

Ewa RADZIEMSKA<sup>1</sup>, Piotr OSTROWSKI<sup>1</sup>, Adam CENIAN<sup>2</sup> i Mirosław SAWCZAK<sup>2</sup>

## **OBRÓBKA CHEMICZNA, TERMICZNA ORAZ LASEROWA W RECYKLINGU OGNIW I MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH Z KRYSTALICZNEGO KRZEMU**

### **CHEMICAL, THERMAL AND LASER TREATMENT IN RECYCLING OF PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS AND MODULES FROM CRYSTALLINE SILICON**

**Abstrakt:** W ostatnich latach systemy fotowoltaiczne stają się bardzo popularne na całym świecie jako korzystne dla środowiska rozwiązanie problemów energetycznych. Zagadnienie zagospodarowania zużytych elementów systemów fotowoltaicznych, których ilość w przyszłości może być znaczna, nie zostało do tej pory opracowane. Konieczne jest znalezienie optymalnej metody recyklingu i ponownego wykorzystania wycofanych z użycia elementów składowych systemów PV. W artykule przedstawiono wybrane sposoby prowadzenia recyklingu zużytych lub uszkodzonych modułów i ogniw fotowoltaicznych oraz praktyczne wyniki prac eksperymentalnych z wykorzystaniem metod: chemicznych, termicznych oraz techniki laserowej. Opisano wady i zalety stosowanych technik, pomocne przy optymalizowaniu metody recyklingu dla zastosowań komercyjnych. Proces recyklingu modułów PV wymaga zastosowania dwóch zasadniczych etapów: separacji ogniw PV i oczyszczania ich powierzchni. W procesie separacji ogniwa wchodzące w skład modułu PV zostają rozdzielone w efekcie zastosowania procesów termicznych lub chemicznych. W następnej fazie ogniwa poddaje się procesowi, w którym usuwa się niepożądane warstwy: antyrefleksyjną, metalizację oraz złącze n-p, aby uzyskać podłoże krzemowe, nadające się do powtórzonego zastosowania. Etap oczyszczania powierzchni krzemowych ogniw PV prowadzono z zastosowaniem obróbki chemicznej oraz techniki laserowej.

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

Początki produkcji modułów fotowoltaicznych (PV) na skalę komercyjną sięgają lat 80. XX wieku. Producenci modułów PV udzielają na nie (w zależności od fabryki) gwarancji na 20-30 lat, a więc moduły PV wytworzone w latach 80. powinny zostać poddane recyklingowi w bieżącej dekadzie, a wytworzone w 2000 roku należy skierować do recyklingu w latach 2020-2030. Szczególnie trudnym problemem jest opracowanie optymalnej technologii i duży koszt inwestycyjny instalacji do recyklingu. Zagadnienie to jest szczególnie interesujące ze względu na ograniczoną podaż czystego krzemu do produkcji ogniw PV i - co za tym idzie - konieczność jego odzyskiwania.

Proces recyklingu modułów PV wymaga zastosowania dwóch zasadniczych etapów:

#### **1 - separacja ogniw PV**

W procesie tym ogniwa wchodzące w skład komercyjnego modułu PV zostały rozdzielone w wyniku zastosowania procesów termicznych lub chemicznych.

#### **2 - oczyszczanie powierzchni ogniw PV**

W procesie tym oddzielone ogniwa z modułów PV poddano procesowi oczyszczenia, w którym usunięto niepożądane warstwy (antyrefleksyjną, metalizację oraz złącze n-p), umożliwiając odzyskanie podłoża krzemowego nadającego się do powtórzonego zastosowania.

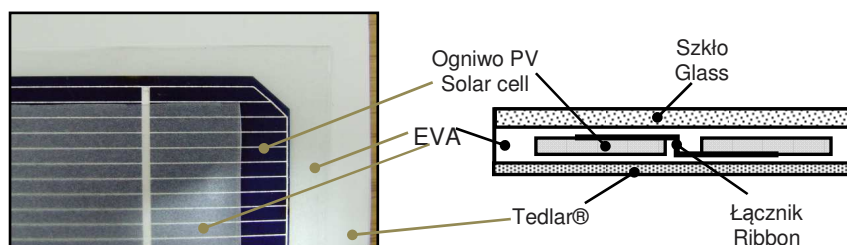
<sup>1</sup> Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. 58 347 18 74, email: ewa.klugmann-radziemska@pg.gda.pl

<sup>2</sup> Instytut Maszyn Przepływowych, Polska Akademia Nauk, ul. J. Fiszerza 14, 80-233 Gdańsk

Etap oczyszczania powierzchni krzemowych ogniw PV prowadzono z zastosowaniem obróbki chemicznej i techniki laserowej.

### Separacja krzemowych ogniw słonecznych z wyeksploatowanych i uszkodzonych modułów PV

W procesie produkcji modułów PV określona liczba ogniw krzemowych jest hermetyzowana z wykorzystaniem takich materiałów, jak kopolimer EVA, Tedlar®, szkło. Hermetyzacja ogniw PV ma na celu ochronę ich przed szkodliwym oddziaływaniem atmosferycznym oraz uszkodzeniami mechanicznymi. Hermetyzowanie z wykorzystaniem kopolimeru EVA polega na jego umieszczeniu zarówno nad, jak i pod ogniwami, natomiast Tedlar® stanowi ochronę tylną modułu. Dodatkowo na stronie frontowej modułu PV stosuje się pokrycie szklane (rys. 1).



Rys. 1. Hermetyzacja ogniw PV

Fig. 1. Encapsulation of PV cells

W celu odzyskania ogniw krzemowych z uszkodzonych modułów PV należy poddać moduł procesowi delaminacji [1]. W procesie tym następuje usunięcie EVA i oddzielenie takich materiałów, jak: szkło, Tedlar®, aluminiowa rama, stal, miedź, tworzywa sztuczne. Właściwości kopolimeru EVA zostały szeroko opisane w pracy [2]. Proces delaminacji realizowano dwoma sposobami, stosując:

- obróbkę chemiczną,
- obróbkę termiczną.

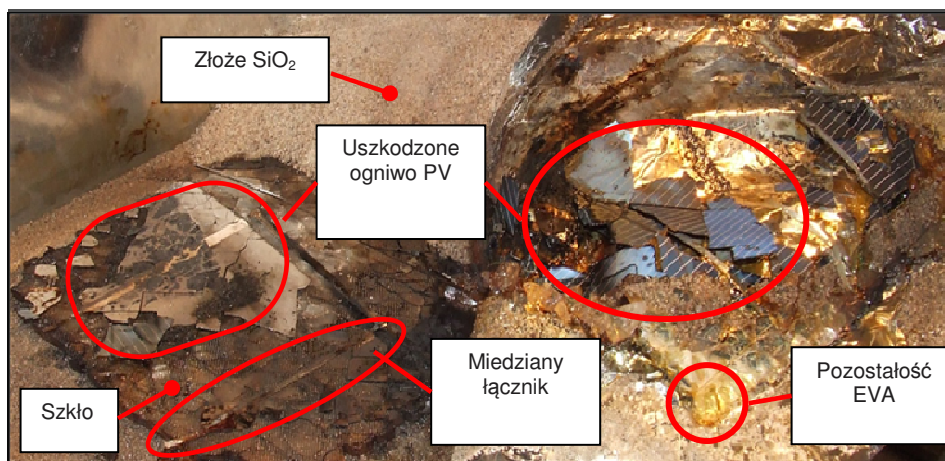
#### Obróbka chemiczna w recyklingu modułów PV

W wyniku przeprowadzonej delaminacji chemicznej z zastosowaniem tetrahydrofuranu (THF) możliwe było rozdzielanie materiałów z uszkodzonego modułu PV. Wydajność zastosowanej obróbki chemicznej okazała się niewystarczająca. Zbyt długi czas trwania procesu, prowadzący do pożądaných efektów, przy dość wysokiej cenie użytego rozpuszczalnika, nie daje szans dla zastosowań komercyjnych recyklingu ogniw i modułów PV i z tego względu zaproponowano i przeprowadzono próby z zastosowaniem obróbki termicznej.

#### Obróbka termiczna w recyklingu modułów PV

W celu separacji krzemowych ogniw fotowoltaicznych z uszkodzonego modułu PV umieszczono go w złożu SiO<sub>2</sub>, a następnie podgrzewano złożę, zwiększając jego

temperaturę. Na rysunku 2 przedstawiono uszkodzone, eksploatowane przez wiele lat ogniwo fotowoltaiczne po procesie delaminacji.



Rys. 2. Delaminacja termiczna uszkodzonego modułu PV

Fig. 2. The process of the removing of PV module encapsulation

W porównaniu do obróbki chemicznej czas procesu jest znacznie krótszy, nie występuje również problem utylizacji zużytego rozpuszczalnika. Wadą obróbki termicznej jest natomiast emisja gazów podczas rozkładu termicznego kopolimeru EVA. Niemniej ta metoda, zważywszy na jej prostotę i wysoką wydajność, może być stosowana w komercyjnych instalacjach recyklingu modułów PV.

### Wnioski

Porównując zastosowaną obróbkę chemiczną z termiczną, stwierdzono, iż do procesu delaminacji znacznie wygodniejsza w użyciu jest obróbka termiczna. Uzyskuje się większą wydajność przy umiarkowanym nakładzie energetycznym. Natomiast wydajność obróbki chemicznej jest stosunkowo mała, czas trwania procesu znacznie dłuższy, co obniża wydajność. Koszt stosowanych odczynników chemicznych, zważywszy na ich znaczne ilości, jest duży. W przypadku obróbki chemicznej należy uwzględnić dodatkowe koszty unieszkodliwiania zużytych roztworów.

### Oczyszczanie powierzchni ogniw PV

Kolejnym - po separacji ogniw - etapem recyklingu modułów i ogniw PV z krystalicznego krzemu jest odzysk czystego krzemu. W celu odzyskania podłoża krzemowego z wyeksploatowanych, zużytych lub uszkodzonych ogniw PV zastosowano dwie metody: obróbkę chemiczną oraz technikę laserowego oczyszczania powierzchni.

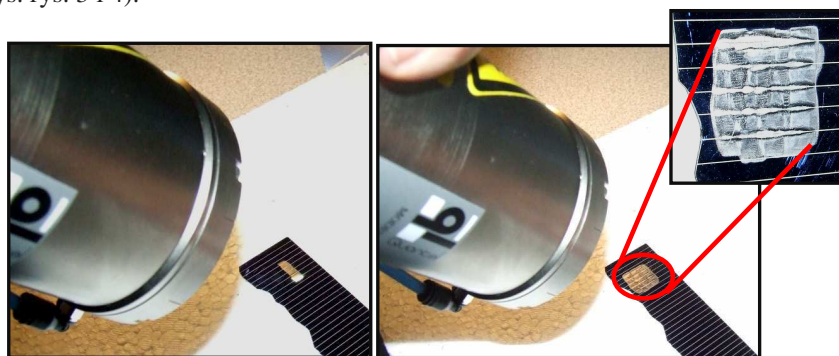
### Obróbka chemiczna krzemowych ogniw PV

Po odseparowaniu ogniw krzemowych z modułów PV w celu odzyskania czystego krzemu należy usunąć z niego warstwy nałożone w procesach produkcyjnych,

w kolejności: elektrodę przednią, elektrodę tylną, warstwę antyrefleksyjną (ARC) oraz złącze n-p. W celu odzyskania podłoża krzemowego opracowano proces chemiczny usuwania poszczególnych warstw, znajdujących się na powierzchni ogniwa. Podstawowym problemem jest dobór odpowiedniego składu mieszanin trawiących, ich stężeń oraz optymalnej temperatury prowadzenia procesu.

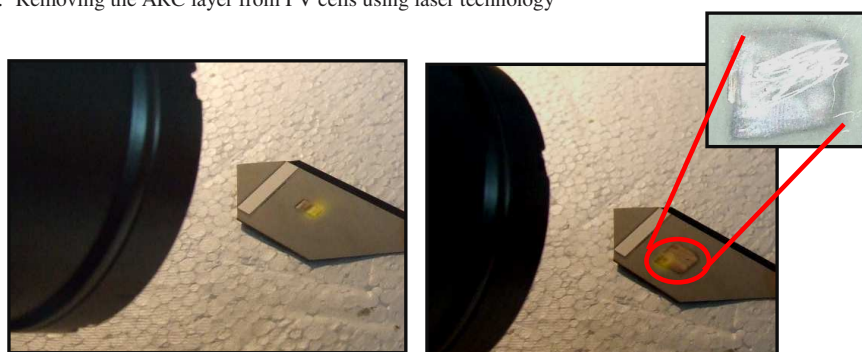
### Zastosowanie techniki laserowej do oczyszczania powierzchni ogniw PV

Do badań wybrano dwa typy ogniw PV wykonanych z krzemu - próby usuwania niepożądanych warstw wykonano dla mono- i polikrystalicznych ogniw fotowoltaicznych. Próby prowadzono z użyciem lasera neodymowego impulsowego o długości fali  $\lambda = 1064$  nm Nd:YAG (*Yttrium Aluminum Garnet* - granat itrowo-aluminiowy), częstotliwości do 120 Hz, energii wiązki do 300 mJ w impulsie, czasie trwania impulsu 10 ns. Możliwe było usunięcie aluminiowej metalizacji tylnej oraz warstwy ARC z ogniw PV (rys. rys. 3 i 4).



Rys. 3. Usuwanie warstwy ARC z ogniwa PV z wykorzystaniem techniki laserowej

Fig. 3. Removing the ARC layer from PV cells using laser technology



Rys. 4. Usuwanie metalizacji tylnej z ogniwa PV z wykorzystaniem techniki laserowej

Fig. 4. Removing the back metallization of the PV cells, using laser technology

Porównując zastosowane metody, stwierdzono, iż znacznie korzystniejsze jest zastosowanie obróbki chemicznej. Ze względu na czasochłonność i małą wydajność oraz znaczne koszty wykorzystania obróbki laserowej należy raczej doskonalić i optymalizować

procesy chemiczne usuwania niepożądanych warstw z ogniw PV. Szacunkowy czas oczyszczania powierzchni krzemowego ogniw PV z zastosowaniem wiązki laserowej wynosi około 1 min/cm<sup>2</sup>, podczas gdy przy zastosowaniu obróbki chemicznej w ciągu tego samego czasu możliwe jest oczyszczenie całej powierzchni odzyskiwanego ogniw PV. Do chemicznego oczyszczania powierzchni ogniw PV możliwe jest stosowanie mieszanin trawiących: HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O czy H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/HNO<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [3].

### Wnioski

Próby znalezienia rozwiązania coraz ważniejszego zadania zagospodarowania zużytych, wyeksploatowanych czy likwidowanych urządzeń PV przy zachowaniu minimalnym obciążen dla środowiska naturalnego i uzyskania pewnych efektów ekonomicznych i ekologicznych stały się przyczyną przeprowadzenia prac eksperymentalnych.

Wykonane w ramach badań próby separacji ogniw PV z uszkodzonych i zużytych modułów PV, a następnie usuwania kolejnych warstw z ogniw PV w celu odzyskania czystego krzemu pokazały, iż recykling modułów PV jest możliwy.

Separacja ogniw z uszkodzonych modułów PV z zastosowaniem odczynników chemicznych jest nieekonomiczna, znacznie lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie procesów termicznych. Natomiast zastosowanie techniki laserowej na etapie usuwania warstw z ogniw PV w porównaniu z obróbką chemiczną jest niekorzystne. Optymalnym rozwiązaniem jest zatem stosowanie obróbki termicznej od separacji ogniw z modułów PV oraz obróbki chemicznej do usuwania metalizacji, kontaktów, warstwy ARC i złącza n-p.

### Literatura

- [1] Radziemska E. i Ostrowski P.: *Recycling of silicon in the PV industry*. Ecol. Technol., 2009, **17**(2), 47-52.
- [2] Czanderna A.W. i Pern F.J.: *Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: A critical review*. Solar Energy Mater. Solar Cells, 1996, **43**, 101-181.
- [3] Radziemska E., Seramak T., Ostrowski P.: *Pure silicon recovering from photovoltaic modules*. Advan. Mater. Sci., 2008, **8**(4), 28-34.

## CHEMICAL, THERMAL AND LASER TREATMENT IN RECYCLING OF PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS AND MODULES FROM CRYSTALLINE SILICON

Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

**Abstract:** In recent years, photovoltaic power generation systems have been gaining unprecedented attention as an environmentally beneficial method to solve the energy problem. From the economic point view the pure silicon, which can be recapture from the used cells, is the most important material due to its cost and shortage. In the article selected methods of used or damaged module and cells recycling and experimental results are presented. Advantages and disadvantages of these techniques are described, what could be helpful during the optimization of the method. The recycling process of PV module consists of two main steps: separation of cells and its refining. During the first step cells are separated due to the thermal or chemical methods usage. Next, the separated cells are refining. During this process useless layers are removed: antireflection, metallization and p-n junction layer, for silicon base - ready to the next use - gaining. This refining step was realized with the use of chemical and laser treatment as well.

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

