



Anna KUCZYŃSKA-ŁAŻEWSKA*, Ewa KLUGMANN-RADZIEMSKA**

Kluczowe zagadnienia procesu recyklingu zużytych modułów fotowoltaicznych I i II generacji

Streszczenie: W ramach technologii fotowoltaicznych wyróżniamy obecnie trzy generacje. Pierwsza z nich to ogniwa z mono- i polikrystalicznego krzemu (c-Si), druga obejmuje ogniwa wykonane na bazie technologii cienkowarstwowej, zarówno z krzemu amorficznego (a-Si), jak i diselenku indowo-miedziowo-galowego (CIGS), tellurku kadmu (CdTe) oraz arsenku galu (GaAs). Trzecia generacja to najnowsze technologie, takie jak: organiczne ogniwa słoneczne, ogniwa uczulane barwnikami czy ogniwa hybrydowe.

Przyjmuje się, że średnia długość życia modułu fotowoltaicznego wynosi około 17 lat, co w połączeniu ze wzrastającym zainteresowaniem technologią fotowoltaiczną wiąże się ze zwiększoną ilością odpadów, trafiających na składowiska. Oszacowano, że w 2026 roku liczba odpadowych modułów fotowoltaicznych osiągnie 5 500 000 ton. Będą to zarówno pozostałości po procesie produkcji, elementy uszkodzone podczas użytkowania oraz zużyte moduły fotowoltaiczne. Rozwój technologii fotowoltaicznych prowadzi również do doskonalenia istniejących i badań nad opracowaniem nowych metod recyklingu, dostosowanych do procesów produkcji modułów.

W pracy zaprezentowano stan wiedzy na temat opracowanych technologii recyklingu modułów, wykonanych z krystalicznego krzemu oraz modułów cienkowarstwowych. Przedstawiono wyniki badań własnych nad procesem delaminacji modułów oraz roztwarzania elementów ogniw wykonanych w obu technologiach. W wyniku przeprowadzonych badań określono minimalną temperaturę, która powinna zostać zastosowana podczas dekompozycji materiału laminującego. Udowodniono, że folie wykonane przez różnych producentów ulegają procesom delaminacji w różnym stopniu, co może być spowodowane różnicami w stopniu usieciowania i stosunkowi polietylen do polioctanu winylu. Przy wykorzystaniu metody trawienia sekwencyjnego podczas usuwania metalizacji można odzyskać nawet 1,6 kg srebra na 1 t połamanych mono- i polikrystalicznych ogniw krzemowych.

Słowa kluczowe: recykling, fotowoltaika, moduły PV, cienkowarstwy, krzem

** Mgr inż., ** Prof. dr hab., Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Gdańsk;
e-mail: anna.kuczynska@pg.edu.pl

Key issues of the recycling process of the 1st and 2nd generation end of life photovoltaic modules

Abstract: At present we divide photovoltaic technologies into three generations. The first generation are mono- and polycrystalline silicon solar cells (c-Si), the second one includes thin film technology both amorphous silicon (a-Si) and copper-gallium-indium diselenide (CIGS), cadmium telluride (CdTe), or gallium arsenide (GaAs). The third generation are newest technologies such as: organic solar cells, cells sensitized with dyes or hybrid cells.

It is assumed that the average lifespan of the module is about 17 years, which in addition with the growing interest in solar technology results in an increasing amount of electronic waste in the land fields. It has been estimated that in 2026, the number of waste photovoltaic modules will reach 5,500,000 tons. These will include both residues from the production process, components damaged during usage and end of life solar modules. Advanced photovoltaic technologies lead to the research and development of new methods of recycling adapted to the production processes.

The article presents the state of knowledge regarding recycling technologies for modules from crystalline silicon and thin films. The results of own research of the delamination process and the recovery of cells elements in both technologies are introduced. As a result of the tests, the minimum temperature which should be used during the decomposition of the laminating material was determined. It has been proven that foil made by different manufacturers is processed in varying degrees. That might be caused by differences in the cross-link degree and the ratio of polyvinyl acetate. Use of the sequential etching method to remove metallization, provides a possibility to recover up to 1.6 kg of silver per 1t of broken mono- and polycrystalline silicon cells.

Keywords: recycling, photovoltaics, PV modules, thin films, silicon

Wprowadzenie

Pierwsze opracowane metody recyklingu zużytych modułów fotowoltaicznych na bazie krzemu opierały się głównie na odzysku całych, oczyszczonych ogniw krzemowych i zwracaniu ich do procesu produkcyjnego (Klugmann-Radziemska 2014). Rozwój technologii fotowoltaicznych spowodował jednak znaczny spadek grubości używanych ogniw, co czyni praktycznie niemożliwym odzyskanie całych ogniw. Nowe technologie recyklingu skupiają się na odzysku surowego materiału i oddzielaniu poszczególnych frakcji jak metale, szkło i krzem (Klugmann-Radziemska 2014).

W procesie recyklingu modułów fotowoltaicznych wyróżniamy kolejne etapy, takie jak: usunięcie ramy metalowej (najczęściej aluminiowej), odłączenie skrzynki przyłączeniowej oraz kabli, zdjęcie wierzchniej warstwy szkła w procesie delaminacji (usunięcie EVA – kopolimeru polietylenu i polioctanu winylu) oraz chemiczny odzysk materiałów półprzewodnikowych lub metali.

Znaczący wpływ na rozwój badań dotyczących procesów recyklingu miały zmiany prawa europejskiego, nakładające obowiązki związane z zagospodarowaniem odpadów fotowoltaicznych. Zmiany obejmują dyrektywy: WEEE (ang. *Waste of Electrical and Electronic Equipment*) i RoHS (ang. *Restriction of Hazardous Substances*). Dotyczą one głównie modułów wykonanych w technologii cienkowarstwowej, ponieważ zawierają one metale ciężkie takie jak kadm, miedź, selen oraz ołów (Fthenakis 2003).

Celem przeprowadzonych badań jest analiza zagadnień związanych z recyklingiem modułów fotowoltaicznych I i II generacji oraz opracowanie skutecznej metody postępowania ze zużytymi modułami z możliwością odzysku materiałowego. Zaprezentowane wyniki sku-

piają się na znaczeniu procesu delaminacji jako głównego problemu w prowadzeniu procesów recyklingu modułów fotowoltaicznych.

1. Przegląd metod recyklingu modułów fotowoltaicznych

1.1. Procesy delaminacji modułów fotowoltaicznych

Etapem determinującym długość życia modułu fotowoltaicznego jest degradacja materiału uszczelniającego pod wpływem promieniowania ultrafioletowego oraz przerwanie okablowania pod wpływem temperatury. Podstawowym materiałem używanym do laminacji modułów fotowoltaicznych jest kopolimer polietylenu i poliocetanu winylu (EVA), dzięki swoim pożądanym właściwościom, takim jak: przepuszczalność promieni słonecznych w zakresie 40–1100 nm, wysoka oporność elektryczna, niska temperatura topnienia i polimeryzacji, niski stopień absorpcji wody.

Laminację można usunąć pod koniec życia modułu poprzez rozpuszczanie rozpuszczalnikami organicznymi, rozkład pod wpływem wysokiej temperatury oraz spalając w reaktorze ze złożem fluidalnym (Klugmann-Radziemska 2011). Proces ten jest głównym wyznacznikiem opłacalności całej technologii recyklingu modułów fotowoltaicznych, ponieważ pochłania najwięcej energii i zasobów.

W procesach recyklingu wykorzystuje się kilka metod delaminacji. Najbardziej popularne zostały opisane przez (Marwede i in. 2013). Początkowo delaminacja była połączona z procesem roztwarzania warstwy półprzewodnika np. roztworem 8 N H_2SO_4 z 1% H_2O_2 (Bohland i in. 1997). Najprostszym sposobem jest fizyczne usunięcie poprzez mielenie całych modułów (Müller i in. 2007; Held 2009) lub odcięcie warstwy laminatu. Wydajność tych metod jest niska ze względu na fakt, że folia EVA tylko częściowo oddziela się od szkła i trudno jest odizolować półprzewodnik od resztek folii w następnym etapie. Z kolei technika mikroemulsyjna i kruszenie w temperaturze ciekłego azotu ($-196^\circ C$) są jednymi z najnowszych. Metody te wymagają jednak kosztownego sprzętu i nie są w ogólnym użyciu.

Powszechnie stosowana jest dekompozycja folii w wysokich temperaturach lub rozpuszczanie w rozpuszczalnikach organicznych (Kang i in. 2012; Doi i in. 2001). Obie powyższe metody mogą stanowić zagrożenie dla środowiska naturalnego (Klugmann-Radziemska 2014). Pirolizę EVA można przeprowadzić w różnych temperaturach ($300\text{--}600^\circ C$) i parametrach prowadzenia procesu (atmosfera powietrza lub argonu) (Kang i in. 2012; Tamaro i in. 2015; Berger i in. 2010; Campo i in. 2003). Ogniwa poddawane działaniu temperatury powyżej $450^\circ C$ lub przemywane kwasami nieorganicznymi mogą niekorzystnie zmieniać swoje parametry pracy. Ponadto folia EVA pod wpływem wielu rozpuszczalników organicznych ulega tzw. puchnięciu, co może prowadzić do pęknięcia ogniwa i uniemożliwia odzyskanie ich w całości. Przyspieszenie procesu rozpuszczania folii polimerowej uzyskuje się poprzez zastosowanie fal ultradźwiękowych, co pozwala na przyspieszenie procesu z siedmiu dni do 30 minut (Tao i Yu 2015).

1.2. Procesy roztwarzania poszczególnych warstw ogniw PV

W procesie recyklingu krzemowych ogniw fotowoltaicznych ważne jest oczyszczenie powierzchni ogniwa z metalizacji, warstwy antyrefleksyjnej oraz emitera w celu otrzymania czystej bazy krzemowej.

W celu usunięcia wszystkich warstw z powierzchni ogniw najczęściej wykorzystuje się właściwości utleniające kwasu azotowego (V) w połączeniu ze zdolnością fluorowodoru do zrywania wiązań Si–O. W literaturze znajduje się wiele doniesień o różnych wariantach powyższej mieszanki, takich jak zastosowanie dodatku nadtlenu wodoru lub kwasu octowego (Klugmann-Radziemska i Ostrowski 2010; Patzig i in. 2007). Tak przygotowany materiał krzemowy można wykorzystać w całości w celu produkcji nowych ogniw lub zawrócić do procesu Czochralskiego jako źródło krzemu.

Główną metodą zdjęcia metalizacji wykonanej ze srebra z powierzchni ogniw fotowoltaicznych jest kąpiel w roztworze kwasu azotowego (V). Wydajność procesu roztwarzania sięga 86% ale pozwala na otrzymanie produktu o wysokiej czystości nawet 99,999% (Tao i Yu 2015). Trawienie sekwencyjne i wykorzystanie reaktora ze złożem fluidalnym zwiększa wydajność, ale znacząco podwyższa koszty prowadzenia procesu. Techniki stosowane w przemyśle w większości nie uwzględniają odzysku srebra. Zdjęcie metalizacji z powierzchni ogniw jest jedynie elementem procesu przygotowującego podłoże krzemowe do ponownego użycia.

Pomijając fakt, że krzem jest najważniejszym odzyskiwanym materiałem z klasycznych, krystalicznych ogniw krzemowych (Klugmann-Radziemska i Ostrowski 2010), to wartość odzyskanego srebra powoduje, że proces staje się ekonomicznie korzystny (Tao i Yu 2015). Na podstawie danych literaturowych (Dias i in. 2016; Müller i in. 2007) obliczono maksymalną ilość srebra jaką można odzyskać z 1 m² modułu: jest to aż 7 g czystego srebra, gdzie z 1 t oddzielonych ogniw odzysk może wynosić aż 0,5 kg.

W przypadku modułów wykonanych z materiałów cienkowarstwowych nie ma możliwości odzyskania całej płytki ogniwa, ponieważ materiał półprzewodnikowy stanowi poniżej 1% masy ogniwa (Shibasaki i in. 2006). Tak jak w przypadku metalizacji i ogniw krzemowych w przypadku technologii cienkowarstwowej również najpopularniejszym roztworem wymywającym jest kwas azotowy (V). Pozwala on na selektywne utlenianie metali i zapobiega przejściu tlenu cyny do roztworu. Innym stosowanym roztworem jest mieszanina kwasu siarkowego (VI) i nadtlenu wodoru, która tworzy kwas nadtlenosiarkowy (Goozner i in. 1997). Można również przemywać materiał kwaśnym roztworem i doprowadzić do uwolnienia siarczków w postaci gazowego siarkowodoru (Müller i in. 2007).

Materiał półprzewodnikowy można odzyskać także w procesach mechanicznych, takich jak: zdejmowanie wierzchniej warstwy materiału ostrymi nożami (Kushiya i in. 2003) lub separacja na mokro z użyciem wody (Sapich i in. 2007). Metody mechaniczne osiągają wydajność do 94%.

1.3. Procesy odzysku materiału półprzewodnikowego lub metali

Proces odzysku materiałów półprzewodnikowych lub metali jest najbardziej kosztownym etapem procesów recyklingu. W technologii recyklingu ogniw krzemowych po krzemie, to srebro jest najbardziej wartościowym materiałem, który zwiększa opłacalność procesu.

W procesie elektrolizy uzyskuje się srebro wysokiej czystości rzędu 98% (Masebinu i Muzenda 2014). Wadami tej techniki są: możliwość zastosowania tylko dla roztworów o wysokim stężeniu srebra, pozostałość w postaci roztworu o zawartości srebra powyżej limitów środowiskowych oraz zużycie energii elektrycznej na poziomie 3,81 kWh na kg odzyskanego srebra (Choi i Cui 2012). Srebro można odzyskać też poprzez tzw. proces cementacji. Oparty jest on na reakcji wymiany, gdzie aktywny metal przechodzi do roztworu i wypiera mniej aktywny (np. Ag), który przechodzi w stan stały. Mimo prostej teorii szlam otrzymany po procesie wymaga zaawansowanych i drogich procesów remediacji (Masebinu i Muzenda 2014).

Srebro można strącać siarczkiem sodu, ditionianem (III) sodu, borowodorkiem potasu i 2,4,6-trimercapto-s-triazyną. Wydajności uzyskiwane są rzędu 95% o czystości srebra 99,5% (Masebinu i Muzenda 2014). Można także wykorzystać absorpcję na fazie stałej przy wykorzystaniu membran wykonanych z polimerów przewodzących (Dimeska i in. 2006). Jest to metoda bez wykorzystania energii elektrycznej, co pozwala na ograniczenie kosztów. Wydajność tej techniki wynosi 98% (Masebinu i Muzenda 2014). Wadą jest – podobnie jak w przypadku elektrolizy – możliwość zastosowania tylko do roztworów o wysokim stężeniu, ponad 1000 ppm. Najbardziej innowacyjną metodą jest zastosowanie mikrobiologicznych ogniw paliwowych (Choi i Cui 2012; Tao i in. 2012). Mikroorganizmy pełnią rolę katalizatora reakcji redoks i wytwarzają przepływ prądu w obwodzie. Pokarmem dla bakterii w tej reakcji jest głównie octan sodu. Wydajność odzysku srebra osiągnięta w ogniwach mikrobiologicznych wynosi od 95 do 98% (Choi i Cui 2012; Tao i in. 2012).

Odzysk materiałów z modułów wykonanych z diselenku indowo-miedziowo-galowego (CIGS) oraz tellurku kadmu (CdTe) również opiera się głównie na procesach elektrolizy, ale także rozdziału na frakcje (Goozner i in. 1997). Można również odzyskiwać materiał poprzez wyprażanie z tlenkiem lub węglanem wapnia (Goozner i in. 1999) oraz strącanie w obecności wodorotlenku sodu (Berger i in. 2010). Niestety, metody te generują duże ilości odpadów, co z punktu widzenia środowiska jest niekorzystne.

Opracowano również technologię wykorzystującą kolumny wypełnione odpowiednim wkładem. Dla miedzi jest to czynnik chelatujący, natomiast dla kadmu i żelaza są to kolumny kationowymienne, z których później materiał jest odzyskiwany (Fthenakis i in. 2006). W procesie elektrolizy jednak odpowiedni dobór parametrów pozwala na stopniowe oddzielanie metali w wieloetapowym procesie (Goozner i in. 1997).

2. Materiały i metody użyte w trakcie badań

2.1. Delaminacja

Przebadano próbki czystej folii wykonanej z kopolimeru polietylenu i polioctanu winylu. Fragmenty folii pochodziły od różnych producentów materiałów laminujących stosowanych w produkcji modułów fotowoltaicznych. Powyższe firmy to: Hangzhou First PV Material Co. (3), Bridgestone Corporation (4), Novopolimer (5), Hanwha (6), EVA-SA (7), Changzhou Sveck PV New Material Co. (8) i inne nieznanymi producentów (1), (2).

Drugim rodzajem badanych próbek były fragmenty cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego wykonanego z CdTe, wyprodukowanego przez Advanced Solar Power Hangzhou INC. Użyto fragmenty wycięte ze środka modułu pozbawione elementów magistrali zbierającej.

W celu przeprowadzenia delaminacji mechanicznej fragmenty modułu cienkowarstwowego zmielono w każdym z trzech różnych młynów: młyn planetarny Pulverisette 6, młyn wibracyjny Pulverisette 9 firmy Fritsch GmbH z kulami ze stali nierdzewnej oraz młyn planetarny PM100 z ośmioma kulami i misą wykonaną z tlenku cyrkonu firmy Retsch. Jednorazowy wsad wynosił od 60 do 100 g fragmentów modułu wielkości poniżej 60 mm. Czas pracy młyna był dostosowany do oczekiwanego efektu końcowego, czyli większość próbek powinna być zmielona poniżej 250 μm . Dla młynów firmy Fritsch GmbH wynosił kolejno 650 rpm przez 20 min i 1500 rpm przez 10 min, natomiast dla młyna planetarnego firmy Retsch satysfakcjonujący efekt uzyskano już po 6 min.

Wpływ temperatury na rozkład folii laminującej zbadano zarówno na próbkach czystej folii (4 g) oraz fragmentach cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego wykonanego z CdTe o wymiarach 5 \times 5 cm (40 g). Wygrzewanie prowadzono w piecu silitowym (LEW Hennigsdorf model KO14) w temperaturach 300, 400, 500, 600, 700 oraz 800°C z dostępem powietrza przez 3 i 5 h. Prędkość grzania ustawiono na 10°C/min, a czas wygrzewania mierzono od momentu ustalenia się zadanej temperatury. Po procesie próbkę ważono i notowano ubytek masy.

Do zbadania procesu delaminacji chemicznej użyto dwóch rodzajów próbek: fragmenty czystej folii o wymiarach 1,5 \times 3 cm (0,0025 g) oraz fragmenty cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego o wymiarach 5 \times 5 cm (40 g). Próby przeprowadzono z użyciem rozpuszczalników organicznych, takich jak: toluen, chloroform, cykloheksan, octan etylu, eter naftowy, dimetylosulfotlenek (DMSO), pentan, n-heksan oraz benzyna ekstrakcyjna. Wcześniej przygotowane fragmenty czystej folii i modułu zostały całkowicie przykryte warstwą rozpuszczalnika i przetrzymywane w temperaturze pokojowej przez dwie doby. Podczas procesu prowadzono obserwacje po 1 min, 15 min, 30 min, 1 h i 24 h, a dla fragmentów modułu dodatkowo po 48 h. Podczas obserwacji fragmenty folii i fragmenty modułu pozostawały zanurzone w rozpuszczalniku. Sprawdzano stan folii poprzez nakłuwanie metalową szpatułką w celu określenia, czy folia spuchła pod wpływem rozpuszczalnika. Wizualnie oceniano, czy laminat wypłynął spod warstwy szkła we fragmentach modułu cienkowarstwowego.

2.2. Roztworzenie metalizacji z powierzchni uszkodzonych ogniw krzemowych mono- i polikrystalicznych

Jako próbki do eksperymentów wykorzystano fragmenty ogniw z mono- i polikrystalicznego krzemu, uzyskane ze składowiska odpadów. Do badań użyto odczynników o czystości cz.d.a. Roztwór tiocyjanianu sporządzono z ampułki fixanal o zadanym stężeniu od POCh. Kalibrację dla atomowej spektrometrii absorpcyjnej przeprowadzono na roztworze standardowym AVS TitriNorm AAS dla srebra od VWR Chemicals. Wszystkie testy kuwetowe przeprowadzono testem Spectroquant® Silver Merck test no. 14831. Aparatura użyta to Spektrofotometr Genesys 10SVis od ThermoScientific, Atomowy Spektrometr Absorpcyjny SensAA Dual od GBC z lampą z wydrążoną katodą, również od GBS.

Do 5 g próbki pokruszonych ogniw z mono- i polikrystalicznego krzemu dodano 100 ml roztworu trawiącego i uruchomiono mieszanie (250 rpm). Zmieniano parametry trawienia: stężenie roztworu trawiącego (1 M i 3 M), temperaturę prowadzenia procesu (30 i 50°C) i ich wariacje (temperatura, stężenie kwasu i zasady). Użyte roztwory trawiące to: 1 M HNO₃, 3 M HNO₃, 1 M NaOH. Trawienie przeprowadzono w warunkach stabilnej temperatury na łaźni wodnej lub olejowej w zależności od temperatury (odpowiednio 30 i 50°C). Po zakończeniu procesu trawienia próbkę sączono pod próżnią, a osad suszono, ważono. Na podstawie różnicy masy przed i po procesie trawienia został obliczony bezwzględny ubytek masy.

Stężenie srebra określano trzema metodami: klasyczne miareczkowanie roztworem tiocyjanianu w obecności jonów żelaza (III), atomowa spektroskopia absorpcyjna (ASA) oraz testy kuwetowe firmy Merck. Przed rozpoczęciem miareczkowania próbki przygotowano zgodnie z procedurą, obniżono i ustabilizowano pH oraz usunięto jony przeszkadzające. Odpipetowano 20 ml próbki i dodano kilka kropeł wskaźnika w postaci roztworu soli żelaza (III). Tak przygotowaną próbkę miareczkowano 0,005 M roztworem tiocyjanianu amonu do uzyskania krwistoczerwonej barwy. Każdą próbkę miareczkowano trzy razy. Przed przeprowadzeniem analizy techniką ASA próbkę została przefiltrowana w celu uniknięcia uszkodzenia i zapchania sprzętu. W przypadkach zbyt wysokich stężeń próbkę rozcieńczano wodą destylowaną. Próbkę do testów kuwetowych firmy Merck przygotowano zgodnie z załączoną instrukcją producenta. Tak przygotowane próbki poddano analizie w spektrofotometrze przy długości fali 550 nm.

2.3. Roztworzenie ogniw cienkowarstwowych

W celu przeprowadzenia roztwarzania materiału półprzewodnikowego z modułów cienkowarstwowych wykorzystano proszek powstały ze zmielenia modułu wykonanego z CdTe firmy Advanced Solar Power Hangzhou INC.

Do 30 ml roztworu trawiącego dodano 1 g próbki zmielonego modułu i uruchomiono mieszanie (250 rpm). Zmieniano temperaturę prowadzenia procesu (30 i 50°C). użytymi roztworami trawiącymi był 1 M HNO₃, 3 M HNO₃ oraz 30% roztwór nadtlenu wodoru. Trawienie przeprowadzono w warunkach stabilnej temperatury na łaźni wodnej lub olejowej w zależności od temperatury (odpowiednio 30 i 50°C). Po zakończeniu procesu trawienia

próbkę sączono pod próżnią, a osad suszono, ważono. Na podstawie różnicy masy przed i po procesie trawienia został obliczony bezwzględny ubytek masy.

3. Wyniki i wnioski

3.1. Delaminacja

Po zmieleniu próbek do uziarnienia poniżej 200 μm w młynie planetarnym firmy Retsch powstały skupiska laminatu, związane z powstałym proszkiem. Oznacza to, że folia polimerowa utrudnia proces mielenia ze względu na silne właściwości adhezyjne. Usunięcie aglomeratów wytworzonych przez EVA powoduje również straty w materiale półprzewodnikowym.

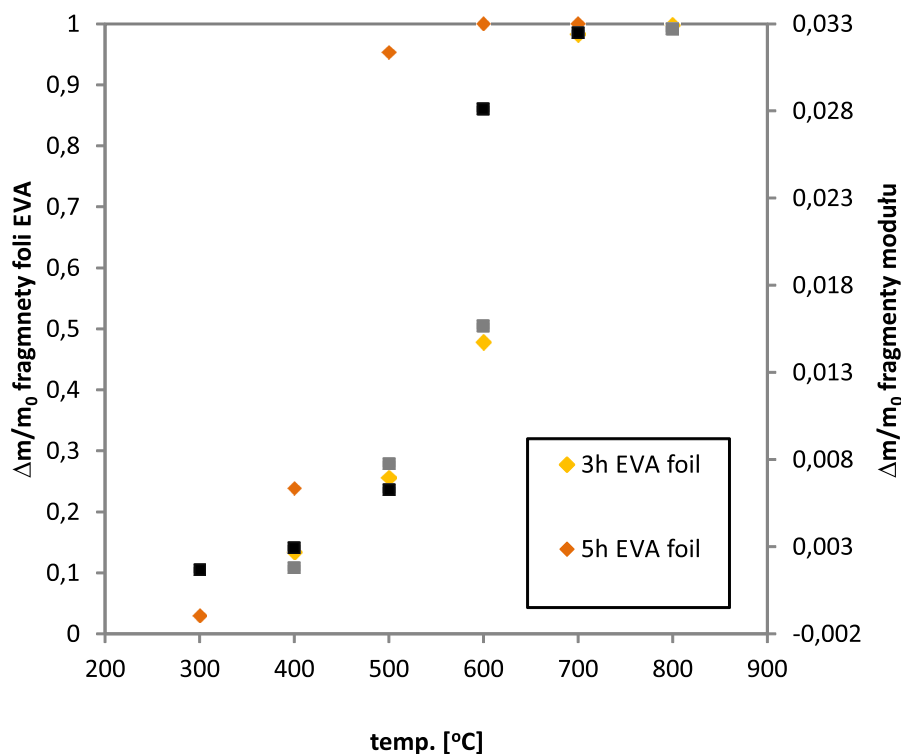
Delaminacja mechaniczna może być uważana za pierwszy etap delaminacji, ale nie jest skuteczną alternatywą dla metody termicznej czy chemicznej. Pozostałe fragmenty folii powodują konieczność użycia sit w celu rozdzielania frakcji lub poddania powstałego proszku wysokim temperaturom.

Podczas delaminacji termicznej dla fragmentów modułu, niezależnie od czasu prowadzenia procesu temperatura musiała osiągnąć 700°C dla całkowitej dekompozycji EVA. Stopień dekompozycji określono na podstawie bezwzględnego ubytku masy ($\Delta m/m_0$), który obliczono poprzez stosunek ubytku masy do początkowej masy próbki. Oznacza to, że prowadzenie procesu w temperaturze 700°C jest niezbędne i wydłużanie czasu prowadzenia procesu do 5 h w 600°C jest niewystarczające do uzyskania całkowitej dekompozycji (rys. 1).

Z analizy wyników przedstawionych na rysunku 2 trzy folie uległy zwęgleniu (3), (4), (6), natomiast pozostałe fragmenty uległy całkowitemu spaleniu (1), (2), (5), (7), (8). Na tej podstawie można wnioskować, że stopień degradacji zależy od właściwości folii. Głównymi cechami wpływającymi na odporność folii na działanie wysokich temperatur mogą być stopień usieciowania oraz stosunek polioctanu winylu do polietylenu.

Pierwszym etapem procesu delaminacji chemicznej było dobranie grupy rozpuszczalników. Najpopularniejszym spotykanym w literaturze jest toluen (Kang i in. 2012), dlatego został on wybrany jako rozpuszczalnik odniesienia. Nie znaleziono doniesień dotyczących zastosowania innych użytych rozpuszczalników (Kang i in. 2012; Doi i in. 2001). Wyniki dla różnych rozpuszczalników dla fragmentów czystej folii zostały przedstawione w tabeli 1.

Ze względu na szybkość rozpuszczania folii polimerowej wybrano trzy rozpuszczalniki: toluen, chloroform oraz cykloheksan. Fragmenty modułu poddano działaniu tych trzech wybranych rozpuszczalników przez 48 h, a następnie rozdzielono szkło pokrywające warstwę półprzewodnika od reszty modułu. We wszystkich przypadkach zaobserwowano pozostałości folii na powierzchni rozpuszczalnika. Puchnący polimer nie doprowadził do pęknięcia wierzchniej warstwy szkła, ale wyciekł na krawędzi. Zjawisko pęknięcia pokrywy szklanej może się pojawić w przypadku większych fragmentów modułu, dlatego też zaleca się cięcie modułów przed delaminacją chemiczną.



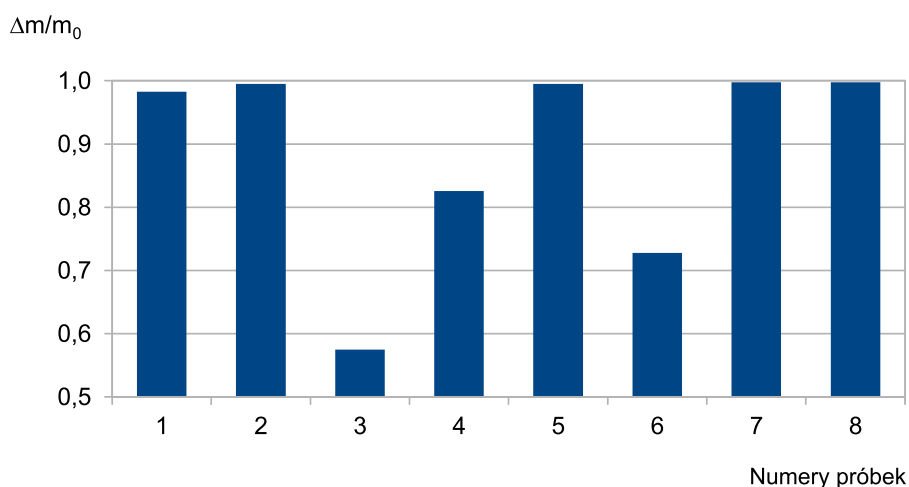
Rys. 1. Porównanie wyników delaminacji otrzymanych dla wygrzewania fragmentów folii EVA oraz fragmentów modułu w różnych temperaturach i czasie

Fig. 1. Comparison of the delamination results obtained for the thermal treatment of EVA foil and module pieces in different temperature and time conditions

Próbki folii wykonane przez różnych producentów poddano działaniu toluenu i chloroformu. Próbki w chloroformie rozpuściły się całkowicie już po 1 h, natomiast w toluenie dwie na siedem wymagały aż 24 h do całkowitego rozpuszczenia. Dlatego też chloroform jest bardziej uniwersalny do stosowania w procesie delaminacji chemicznej. Ze względów środowiskowych zaleca się ograniczenie stosowania zarówno chloroformu, jak i toluenu, jest jednak możliwy odzysk polimeru z frakcji rozpuszczalnika i zawrótanie go do procesu.

3.2. Roztworzenie metalizacji z powierzchni uszkodzonych ogniów krzemowych mono- i polikrystalicznych (Kuczyńska-Łażewska i in. 2017)

Wyniki roztwarzania metalizacji z powierzchni uszkodzonych ogniów krzemowych mono- i polikrystalicznych przedstawiono w publikacji (Kuczyńska-Łażewska i in. 2017). Bezwzględna utrata masy otrzymana podczas procesu trawienia zasadowego wynosi 12%, późniejszy powolny wzrost ubytku wynika z zasadowego trawienia powierzchni krzemu.



1,2 - nieznan producent, 3 - FirstEVA, 4 - Bridgestone, 5 - Novopolimer, 6 - Hanwha, 7 - EVA-SA, 8 - Sveck

Rys. 2. Wyniki wygrzewania fragmentów folii EVA od różnych producentów w 700°C przez 3 h

Fig. 2. Results of thermal treatment of EVA foil from different producers at 700°C for 3 h

TABELA 1. Wyniki dla próbek czystej folii EVA w różnych rozpuszczalnikach

TABLE 1. Results of chemical treatment of EVA foil in different solvents

Rozpuszczalniki	1 min	15 min	30 min	1 h	24 h
Toluen	SW	SW/DS	DS	DS	DS
Chloroform	DS	DS	DS	DS	DS
Cycloheksan	n	SW	SW/DS	DS	DS
Octan etylu	n	n	n	n	n
Eter naftowy	SW	SW	SW	SW	SW/DS
Dimetylosulfotlenek	n	n	n	n	n
Pentan	SW	SW	SW	SW	SW
n-heksan	SW	SW	SW	SW	SW
Benzyna ekstrakcyjna	SW	SW	SW	SW	SW

n – brak zmian, SW – spuchnięcie, DS – rozpuszczenie.

Zjawisko to może być korzystne w procesach odzysku całych ogniw, jednak dla potrzeb tego eksperymentu może być uznane za pomijalne.

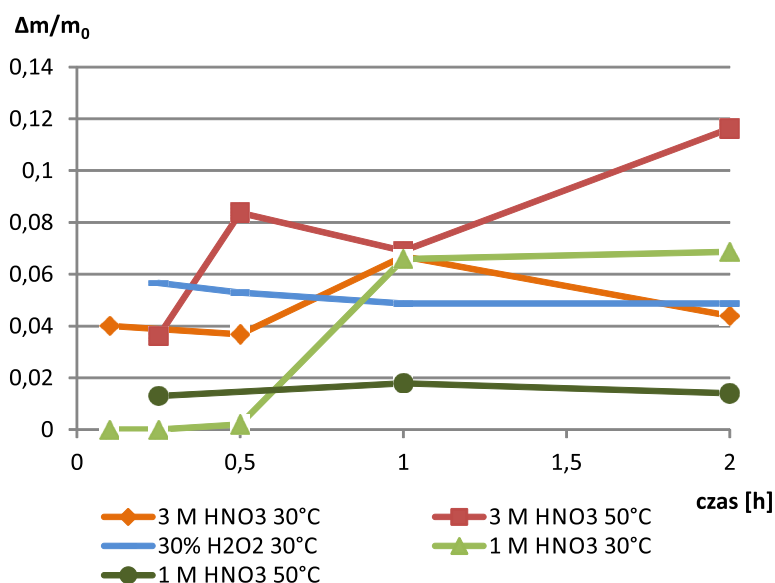
Trawienie sekwencyjne, gdzie pierwszym etapem było trawienie zasadowe, natomiast drugim trawienie kwasowe, pozwala na zwiększenie wydajności procesu ze względu na usunięcie warstwy kontaktu glinowego przez roztwór zasadowy i ekspozycję magistrali zbie-

rajających wykonanych ze srebra. Pozwala to na stwierdzenie, że etap trawienia zasadowego jest etapem determinującym wydajność prowadzenia procesu.

W celu wykonania obliczeń związanych z efektywnością procesu trawienia użyto wyników uzyskanych podczas klasycznego miareczkowania. Zgodnie z danymi literaturowymi (Dias i in. 2016; Müller i in. 2007) o zawartości srebra w krzemowych ogniwach fotowoltaicznych stopień przejścia srebra do roztworu wynosi kolejno 91,54 i 99,99% dla 3 M HNO₃ w 30 i 50°C po 3 h trawienia.

3.3. Roztworzenie zmielonych cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych

Wyniki roztwarzania przedstawiono na rysunku 3. Niestety mimo wstępnego przesiania w próbce nadal obecne były resztki folii laminującej, które w trakcie prowadzenia procesu obklejają mieszadłko i zwiększają ubytek masy po procesie. Zjawisko to wpływa niekorzystnie na prowadzenie eksperymentu, dlatego też w dalszym etapie planowane jest wstępne wypiekanie proszku w celu usunięcia resztek laminatu.



Rys. 3. Wyniki trawienia zmielonych cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych

Fig. 3. Results of the etching process for grinded thin film modules

Podczas pierwszych prób wypiekania proszku zauważono, że w temperaturze 700°C następuje cementacja, a powyżej 600°C ubytek masy nie zwiększa się. Planowana jest analiza proszku po procesie wypiekania tak, aby określić wpływ wysokich temperatur na materiał półprzewodnikowy.

Podsumowanie

Producenci są zobligowani do udziału w procesie recyklingu pod koniec życia modułu fotowoltaicznego (dyrektywa WEEE). Zgodnie z zasadami zielonej chemii podczas projektowania procesów produkcyjnych powinien zostać uwzględniony proces odzysku zużytych produktów. Obecnie większość technologii opracowanych na potrzeby przemysłu nie jest dostępna na szeroką skalę i w wielu ośrodkach prowadzone są badania naukowe nad opracowaniem nowoczesnych, energooszczędnych technologii recyklingu modułów PV, spełniających jednocześnie wymagania środowiskowe.

Etapem, który stanowi największe wyzwanie podczas procesu recyklingu jest delaminacja. Od skuteczności przeprowadzenia tego etapu zależy sprawność odzysku materiałów półprzewodnikowych i metali oraz ograniczenie strat.

W wyniku przeprowadzonych badań określono minimalną temperaturę, która powinna zostać zastosowana podczas dekompozycji laminatu. Wynosi ona 700°C dla fragmentów cienkowarstwowego modułu. Udowodniono, że folie różnych producentów ulegają procesom delaminacji w różnym stopniu, co może być spowodowane różnicami w stopniu usieciowania i stosunkowi polietylenu do polioctanu winylu. Najbardziej skutecznym spośród wytypowanych rozpuszczalników dla wszystkich rodzajów kopolimeru był chloroform. Stanowi on alternatywę dla stosowanego głównie toluenu (Kang i in. 2012).

Metoda trawienia sekwencyjnego wykorzystana w przypadku uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych pozbawionych laminacji może być z powodzeniem zastosowana dla materiału pochodzącego ze składowisk odpadów. Przy wykorzystaniu tej metody w celu usuwania metalizacji z powierzchni ogniw można odzyskać nawet 1,6 kg srebra z 1 t odpadu. Dzięki wykorzystaniu trawienia sekwencyjnego osiągnięto wydajność procesu trawienia o 5% wyższą niż zaprezentowana w literaturze dla kwasu azotowego (V) (Tao i Yu 2015).

Badania przeprowadzone w zakresie recyklingu modułów cienkowarstwowych dotychczas zostały zrealizowane tylko w początkowym stadium. Podjęto pierwsze próby trawienia oraz opracowano rozwiązania dla pojawiających się trudności. W dalszym etapie badań opracowana zostanie technologia recyklingu z uwzględnieniem wpływu na środowisko naturalne oraz oznaczenie zawartości kadmu w roztworach po procesie trawienia.

Badania w zakresie odzysku materiałów będą prowadzone w przyszłości. Planowany jest projekt badawczy wykorzystania metod innych niż klasyczna elektroliza do otrzymania wysokiej czystości srebra i kadmu z roztworów po trawieniu.

Literatura

- Berger, W. i in. 2010. A novel approach for the recycling of thin film photovoltaic modules. *Resources, Conservation and Recycling* 54(10), s. 711–718.
- Bohland i in. 1997 – Bohland, J.R., Anisimov, I.I. i Dapkus, T. 1997. Economic recycling of CdTe photovoltaic modules. *26th Photovoltaic Specialists Conference*, Sept 30–Oct, s. 355–358.
- Campo, M.D. i in. 2003. *Process for Recycling CdTe/CdS Thin Film Solar Cell Modules*.
- Choi, C. i Cui, Y. 2012. Recovery of silver from wastewater coupled with power generation using a microbial fuel cell. *Bioresource Technology* 107, s. 522–525.

- Dias, P. i in. 2016. Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Management* 57, s. 220–225.
- Dimeska, R. i in. 2006. Electroless recovery of silver by inherently conducting polymer powders, membranes and composite materials. *Polymer* 47(13), s. 4520–4530.
- Doi, T. i in. 2001. Experimental study on PV module recycling with organic solvent method. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67, s. 397–403.
- Fthenakis, V.M. 2003. Overview of potential hazards. [W:] T. Markvart & L. Castaner, eds. *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. Elsevier.
- Fthenakis, V.M. i in. 2006. Recycling of CdTe Photovoltaic Modules: Recovery of Cadmium and Tellurium. *21st European photovoltaic solar energy conference*, s. 2539–2541.
- Goozner, R.E. i in. 1997. A process to recycle thin film PV materials. *26th Photovoltaic Specialists Conference*, Sept 30–Oct, s. 1161–1163.
- Goozner i in. 1999 – Goozner, R.E., Long, M.O. i Drinkard, W.F. 1999. *Recycling of CdTe photovoltaic waste*.
- Held, M. 2009. Life cycle assessment of CdTe module recycling. *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, s. 2370–2375.
- Kang, S. i in. 2012. Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. *Renewable Energy* 47, s. 152–159.
- Klugmann-Radziemska, E., 2011. Recycling and reuse treatment technologies for photovoltaic cells and modules-A review. *Recycling: Processes, Costs and Benefits*, s. 205–221.
- Klugmann-Radziemska, E. 2014. *Recycling of Photovoltaic Solar Cells and Modules- The State-Of-Art*. LAP LAMBERT Academic Publishing.
- Klugmann-Radziemska, E. i Ostrowski, P. 2010. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules. *Renewable Energy* 35(8), s. 1751–1759.
- Kuczyńska-Łażewska, A. i in. 2017. Recovery of silver metallization from damaged silicon cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 176, s. 190–195.
- Kushiya i in. 2003 – Kushiya, K., Ohshita, M. i Tanaka, M. 2003. Development of recycling and reuse technologies for large area Cu(InGa)Se₂-Based thin-film modules. [W:] *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, s. 1892–1895.
- Marwede, M. i in. 2013. Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste – Current feasible processes. *Renewable Energy* 55, s. 220–229.
- Masebinu, S.O. i Muzenda, E. 2014. Review of Silver Recovery Techniques from Radiographic Effluent and X-ray Film Waste. *World Congress on Engineering and Computer Science*, II.
- Müller, A. i in. 2007. Recovery of high value material of different photovoltaic technologies. [W:] *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Milan, s. 2613–2616.
- Patzig, S. i in. 2007. NOHSO₄/HF – A novel etching system for crystalline silicon. *Zeitschrift für Naturforschung – Section B Journal of Chemical Sciences* 62, s. 1411–1421.
- Sapich, G. i in. 2007. *Sustainable Recovery of Tellurium and Indium from Thin Film Photovoltaic Modules: EU-LIFE Project Resolved*.
- Shibasaki, M. i in. 2006. Recycling of Thin Film solar modules Life Cycle Assessment case study. *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, (Sept 4–8, Dresden), s. 2014–2017.
- Tammaro, M. i in. 2015. Thermal treatment of waste photovoltaic module for recovery and recycling: Experimental assessment of the presence of metals in the gas emissions and in the ashes. *Renewable Energy* 81, s. 103–112.
- Tao, H.-C. i in. 2012. Recovery of silver from silver(I)-containing solutions in bioelectrochemical reactors. *Biore-source Technology* 111, s. 92–97.
- Tao, J. i Yu, S. 2015. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 141, s. 108–124.



