

Ewa RADZIEMSKA¹ i Piotr OSTROWSKI¹

ZAGOSPODAROWANIE PROSZKU KRZEMOWEGO ODZYSKANEGO W PROCESACH PRODUKCJI I RECYKLINGU USZKODZONYCH OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH

UTILIZATION OF SILICON POWDER, RECOVERED IN THE PV CELL'S PRODUCTION AND RECYCLING PROCESSES

Abstrakt: Krystaliczny krzem pozostaje nadal dominującym materiałem do produkcji ogniw fotowoltaicznych na całym świecie. Uwzględniając takie czynniki, jak: straty w procesie wzrostu kryształu, straty na etapie topnienia, straty podczas mielenia, odrzuty na etapie kontroli jakości produktu, około 70% stanowi użyteczny materiał. Przyjmując straty, powstające podczas cięcia na płytki na poziomie 35%, ilość odpadu krzemowego w postaci proszku wynosi 8,6 Gg rocznie. Proszek krzemowy, który można odzyskać z wyeksploatowanych, zużytych czy mechanicznie uszkodzonych ogniw i modułów fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu, może znacząco zwiększyć ilość obecnie wykorzystywanego odpadu krzemowego w postaci proszku, powstającego przy cięciu. Obecnie wyeksploatowane i zużyte moduły PV trafiają na składowiska komunalne. Od kilku już lat rozwój rynku fotowoltaicznego utrzymuje się na poziomie 30% rocznie. Energetyczne urządzenia fotowoltaiczne projektowane są na 25-30-letni okres eksploatacji i po tym okresie staną się opadem nie tyle groźnym dla środowiska, co zawierającym cenne materiały, między innymi aluminium, srebro i dużej czystości krzem. W artykule przedstawiono wyniki analizy proszku krzemowego różnego pochodzenia i wskazano możliwości technologiczne zagospodarowania proszku krzemowego: jako podstawowego surowca do produkcji nowych ogniw fotowoltaicznych, jako dodatku do stali stopowych, poprawiających ich właściwości mechaniczne (twardość, wytrzymałość na rozciąganie, udarność) oraz jako materiału do wytwarzania ceramiki, z proszków niemetalicznych.

Słowa kluczowe: ognia fotowoltaiczne, krzem, recykling, energia słoneczna, odnawialne źródła energii

Dwa z najważniejszych problemów do rozwiązania w technologii fotowoltaicznej to: koszt wygenerowania 1 W i okres zwrotu energii zużytej w procesie produkcji systemów PV (obecnie od 1,5 do 2 lat w warunkach eksploatacji Europy Południowej - 1700 kWh/m²/rok, 2,7÷3,5 lat dla Europy Środkowej - 1000 kWh/m²/rok) są wciąż aktualne.

Do końca 2008 roku nie osiągnięto wymaganego poziomu redukcji ceny poniżej 3 \$ na 1W_p ze względu na duży koszt materiału półprzewodnikowego. Koszt ten mógłby być znacząco zredukowany, jeżeli zostałyby ograniczone straty podczas cięcia lub proszek mógłby być ponownie użyty (wymaga to opracowania ekonomicznie opłacalnej technologii recyklingu proszku krzemowego).

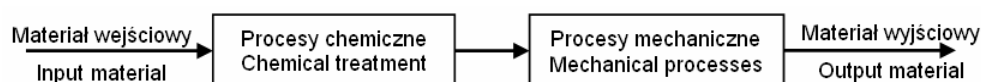
Światowa produkcja krystalicznego krzemu produkowanego na potrzeby przemysłu wynosi obecnie około 35 Gg rocznie [1] i ilość ta jest w całości wykorzystywana. Ilość odpadu krzemowego, powstającego w procesie produkcji w postaci proszku, wynosi 8,6 Gg rocznie. Zagospodarowanie takiej ilości proszku krzemowego oznacza oszczędności na poziomie 1 miliarda \$, 1 TW energii elektrycznej i emisji 0,5 Tg CO₂ [2].

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. 058 347 18 74, email: ewarad@chem.pg.gda.pl

Dodatkowe źródło proszku krzemowego - perspektywa najbliższych lat

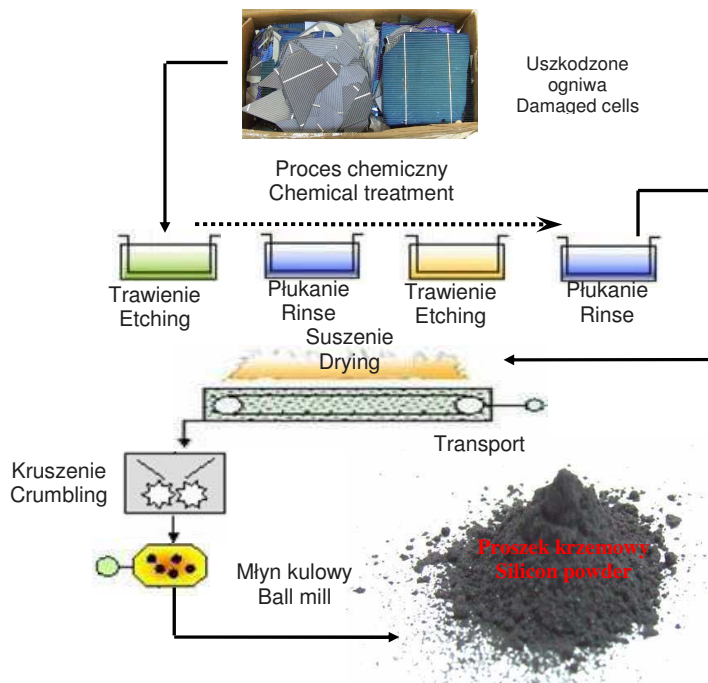
Proszek krzemowy, który można odzyskać z wyeksploatowanych, zużytych czy mechanicznie uszkodzonych ogniw i modułów fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu, może znacząco zwiększyć ilość obecnie wykorzystywanego odpadu krzemowego w postaci proszku, powstającego przy cięciu.

Bardzo ważne jest opracowanie skutecznej technologii wykorzystania tak dużej ilości cennego materiału. Wytworzenie proszku krzemowego z uszkodzonych ogniw krzemowych wymaga zastosowania odpowiednio pomyślanych procesów chemicznych i mechanicznych (rys. 1).



Rys. 1. Etapy wytworzenia proszku krzemowego z odzyskanych w procesie recyklingu ogniw fotowoltaicznych
Fig. 1. Silicon powder recovering in the process of solar cells recycling

W procesie prowadzonego odzysku krzemu z uszkodzonych mono- i polikrystalicznych krzemowych modułów i ogniw fotowoltaicznych (rys. 2) wytwarza się proszek krzemowy.



Rys. 2. Wytwarzanie proszku krzemowego z uszkodzonych ogniw PV
Fig. 2. Silicon powder made from damaged solar cells

Proszek krzemowy jest cennym materiałem, jednakże trudnym do dalszego wykorzystania i przetworzenia. W zależności od typu proszku występują cząstki o różnych rozmiarach, podczas gdy w składzie otrzymanego z uszkodzonych ogniw PV proszku znajdują się cząstki o stosunkowo niewielkiej granulacji - do 12,3 μm (tab. 1).

Różne typy proszku krzemowego i rozmiary cząstek

Tabela 1

Various types and grades of silicon powder

Table 1

Typ proszku krzemowego Type of silicon powder	Rozmiar cząstek [μm] Grade [μm]
Wysokiej czystości do zastosowań elektronicznych (electronic grade)	75÷150
Metalurgiczny (98,5%, nierozdrabniany) (metallurgical, not crushed)	32÷125
Metalurgiczny (98,5%, rozdrabniany) (metallurgical, crushed)	<32
Proszek krzemowy (odpad po cięciu) (kerf)	6÷30
Ręcznie mielony, monokrystaliczny domieszkowany p+, rezystywność 1÷1,2 m Ω ·cm (hand milled, monocrystalline, doped)	75÷15 po przesianiu <38 sieved <38
NanoSi TM	0,0005÷0,5
Proszek krzemowy wytworzony z uszkodzonych ogniw PV (Silicon powder recovered from damaged cells)	2,1÷12,3

Proszek krzemowy otrzymano z użyciem młyna kulowego Pulverisette 6 (Fritsch) o prędkości obrotowej 100÷650 min^{-1} , w którym zastosowano kule \varnothing 20 mm (próbki 1 i 2) oraz młyna Planetary Ball Mill PM 200 Retsch GmbH (próbka 3), gdzie dokonano mielenia próbek z dodatkiem metanolu w celu uniknięcia zbrylania materiału. Najważniejsze właściwości otrzymanego proszku krzemowego to: rozmiar cząstek, ich kształt, stan powierzchni, mikrostruktura, wartość zaadsorbowanych na powierzchni gazów, ilość tlenków na powierzchni.

Uzyskane wartości uziarnienia proszku krzemowego w procesie mielenia

Tabela 2

Granulation of the silicon powder obtained by milling

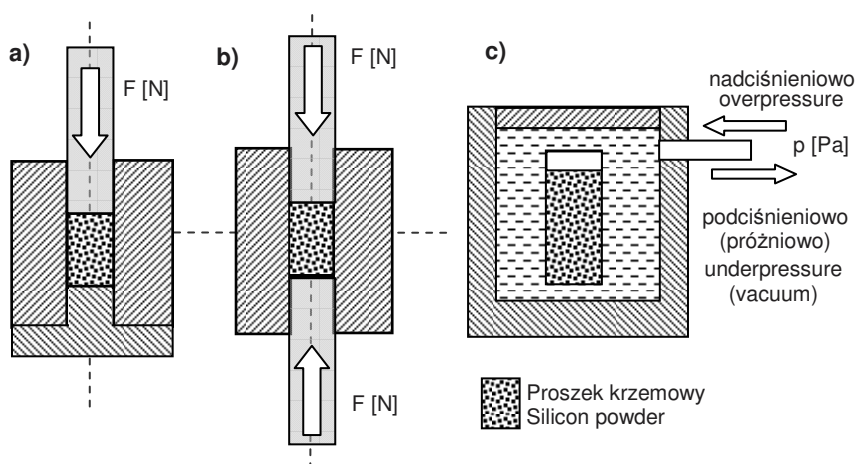
Table 2

Lp.	Materiał (material)	Masa (mass) [g]	Rozdrobnienie wstępne (initial crumbling) [mm]	Obroty (frequency) [min^{-1}]	Czas (time) [min]		Średnica kul (diameter of balls) [mm]	Uziarnienie (granulation) [μm]
					na sucho (dry)	na mokro (wet)		
1	Płytki Si (Si plates)	78	3÷4	650	3	–	20	12,3
2	Płytki Si + 50 cm^3 H ₂ O (Si plates + 50 cm^3 H ₂ O)	78	3÷4	650	–	15	20	4,3
						30	20	2,9
						55	20	2,1
3	Płytki Si (Si plates)	40	1÷4	480	40	–	10	4
							20	5,5

Uzyskany proszek można następnie poddać procesowi scalenia w celu późniejszego, łatwiejszego przetwarzania w dalszych procesach prowadzących do ponownego użycia.

Możliwości scalania proszku krzemowego - prasowanie proszku krzemowego w temperaturze pokojowej bez środka wiążącego

Prasowanie proszków jest podstawowym procesem przekształcania proszku w tym przypadku niemetalu (krzemu) w trwałą wypraskę - kształtkę. Wypraska powstaje w wyniku umieszczenia proszku w odpowiedniej formie i przyłożenia siły (ciśnienia) (rys. 3).



Rys. 3. Schemat prasowania: a) jednostronnego, b) dwustronnego, c) izostatycznego

Fig. 3. Schematic diagram of compacting: a) one-sided, b) two-sided, c) isostatic

Przed prasowaniem proszek jest płukany w 40% roztworze wodnym kwasu fluorowodorowego z etanolem (50:50): etanol zwiększa zwilżanie, HF usuwa tlenki. Następnym etapem jest płukanie w wodzie destylowanej i etanolu oraz filtrowanie z użyciem filtru $0,22 \mu\text{m}$ PTFE (politetrafluoroetylen) oraz suszenie. Cały ten etap trwa najwyżej 30 min. Proszek jest pakowany do tygla ze stali nierdzewnej, polerowanego wewnątrz i umieszczany między płytami prasy hydraulicznej pod ciśnieniem $100 \div 1000 \text{ MPa}$. Prasowanie odbywa się przez 5 minut w temperaturze pokojowej w próżni 10^{-4} mm Hg [3]. Porównano wyniki prasowania tak przygotowanego proszku (seria główna) i proszku nieplukanego w roztworze HF (seria kontrolna). Identyczne dyski o średnicy 5 mm miały rezystancję: w pierwszym przypadku $50 \div 150 \Omega$, w drugim $250 \div 1400 \Omega$.

Lepsze wyniki i większą względną gęstość otrzymano przez prasowanie dwóch typów proszku o różnych rozmiarach cząstek dzięki lepszej możliwości wypełniania wolnych przestrzeni między cząstkami.

Zagęszczanie proszków zachodzi najszybciej na początku etapu prasowania przy małych ciśnieniach. Następnie przyrost gęstości maleje i przy nacisku około 1000 MPa przyrost zagęszczenia dąży do zera. Początkowo szybki wzrost względnej gęstości

(w odniesieniu do stałego krzemu) ze wzrostem ciśnienia jest od ciśnienia powyżej 500 MPa wolniejszy aż do względnej gęstości powyżej 72%. Jest to charakterystyczne dla twardych niemetalii, dla których wzrost gęstości ze wzrostem ciśnienia wynika bardziej ze zmiany wzajemnego układu cząstek niż z plastycznej deformacji.

Uzyskany proszek poza uziarnieniem charakteryzuje gęstość nasypowa, zdefiniowana jako stosunek masy luźno zasypanego proszku do jego objętości, oraz gęstość nasypowa z usadem, zdefiniowana jako stosunek masy do objętości proszku poddanego utrząsaniu aż do momentu uzyskania stałej objętości [cm³].

W tabeli 3 przedstawiono wartości średnie gęstości nasypowej ρ_n i gęstości nasypowej z usadem ρ_u dla proszku krzemowego wytworzonego z odzyskanych w procesie recyklingu uszkodzonych ogniw i modułów fotowoltaicznych.

Tabela 3

Wartości gęstości nasypowej ρ_n i ρ_u proszku krzemowego, uzyskanego z uszkodzonych ogniw PV

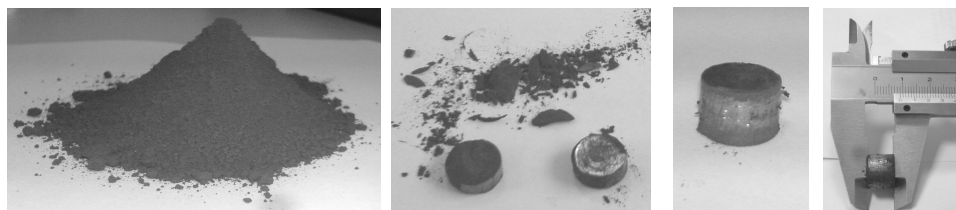
Table 3

Values of the bulk and tap density of silicon powder, obtained from the damaged PV cells

Nr próbki (sample No)	$\rho_n \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	$\rho_u \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	$\frac{\rho_u}{\rho_n}$
1	0,61784	0,8826	1,42852
2	0,5978	0,9057	1,51505
3	0,6212	0,8875	1,42868
Wartość średnia (mean value)	0,61228	0,891933	1,45674

Wytworzony proszek krzemowy charakteryzuje się ciągłym rozkładem cząstek.

W celu zagęszczenia otrzymanego proszku krzemowego zastosowano prasowanie jednoosiowe jednostronne (rys. 4). Wykonano prasowanie na zimno w matrycy o kształcie cylindrycznym bez środka wiążącego, umieszczając proszek w formie i przykładając zmieniającą się w czasie siłę nacisku działającą w osi stempla od jego górnej strony (jak na rys. 3a).



Rys. 4. Wytworzony proszek krzemowy i otrzymane wypraski

Fig. 4. Obtained silicon powder and made-up molders

Stopień sprasowania proszku krzemowego uzależniony jest od ciśnienia prasowania i od właściwości reologicznych zagęszczanego proszku. Uzyskanie trwałej kształtki (wypraski) z sypkiego proszku zależy od wilgotności oraz kształtu, średnicy zagęszczanych ziaren oraz sposobu ułożenia cząstek (regularny luźny, piramidalny, tetraedyczny itp.).

Prasowanie proszku krzemowego w podwyższonej temperaturze z wykorzystaniem środka wiążącego

Organiczne środki wiążące są używane przy odlewaniu różnych kształtek. Prasowanie przeprowadza się w temperaturze 1250÷1300°C, co pomaga w powstawaniu wiązań. Również powierzchnia tlenku krzemu ułatwia wiązanie się cząstek krzemu w temperaturze pokojowej. Jednakże większa koncentracja tlenku krzemu może mieć szkodliwy wpływ na realizację tego procesu. Podobnie szkodliwe jest istnienie jakichkolwiek rodzimych tlenków. Środek wiążący powinien być tak dobrany, by nie powodował nadmiernego zanieczyszczenia prasowanego materiału krzemowego.

Proszek krzemowy jako dodatek do stali stopowych

Stale stopowe są stopami żelaza z węglem i celowo wprowadzonymi innymi pierwiastkami, zwanymi dodatkami stopowymi, których zawartość przekracza umowne ilości przyjęte dla domieszek w stalach węglowych. Najczęściej stosowanymi dodatkami stopowymi w stalach konstrukcyjnych są: Mn, Si, Cr, Ni i Mo, rzadziej V, W, Ti, Al i Nb. Udział poszczególnego pierwiastka stopowego nie przekracza 2÷3%, przy ograniczonej zawartości węgla od około 0,1 do 0,5%, wynikającej z potrzeby zachowania dobrej ciągliwości stali przy wystarczającej wytrzymałości.

Dodatki stopowe, rozpuszczając się w ferrycie, tworzą roztwór różnowęzłowy, zwany ferrytem stopowym. Ferryt umacnia się silnie pod wpływem pierwiastków o odmiennych sieciach przestrzennych niż żelazo α , np.: Mn, Si, Ni. Podobny jest wpływ tych pierwiastków na wytrzymałość na rozciąganie. Krzem silnie zmniejsza udarność ferrytu, podobnie jak wolfram, molibden oraz mangan (przy zawartości ponad 1,5%) oraz chrom (przy zawartości ponad 3%). Otrzymany w wyniku procesu recyklingu ogniwi i modułów PV proszek krzemowy może być z powodzeniem zastosowany jako dodatek stopowy.

Wnioski

Opracowanie skutecznej metody odzysku, oczyszczania i dalszego przetwarzania proszku krzemowego daje możliwość pokrycia dużego zapotrzebowania na wysokiej czystości krzem w zastosowaniach fotowoltaicznych, metalurgii proszków czy ceramiki z proszków niemetali.

Zagospodarowanie materiału w postaci odzyskanego proszku Si jest tym ważniejsze, iż obserwowany jest obecnie niedobór krzemu dla potrzeb przemysłu fotowoltaicznego, co prowadzi do wzrostu cen krzemu. Powtórne zawrócenie do procesu produkcji zarówno materiałów odzyskiwanych na kolejnych etapach wytwórczych, jak i materiału odzyskanego z wyeksploatowanych urządzeń fotowoltaicznych wpłynie korzystnie na bilans ekonomiczny.

Literatura

- [1] Muller A., Ghosh M., Sonnenschein R. i Woditsch P.: *Silicon for photovoltaic applications*. Mater. Sci. Eng. B, 2006, **134**, 357-262.
- [2] Barraclough K.G.: Waste Not, Want Not! - A Case for Recycling Silicon Waste Powder Kerf. KGB Consulting Ltd 2006, 1-7.
- [3] Barraclough K.G., Loni A., Caffull E. i Canham L.T.: *Cold compaction of silicon powders without a binding agent*, Mater. Letters 2007, **61**(2), 485-487.



UTILIZATION OF SILICON POWDER, RECOVERED IN THE PV CELL PRODUCTION AND RECYCLING PROCESSES

Abstract: Crystalline silicon continues to be the dominant material for PV production worldwide. Two of the main issues for the silicon photovoltaic industry there are need to solve are: the cost per watt of power generated and the energy payback for PV systems. This cost could be considerably reduced if losses in the sawing process could be reduced or the silicon waste powder (kerf) could be reused, what required special, cost-effective technology. Allowing for factor such as: crystal growth yield loss, unusable melt scrap, grinding losses and recycling of single crystal rejects as feedstock for the PV industry, it is estimated that about 70% of produced silicon represents valuable PV material. Estimating sawing kerf loss produced by wafering silicon ingots on the level of 35%, the amount of silicon waste is about 8,6 Gg p.a. Significant share, which could be in the nearest future carried in to the silicon waste powder, is silicon powder from the recycled solar cells and modules. Within the last few years a strong growth of the photovoltaic market can be observed worldwide. In the paper the results of silicon powder properties analysis are presented. Technological possibilities in the field of reuse of the silicon waste powder of the different origin are indicated. Silicon powder could be utilized as: the raw material in the photovoltaic industry, the addition to alloy steel, improving their mechanical properties (hardness, tensile strength, impact strength) and as the material for ceramic, based on non-metal powders manufacturing.

Keywords: recycling, solar energy, silicon, photovoltaic solar cells, renewable energy