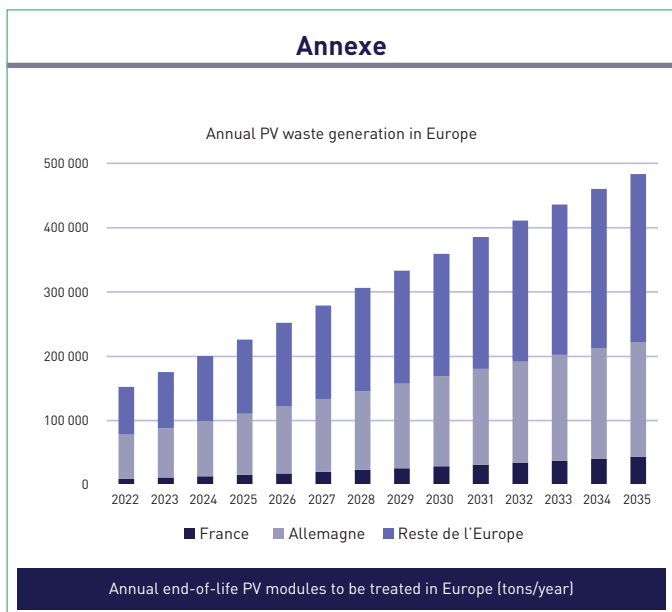


Figure 17

Représentation des 100 % de recyclage des matériaux présents dans les panneaux photovoltaïques en fin de vie.

photovoltaïques en fin de vie présentées dans ce chapitre n'est pas seulement la production de silicium 4N visée prioritairement au départ. C'est aussi celle de silicium 5N et d'autres matériaux, le cuivre, le verre et l'argent, qui chacun retourneront dans leur circuit de valeur. Elle permet d'alléger les contraintes sur les métaux critiques que sont le cuivre et l'argent (**Figure 17**).

La **Figure 17** indique l'évolution de la quantité de déchets de l'activité photovoltaïque en Europe. Si la forte croissance en est l'information fondamentale, il faut aussi remarquer la faiblesse de la part de la France en comparaison de celle de l'Allemagne et du reste de l'Europe. Les résultats présentés dans ce chapitre mettent tout de même en relief la présence des laboratoires et des jeunes industries françaises dans le domaine.



**Figure 18**

Quantité de déchets annuelle due aux panneaux photovoltaïques en fin de vie en Europe en fonction du temps (exprimée en tonnes par an).