

Autor rozprawy:

Anna Kuczyńska-Łażewska

Tytuł rozprawy doktorskiej:

Technologie recyklingu zużytych
i odpadowych modułów fotowoltaicznych
I i II generacji

Spis treści

SPIS TREŚCI	1
WYKAZ SKRÓTÓW	3
WYKAZ SYMBOLI	4
WSTĘP	5
PRZEGLĄD LITERATURY	6
1. ROZWÓJ TECHNOLOGII FOTOWOLTAICZNYCH	7
2. MATERIAŁY DO BUDOWY MODUŁÓW I OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH	8
2.1. BUDOWA MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH	8
2.2. LAMINATY	8
2.3. OGNIWA FOTOWOLTAICZNE Z KRYSTALICZNEGO KRZEMU	10
2.3.1. METALIZACJA	13
2.4. CIENKOWARSTWOWE OGNIWA FOTOWOLTAICZNE	14
3. REGULACJE PRAWNE DOTYCZĄCE OGNIW I MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH	16
4. RECYKLING OGNIW I MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH	17
4.1.1. DELAMINACJA	17
4.2. RECYKLING MODUŁÓW KRZEMOWYCH	19
4.3. RECYKLING MODUŁÓW CIENKOWARSTWOWYCH	20
4.4. WYKORZYSTANIE PAST TRAWIĄCYCH	22
4.5. ODZYSK MATERIAŁOWY W PROCESIE RECYKLINGU	24
4.5.1. OZNACZANIE SREBRA W ROZTWORACH WYMYWAJĄCYCH	24
4.5.2. ODZYSK METALI	27
5. ANALIZA CYKLU ŻYCIA (LCA) DLA MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH	30
5.1. LCA DLA MODUŁÓW Z KRZEMU MONO- I POLIKRYSTALICZNEGO	31
5.2. LCA DLA MODUŁÓW CIENKOWARSTWOWYCH	33
6. PODSUMOWANIE	36
7. CEL I ZAKRES PRACY	40
BADANIA WŁASNE	41
8. METODYKA BADAWCZA	42
8.1. MATERIAŁY I METODY METODY UŻYTE PODCZAS PROCESU DELAMINACJI	43
8.1.1. PRZEPROWADZENIE ANALIZY MATERIAŁU	43
8.1.2. DELAMINACJA MECHANICZNA	44
8.1.3. DELAMINACJA TERMICZNA	45
8.1.4. DELAMINACJA CHEMICZNA	45
8.2. USUWANIE METALIZACJI Z USZKODZONYCH OGNIW KRZEMOWYCH ZA POMOCĄ ROZTWORÓW TRAWIĄCYCH	46
8.2.1. OPRACOWANIE METODY OZNACZANIA GLINU I SREBRA W METALIZACJI PRZEDNIEJ I TYLNEJ	46
8.2.2. WYTRAWIANIE METALIZACJI Z USZKODZONYCH OGNIW KRZEMOWYCH	47
8.2.3. ROZTWARZANIE KRZEMU W ROZTWORZE ZASADY	48
8.2.4. OZNACZANIE SREBRA W ROZTWORACH WYMYWAJĄCYCH PO USUWANIU METALIZACJI	48
8.2.5. OZNACZANIE SREBRA W POZOSTAŁOŚCI STAŁEJ PO PROCESIE TRAWIENIA	50

8.2.6.	ODZYSK SREBRA Z ROZTWORU PO PROCESIE TRAWIENIA	50
8.3.	<i>WYKORZYSTANIE PAST TRAWIĄCYCH DO USUWANIA METALIZACJI Z USZKODZONYCH OGNIW KRZEMOWYCH</i>	51
8.4.	<i>USUWANIE METALI Z MODUŁÓW CIENKOWARSTWOWYCH</i>	52
8.4.1.	PROCES TRAWIENIA ZMIELONYCH MODUŁÓW CIENKOWARSTWOWYCH	52
8.4.2.	ANALIZA SKŁADU PROSZKÓW PO PROCESIE TRAWIENIA	52
9.	WYNIKI BADAŃ	53
9.1.	<i>WYNIKI DELAMINOWANIA METODĄ MECHANICZNĄ, TERMICZNĄ I CHEMICZNĄ</i>	53
9.1.1.	ANALIZA TERMICZNA FOLII EVA	53
9.1.2.	WYNIKI DELAMINACJI MECHANICZNEJ	54
9.1.3.	WYNIKI DELAMINACJI TERMICZNEJ	55
9.1.4.	WYNIKI DELAMINACJI CHEMICZNEJ	58
9.2.	<i>WYNIKI USUWANIA METALIZACJI Z USZKODZONYCH OGNIW KRZEMOWYCH ZA POMOCĄ ROZTWORÓW</i>	61
9.2.1.	WYNIKI TRAWIENIA USZKODZONYCH OGNIW KRZEMOWYCH	61
9.2.2.	ROZTWARZANIE KRZEMU W ROZTWORZE ZASADY	65
9.2.3.	OZNACZENIE ZAWARTOŚCI SREBRA W ROZTWORACH PO PROCESACH TRAWIENIA	65
9.2.4.	BADANIE POWIERZCHNI OGNIW PO PROCESIE TRAWIENIA Z UŻYCIEM SEM I EDX	68
9.2.5.	WYNIKI ODZYSKIWANIA SREBRA Z ROZTWORU TRAWIĄCEGO	70
9.3.	<i>WYNIKI TRAWIENIA POWIERZCHNI OGNIW PRZY POMOCY PAST TRAWIĄCYCH</i>	70
9.4.	<i>USUWANIE METALI Z MODUŁÓW CIENKOWARSTWOWYCH</i>	71
9.4.1.	WYNIKI TRAWIENIA ZMIELONYCH MODUŁÓW CIENKOWARSTWOWYCH	71
9.4.2.	WYNIKI ANALIZY SKŁADU PROSZKÓW PO PROCESIE TRAWIENIA	73
10.	DYSKUSJA I WNIOSKI	77
11.	PODSUMOWANIE	80
SPIS LITERATURY		81
SPIS RYSUNKÓW		88
SPIS TABEL		91
SPIS DOROBKU		92

Wykaz skrótów

- AAS – atomowa spektrometria absorpcyjna (ang. *Atomic Absorption Spectrometry*)
- CI(G)S – diselenek/disiarczek miedziowo-indowo(-galowy) ($\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2/\text{CuIn}(\text{Ga})\text{S}_2$)
- D2EHPA – kwas di-(2-etyloheksylo-)fosforowy
- DEGMEE – eter monoetylowy glikolu dietylenowego
- DC – prąd stały (ang. *Direct Current*)
- DMSO – dimetylosulfotlenek
- DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry*)
- EDX – rentgenowską spektroskopią dyspersyjną (ang. *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*)
- ELM – płynna membrane emulsyjna
- EVA – kopolimer polietylenu i poli(octanu winylu)
- ITO – tlenek indowo-cynowy
- LCA – analiza cyklu życia (ang. *Life Cycle Analysis*)
- LCD – wyświetlacz ciekłokrystaliczny (ang. *Liquid-Crystal Display*)
- LOD – granica wykrywalności (ang. *Limit of Detection*)
- LOQ – granica oznaczalności (ang. *Limit of Quantification*)
- OLED – organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. *Organic Light-Emitting Diode*)
- POM – okresowa mezoporowata krzemionka organiczna (ang. *Periodic Mesoporous Organosilica*)
- PV – fotowoltaiczny
- PVA – Poli(octan winylu)
- RoHS – Dyrektywa 2011/65/UE parlamentu Europejskiego z dn. 8 czerwca 2011 dot. Ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym (ang. *Restriction of Hazardous Substances*)
- SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*)
- TX-100 – związek powierzchniowo czynny Triton X-100
- UV – promieniowanie ultrafioletowe
- WEEE – Dyrektywa 2012/19/EU Parlamentu Europejskiego z dn. 4 lipca 2012 dot. Zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (ang. *Waste of Electrical and Electronic Equipment*)
- XPS – spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)
- XRF – spektrometria fluorescencji rentgenowskiej

Wykaz symboli

Ag – srebro

Ag⁺ – jon srebra

AgCl – chlorek srebra

Ag₂S – siarczek srebra

AgSCN – rodanek srebra

Al – glin

a-Si – krzem amorficzny

Br₂ – brom

Ca – wapń

CaO – tlenek wapnia

C₂Cl₄ – czterochlorek węgla

Cl₂ – chlor

Cl⁻ – jon chlorkowy

c-Si – krzem krystaliczny

Cd – kadm

CdTe – tellurek kadmu

CH₃COOH – kwas octowy

(FeSCN)²⁺ – jon kompleksu rodanku
żelaza(III)

Fe³⁺ – jon żelaza(III)

GaAs – arsenku galu

HF – fluorowódór

HNO₃ – kwas azotowy(V)

H₂O – woda

H₂O₂ – nadtlenuk wodoru

H₃PO₄ – kwas fosforowy(V)

H₂SO₄ – kwas siarkowy(VI)

KI – jodek potasu

KOH – wodorotlenek potasu

μc-Si – krzem mikrokrystaliczny

Mg – magnez

MnO₂ – tlenek manganu(IV)

Na⁺ – jon sodu

NaOH – wodorotlenek sodu

Na₂S – siarczek sodu

NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O – ałun żelazowo-
amonowy

NH₄SCN – tiocyjanian amonu, rodanek
amonu

n – elektronowe, ujemne (ang. *negative*)

N₂ – azot

p – dziurowe, dodatnie (ang. *positive*)

p-Si – krzem polikrystaliczny

R-SO₂-OH – kwas sulfonowy

SCN⁻ – jon rodankowy

Se – selen

Si – krzem

SnO₂ – tlenek cyny

Te – tellur

Wstęp

Technologie fotowoltaiczne dzieli się na trzy generacje: pierwsza to ogniwa z mono- i polikrystalicznego krzemu, druga obejmuje ogniwa wykonane w technologii cienkowarstwowej z krzemu amorficznego, dwuselenku indowo-miedziowo-galowego, tellurku kadmu oraz arsenku galu, natomiast trzecia łączy w sobie najnowsze technologie takie jak: koncentrujące ogniwa słoneczne, ogniwa słoneczne uczulane barwnikami, organiczne ogniwa słoneczne, oraz ogniwa hybrydowe.

Wraz ze wzrastającym zainteresowaniem technologiami fotowoltaicznymi oraz kończącym się czasem przydatności pierwszych zainstalowanych instalacji przewiduje się zwiększoną liczbę odpadów fotowoltaicznych. Dyrektywy związane z zagospodarowaniem odpadów elektrycznych i elektronicznych oraz ograniczeniem stosowanych w nich szkodliwych substancji (WEEE i RoHS) wprowadziły w 2012 znaczące zmiany takie jak między innymi nowe poziomy minimalnej zbiórki elektroodpadów oraz rozszerzyła grupy odpadów zaliczając moduły fotowoltaiczne do sprzętów wielkogabarytowych.

Moduły fotowoltaiczne wykonane z krzemu jako gotowy produkt mają znikomy wpływ na środowisko, ograniczono także szkodliwość procesu produkcyjnego. Szkodliwe materiały są jednak stosowane podczas produkcji modułów wykonanych w technologii cienkowarstwowej takich jak ogniwa na bazie tellurku kadmu. Zgodnie z obowiązującymi przepisami ilość kadmu w modułach nie powinna przekraczać 100 ppm.

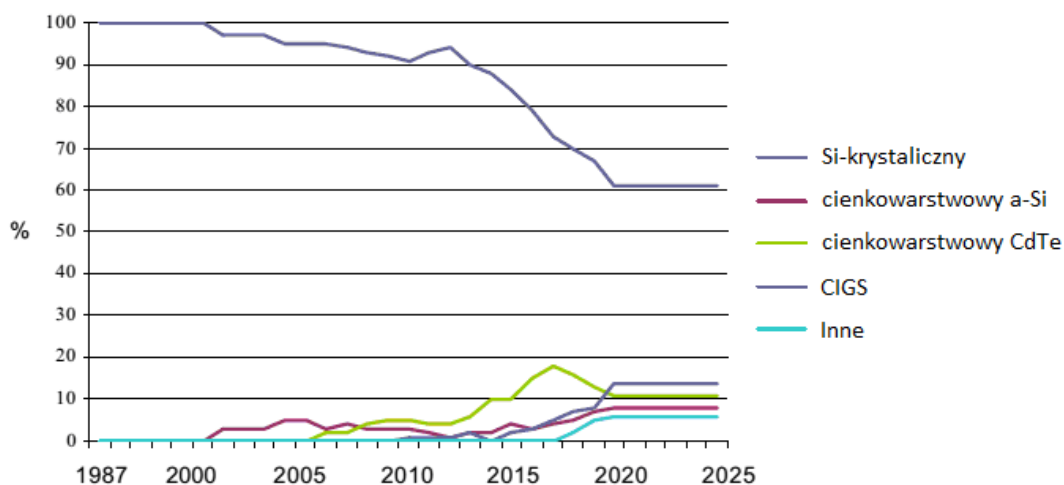
Dlatego też tak ważny jest proces recyklingu zużytych i odpadowych modułów fotowoltaicznych I i II generacji, który pozwoli ograniczyć zużycie surowców naturalnych oraz uniemożliwi przedostanie się do środowiska szkodliwych substancji.

Przegląd literatury

1. Rozwój technologii fotowoltaicznych

Energetyka solarna odgrywa coraz większą rolę na rynku, zarówno europejskim, jak i światowym. Rozwój technologii zapewnia coraz wyższe wydajności oraz niższe ceny produkcji. W związku z tym rynek ogniw fotowoltaicznych (PV) stale się rozwija, o czym może świadczyć fakt, że w roku 2014 zainstalowano prawie 50% całkowitej mocy skumulowanej instalacji fotowoltaicznej na świecie zainstalowanej w 2015. W roku 2016 dodano 75 GW DC mocy skumulowanej instalacji PV, co daje 31 tysięcy instalowanych paneli co godzinę. Znaczący udział w tym wzroście mają kraje azjatyckie takie jak Chiny czy Japonia, natomiast w Europie liderami są Niemcy, Włochy i Belgia [1].

Jednak wraz z korzyściami idącymi z rozwojem, wzrasta również liczba odpadów generowana zarówno w procesie produkcji, jak i pod koniec życia modułu. W najbliższych latach na wysypiska trafią systemy PV z początków energetyki fotowoltaicznej [2]. Dzieje się tak, ponieważ przewidywany czas życia modułu to 20-30 lat. Główny udział w rynku, bo aż 80%, stanowią moduły wykonane z krzemu krystalicznego. W związku z rozwojem technologii cienkowarstwowej wzrasta udział w rynku modułów wykonanych z krzemu amorficznego (5%), z tellurku kadmu (CdTe) (10%) oraz dwuselenku miedziowo-indowogalowego (CIGS) (5%) (Rysunek 1). Do 2025 przewiduje się prawie dwukrotny wzrost udziału technologii cienkowarstwowej w runku fotowoltaicznym (35%), co w 2050 roku będzie się wiązało z koniecznością utylizacji 785 MW wygenerowanych odpadów z modułów wykonanych z CdTe oraz 999 MW wygenerowanych odpadów z modułów wykonanych z CIGS [3].



Rysunek 1 Stosowane obecnie technologie PV i przewidywania na przyszłość [3]

Najbardziej obiecujące są ogniwa typu CIGS ze względu na ich najwyższą wydajność, nawet 20% w skali laboratoryjnej, a w dostępnych komercyjnie modułach jest ona porównywalna z ogniwami wykonanymi z CdTe (11-13%) [3]. Zwiększenie produkcji modułów tego typu wiąże się również z późniejszym wzrostem liczby odpadów zarówno poprodukcyjnych jak i tych związanych z końcem życia modułu.

2. Materiały do budowy modułów i ogniw fotowoltaicznych

2.1. Budowa modułów fotowoltaicznych

Moduł fotowoltaiczny zbudowany jest z ogniw, które łączy się szeregowo, a powstałe w ten sposób łańcuchy łączy się równolegle. Moduły z ogniwami z krzemu krystalicznego najczęściej umieszcza się w ramie aluminiowej, a wewnątrz modułu zbudowane jest z warstw: hartowanego szkła, folii laminującej PET (politereftalan etylenu) lub EVA (kopolimer etylenu i octanu winylu), oraz warstwy ogniw krzemowych. Dodatkowym elementem modułu jest puszka przyłączeniowa.

Moduły cienkowarstwowe produkowane są najczęściej w formie bez ramy i są zbudowane analogicznie do modułów krzemowych. Między warstwami szkła i laminatu znajduje się cienka warstwa materiału półprzewodnikowego, którym może być zarówno krzem amorficzny, tellurek kadmu (CdTe), jak i stały roztwór dwuselenku galowo-indowomiedziowego (CIGS).

Udział poszczególnych materiałów w modułach I i II generacji przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1 Skład modułów wykonanych z *x-Si*, CdTe, CIGS [4]

Material	Szkło	Polimer	Al.	Cd	Cu	Ga	In	Mo	Se	Si	Sn	Te	Zn
[% masowy]													
Rodzaj	x-Si	65,8	12,8	17,5	1					2,9			
ogniwa	CdTe	96,8	3	0,08	0,03						0,02	0,07	
	CIGS	96,9	3		0,01	0,01	0,01	0,12	0,01				0,04

2.2. Laminaty

Głównym zadaniem materiału laminującego jest zespolenie poszczególnych warstw modułu w jedną całość i ochrona przed wpływem czynników atmosferycznych. Dlatego też dobry materiał powinien charakteryzować się właściwościami, takimi jak: duża przepuszczalność promieni słonecznych, duża adhezja do różnego rodzaju powierzchni, odpowiednie właściwości mechaniczne w celu kompensacji naprężeń i dobre własności dielektryczne [5].

Warstwa uszczelniająca zabezpiecza moduł fotowoltaiczny przed działaniem promieni ultrafioletowych i warunkami atmosferycznymi, zapewniając też łatwy dostęp promieni słonecznych do powierzchni ogniw. Najbardziej popularnym materiałem laminującym jest EVA (kopolimer etylenu i octanu winylu) w różnych stosunkach obu polimerów.

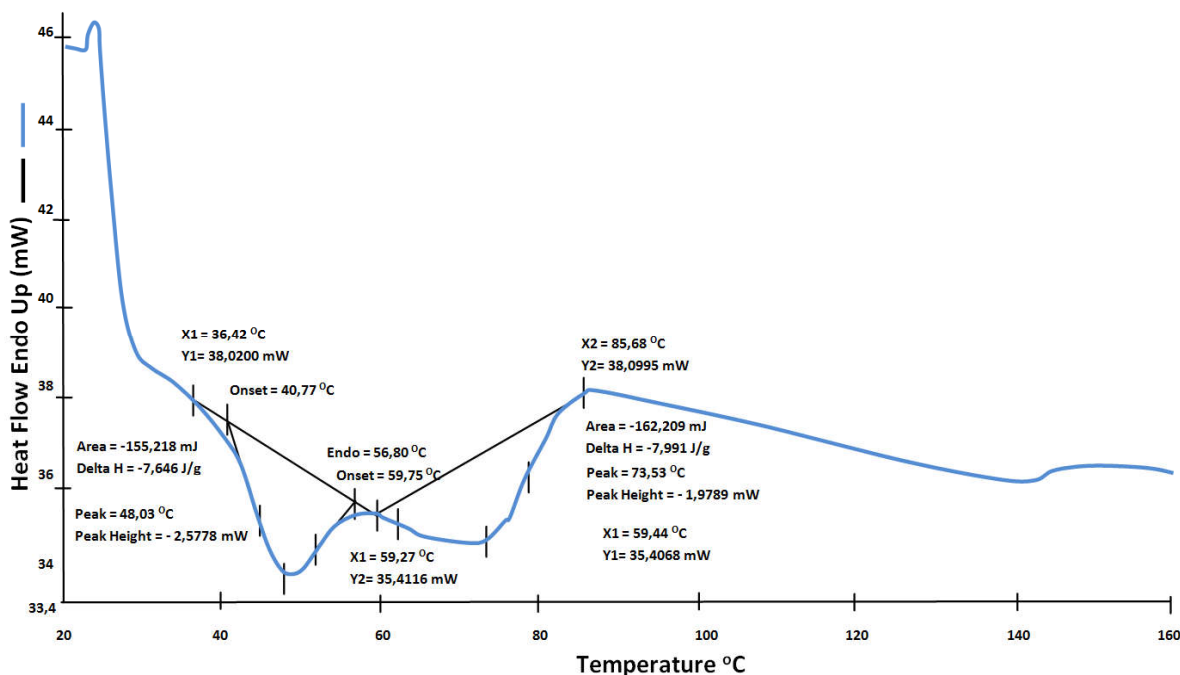
Właściwości kopolimeru EVA zależą od procentowego udziału etylenu i octanu winylu, oraz dodatku absorberów promieniowania UV, foto- i termo-przeciwutleniaczy [6]. W zależności od składu EVA rozkłada się w temperaturze około 350°C [7], [8].

W Tabeli 2 przedstawiono przegląd właściwości kopolimeru EVA -przedstawione dane są uśrednieniem różnych odmian, występujących w bazie danych.

Tabela 2 Wybrane właściwości kopolimeru etylenu i octanu winylu (EVA) [9]

Właściwości fizyczne	Wartość	Średnia
Gęstość	0,923 – 1,21 g/cc	0,943 g/cc
Pozorna gęstość objętościowa	0,545 – 0,577 g/cc	0,569 g/cc
Rozmiar cząsteczki	5,00 - 1000 μm	494 μm
Lepkość	9300 - 9300 cP w temp. 190 °C	9300 cP
Odporność na pękanie pod wpływem naprężeń	500 - 1000 /h	667 /h
Udział octanu winylu	2,00 – 40,0 %	19,0 %
Tempo płynięcia	0,150 - 850 g/10 min	60,4 g/10 min
Właściwości termiczne	Wartość	Średnia
Punkt topnienia	52,0 - 104°C	85,8°C
Temperatura mięknięcia Vicata	23,0 - 127°C	65,1°C
Temperatura kruszenia	-100 - -40,0°C	-84,7°C
Łatwopalność, UL94	HB	-
Właściwości optyczne	Wartość	Średnia
Przepuszczalność światła widzialnego	80,0 %	80,0 %
Właściwości obróbki	Wartość	Średnia
Temperatura przetwarzania	100 - 204°C	153°C

Na Rysunku 2 przedstawiono przykładową krzywą DSC, otrzymaną dla kopolimeru EVA. Widoczne są wyraźnie dwa piki, jeden w temperaturze około 60°C, a następny powyżej 70°C. Pierwszy pik jest najprawdopodobniej powiązany z krystalizacją. Temperatura topnienia została zarejestrowana jako drugi pik o wartości 73,95°C.



Rysunek 2 Wykres analizy termicznej próbki EVA [10]

Dodatkowo próbki folii umieszczono w mikroskopie Boëtius i podgrzewano do temperatury 220°C. Podczas eksperymentu zauważono zmiany takie jak topnienie próbki, w temperaturze 80-90°C [10].

2.3. Ogniwa fotowoltaiczne z krystalicznego krzemu

Największą popularność zyskały ogniwa fotowoltaiczne wykonane z krystalicznego krzemu. Dominacja ogniw wykonanych z krzemu ma podłoże historyczne. Głównym z nich jest wczesne odkrycie ogniw słonecznych tego typu z równoczesnym rozwojem mikroelektroniki. Wpłynęło na to wiele czynników, takich jak:

- dostępność materiału (krzem stanowi około 25% skorupy ziemskiej),
- nietoksyczność (ważne z punktu widzenia zielonych technologii),
- wysoka stabilność ogniw w warunkach zewnętrznych (> 20 lat),
- wysoka wydajność konwersji energii (najlepsze ogniwa uzyskują wydajności około 20%),
- potencjał do obniżenia kosztów produkcji (zakładany spadek kosztu otrzymywania krzemu) [11].

Przerwa energetyczna czystego krzemu w temperaturze 300 K wynosi 1,12 eV i jest mniejsza od optymalnej przerwy dla konwersji energii słonecznej. Potrzeba grubej warstwy by pochłonąć jak największą część promieniowania słonecznego. Do zastosowań w technice potrzebny jest krzem najwyższej czystości (99,9999999%), do jego produkcji potrzeba od 15

do 25 kWh energii elektrycznej na 1 kg krzemu. W celu uzyskania czystego surowca stosuje się na przykład piasek, który redukowany jest przy pomocy elektrod węglowych w temperaturze 1800°C. Następnie po procesie chlorowania krzem przechodzi w postać gazową jako tetrachlorek krzemu. Trichlorosilan otrzymywany jest w reakcji z gazowym chlorowodorem. Powstały gaz o temperaturze 900°C jest poddawany redukcji wodorem, a powstałe produkty uboczne są skraplane poza reaktorem [12].

Monokryształy wykonuje się najczęściej metodą Czochralskiego opracowaną w 1916 r. Metoda ta polega na powolnym wyciąganiu zarodka krystalicznego osadzonego na pręcie roztopionego materiału. Obracany pręt zapewnia równomierne narastanie i cylindryczny kształt. Otrzymany monokryształ posiada układ krystalograficzny zarodka, z którego powstał, z bardzo dużą dokładnością krystalograficzną [12].

Natomiast metoda topienia strefowego pozwala łatwiej sterować średnicą kryształu, a zarazem znacznie ogranicza ilość tlenu jako niezamierzonej domieszki. Technika ta polega na miejscowym podgrzaniu monokryształu powyżej temperatury topienia, co powoduje jego stopienie w niewielkiej objętości. Następnie fragment ten jest ochładzany, a element grzewczy przesuwa się ruchem jednostajnym wzdłuż kryształu. Zanieczyszczenia obecne w kryształach w fazie ciekłej przechodzą ku powierzchni, dzięki czemu po zakończonym procesie łatwo jest je usunąć.

Zgodnie z przedstawionym na Rysunku 3 schematem, dalszym etapem procesu produkcji ogniw monokrystalicznych jest cięcie powstałego monokryształu na cienkie płytki krzemowe. Są one wytrawiane w celu usunięcia pyłu, który powstaje podczas cięcia w dużych ilościach i jest zwracany do procesu otrzymywania monokryształów. Starannie przygotowany materiał jest poddawany domieszkowaniu borem oraz fosforem w celu utworzenia złącza p-n. Złącze to powstaje w procesie dyfuzji z fazy gazowej, który zachodzi w temperaturze 800-900°C. Przed nadrukowaniem kontaktów płytka krzemowa pokrywana jest warstwą antyrefleksyjną.



Rysunek 3 Wytwarzanie mono- i polikrystalicznych krzemowych ogniw fotowoltaicznych [13]

Proces wytwarzania ogniw polikrystalicznych jest prostszy, jednak granice ziaren stanowią defekty o zwiększonym prawdopodobieństwie rekombinacji. W związku z tym obniżają one sprawność względem ogniw monokrystalicznych. Zmielony materiał krzemowy otrzymany po redukcji wodorem jest topiony i odlewany w postaci prostopadłościanu. Tak przygotowany blok jest chłodzony i ogrzewany tak, by powstające kryształy krystalizowały w jednym kierunku. W ten sposób powstają homogeniczne kryształy o ziarnach od kilku milimetrów do kilku centymetrów.

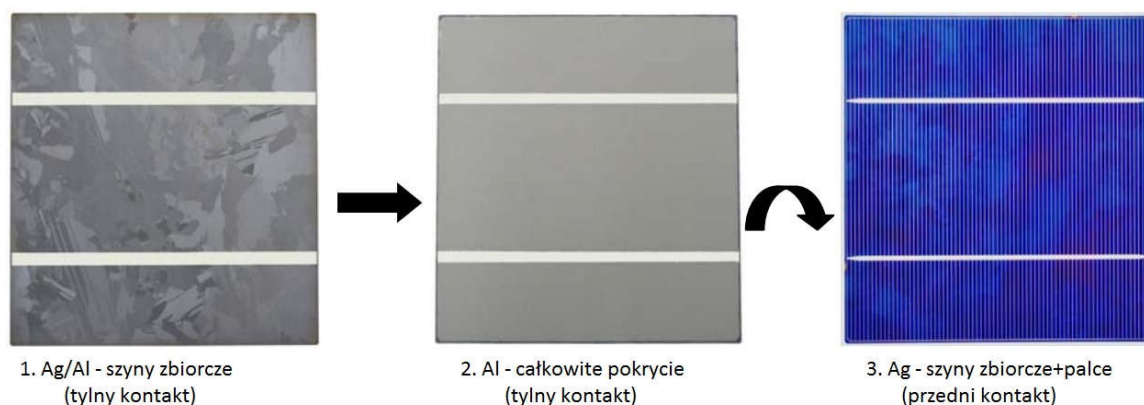
W celu oszczędności materiału opracowane zostały metody produkcji kryształów w kształcie wstęgi. Pozwala to na wyciągnięcie bezpośrednio z fazy roztopionej kryształu o grubości docelowych płytek, które wystarczy dociąć do odpowiednich wymiarów przy pomocy lasera [12].

Krzemowe ogniwo słoneczne zbudowane jest z trzech podstawowych elementów: absorbera, złącza p-n oraz kontaktów. Rolą absorbera jest pochłanianie fotonów i przekształcanie ich energii w energię wzbudzonych ładunków, funkcję tę w ogniwie pełni półprzewodnik - krzem. W celu rozdzielania ładunków potrzebna jest membrana zapobiegająca rekombinacji wzbudzonych elektronów i dziur. Zadanie to spełnia warstwa półprzewodnika typu *p* i *n*. Kontakty gromadzą i transportują ładunki z powierzchni ogniw [11], [14].

2.3.1. Metalizacja

Przedni kontakt najczęściej wykonywany jest w kształcie litery H przy pomocy spiekanej pasty srebrowej. Wzór ten jest ciągły i zajmuje w przybliżeniu 8% powierzchni przedniej ogniwa. Funkcją tego kontaktu jest wydajny transport i jak największa przepuszczalność dla padającego promieniowania słonecznego. Przedni kontakt dzielimy na szyny zbiorcze oraz palce. Przeważnie stosuje się dwie szyny o szerokości 1,5mm, równoległe do krawędzi płytki krzemowej. Ich główną funkcją jest zbieranie ładunku z palców i przekazanie go do wstęgi miedzianej z jak najlepszą przewodnością. Palce natomiast są o wiele cieńsze (mniej więcej 100 μm) i ułożone prostopadłe do szyn zbiorczych. Gromadzą one ładunek z powierzchni płytki krzemowej.

Tylny kontakt jest całkowicie metalizowany. W przybliżeniu 5% powierzchni pokrywają styki ułożone po przeciwnej stronie względem szyn zbiorczych w przednim kontakcie. Wykonywane są również z pasty srebrowej, ale zawierają niewielki udział glinu. Ich zadaniem jest zbieranie ładunku z powierzchni metalizacji. Pozostała część kontaktu tylnego to wielowarstwowa powierzchnia, złożona głównie z glinu. Funkcją tej metalizacji jest utrzymanie niskiej oporności, zarówno bocznej jak i na styku.



Rysunek 4 Trzy kroki nadruku kontaktów na powierzchni płytki krzemowej [11]

Proces nakładania kontaktów jest wieloetapowy i polega na nadrukowywaniu poszczególnych past i ich suszeniu w odpowiedniej kolejności. Sekwencja kroków zależy od producenta i stosowanego procesu produkcyjnego. Podczas nadruku pasta jest rozprowadzana szybko poruszającymi się raklami. Klasyczna kolejność nakładania metalizacji pokazana jest na Rysunku 4. Suszenie odbywa się w temperaturze 200°C [11] w celu usunięcia rozpuszczalników, co zapobiega dalszemu rozprzestrzenianiu się pasty po powierzchni płytki krzemowej.

2.4. Cienkowarstwowe ogniwa fotowoltaiczne

Do cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych zalicza się ogniwa wykonane z:

- krzemu amorficznego o wydajności 4-8% - a-Si,
- tandem, czyli połączenie krzemu amorficznego i mikrokrystalicznego o wydajności 9,8% – a-Si i μ c-Si,
- tellurku kadmu o wydajności 11% - CdTe,
- diselenek/disiarczek miedziowo-indowo-galowy o wydajności 12% - CI(G)S,
- arsenek galu o wydajności 30% - GaAs. [3], [15]

Krzem amorficzny (a-Si) jest to niekrystaliczny alotrop otrzymywany z krzemu i jest wykorzystywany nie tylko przy produkcji ogniw fotowoltaicznych, ale również ekranów LCD i OLED. Jest on wytwarzany z mieszaniny gazów (SiH_4 oraz $\text{PH}_3/\text{B}_2\text{H}_6$) w piecach jarzeniowych w warunkach podciśnienia i osadzany na podłożu. Technologia ta pozwala na zaoszczędzenie materiału oraz otrzymywanie dużych powierzchni ogniw. Struktura ogniwa z amorficznego krzemu różni się od struktury ogniw z krzemu krystalicznego, występuje tu złącze *p-i-n* oraz *n-i-p*. W złączu tym i jest to warstwa samoistnego, niedomieszkowanego krzemu. Cechą, która znacząco odróżnia ogniwa cienkowarstwowe od krystalicznych ogniw krzemowych jest fakt odwrotnej zależności temperatury pracy od sprawności. Jednak mimo iż początkowo sprawność rośnie wraz ze wzrostem temperatury, to po napromieniowaniu spada i stabilizuje się na niższym poziomie.

W przypadku ogniw z tellurku kadmu rolę kontaktu przedniego pełni tlenek indowo-cynowy (ITO), natomiast kolejną warstwą jest siarczek kadmu typu *n* i tellurek kadmu typu *p*, który pełni funkcję absorbera. Tylny kontakt metaliczny jest wytwarzany poprzez napylenie. Tellurek kadmu wydaje się być obiecującym materiałem do produkcji ogniw fotowoltaicznych między innymi ze względu na wysoki współczynnik absorpcji promieniowania słonecznego.

Coraz częściej stosuje się również dwuselenek miedziowo-indowy (CuInSe_2), ponieważ również posiada wysoki współczynnik absorpcji optycznej. Posiada on także niską rezystywność. Przerwa energetyczna wynosi od 1,0 eV (CIS) do 1,7 eV (CIGS) [16]. Cienkie warstwy CIS otrzymuje poprzez naporowanie w wysokiej temperaturze (1300°C) lub rozpylenie katodowe [12]. Możliwe jest również naporowywanie związków dwuskładnikowych lub poszczególnych pierwiastków z różnych źródeł.

Ogniwa wykonane z arsenku galu (GaAs) charakteryzują się najwyższą wydajnością (dochodząca do 30%), ale są również najdroższe w produkcji. Dlatego znalazły one zastosowanie głównie w przemyśle kosmicznym do zasilania statków i sond wysyłanych w przestrzeń kosmiczną. Warstwa półprzewodnika wytwarzana jest na powierzchni galu poprzez wzrost kryształów GaAs ze względu na podobną strukturę krystaliczną. Swoją wysoką wydajność arsenek galu zawdzięcza prostej przerwie energetycznej wynoszącej 1,43 eV w 300 K [17]. Dzięki szerszej niż dla krzemu przerwie energetycznej przyrządy wykonane z arsenku galu mogą pracować w zakresie wartości temperatury od -200°C do 200°C .

3. Regulacje prawne dotyczące ogniw i modułów fotowoltaicznych

W przypadku ogniw krzemowych ich negatywny wpływ na środowisko jako gotowego produktu jest znikomy. Największe zagrożenie mogą stanowić substancje używane podczas produkcji i odpady, powstałe zarówno w fabryce jak i na koniec życia modułu. Jednak po wielu latach doskonalenia technologii otrzymywania ogniw krzemowych można stwierdzić, że obecnie ich szkodliwy wpływ został znacząco ograniczony [18].

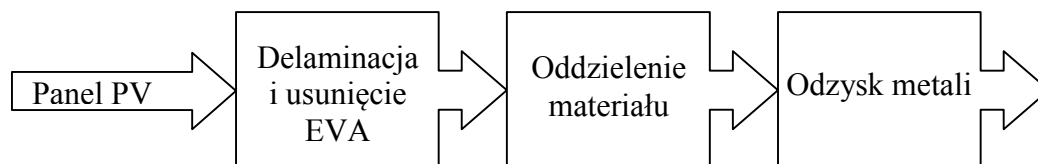
Na początku roku 2000 Unia Europejska wydała dyrektywy, związane z zagospodarowaniem odpadów i limitami substancji szkodliwych dla środowiska (2002/96/EC i 2002/95/EC). Po 10 latach wydane zostało uzupełnienie do pierwszej z nich (2012/19/EC), i w ten sposób moduły fotowoltaiczne oraz ich odpady zostały uwzględnione na liście WEEE (ang. *Waste of Electrical and Electronic Equipment*) [19]. Zmiana ta miała uregulować zbiórkę oraz recykling tego typu odpadów, jak i zapobiec ich nielegalnemu eksportowi za granice państw. Najważniejsze jest jednak, że zostały określone obowiązki producentów względem planowania życia produktu [3]. Zarówno dostawcy jak i importerzy są obecnie odpowiedzialni za zbiór, ponowne użycie, recykling i odzyskiwanie odpadów elektronicznych.

Dyrektywa RoHS (ang. *Restriction of Hazardous Substances*) [20] dotyczy zmniejszenia ilości substancji niebezpiecznych przenikających do środowiska z odpadów elektrycznych i elektronicznych. Zabezpiecza ona stosowanie szkodliwych substancji na etapie produkcji, natomiast dyrektywa WEEE chroni przed ich wnikaniem do środowiska pod koniec życia urządzeń elektrycznych i elektronicznych. Jednym z materiałów szkodliwych wymienionych i regulowanych dyrektywą RoHS jest kadm, którego stężenie w produkcie nie może przekraczać 100ppm.

W przypadku ogniw na bazie CdTe głównym źródłem zagrożenie dla zdrowia ludzkiego jest proces produkcji i recyklingu. Największe ryzyko dla pracowników stanowią rozpuszczalne i lotne substancje np. CdCl_2 . Możliwa jest wtedy bowiem inhalacja związków kadmu, które są silnie toksyczne. Mogą wywołać zapalenie i obrzęk płuc, a nawet śmierć. Jeżeli jednak zostaną podjęte wszelkie środki ochronne jak np. ubiór ochronny, odpowiednia praktyka pracy oraz zabezpieczenie środowiska pracy, to produkcja nie stanowi zagrożenia dla zdrowia ludzkiego oraz dla środowiska. Gotowy produkt zawiera kadm w postaci nierozpuszczalnej, a dodatkowo moduł jest uszczelniany przy pomocy PVA [18].

4. Recycling ogniw i modułów fotowoltaicznych

Wyodrębniamy trzy etapy procesu recyklingu (Rysunek 5), które są niezależnie od rodzaju modułu fotowoltaicznego. Po rozmontowaniu modułu, czyli usunięciu ramy metalowej (najczęściej aluminiowej), odłączeniu skrzynki podłączeniowej oraz kabli przechodzimy do właściwych etapów procesu recyklingu.



Rysunek 5 Schemat procesu recyklingu cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego

Pierwszą fazą jest zdjęcie wierzchniej warstwy szkła w procesie delaminacji (usunięcie EVA). Na końcu następuje oddzielenie materiału półprzewodnikowego i odzysk metali z materiałów półprzewodnikowych lub metalizacji [21].

4.1.1. Delaminacja

Głównym czynnikiem warunkującym czas życia modułów jest zużycie materiału uszczelniającego przed promieniowaniem ultrafioletowym (UV) lub uszkodzenie przewodów, związane z wysoką temperaturą. Użyty materiał laminujący powinien wykazywać niemal identyczną przepuszczalność dla promieniowania słonecznego jak szkło (40-1100 nm). Właściwości kopolimeru EVA, które czynią go tak często stosowanym, to przede wszystkim: wysoka oporność elektryczna, niska temperatura polimeryzacji, niska pochłanianie wody oraz wysoka przepuszczalność promieni słonecznych. W procesie recyklingu konieczna jest delaminacja. Kopolimer EVA może zostać usunięty poprzez rozpuszczenie w rozpuszczalnikach organicznych oraz przez dekompozycję termiczną [22].

Delaminacja modułów pozostaje kluczowym i najbardziej kosztochłonnym etapem recyklingu [23]. Materiał laminujący składa się głównie z EVA, a powierzchnię tylną modułu zabezpiecza warstwa Tedlaru® (dwuosiowo zorientowanej folii z fluorku poliwinylu, o wysokiej odporności na działanie czynników atmosferycznych, doskonałych właściwościach mechanicznych, obojętnej wobec wielu różnych środków chemicznych). Moduły zbudowane z krystalicznego krzemu zawierają około 10% masowych polimeru i ponad 70% masowych szkła [24].

Możliwy jest również odzysk krzemu z uszkodzonych modułów [25], wymaga on jednak wstępnej delaminacji termicznej w celu oddzielenia ogniów od szkła i metalowej ramy. Drugi etap polega na usunięciu metalizacji, warstwy antyrefleksyjnej i złącza p-n. W przypadku połamania się płytek krzemowych można zawrócić je do produkcji mono- i polikryształów, natomiast płytki, które pozostały całe można ponownie wykorzystać do budowy modułów nakładając ponownie poszczególne warstwy.

W przeszłości głównym celem recyklingu modułów fotowoltaicznych był odzysk całych płytek z monokrystalicznego krzemu, które separowano z modułu poprzez dekompozycję termiczną materiału uszczelniającego. Technologia ta pozwalała na ponowne użycie płytek krzemowych w nowych modułach, po wcześniejszym usunięciu metalizacji i warstwy antyrefleksyjnej, bez znaczących strat na efektywności nowych modułów. Jednakże wraz z rozwojem technologii fotowoltaicznej grubość ogniów znacznie spadała, a w związku tym trudno jest obecnie odzyskać nieuszkodzone płytki krzemowe. Dlatego też recykling skupia się głównie na odzysku surowego materiału półprzewodnikowego, czystych frakcji metali oraz szkła [26].

W późnych latach 90-tych [27], łączono etap delaminacji z roztwarzaniem warstwy półprzewodnikowej np. w roztworze 8 N H₂SO₄ i 1% H₂O₂.

Podczas procesów recyklingu stosuje się kilka metod delaminacji, najbardziej popularne zostały opisane przez Marwede [28]. Najprostszą i najtańszą techniką jest fizyczna dezintegracja poprzez mielenie całych modułów [24], [29] lub odcięcie warstwy laminującej razem z wierzchnią płytą szklaną. Wydajność tej metody jest niska, ponieważ praktycznie niemożliwe jest, aby by usunąć całą warstwę uszczelniającą ze względu na jej silne właściwości adhezyjne. Do nowych metod zaliczamy metodą mikroemulsyjną, kruszenie modułów w temperaturze ciekłego azotu (-196°C), ale obie te metody należą do bardzo kosztownych [23].

Najbardziej rozpowszechnioną metodą usunięcia laminatu jest dekompozycja termiczna lub rozpuszczanie folii w rozpuszczalnikach organicznych (Tabela 3). Oprócz delaminacji termicznej można zastosować rozpuszczalniki organiczne, takie jak na przykład trichloroetylen [30]. Jego główną zaletą jest rozpuszczanie EVA (ang. *Ethylene Vinyl Acetate*) w temperaturze poniżej 200°C, niestety podczas tego procesu EVA zwiększa swoją objętość i może powodować pękanie płytek krzemowych. Można temu zapobiegać

wywierając równomierny nacisk na pokrywę szklaną dzięki czemu nadmiar EVA wpływa nie uszkadzając płytki krzemowej.

Tabela 3 Wpływ rozpuszczalników organicznych na właściwości folii EVA [30], [31]

Rozpuszczalnik	Temperatura pokojowa/ 2 dni	80°C/ 10 min
<i>Aceton</i>	n	DS
<i>Toluen</i>	SW	DS
<i>Benzyna</i>	n/SW	DS
<i>Isopropanol</i>	n	DS
<i>Metylo etylo/isobutylo keton</i>	n/SW	DS
<i>Tetrahydrofuran</i>	SW/DS	DS
<i>Glicol etylenowy</i>	n	n
<i>Trichloroetylen</i>	SW/DS	DS
<i>Gliceryna</i>	n	n
<i>Alcohol etylowy</i>	n	-

n- brak zmian, SW- spuchnięcie, DS- rozpuszczenie

Obie metody są potencjalnie szkodliwe dla środowiska [26]. Pirolizę EVA można przeprowadzać w różnych temperaturach (300-600°C) i warunkach (np.: z dostępem powietrza lub w atmosferze argonu) [7], [31]–[33]. Niestety podczas obróbki w wysokich temperaturach (powyżej 450°C) lub w kwasach nieorganicznych, ogniwa mogą ulec uszkodzeniu. Większość rozpuszczalników powoduje puchnięcie folii EVA i pęknięcie ogniwa oraz wierzchniej warstwy szkła. Jest to związane z wnikaniem rozpuszczalnika do wnętrza struktury polimerowej. Sposobem na przyspieszenie rozpuszczania się polimeru jest kąpiel w myjce ultradźwiękowej, co skutkuje skróceniem delaminacji całego modułu z 7 dni do 30 minut i chroni ogniwa przed pękaniem [23].

4.2. Recykling modułów krzemowych

Uszkodzone podczas procesu produkcji pojedyncze ogniwa krzemowe traktowane są jako odpad stanowiący 3-5% stosowanego materiału [34]. Pojedyncze płytki uszkodzone mechanicznie stanowią nadal pełnowartościowy materiał do produkcji modułów fotowoltaicznych o różnej mocy. Po odpowiednim przycięciu do jednakowych rozmiarów oraz dobraniu materiału o zbliżonych parametrach elektrycznych, płytki krzemowe mogą być z powodzeniem łączone szeregowo lub szeregowo-równoległe. Sprzyja temu fakt, że wydajność mocy elektrycznej z jednostki powierzchni płytki nie zależy od jej rozmiaru.

Opracowano technologię cięcia płytek, która zapobiega miejscowemu przegrzaniu, które może wpływać na zmianę parametrów brzegowych półprzewodników p-n. Płytkie i wąskie nacinanie stosownym ostrzem, pozwala na wykorzystanie kruchości materiału i otrzymanie w łatwy sposób płytek krzemowych o pożądanym wymiarach [34].

Jednym ze sposobów do przygotowywania płytek krzemowych do ponownego użycia jest zastosowanie HF/HNO₃/H₂O [35]. Połączenie utleniającego charakteru kwasu azotowego(V) ze zdolnością fluorowodoru do zrywania wiązań Si-O pozwala na efektywne usuwanie warstwy krzemu ze złącza p-n. Czasami po usunięciu metalizacji na płytce krzemowej pozostają ślady ścieżek, są jednak producenci, którzy stosują również tego typu płytki, w celu zaoszczędzenia materiału i obniżenia kosztów [36]. Preferowana jest jednak świeża powierzchnia krzemu, w związku z czym do wygładzania powierzchni stosuje się rozcieńczony kwas fluorowodorowy lub roztwór wodorotlenku potasu. Po takim procesie płytki krzemowe są cieńsze niż w procesie wyjściowym i mogą ulegać uszkodzeniu. Poza tym ogniwo uzyskane z płytki po procesie recyklingu jest nie do odróżnienia względem nowego ogniwa fotowoltaicznego.

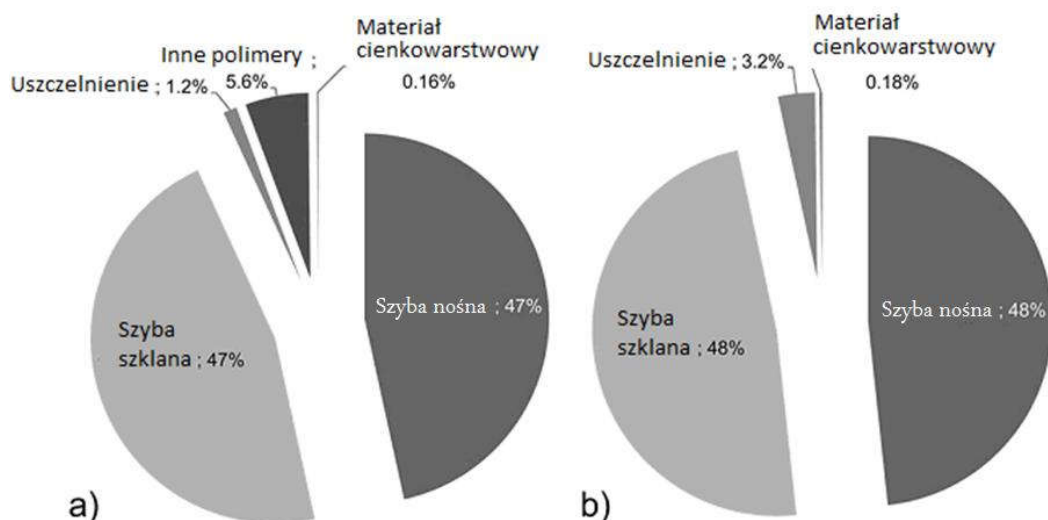
Trawienie płytek krzemowych wiąże się jednak ze szkodliwością dla środowiska i zdrowia ludzkiego. Wdychanie oparów fluorowodoru (HF), kwasu azotowego(V) (HNO₃) czy alkaliów (np. NaOH) może wywołać poparzenie u uszkodzenie dróg oddechowych [18]. Stosowanie dużej ilości rozpuszczalników w kąpielach i obecność szkodliwych związków (np. HF) wiąże się z dużą ilością ścieków, które należy wstępnie oczyścić lub zawrócić do procesu [37].

4.3. Recykling modułów cienkowarstwowych

Wraz z rozwojem technologii produkcji modułów fotowoltaicznych ewoluowały również techniki odzysku materiałów z tych procesów. Dlatego też wraz z pojawieniem się na rynku nowych rodzajów ogniw opracowywano techniki mające na celu recykling materiałów użytych w procesie wytwarzania w celu zawrócenia ich do cyklu produkcyjnego.

Wyzwanie w recyklingu modułów cienkowarstwowych stanowi niska zawartość materiału półprzewodnikowego, która dla modułów CIGS wynosi 0,16%, natomiast dla CdTe 0,18% (Rysunek 6). Większość masy w obu przypadkach stanowi szkło, bo ponad 94%, natomiast polimery i uszczelnienie to 3,2% i 6,8% odpowiednio dla CdTe i CIGS.





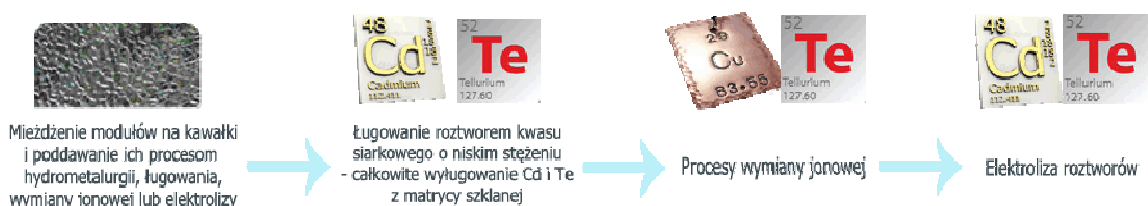
Rysunek 6 Procentowy udział masy poszczególnych materiałów w cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych a- CIGS, b- CdTe [28]

Zarówno dla modułów typu CIGS jak i CdTe odpowiednia jest obróbka termiczna (piroliza) i chemiczna, a dla modułów opartych na krzemie amorficznym odpowiednią metodą jest mielenie i rozdział pneumatyczny bazy polimerowej [33].

Początkowo metody recyklingu modułów cienkowarstwowych polegały głównie na ługowaniu kwasem azotowym(V), który pozwalał na selektywne utlenienie metali zabezpieczając przed przejściem tlenku cyny do roztworu [38]. Z czasem zaczęto stosować też inne substancje ługujące jak np. mieszaninę nadtlenu wodoru i kwasu siarkowego(VI) [33]. W nowoczesnych metodach kluczową rolę odgrywa ograniczenie zużycia szkodliwych substancji chemicznych. Jedną z koncepcji jest bezpośrednie usuwanie warstwy półprzewodnikowej poprzez trasowanie, po wstępnej delaminacji termicznej [2]. Jednak najbardziej obiecującą metodą z punktu widzenia ochrony środowiska jest separacja na mokro z użyciem wody. Poprzez przesiewanie można uzyskać nawet 94% odzysk Cd i Te [39].

Kolejnym etapem procesu recyklingu jest odzysk wmytych metali. Można to osiągnąć poprzez elektrolityczny rozdział metali na poszczególne frakcje [38]. Zaczęto jednak pracować nad mniej wymagającymi metodami takimi, jak wytrącanie tlenkiem lub węglanem wapnia i wyprażanie powstałego osadu [40] lub strącanie przy pomocy wodorotlenku sodu i zagęszczanie powstałego osadu [33]. Metody te generowały jednak znaczną ilość odpadów i zapotrzebowanie na energię elektryczną.

Przykładową technologią recyklingu ogniw cienkowarstwowych na bazie tellurku kadmu [41] jest proces przedstawiony na schemacie (Rysunek 7). W pierwszym etapie moduły są miażdżone, a następnie przemywane roztworem kwasu siarkowego(VI) z dodatkiem nadtlenu wodoru. Otrzymuje się w ten sposób roztwór bogaty w jony kadmu, telluru, miedzi i żelaza. W celu oddzielenia miedzi wykorzystuje się kolumny z czynnikiem chelatującym, a kadm oraz żelazo oddzielone zostaje w kolumnie kationowymiennej. Ostateczne wydzielenie kadmu następuje podczas procesu elektrochemicznego. Tellur jest strącany z roztworu w postaci tlenku przy pomocy węgla sodu.



Rysunek 7 Schemat procesu recyklingu ogniw cienkowarstwowych na bazie CdTe [42]



Rysunek 8 Schemat procesu recyklingu ogniw cienkowarstwowych na bazie CIGS [42]

Technologia recyklingu ogniw fotowoltaicznych opartych na CIGS [38] jest przedstawiona na Rysunku 8. Moduły po zmiażdżeniu są poddawane procesowi wmywania kwasem azotowym(V). Metale takie jak ind, selen, miedź i cynk przechodzą w utlenionej postaci do roztworu, natomiast tlenek cyny (SnO_2) pozostaje na warstwie szkła. Zhydrolizowany EVA pływa po powierzchni roztworu wmywającego, skąd łatwo może być usunięty. Metale odzyskuje się z roztworu podczas procesu elektrolizy prądem stałym. Odpowiednie dobranie parametrów procesu oraz elektrod pozwala na dwuetapowe oddzielenie mieszaniny Cu/Se oraz Cd. Proces utleniania i destylacji pozwala na rozdział miedzi i selenu w postaci tlenków.

4.4. Wykorzystanie past trawiących

Nowym nurtem w procesach recyklingu jest zastosowanie metod bezropuszczalnikowych. Przykładem jest wykorzystanie past trawiących [43] jako jeden z etapów trawienia waflki krzemowych. Pasta na bazie kwasu fosforowego(V) była wykorzystana do trawienia

powierzchni po usunięciu metalizacji górnej i dolnej. Celem trawienia było zdjęcie warstwy emitera oraz warstwy krzemu domieszkowanego.

Pasty firmy Merck [44] dostępne były na rynku z przeznaczeniem do procesu produkcji ogniw. Ich głównym zastosowaniem jest przygotowanie powierzchni wafla krzemowego na warstwę selektywnego emitera. Przykładowe składy past przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4 Składy przykładowych past trawiących firmy Merck [44]

Nr mieszanki	Polimer	Substancja trawiąca	Rozpuszczalnik	Wypełniacz
1.	14 g poliwinylpirolidonu	125 g kwasu fosforowego (85%)	75 g [eteru monoetylowego glikolu dietylenowego (DEGMEE) + dimetylosulfotleneku (DMSO)] 1: 1	64 g pył węglowy
2.	16 g poliwinylpirolidonu	74,5 g kwasu fosforowego (85%)	75 g [eteru monoetylowego glikolu dietylenowego (DEGMEE) + dimetylosulfotleneku (DMSO)] 1: 1	50 g Ceridust 9202F (Polytetrafluoroetylen)
3.	17 g poliwinylpirolidonu	165 g kwasu fosforowego (85%)	85 g [eteru monoetylowego glikolu dietylenowego (DEGMEE) + dimetylosulfotleneku (DMSO)] 1: 1	70 g Ceridust 9202F (Polytetrafluoroetylen)
4.	15 g hydroksypropylocelulozy	250 g KOH (60%)	520 g gamma-butyrolaktonu	70 g Ceridust 9202F (Polytetrafluoroetylen)

Zaletą tej metody jest ograniczenie zużycia rozpuszczalników oraz wyeliminowanie użycia kwasu fluorowodorowego podczas trawienia powierzchni wafla krzemowych. Wadą jednak jest brak możliwości łatwego odzysku materiału z pasty po trawieniu w przypadku użycia jej do usunięcia warstwy metalizacji. Pojawia się również zużycie wody podczas płukania ogniw po procesie trawienia oraz powstaje odpad, który trzeba zagospodarować.

4.5. Odzysk materiałowy w procesie recyklingu

4.5.1. Oznaczanie srebra w roztworach wymywających

Jednym z cennych materiałów, możliwych do odzyskania z powierzchni ogniw fotowoltaicznych, są metale szlachetne, zawarte w metalizacji kontaktu górnego oraz dolnego, na przykład srebro. Zanim podejmie się decyzję, czy proces odzysku srebra ze zużytych ogniw fotowoltaicznych jest uzasadniony, należy dokonać analizy ekonomicznej. Jednym z aspektów takiej analizy jest określenie ilości srebra możliwego do odzyskania z metra kwadratowego (m²) lub kilograma (kg) zużytego modułu.

Na podstawie informacji dotyczących składu mono- i polikrystalicznych krzemowych modułów [24], [45] można stwierdzić, że z 1 m² modułu można odzyskać około 7 g czystego srebra, a z 1 kg samych oczyszczonych ogniw krzemowych aż 14 g, natomiast z 1 tony modułów około 0,5 kg czystego srebra.

Najbardziej rozpowszechnioną chemiczną metodą oznaczania srebra jest metoda Volharda. Polega ona na miareczkowaniu kwaśnego roztworu soli srebra mianowanym roztworem rodanku amonowego (lub potasowego) w obecności soli żelaza(III) jako wskaźnika. Najpierw wytrącona zostaje cała ilość jonów srebra, zgodnie z równaniem reakcji (1), następnie kropla rodanku wywołuje krwistoczerwony osad kompleksu żelaza(III) z jonami rodanowymi, zgodnie z równaniem (2). Jako źródła jonów żelaza(III) najczęściej stosuje się alun żelazowo-amonowy (NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O).



Mniej rozpowszechnione są metody spektrofotometryczne z użyciem barwnych kompleksów soli srebra np. z eozyną, fenantroliną lub p-dwumetyloaminobenzylidenorodaniną. W metodzie spektrofotometrycznej wykorzystuje się również optyczne właściwości zoli nanocząstek srebra, które absorbują promieniowanie o odpowiedniej długości fali w zależności od stężenia i wielkości cząstek [46].

Techniki kolorymetryczne opierają się na powstawaniu barwnych kompleksów. W zależności od koloru powstałego kompleksu, oznaczeń dokonuje się przy innej długości fali, w której występuje maksimum absorpcji kompleksów. Przykłady podano w Tabeli 5.

Tabela 5 Przykłady związków kompleksujących oraz maksimów absorpcji kompleksów [46].

Związek kompleksujący	Kolor kompleksu	Długość fali [nm]
p-dwumetyloaminobenzylidenorodanina	Czerwony	450
tirole	Czerwono-purpurowy	560
difenyliotiokarbazon	w C ₂ Cl ₄	462
	-r-r kwaśny – żółty	
	-r-r obojętny – zielony	
	-r-r zasadowy – fioletowy	

Inną z technik spektrofotometrycznych jest nefelometria wykorzystująca efekt Tyndalla. Mierzony jest stopień zmętnienia roztworu, który jest proporcjonalny do stężenia oznaczanego pierwiastka. Przed wykonaniem pomiarów należy przygotować krzywą wzorcową oraz utrwalić otrzymany koloid siarczku srebra (Ag₂S) przy pomocy agaru lub żelatyny. Siarczek srebra otrzymuje się w wyniku reakcji przedstawionej równaniem (3). Wielkość absorpcji zależy od pH roztworu wyjściowego, dlatego też przed strąceniem zolu należy zakwasić próbkę buforem, stosując np. kwas cytrynowy z cytrynianem sodowym lub kwas octowy z octanem sodowym [46].



Zol nanocząstek srebra charakteryzuje się wąskim zakresem intensywnej absorpcji światła w zakresie fal widzialnych, co może być oznaczane spektrofotometrycznie. Zol nanocząstek srebra otrzymuje się poprzez redukcję jonów srebra przy pomocy np.: kwasu askorbinowego, hydrazyny, borowodoru, ale najczęściej stosuje się difenyloaminę w reakcji katalizowanej promieniowaniem słonecznym. Zol stabilizuje się przy pomocy Tritonu X-100 (TX-100). Reakcja ta nie jest wrażliwa na pH ani na temperaturę próbki [46].

Srebro w próbkach może być oznaczane również techniką analizy wagowej strąconego chlorku srebra (AgCl) otrzymanego w reakcji (4). Podczas strącania osadu należy uważać na nadmiar kwasu solnego, który w niewielkich ilościach obniża rozpuszczalność chlorku srebra, natomiast jego nadmiar powoduje roztwarzanie osadu przez tworzenie jonów kompleksowych AgCl₂⁻. Osad należy chronić przed działaniem promieni słonecznych zarówno bezpośrednich jak i rozproszonych, ponieważ rozkłada się on wtedy powoli na srebro (Ag) i chlor (Cl).

Wydzielone cząstki koloidalnego srebra nadają osadowi barwę fioletową, a następnie kolejno szarą i czarną. Natomiast uwalniający się powoli chlor obniża masę osadu.



Osadu nie powinno się sączyć na klasycznych sączkach bibułowych, ponieważ zanieczyszczenie związkami organicznymi powoduje łatwy rozkład termiczny osadu, co utrudnia suszenie [47].

Do oznaczania śladowych stężeń rzędu ppm używa się metod instrumentalnych, takich jak ASA (Atomowa Spektrometria Absorpcyjna). Technika ta wykorzystuje prawo Kirchhoffa mówiące, że atomy absorbują promieniowanie o tej samej długości fali, którą emitują w stanie wzbudzonym. Wielkość absorpcji swobodnych atomów pierwiastka jest proporcjonalna do stężenia danych atomów w próbce. Atomizacje oznaczanych jonów przeprowadza się w płomieniu gazowym, dla srebra gazem palnym jest acetylen, a utleniaczem tlen. Źródłem promieniowania monochromatycznego w technice ASA jest katoda węgkowa wykonana z oznaczanego pierwiastka. W celu wykonania pomiarów konieczne jest wykonanie krzywej wzorcowej [48]. Metoda ta odznacza się dużą selektywnością i wysoką wykrywalnością. Umożliwia ona oznaczanie ponad 60 różnych pierwiastków w zakresie stężeń od 0,01 ppm do kilku procent dla np. Ca lub Mg [47].

Pozostałe metody instrumentalne to: miareczkowanie konduktometryczne, potencjometryczne, polarografia, XRF (spektrometria fluorescencji rentgenowskiej) [49]. Miareczkowanie konduktometryczne wykorzystuje zależność przewodności roztworu od zawartości jonów przenoszących ładunki elektryczne. Wykorzystując mostek Wheatstone'a i zależność przewodności do rezystancji, mierzony jest opór naczynka z roztworem zawierającym oznaczane jony. Krzywa zależności przewodnictwa od objętości roztworu miareczkującego składa się z dwóch prostych odcinków nachylonych wobec siebie pod pewnym kątem i zbiegających się w punkcie równoważnikowym. Srebro miareczkuje się roztworami chlorków metali alkalicznych w celu wytracenia AgCl i tym samym obniżenia przewodności roztworu.

W miareczkowaniu polarograficznym wykorzystywana jest zależność prądu dyfuzyjnego od stężenia jonów. Jako katody wykorzystuje się katodę kroplową (kapiące krople rtęci), natomiast anodą jest rtęć rozlana na dnie zbiorniczka z miareczkowanym roztworem. Metodę

tę stosuje się gdy jedna z substancji: analit lub titr ant, ulegają redukcji lub utlenieniu na jednej z elektrod [50].

Fluorescencja rentgenowska polega na wzbudzaniu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego za pomocą promieniowania z lampy rentgenowskiej lub synchrotronu. Na skutek wybicia elektronów z wewnętrznych powłok, następuje zapelnienie powstałych dziur przez elektrony z wyższych powłok. Energie emitowanych kwantów rentgenowskich są charakterystyczne dla konkretnych pierwiastków. Podczas analizy XRF możliwa jest analiza wielu pierwiastków jednocześnie, jednak bez analizy ilościowej ze względu na efekt matrycy. Głębokość penetracji tej metody to 0,01-0,1 mm, a próbka nie ulega zniszczeniu.

4.5.2. Odzysk metali

W technologii recyklingu ogniw krzemowych po krzemie to srebro jest najbardziej wartościowym materiałem, którego odzyskanie zwiększa opłacalność procesu.

W procesie elektrolizy uzyskuje się srebro wysokiej czystości rzędu 98% [51]. 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 [52]. 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 [51].

Srebro można strącać siarczkiem sodu, ditionianem (III) sodu, borowodorkiem potasu i 2,4,6-trimercapto-s-triazyną. Wydajności uzyskiwane są rzędu 95%, a czystości srebra 99,5% [51]. Można także wykorzystać absorpcję na fazie stałej przy wykorzystaniu membran wykonanych z polimerów przewodzących [53]. Jest to metoda bez wykorzystania energii elektrycznej, co pozwala na ograniczenie kosztów. Wydajność tej techniki wynosi 98% [51]. 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 [52], [54]. 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% [52], [54].

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 [38]. Można również odzyskiwać Cd i Te poprzez wyprażanie z tlenkiem lub węglanem wapnia [40] oraz strącanie w obecności wodorotlenku sodu [33]. Niestety metody te generują duże ilości odpadów, co z punktu widzenia środowiska jest niekorzystne.

Opracowano też technologię wykorzystującą kolumny wypełnione odpowiednim wkładem. Dla miedzi jest to czynnik chelatujący, natomiast dla kadmu i żelaza są to kolumny kationowymiennne, z których później materiał jest odzyskiwany [41]. W procesie elektrolizy odpowiedni dobór parametrów pozwala na stopniowe oddzielanie metali w wieloetapowym procesie [38].

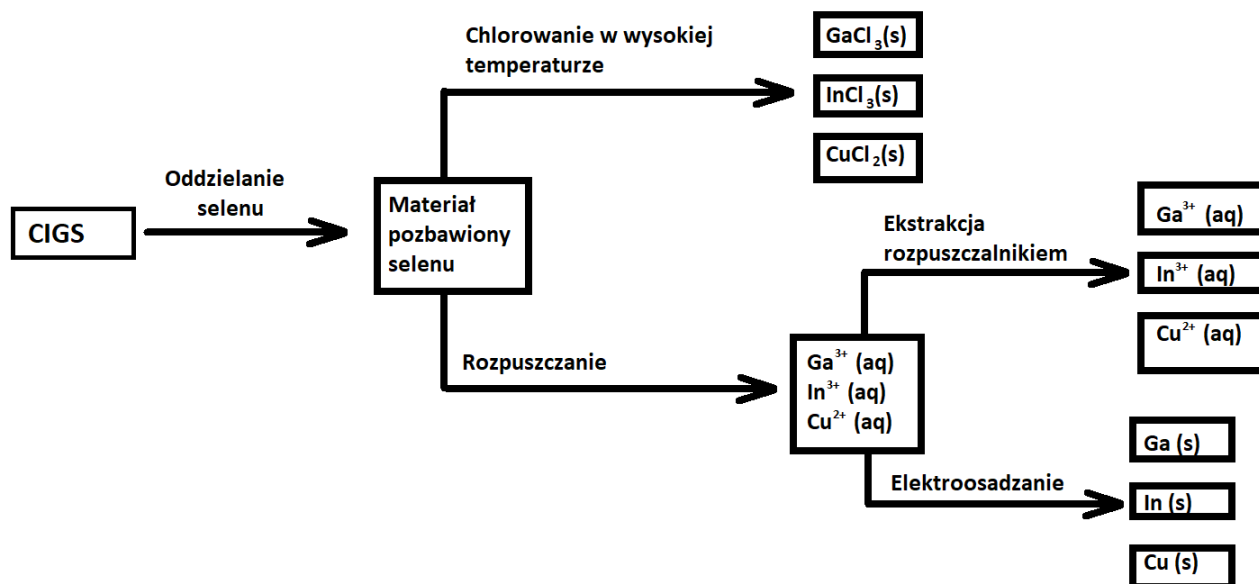
Opracowano technikę przenoszenia warstwy CIGS bezpośrednio ze zużytych ogniw na nowe [55]. Obecnie opisane zostały dwie technologie recyklingu zakończone odzyskiem oddzielonych metali. Jedna z metod [56] zakłada wmywanie materiału kwasem azotowym(V) przed elektrochemiczną separacją miedzi i selenu od indu. Pozostałość miedziowo-selenowa w roztworze kwasu zostaje przetworzona przez odparowanie rozpuszczalnika i oddzielenie selenu w formie tlenku po procesie destylacji. Ind odzyskany zostaje w postaci tlenku po usunięciu miedzi i selenu z roztworu wmywającego.

W projekcie SENSE [57] zastosowano wiele metod hydrometalurgicznych, takich jak trawienie, ekstrakcja rozpuszczalnikami oraz strącanie. W pierwszym etapie zastosowano kwas utleniający do przemycia materiału, a następnie oddzielono ind przy użyciu kwasu di-(2-etyloheksylo-)fosforowego (D2EHPA). Metal oddzielono od fazy organicznej i odzyskano poprzez strącenie lub elektrodepozycję. Odzysk selenu uzyskano przy użyciu tlenku siarki i odsączono. Natomiast gal strącono w postaci wodorotlenku.

Technologia Loser Chemie uwzględnia zarówno moduły z CdTe oraz CIGS [58]. Pierwszym etapem jest mechaniczne mielenie modułów, a następnie trawienie 15% kwasem chlorowodorowym z katalitycznym dodatkiem nadtlenu wodoru. Po procesie odzyskuje się frakcje szkła oraz koncentrat zawierający sole metali podatne do dalszej obróbki.

Nadal trwają prace nad dobraniem optymalnej i prośrodowiskowej technologii recyklingu modułów fotowoltaicznych z CIGS i CdTe. Jedna z alternatyw [59] (Rysunek 9) zakłada trzy

warianty procesu. W każdym z nich wstępem jest utlenienie selenu i odzyskanie go w postaci tlenku. Drugi etap to wysoko temperaturowe chlorowanie w celu oddzielenia indu i galu, dla którego alternatywą jest roztworzenie w kwasie chlorowodorowym i ekstrakcja rozpuszczalnikami. Ostateczny odzysk czystego materiału został przeprowadzony przez elektrodpozycje.



Rysunek 9 Schemat procesu odzysku materiałowego z modułów CIGS [59]

Szlamy kadmowo-miedziowe w hydrometalurgii [60] ługuje się kwasem siarkowym(VI) w celu przeprowadzenia jak największej ilości kadmu do roztworu z wyłączeniem pozostałych składników szlamu takich jak: żelazo miedź, ołów i inne. Podczas procesu ługowania wydziela się duża ilość wodoru tworząca pianę. Dla przyspieszenia procesu stosuje się utleniacze, takie jak tlenek manganu(IV) MnO_2 . Szlamy można utleniać przed procesem ługowania w celu ograniczenia powstawania wodoru. Przykładem utleniania szlamu jest prażenie w temperaturze bliskiej $700^{\circ}C$, powoduje jednak ono niewielkie straty kadmu. Najskuteczniejszą metodą utleniania jest powolne utlenianie szlamu na powietrzu. Ostateczny czysty produkt otrzymywany jest w wyniku elektrolizy siarczany kadmu. Podczas osadzania kadmu na katodzie natomiast wydzielony na anodzie tlen regeneruje kwas siarkowy(VI). Reakcja ta zachodzi dzięki obecności nadnapięcia wydzielania się wodoru na elektrodach.

5. Analiza cyklu życia (LCA) dla modułów fotowoltaicznych

Analiza cyklu życia (ang. *Life Cycle Analysis*) polega na ocenie poszczególnych etapów życia produktu z perspektywy ich wpływu na środowisko. Technika ta może być stosowana zarówno do analizy strumieni w poszczególnych procesach, do porównania różnych technologii wytwarzania tego samego produktu lub do porównania procesów technologicznych różnych produktów pod względem ich wpływu na środowisko.

Analizując ocenę oddziaływania na środowisko stosuje się następujące kryteria, nazywane kategoriami wpływu:

- efekt cieplarniany;
- niszczenie warstwy ozonowej;
- tworzenie smogu fotochemicznego;
- wzrost kwasowości;
- toksyczne oddziaływanie na środowisko;
- toksyczne oddziaływanie na człowieka;
- wpływ na żywność [61].

W zależności od potrzeb analizy procesu można tę listę rozszerzać i tak dla metody Eco-Indicator 99 wyróżniamy aż 11 kategorii wpływu. Kategoriom wpływu przypisuje się określone wagi w zależności od stopnia wpływu na środowisko danego aspektu środowiskowego.

Dla oceny wpływu modułów PV na środowisko stosuje się także wskaźnik, zwany czasem zwrotu energii (ang. *Energy Pay Back Time*) - jest to czas wyrażony w latach, który jest potrzebny by system wyprodukował taką ilość energii z zasobów odnawialnych jaką zużyto podczas jego produkcji [62]. Wartość ta w znacznym stopniu zależy od lokalizacji instalacji fotowoltaicznej, ponieważ w zależności od miejsca suma roczna energii promieniowania słonecznego jest różna i tak np. wynosi 1000 kWh/m²/rok dla Europy północnej (Skandynawia), a 1700 kWh/m²/rok dla Europy południowej (basen morza Śródziemnego) [63].

Pierwsze analizy cyklu życia dla modułów fotowoltaicznych ukazały się już w latach 70-tych [64]. W związku z szybkim rozwojem technologii produkcji modułów fotowoltaicznych analiz szybko zaczynały opierać się na przestarzałych danych. Po roku 2005 udało się

zaktualizować bazy danych dotyczące zmian w procesie produkcji modułów na bazie krzemu [65].

LCA dla modułów fotowoltaicznych zakłada pięć etapów życia modułu:

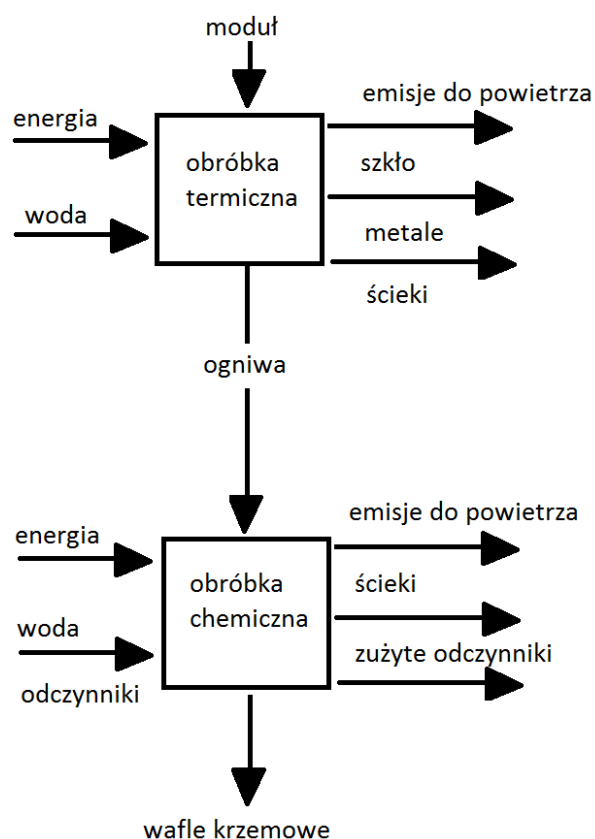
- a) produkcja surowych materiałów;
- b) obróbka i oczyszczanie materiałów;
- c) produkcja modułów;
- d) instalacja i użytkowanie;
- e) wycofanie, składowanie lub recykling [63].

Proces ten rozpoczyna się poprzez pozyskanie surowców: piasku do ogniw krzemowych, rud cynku i miedzi do ogniw z CdTe. Następnie są one poddawane obróbce i procesom oczyszczania. Krzem z piasku jest redukowany w piecach łukowych i oczyszczany do uzyskania odpowiedniej czystości (najczęściej w procesie Siemens'a [63]). Dla ogniw z CdTe „życie” zaczyna się w momencie przetwórstwa rud cynku i miedzi, w celu pozyskania kadmu i telluru także występujących w powyższych rudach. Następnie otrzymuje się tellurek kadmu, który jest poddawany wielostopniowemu oczyszczaniu. Moduły są następnie oprawiane i usztywniane dla zapewnienia większej trwałości.

5.1. *LCA dla modułów z krzemu mono- i polikrystalicznego*

Szacowany czas zwrotu energii dla modułów na bazie krzemu to około 2,5 roku, gdzie przy zastosowaniu procesu recyklingu można ten czas skrócić do 1 roku [66].

Etapem wymagającym największych nakładów energetycznych jest proces produkcji krzemu o jak największej czystości rzędu 1 ppb [66]. W związku z tym oddziaływanie, wyrażane w kategoriach wpływu na środowisko jest tym mniejsze im mniejsze zużycie materiału półprzewodnikowego. Wciąż jednak proces produkcji ogniw krzemowych stanowi największe zagrożenie dla środowiska w kategorii zużycia zasobów naturalnych, wpływu na globalne ocieplenie ze względu na emisję CO₂ oraz na zakwaszenie opadów i gleb niezależnie od technologii [66].

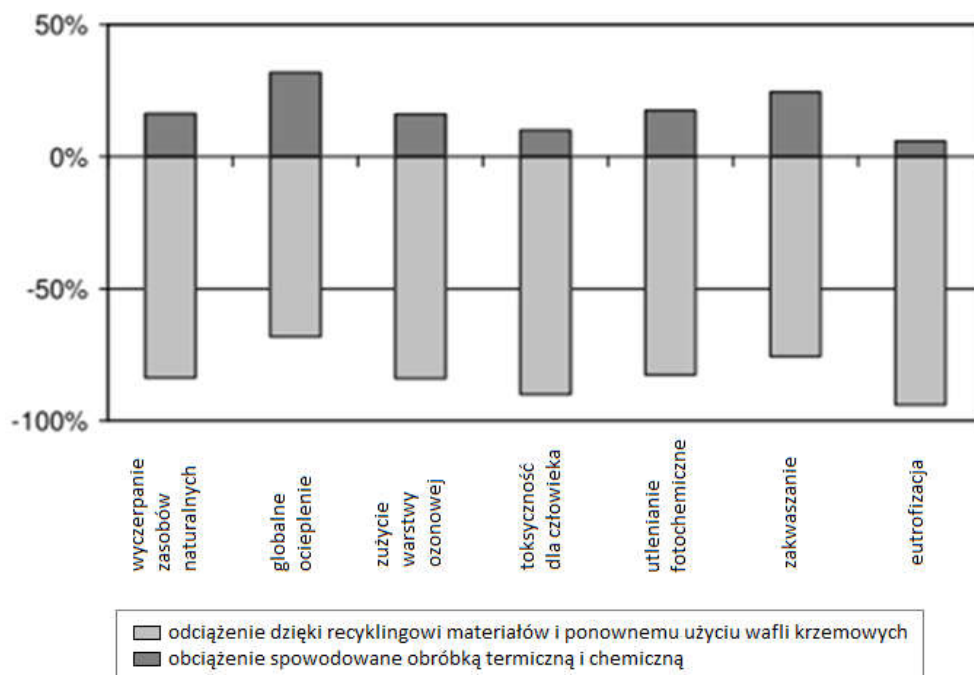


Rysunek 10 Najważniejsze strumienie procesu recyklingu stosowanego przez Deutsche Solar [67].

Proces recyklingu stosowany przez firmę Deutsche Solar we Freibergu polega na wypalaniu w wysokich temperaturach laminatu łączącego szyby stanowiące podstawę modułu, a następnie sekwencyjnym wytrawianiu poszczególnych warstw ogniwa: metalizacji, warstwy antyrefleksyjnej oraz złącza p-n (Rysunek 10) [67]. Otrzymane w tym procesie wafle krzemowe mogą być ponownie użyte w procesie produkcji modułów fotowoltaicznych. Energia jest zużywana głównie przez piec oraz płuczki, a w wyniku procesu wypiekania i trawienia powstają zanieczyszczenia lotne. Dodatkowo podczas wytrawiania zużywane są duże ilości wody i odczynników chemicznych, które stanowią odpad w procesie recyklingu. Zużyte odczynniki są odzyskiwane, powstały w wyniku tego etapu szlam jest składowany, a ścieki przekazywane są do oczyszczalni.

W nawiązaniu do analizy powyższego procesu można porównać całkowitą zużytą energię potrzebną do produkcji modułu z nowych wafli krzemowych (459 kWh/moduł) i wafli uzyskanych po procesie recyklingu (196 kWh/moduł) [67]. W wyniku analizy cyklu życia potwierdzono negatywny wpływ na środowisko wzmożonego zużycia energii elektrycznej

oraz użycia dużych ilości odczynników chemicznych, jednak zysk uzyskany poprzez użycie krzemu z procesu recyklingu jest znaczący w każdej z kategorii (Rysunek 11).



Rysunek 11 Udział procesu recyklingu firmy Deutsche Solar w poszczególnych kategoriach wpływu. [67]

Zgodnie z dyrektywami unijnymi [19] zużyte i uszkodzone moduły fotowoltaiczne nie mogą być składowane na wysypiskach bez wstępnego unieszkodliwienia. Najbardziej rozpowszechnioną metodą postępowania z tego typu odpadami jest utylizacja w spalarni odpadów i zabezpieczenie powstałego popiołu zawierającego metale ciężkie. Proces ten pochłania znacznie mniej energii niż proces recyklingu, nie wiąże się z nim jednak żadna korzyść, ponieważ nie odzyskuje się cennych materiałów. Alternatywą jest mielenie modułów i rozdział poszczególnych frakcji. Pozwala to na odzyskanie aluminiowej ramy oraz zawrócenie szkła do ponownego przetworzenia. Ostatnia frakcja natomiast zawiera folię laminującą, metale oraz pokruszone ogniwa. Mimo mniejszej konsumpcji energii proces ten nie pozwala na uzyskanie wystarczająco czystego i wartościowego, z punktu widzenia przemysłu, produktu końcowego.

5.2. LCA dla modułów cienkowarstwowych

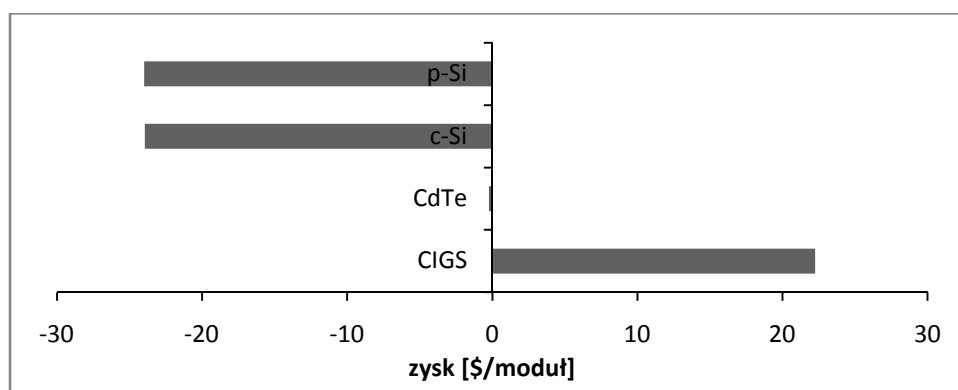
Oparcie technologii związanych z odnawialnymi źródłami energii na metalach rzadko występujących na Ziemi może się wiązać z negatywnym wpływem na środowisko mimo pozornych korzyści w związku ze wzrostem zapotrzebowania na te surowce. Dlatego też ważna jest analiza cyklu życia tych wyrobów, monitorowanie procesów produkcji

i recyklingu w celu optymalizacji zużycia cennych surowców. Na podstawie modeli można ocenić zużycie rzadkich metali w perspektywie rozwoju technologii fotowoltaicznych. Dla przykładu: ocenia się, że do 2030 roku zapotrzebowanie na ind może osiągnąć poziom nawet 15 tys. ton [68].

Szacowany czas zwrotu energii dla modułów z tellurku kadmu (CdTe) wynosi około 1 roku natomiast dla modułów z selenku miedziowo-galowo-indowego (CIGS) to 2,8 lat [33].

Proces recyklingu stosowany przez firmę FirstSolar polega na mieleniu modułów, a następnie usuwaniu laminatu poprzez kąpiel w 30% roztworze nadtlenu wodoru, rozdział ciec-ciało stałe następuje przy wykorzystaniu wirówek i sit wibracyjnych, a odzysk metali poprzez strącanie i filtrację. Proces ten pozwala w znaczący sposób obniżyć negatywny wpływ zużytych modułów cienkowarstwowych z CdTe na przykład poprzez obniżenie całkowitego zapotrzebowania na energię z 81 MJ/m² do 12 MJ/m² [23]. Można też dzięki temu obniżyć szkodliwy wpływ tego typu modułów na środowisko o około 10% w kategoriach takich jak: ogólne zapotrzebowanie na energię, zakwaszenie, eutrofizacja, globalne ocieplenie, oraz fotochemiczne tworzenie dziury ozonowej [23].

Przy porównaniu konwencjonalnych metod takich jak spopielenie lub drobne zmielenie z procesem odzysku materiałowego, proces recyklingu modułów na bazie CdTe jest zdecydowanie mniej inwazyjny dla środowiska z wyjątkiem kategorii wykorzystania przestrzeni zajmowanej przez instalację [23].



Rysunek 12 Wynik analizy opłacalności procesu recyklingu modułów CdTe, CIGS w porównaniu do c-Si i p-Si [69]

Na podstawie analizy pięciu różnych procesów recyklingu [4], [69] oceniona została opłacalność prowadzenia procesu zarówno dla modułów CdTe jak i CIGS. Uwzględniono koszt stłuczki szklanej, cenę odzyskanego materiału półprzewodnikowego, oraz że uniknięto

kosztu utylizacji. Wynik analizy wykazuje brak opłacalności procesu recyklingu modułów z CdTe, natomiast wskazuje na możliwy zysk z procesów recyklingu modułów wykonanych CIGS (Rysunek 12).

6. Podsumowanie

Zestawienie technologii recyklingu krzemowych modułów fotowoltaicznych zamieszczono w Tabeli 6. Przedstawiono zarówno technologie będące na etapie badań akademickich, jak i pilotażowych lub wdrożonych systemów. Większość technologii skupia się na odzysku całych płytek krzemowych, szkła i ramy aluminiowej ze zużytych lub uszkodzonych modułów ze względu na ich znaczący wkład masowy w budowę modułu (Tabela 1). Z modułów krzemowych można również odzyskiwać metale wchodzące w skład metalizacji takie jak glin, srebro i miedź.

Tabela 6 Podsumowanie procesów recyklingu krzemowych modułów fotowoltaicznych

Źródło	Warunki trawienia	Skala
[23]	<ul style="list-style-type: none"> • Sekwencja 40% HNO₃ w 40°C i 30% KOH w 80°C 	<ul style="list-style-type: none"> • Badania akademickie
[70]	<ul style="list-style-type: none"> • Sekwencja 15% HF, 4:1 H₂SO₄ : H₂O₂ w 80°C, 40% HNO₃ w 80°C. 	<ul style="list-style-type: none"> • Badania pilotażowe
[71]	<ul style="list-style-type: none"> • Usuwanie Al with 30% KOH; • Trawienie z użyciem mieszaniny 40% HF, 65% HNO₃, 99,5% CH₃COOH i Br₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Badania akademickie
[31]	<ul style="list-style-type: none"> • Roztwory trawiące z dodatkiem surfaktanta 	<ul style="list-style-type: none"> • Badania akademickie
[72]	<ul style="list-style-type: none"> • Trawienie kwasem 	<ul style="list-style-type: none"> • Badania akademickie
[24]	<ul style="list-style-type: none"> • Trawienie kwasem; • Electroliza 	<ul style="list-style-type: none"> • Badania akademickie
[73]	<ul style="list-style-type: none"> • Usuwanie tylnego kontaktu (Al) chlorkiem glinu • Usuwanie przedniego kontaktu (Ag) kwasem azotowym(V) 	<ul style="list-style-type: none"> • Badania pilotażowe
[37]	<ul style="list-style-type: none"> • Trawienie srebra z użyciem nadtlenu z organicznym lub nieorganicznym katalizatorem • Trawienie zasadowe kontaktu z Al 	<ul style="list-style-type: none"> • Badania pilotażowe
[74]	<ul style="list-style-type: none"> • Trawienie z użyciem kwasu sulfonowego (R-SO₂-OH) w obecności utleniacza 	<ul style="list-style-type: none"> • Badania pilotażowe

Zestawienie możliwych do wykorzystania technologii odzysku srebra z roztworów przedstawiono w i 7. Przedstawiono technologie odzysku będące na etapie badań akademickich z zastosowaniem nowoczesnych metod i materiałów oraz technologię pilotażową wdrożoną w procesach recyklingu modułów fotowoltaicznych.

Tabela 7 Podsumowanie procesów odzysku srebra z roztworów

Źródło	Proces odzysku	Skala
[75]	<ul style="list-style-type: none"> Cementacja srebra pyłem cynkowym (Zn) 	<ul style="list-style-type: none"> Badania akademickie
[76]	<ul style="list-style-type: none"> Użycie super-paramagnetycznego materiału węglowego (C_{mag}) 	<ul style="list-style-type: none"> Badania akademickie
[77]	<ul style="list-style-type: none"> Użycie płynnej membrany emulsyjnej (ELM) do wytrącenia srebra 	<ul style="list-style-type: none"> Badania akademickie
[53]	<ul style="list-style-type: none"> Wykorzystanie polimerów przewodzących 	<ul style="list-style-type: none"> Badania akademickie
[52], [54]	<ul style="list-style-type: none"> Wykorzystanie mikrobiologicznych ogniów paliwowych 	<ul style="list-style-type: none"> Badania akademickie
[78]	<ul style="list-style-type: none"> Wykorzystanie katalizatora POM $K_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ i $Na_6P_2Mo_{18}O_{62}$ 	<ul style="list-style-type: none"> Badania akademickie
[74]	<ul style="list-style-type: none"> Wytrącenie AgCl przy użyciu roztworu HCl z roztworu siarczynu srebra 	<ul style="list-style-type: none"> Badania pilotażowe

Najwyższą czystość końcowego produktu otrzymuje się w wyniku elektroosadzania. Analiza ekonomiczna wskazuje na opłacalność odzysku srebra z metalizacji ogniów krzemowych w kontekście alternatywy dla unieszkodliwiania odpadów zgodnie z dyrektywą WEEE.

W Tabeli 8 przedstawiono podsumowanie technologii recyklingu cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych wykonanych z tellurku kadmu i dwuselenku-galowo-indowomiedziowego. W wyniku procesów recyklingu możliwy jest odzysk metali takich jak kadm, tellur, miedź, ind, cynk, selen i gal. Najcenniejsze materiały to kadm, tellur, selen i miedź, z czego kadm ma duże znaczenie ze względów środowiskowych.

Nie istnieje jednak rozbudowany rynek zbiórki i recyklingu modułów fotowoltaicznych II generacji ze względu na ich ograniczony udział w rynku. Rosnące zainteresowanie technologią fotowoltaiczną wytworzyło jednak popyt na produkty fotowoltaiczne i konieczne będzie w przyszłości ich zagospodarowanie pod koniec życia. Chociaż w wyniku analizy ekonomicznej stwierdzono opłacalność recyklingu modułów CIGS i brak zysku z procesu recyklingu modułów wykonanych z CdTe, to ponieważ moduły wykonane z CdTe mają niekorzystny wpływ na środowisko, ich utylizacja i odzysk materiałów niebezpiecznych takich jak kadm są ważne.

Tabela 8 Podsumowanie procesów recyklingu cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych

Źródło	Rodzaj modułu	Warunki procesu	Skala
[33]	CdTe CIGS (moduły uszkodzone, odpady produkcyjne)	<ul style="list-style-type: none"> • Mielenie w młynie młotkowym • Ścieranie i przesiewanie <150 μm <ul style="list-style-type: none"> • Flotacja • Oczyszczanie 	ogólne
[33]	CdTe CIGS (całe moduły)	<ul style="list-style-type: none"> • Termiczna delaminacja • Odpylanie próżniowe <ul style="list-style-type: none"> • Flotacja • Oczyszczanie 	ogólne
[38]	CdTe	<ul style="list-style-type: none"> • Trawienie HNO₃ • Elektroliza prądem stałym • Rozkład roztworu 	Badania akademickie
[38]	CIGS	<ul style="list-style-type: none"> • Trawienie HNO₃ • Hydroliza i flotacja EVA • Elektroliza prądem stałym • Utlenianie i destylacja mieszaniny Cu/Se • Rozkład roztworu 	Badania akademickie
[32]	CdTe	<ul style="list-style-type: none"> • Dezintegracja mechaniczna • Piroliza temperaturze ponad 400°C z dostępem tlenu • Ekspozycja na mieszaninę Cl₂ i N₂ w 400°C • Chłodzenie i strącanie kolejno CdCl₂ i TeCl₄ 	Badania akademickie
[79]	CIGS	<ul style="list-style-type: none"> • Obróbka termiczna i zdjęcie warstwy szkła • Usuwanie resztek EVA w kwasie octowym • Mechaniczne skrawanie warstwy absorbera <ul style="list-style-type: none"> • Zmywanie resztek rozcieńczonym kwasem azotowym z powierzchni szkła 	Badania akademickie
[39]	CdTe	<ul style="list-style-type: none"> • Mielenie modułu • Trawienie mieszaniną kwasu i perhydrołu <ul style="list-style-type: none"> • Strącanie Cd i Te • Przetwarzanie wzbogaconego szlamu po procesie • Recykling oczyszczonego szkła 	Badania pilotażowe
[40]	CdTe	<ul style="list-style-type: none"> • Trawienie z użyciem HNO₃ • Dodatek Ca w celu strącenia Cd i Te • Prażenie osadu w temperaturze poniżej 500°C • Przemycanie wodą i suszenie • Prażenie w celu uzyskania CaO 	Badania pilotażowe

Podsumowując analizę literaturową można uznać za zasadne opracowanie technologii recyklingu ogniw i modułów fotowoltaicznych I i II generacji w kontekście odzysku materiałowego z uwzględnieniem wpływu na środowisko.

7. Cel i zakres pracy

Na podstawie analizy literatury sformułowano tezy pracy:

- 1) Możliwy jest recykling materiałowy zużytych i uszkodzonych modułów I i II generacji.
- 2) Delaminacja jest kluczowym etapem technologii recyklingu determinującym dalsze etapy procesu.
- 3) Metalizacja srebrna z powierzchni ogniw krzemowych jest cennym materiałem do odzysku w procesie recyklingu.
- 4) Alternatywą dla trawienia z wykorzystaniem roztworów mogą być pasty trawiące.
- 5) Ważne jest opracowanie prostej i bezpiecznej dla środowiska technologii recyklingu modułów wykonanych w technologii cienkowarstwowej z tellurku kadmu.

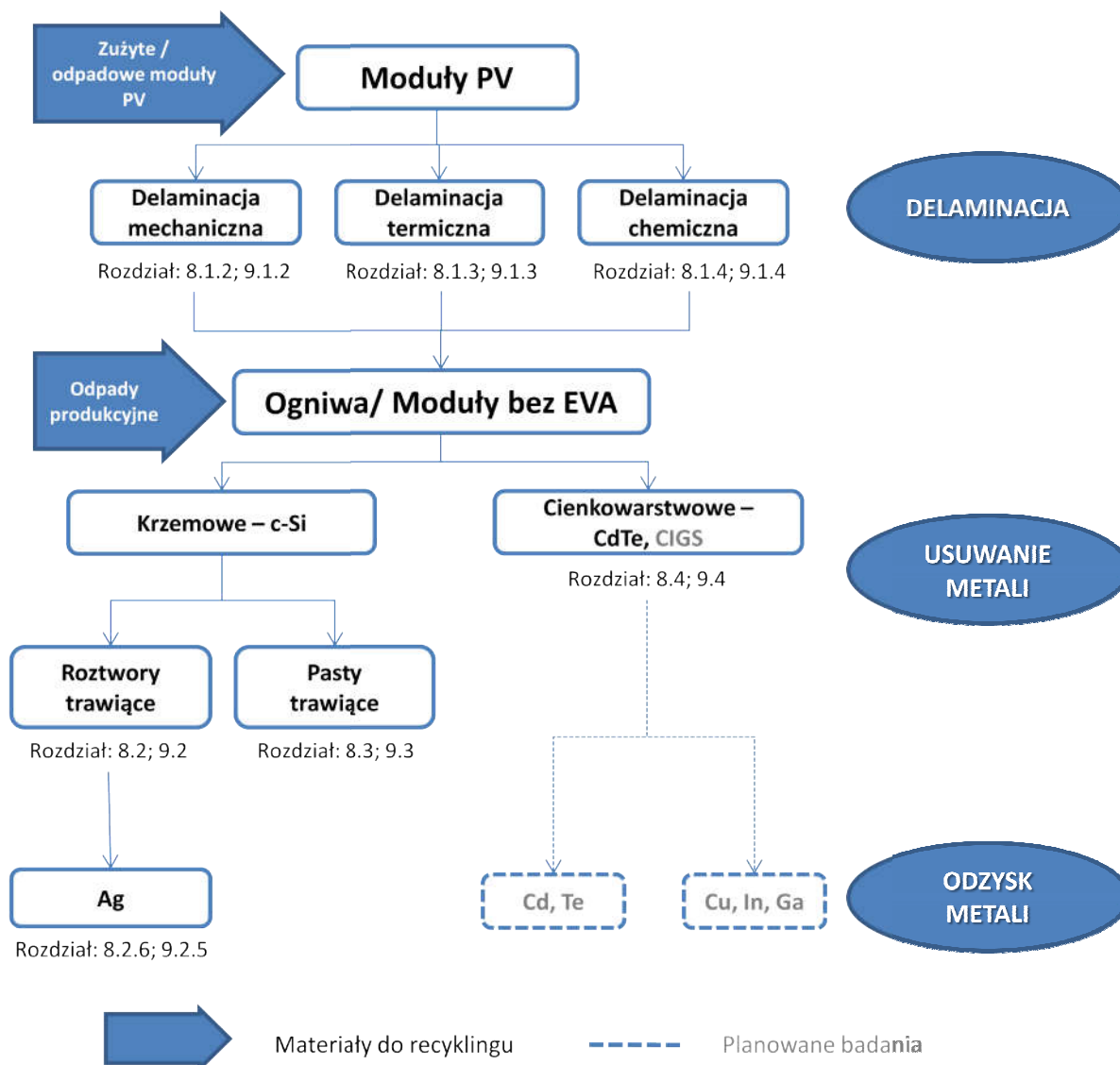
Celem pracy było opracowanie poszczególnych etapów technologii recyklingu ogniw i modułów I i II generacji. Cel zrealizowano poprzez następujące zadania:

- 1) Opracowanie metody de laminacji; przeanalizowano trzy różne metody: mechaniczną, termiczną i chemiczną.
- 2) Usuwanie metalizacji (kontaktu górnego i dolnego) z uszkodzonych ogniw krzemowych, wybranie najkorzystniejszego roztworu wmywającego oraz zbadanie wpływu parametrów procesowych na szybkość przebiegu reakcji. Wybór metody oznaczania zawartości srebra w roztworze trawiącym po procesie wmywania, dopasowanie jej do zmiennych stężeń. Badanie morfologii powierzchni ogniw po procesie. Odzysk srebra z roztworu trawiącego.
- 3) Przygotowanie próbek modułu cienkowarstwowego wykonanego z tellurku kadmu do procesu odzysku materiałowego. Zastosowanie różnych roztworów trawiących w różnych warunkach prowadzenia procesu. Analiza próbek po procesie w celu potwierdzenia usunięcia metali (Cd, Te) z materiału.

Badania własne

8. Metodyka badawcza

Schemat przeprowadzonych badań zamieszczono na Rysunku 13.



Rysunek 13 Schemat przeprowadzonych badań

Przeprowadzone badania można podzielić na trzy główne etapy: delaminację, usuwanie metali i ich odzysk. Badania przeprowadzono zarówno na ogniwach wykonanych z krystalicznego krzemu, jak i na module wykonanym w technologii cienkowarstwowej z CdTe. Przeprowadzono delaminację fragmentów modułu cienkowarstwowego. Zmielony moduł poddano wypiekaniu, a następnie działaniu roztworów trawiących. Metalizacja była usuwana z powierzchni ogniw krzemowych zarówno roztworami jak i pastami trawiącymi. Przeprowadzono odzysk srebra z roztworów po procesie trawienia ogniw krzemowych.

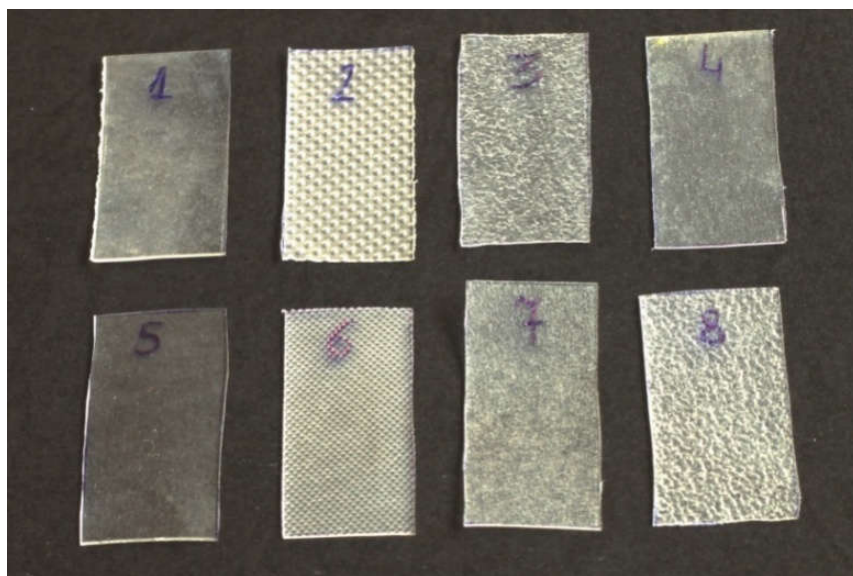
8.1. Materiały i metody metody użyte podczas procesu delaminacji

8.1.1. Przeprowadzenie analizy materiału

Wykonano doświadczenia na dwóch typach próbek: fragmentach folii EVA różnych producentów, wytwarzanych na potrzeby przemysłu fotowoltaicznego oraz wyciętych fragmentach laminowanego modułu fotowoltaicznego.

Użyte próbki folii EVA charakteryzowały się wysoką przepuszczalnością promieni słonecznych, wyjątkową odpornością na wilgoć, promieniowanie cieplne oraz ultrafioletowe przez długi okres czasu. Folie te można było przechowywać w temperaturze pokojowej i ich obróbka nie wymagała kosztownego sprzętu. Próbki wykazywały również zadowalające właściwości adhezyjne do różnych powierzchni.

Użyte folie były wyprodukowane przez firmy takie jak: 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). Właściwości próbek podane przez poszczególnych producentów zostały zebrane w Tabeli 9, zdjęcia próbek przedstawiono na Rysunku 14.



Rysunek 14 Próbki folii wyprodukowane przez różnych producentów

Tabela 9 Właściwości fizyczne, chemiczne i optyczne próbek EVA [24]

Numer próbki	Standardowa grubość [mm]	Gęstość [g/cm ³]	Przepuszczalność promieniowania słonecznego [%]	Stopień usieciowania [%]	Udział octanu winylu [wt%]
1	0,4	nd	nd	nd	nd
2	0,4	nd	nd	nd	nd
3	0,3-0,8	nd	>91	>75	28-32
4	0,4	nd	>87	nd	nd
5	0,2-1,1	0,95	89	nd	nd
6	nd	0,94	nd	nd	19-22
7	0,46	0,96	91	>85	nd
8	0,45-0,5	0,96	>92	>75	nd

Kolejnym rodzajem próbek były fragmenty modułu wycięte z cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego (CdTe) wyprodukowanego przez Advanced Solar Power Hangzhou INC. Fragmenty zostały wycięte ze środka powierzchni modułu.

Na początku wykonano charakterystykę próbek folii wykorzystując technikę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy pomocy urządzenia TA Q20 DSC. Wszystkie analizy wykonano przy wzroście temperatury 10^o/min i w przedziale temperatury od -25-225°C.

Następnie przeprowadzono proces delaminacji modułów fotowoltaicznych przy pomocy trzech metod: mechanicznej, termicznej i chemicznej oraz porównano ich efekty. Delaminacja mechaniczna polegała na zmieleniu fragmentów modułu w młynach planetarnych, delaminacja termiczna na obróbce termicznej próbek modułu w piecu w określonej temperaturze, natomiast delaminacja chemiczna miała na celu rozpuszczenie folii laminującej z EVA w rozpuszczalnikach organicznych.

8.1.2. Delaminacja mechaniczna

Fragmenty cienkowarstwowego moduły fotowoltaicznego wykonanego z tellurku kadmu (CdTe) zostały zmielone w młynach dwóch producentów: Fritsch GmbH oraz Retsch. Użyto

dwóch młynów produkcji Fritsch GmbH: młyna planetarnego Pulverisette 6, oraz wibracyjnego młyna dyskowego Pulverisette 9, oba z naczyniami ze stali nierdzewnej. Wsad zawierał 100 g fragmentów modułu cienkowarstwowego, wykonanego z CdTe, o wielkości <30 mm. W młynie planetarnym próbki były mielone z prędkością obrotową 650 obr./min przez 20 min, natomiast w młynie dyskowym przez 10 min przy prędkości obrotowej 1500 obr./min. Użyto także młyna planetarnego Retsch PM100 z misą i ośmioma kulami (30 mm), wykonanymi z tlenku cyrkonu. Wkład wynosił 60 g fragmentów modułu cienkowarstwowego, wykonanego z CdTe, o wielkości <60 mm. Próbkę mielono przez 6 min aż do uzyskania gradacji 300 μm .

8.1.3. Delaminacja termiczna

W celu przeprowadzenia delaminacji termicznej przygotowano próbki modułu wykonanego z CdTe o wymiarach 5 cm×5 cm (ok. 40 g), próbki zmielonego modułu cienkowarstwowego o masie 4 g oraz fragmenty folii EVA o masie 4 g, które następnie umieszczono w tyglu. Próbki wygrzewano w piecu w różnych temperaturach (300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C) z dostępem powietrza przez 3 h i 5 h. Szybkość grzania wynosiła 10°C/min, a czas był mierzony od momentu ustalenia się stałej temperatury pieca. Następnie próbki ważono i notowano ubytek masy.

8.1.4. Delaminacja chemiczna

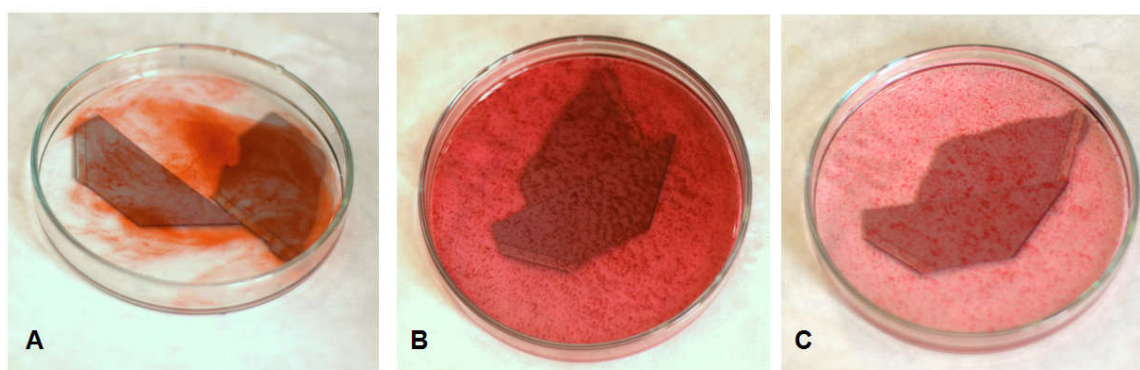
Do przeprowadzenia delaminacji chemicznej przygotowano próbki cienkowarstwowego modułu wykonanego z CdTe o wymiarach 5 cm×5 cm (ok. 40 g) oraz fragmenty folii EVA o wymiarach 1,5 cm×3 cm (0,0025 g). Próbki zostały poddane działaniu różnych rozpuszczalników organicznych (np. toluenu, chloroformu, octanu etylu, eteru naftowego, pentanu, dimetylosulfotlenku (DMSO), n-heksanu, oraz benzyny ekstrakcyjnej) w temperaturze pokojowej przez 24 h i 48 h. Objętość rozpuszczalnika była stała i cała powierzchnia próbki znajdowała się pod powierzchnią rozpuszczalnika. Podczas procesu rozpuszczania odnotowano obserwacje po 1 min, 15 min, 30 min, 1 h, 24 h i po 48 h dla fragmentów modułu. Podczas obserwacji fragmenty folii i fragmenty modułu określano stan folii, jej konsystencję, a próbki pozostawały cały czas zanurzone w rozpuszczalniku. Wizualnie oceniano czy laminat wypłynął spomiędzy warstw szkła we fragmentach modułu cienkowarstwowego.

8.2. *Usuwanie metalizacji z uszkodzonych ogniów krzemowych za pomocą roztworów trawiących*

8.2.1. Opracowanie metody oznaczania glinu i srebra w metalizacji przedniej i tylnej

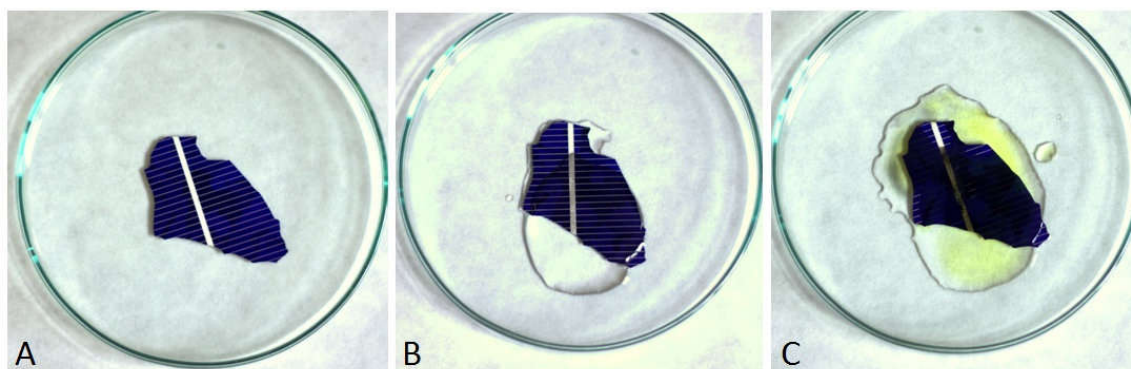
Przed wykonaniem eksperymentu wytrawiania przeprowadzono wstępną identyfikację składu metalizacji przedniej i tylnej na powierzchni fragmentów ogniów krzemowych polii i monokrystalicznych. Wszelkie użyte odczynniki były w jakości cz.d.a (czysty do analizy).

W celu wykonania testu na obecność glinu w metalizacji tylnej przygotowano ogniwo i umieszczono je w szklanej szalce Petriego (Rysunek 15). Następnie próbkę zalano 5ml 3M kwasu octowego z dodatkiem 4 kropli aluminonu. Roztwór przybrał barwę różową (A). Tak przygotowaną próbkę zagotowano. W obecności glinu z roztworu wytrącił się kłaczkowaty osad o barwie malinowej (B). Po dodaniu 10ml amoniaku roztwór uległ odbarwieniu natomiast osad powinien pozostał widoczny (C).

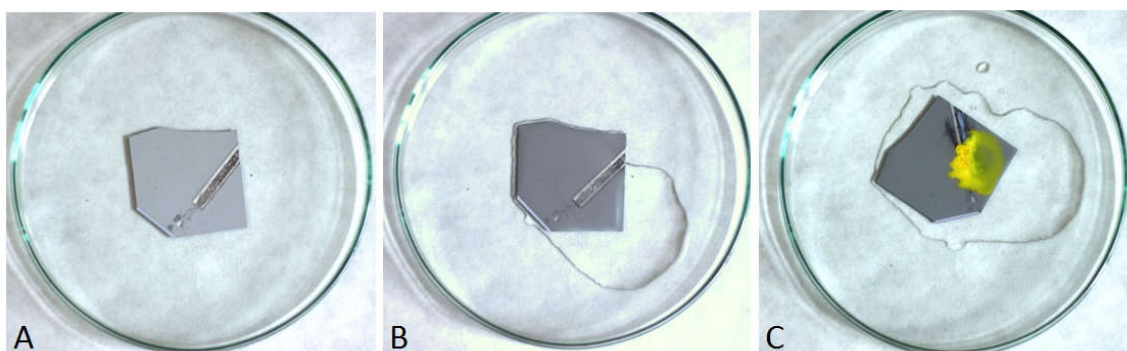


Rysunek 15 *Etapy oznaczania glinu w metalizacji tylnej: A-dodatek aluminonu, B-kłaczkowaty osad, C-odbarwienie roztworu po dodaniu amoniaku.*

W celu wykonania testu na obecność srebra w metalizacji tylnej i przedniej przygotowano ogniwo i umieszczono je w szklanej szalce Petriego (Rysunek 16 i Rysunek 17 A). Następnie próbkę zalano 5ml 3M kwasu azotowego(V) (B). W celu przyspieszenia reakcji zarysowano powierzchnię kontaktu przy pomocy bagietki, usuwając w ten sposób pasywną warstwę glinu z tylnego kontaktu. Po dodaniu kropli jodku potasu z roztworu wytrącił się żółty osad (C).



Rysunek 16 Etapy oznaczania srebra w metalizacji przedniej: A-czyste ogniwo, B-dodatek HNO_3 , C-dodatek KI.



Rysunek 17 Etapy oznaczania srebra w metalizacji tylnej: A-czyste ogniwo, B-dodatek HNO_3 , C-dodatek KI.

8.2.2. Wytrawianie metalizacji z uszkodzonych ogniw krzemowych

Próbki mono- i polikrystalicznych ogniw krzemowych do badań otrzymano jako odpad z produkcji przemysłowej. Wszelkie użyte odczynniki były w jakości cz.d.a (czysty do analizy). Fragmenty ogniw fotowoltaicznych (5 g) zostały umieszczone w 100 ml roztworu trawiącego. Niektóre parametry procesu trawienia były zmienne: stężenie (1M i 3M), temperatura (30°C i 50°C) i sekwencje różnych wariantów temperatury i stężenia zasady lub kwasu. Użyte roztwory trawiące to: 1M HNO_3 , 3M HNO_3 , 1M NaOH i ich sekwencje. Proces trawienia został przeprowadzony w stałej temperaturze w łaźni wodnej lub olejowej kolejno: w 30°C i 50°C. Po procesie trawienia próbka była odfiltrowana pod próżnią. Osad przemyto pięciokrotnie w celu usunięcia resztek roztworu wmywającego, a następnie umieszczono w suszarce w 50°C na 12 godzin. Wyszuszony osad zważono i obliczono ubytek masy.

Ze względu na charakterystykę otrzymanych wyników dla roztworów zasady postanowiono zbadać szybkość roztwarzania czystego krzemu (rozdział 8.2.3), ponieważ ubytek masy w wyniku wymywania mógł dotyczyć krzemu, a nie metalizacji.

Dla sprawdzenia jednorodności przeprowadzono również eksperyment dla próbki zmielonych ogniw krzemowych poli- i monokrystalicznych. Fragmenty ogniw z mono- i polikrystalicznego krzemu zmielono w młynie planetarnym firmy Retsch PM100 w misie wykonanej z tlenku cyrkonu z zestawem 25 kul o średnicy 20 mm. W celu uzyskania gradacji około 300 μm wsad (50 g) o rozdrobnieniu poniżej 45 mm mielono przez 8 min. Do procesu trawienia użyto 1 g zmielonych ogniw i 30 ml roztworu trawiącego 1M HNO_3 , 3M HNO_3 w 30°C i 50°C.

8.2.3. Roztwarzanie krzemu w roztworze zasady

W celu sprawdzenia szybkości roztwarzania czystego krzemu w roztworach zasady wykonano doświadczenie roztwarzania płytek krzemowych w roztworze zasady sodowej (NaOH) o maksymalnym stosowanym stężeniu oraz w najwyższej zastosowanej temperaturze. Płytki wykonane z monokrystalicznego krzemu rozdrobniono do fragmentów o wymiarach od około 0,5 cm do 1,5 cm. Naważono próbkę o masie około 5 g. Jednocześnie odmierzone 100 ml roztworu zasady o stężeniu 1 M i ogrzano do temperatury 50°C w łaźni wodnej lub olejowej. Po uzyskaniu pożądanej temperatury próbkę umieszczono w roztworze zasady i mieszano na mieszadle magnetycznym.

Po upływie określonego z góry czasu próbkę przesączono na lejku Buchnera po próżni. Osad przemywano pięciokrotnie w celu usunięcia resztek roztworu zasady, a następnie umieszczono w suszarce w 50°C na 12 godzin. Wyszuszony osad zważono i obliczono ubytek masy.

8.2.4. Oznaczanie srebra w roztworach wymywających po usuwaniu metalizacji

W celu oznaczenia zawartości srebra w przesączach wykorzystano metody analityczne, takie jak: klasyczne miareczkowanie przy pomocy roztworu tiocyjanianu w obecności jonów żelaza (III) (Fe^{3+}), atomowa spektroskopia absorpcyjna (AAS), oznaczenie spektrofotometryczne z użyciem eozyny i gotowe testy kuwetowe firmy Merck.

Metoda miareczkowania Volharda została opisana w rozdziale (4.5.1). Ze względu na higroskopijne właściwości rodanku należy przygotować roztwór o przybliżonym stężeniu, a następnie nastawić jego miano na mianowany roztwór azotanu srebra (AgNO_3).

W celu sporządzenia $0,5 \text{ dm}^3$ roztworu AgNO_3 o stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ odważono $4,247 \text{ g}$ czystej soli, a następnie przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o objętości $0,5 \text{ dm}^3$ i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Zawartość dokładnie wymieszano. Tak przygotowany roztwór posłużył do nastawienia miana tiocyjanianu amonu NH_4SCN . W tym celu do 3 kolb stożkowych odmierzone po 10 ml AgNO_3 oraz 10 ml wody destylowanej i miareczkowano rodankiem amonu, wobec soli żelaza(III) jako wskaźnika, do pierwszej zmiany barwy. Stężenie tiocyjanianu amonu obliczono na podstawie wzoru (1):

$$c_{\text{NH}_4\text{SCN}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NH}_4\text{SCN}}} \quad (5)$$

gdzie:

c – stężenie [mol/dm^3],

V – objętość [dm^3].

W celu oznaczenia stężenia jonów srebra w uzyskanych przesączach do kolby stożkowej odpipetowano 10 ml próbki oraz kilka kropel wcześniej sporządzonego roztworu soli żelaza(III). Następnie zawartość kolby stożkowej miareczkowano rodankiem amonu, intensywnie mieszając, do pierwszej zmiany barwy utrzymującej się przez około 30 s . Oznaczenie powtórzono trzykrotnie. Obliczono stężenie srebra w analizowanej próbce ze wzoru (2):

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{c_t \cdot V_t}{V_p} \quad (6)$$

gdzie:

c_{Ag^+} – stężenie jonów srebra w analizowanej próbce [mol/dm^3],

c_t – stężenie titranta [mol/dm^3],

V_t – objętość titranta [dm^3],

V_p – objętość próbki [dm^3].

Drugą zastosowaną techniką była Atomowa Spektrometria Absorpcyjna (AAS) na spektroskopie absorpcji atomowej SensAA Dual od GBC z pustą lampą katodową również od GBS. Na początku została sporządzona krzywa kalibracyjna, która pozwoliła na określenie zależności pomiędzy absorbancją a stężeniem jonów srebra (Ag^+) w próbce. Kalibracja została przeprowadzona na AVS Titrimorm AAS standard dla srebra (Ag) z VWR Chemicals.

Krzywa została przygotowana dla pięciu roztworów 0,5, 1, 2, 3 i 4 mg/l. Granica wykrywalności (LOD, ang. *Limit of Detection*) dla powyższej metody to 0,1726 mg/l, natomiast granica oznaczalności (LOQ, ang. *Limit of Quantification*) to 0,5177 mg/l. Przed analizą AAS próbka dodatkowo została poddana filtracji, aby zapobiec uszkodzeniu sprzętu pomiarowego. W przypadku zbyt wysokich stężeń próbki rozcieńczano.

Oznaczenie spektrofotometryczne przy pomocy eozyny wymagało przygotowania krzywej kalibracyjnej dla spodziewanych stężeń. W tym celu wykorzystano wyniki z miareczkowania metodą Volharda i sporządzono siedem roztworów wzorcowych o stężeniu jonów srebra (Ag^+) od 0,0050 M do 0,0200 M AgNO_3 . Próbkę przed oznaczeniem przygotowano następująco: do 0,5 ml próbki dodano 0,25 ml roztworu eozyny w alkoholu etylowym, a następnie rozcieńczono wodą do kreski w kolbie miarowej 20 ml. Tak przygotowany roztwór poddano badaniu na spektrofotometrze Genesys 10SVis od ThermoScientific przy długości fali 550 nm.

Wszystkie testy kuwetowe zostały przeprowadzone przy pomocy Spectroquant® Silver Merck test nr. 14831. Przed wykonaniem testu kuwetowego firmy Merck próbkę przygotowano zgodnie z instrukcją załączoną do testu. 10 ml próbki odpipetowano do fiolki i dodano odpowiedni reagent. Następnie przeprowadzono dekompozycję zanieczyszczeń poprzez ogrzewanie próbki 1h w 100°C. Po procesie próbka była pozostawiona do powolnego stygnięcia. Po schłodzeniu pH ustalono pomiędzy 5, a 7 i tak przygotowaną próbkę poddano analizie. Pomiaru absorbancji dokonano na spektrofotometrze Genesys 10SVis od ThermoScientific przy długości fali 550 nm.

8.2.5. Oznaczanie srebra w pozostałości stałej po procesie trawienia

Próbki ogniwo po procesie trawienia zostały zbadane przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. *Scanning Electron Microscopy*) połączonej z rentgenowską spektroskopią dyspersyjną (ang. *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*) w celu poznania ich struktury morfologicznej oraz składu chemicznego przed i po procesie trawienia. Wykorzystany został skaningowy mikroskop elektronowy 250 FEG od QuantaFEI z przystawką EDX.

8.2.6. Odzysk srebra z roztworu po procesie trawienia

Pobrano 5 ml przesączu po procesie trawienia 3M roztworem HNO_3 przez 3h. Następnie zneutralizowano odczyn przy pomocy 5 ml 3M roztworu NaOH i po uzyskaniu brunatnego osadu dodano 3-4 kropli stężonego amoniaku do momentu roztworzenia osadu. Do tak

przygotowanej mieszaniny dodano 2 ml roztworu glukozy o 2% stężeniu. Całość umieszczono na 1h we wrzącej łaźni wodnej.

8.3. Wykorzystanie past trawiących do usuwania metalizacji z uszkodzonych ogniw krzemowych

W pracy [43] opisano zastosowanie past trawiących w procesie recyklingu ogniw krzemowych, których pierwotne wykorzystanie zgłoszono w patencie firmy Merck [44] do trawienia warstwy antyrefleksyjnej. Pasty przygotowano na podstawie patentu, ponieważ nie są one dostępne w sprzedaży.

Przygotowano cztery składy past, które przedstawiono w Tabeli 10. Każda pasta składała się z czterech głównych składników w różnych wariantach:

- baza – poliwinylpirolidon;
- substancja trawiąca - H_3PO_4 85% lub KOH 60%;
- rozpuszczalnik – mieszanina w stosunku 1:1 eteru monoetylowego glikolu dietylenowego (DEGMEE) i dimetylosulfotleneku (DMSO);
- wypełnienie – pył węglowy lub politetrafluoroetylen.

Tabela 10 Skład past trawiących na podstawie patentu firmy Merck [44]

Nazwa	Masa bazy (poliwinylpirolidon)	Masa substancji trawiącej	Masa rozpuszczalnika (DEGMEE + DMSO)	Masa wypełnienia
Pasta 1	2,8 g	25 g H_3PO_4 85%	7,5 g + 7,5 g	12,8 g pył węglowy
Pasta 2	5,8 g	25 g H_3PO_4 85%	12,5 g + 12,5 g	16,7 g politetrafluoroetyleny
Pasta 3	2,58 g	25 g H_3PO_4 85%	6,5 g + 6,5 g	10,6 g politetrafluoroetyleny
Pasta 4	1,5 g	25 g KOH 60%	26 g + 25 g	7 g politetrafluoroetyleny

Po sporządzeniu każdej pasty nakładano ją w dwóch grubościach (1 mm i 5 mm) na wcześniej zważony fragment ogniw i umieszczono w temperaturze pokojowej oraz wypiekano w temperaturze w $320^\circ C$. Następnie próbkę dokładnie przemywano i sprawdzano ubytek masy.

8.4. *Usuwanie metali z modułów cienkowarstwowych*

8.4.1. Proces trawienia zmielonych modułów cienkowarstwowych

Próbki wcześniej zmielonego modułu cienkowarstwowego wykonanego z CdTe firmy Advanced Solar Power Hangzhou INC (1 g) zostały umieszczone w 30 ml roztworu trawiącego. Użyto roztworów : 1M H₂SO₄, 3M HNO₃, 30% H₂O₂. Proces trawienia został przeprowadzony w stałej temperaturze w łaźni wodnej lub olejowej kolejno: w 30°C i 50°C. Po procesie trawienia próbka była odfiltrowana pod próżnią, a osad był wysuszony, zważony i obliczono bezwzględny ubytek masy.

8.4.2. Analiza składu proszków po procesie trawienia

Proszki po procesie trawienia zostały zbadane przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. *Scanning Electron Microscopy*) połączonej z rentgenowską spektroskopią dyspersyjną (ang. *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*). Wykorzystany został skaningowy mikroskop elektronowy 250 FEG od QuantaFEI z przystawką EDX.

Wykorzystano również spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

Wszystkie analizy przeprowadzono w celu poznania struktury morfologicznej oraz składu chemicznego próbek stałych przed i po procesie trawienia.

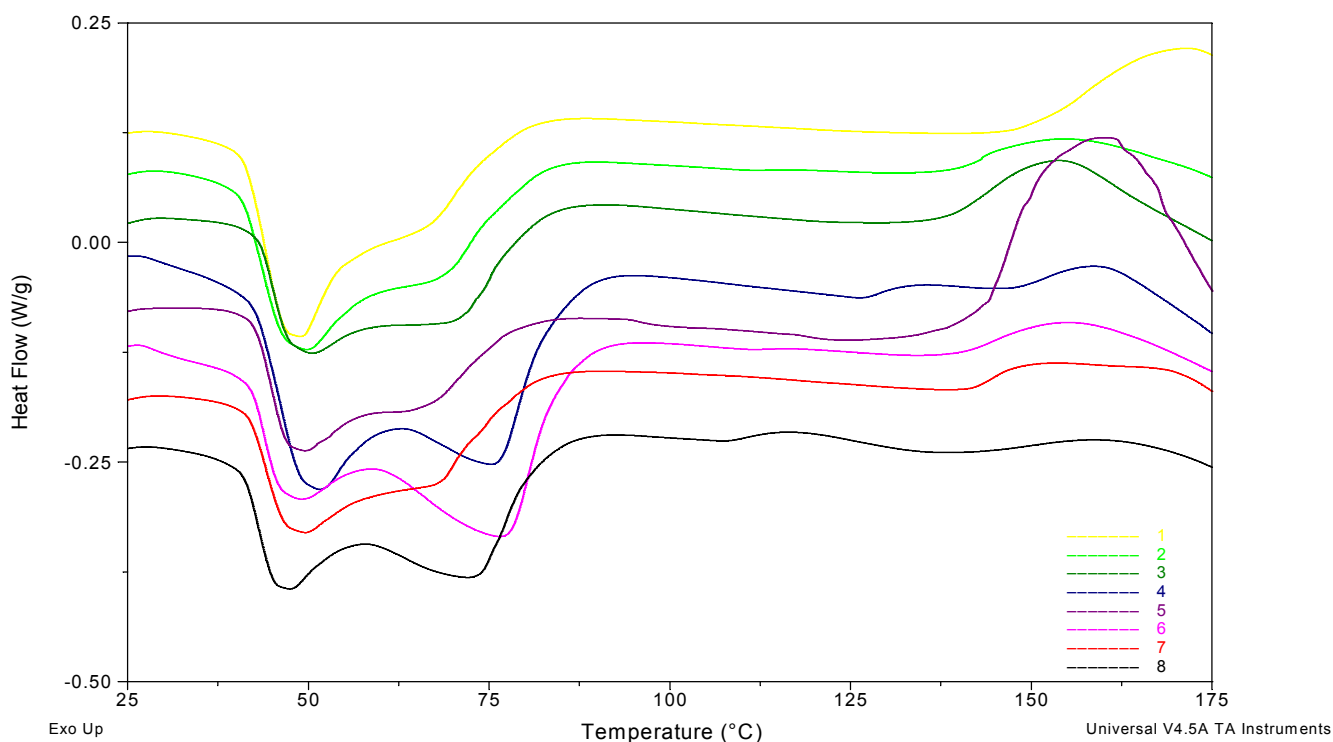
9. Wyniki badań

9.1. Wyniki delaminowania metodą mechaniczną, termiczną i chemiczną

9.1.1. Analiza termiczna folii EVA

Wyniki analizy termicznej folii EVA wykonanej przy pomocy aparatu DSC przedstawiono na Rysunku 18. Wykres przedstawia wyniki dla próbek ośmiu różnych producentów podczas procesu grzania. W przedziale 40-90°C są zauważalne dwa piki endotermiczne, w zależności od producenta piki te są bardziej rozmyte lub odseparowane. Na podstawie pracy [80] można stwierdzić, że w tych temperaturach topią się kryształy w strukturze polimeru. Oznacza to, że powyżej 90°C zmienia się trwale struktura krystaliczna badanego materiału.

Zauważalny powyżej 130°C pik występuje tylko w niektórych próbkach i na podstawie pracy [80] można stwierdzić, że ten egzotermiczny pik jest powiązany z reakcją sieciowania wewnątrz kopolimeru EVA. Dlatego też im niższy stopień usieciowania próbki tym ten pik będzie wyraźniejszy, natomiast dla próbek o wysokim stopniu usieciowania będzie on ledwo zauważalny lub nie będzie występował wcale.



Rysunek 18 Wyniki analizy termicznej DSC próbek EVA – podczas pierwszego procesu ogrzewania

Wykonana analiza termiczna dowodzi, że zgromadzone próbki posiadają zróżnicowaną strukturę oraz inny stopień usieciowania, co pozwala stwierdzić, że są one wiarygodną grupą badawczą. Dlatego też eksperymenty przeprowadzone na tak dobranej grupie próbek pozwolą poznać spektrum efektów, z jakimi można się będzie spotkać w przemyśle po zastosowaniu opisanych poniżej metod.

9.1.2. Wyniki delaminacji mechanicznej

Na Rysunku 19 i Rysunku 20 przedstawiono wygląd próbek po procesie delaminacji mechanicznej. Po mieleniu w młynie planetarnym firmy Retsch można zauważyć resztki pyłu oklejone wokół resztek nierozdrobnionego polimeru EVA (Rysunek 19). Poprzez silne właściwości adhezyjne polimer utrudnia proces rozdrabniania. Przesianie próbki było najlepszą metodą na rozdzielenie pyłu, zawierającego materiał cienkowarstwowy, od resztek kopolimeru EVA. Próbki po mieleniu w młynach Pulverisette i przesianiu przedstawiono na Rysunku 20. Jak widać udało się usunąć cały polimer, jednak wiąże się to ze stratą części pyłu, który przywarł do resztek kopolimeru EVA.



Rysunek 19 Fragmenty modułu po zmieleniu w młynie firmy Retsch

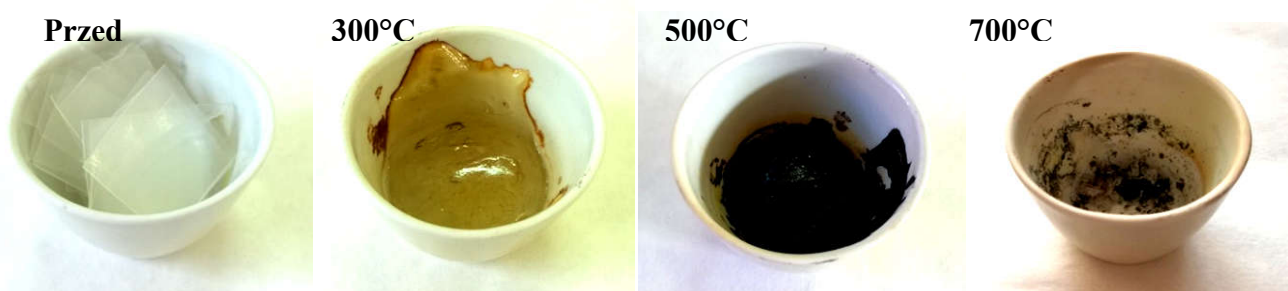


Rysunek 20 Fragmenty modułu po zmieleniu w młynach firmy Fritsch

Po rozdrabnieniu otrzymujemy mieszaninę materiału półprzewodnikowego, szkła, polimeru i metalizacji, a rozdzielanie tych frakcji wymaga nakładów energetycznych. Rozdzielenie może nastąpić poprzez przesiewanie, flotację, wypiekanie lub przemywanie rozpuszczalnikiem organicznym. Dlatego też mielenie można traktować także jako wstęp do innych metod de laminacji, na przykład do delaminacji termicznej, by ułatwić penetrację ciepła w głąb materiału.

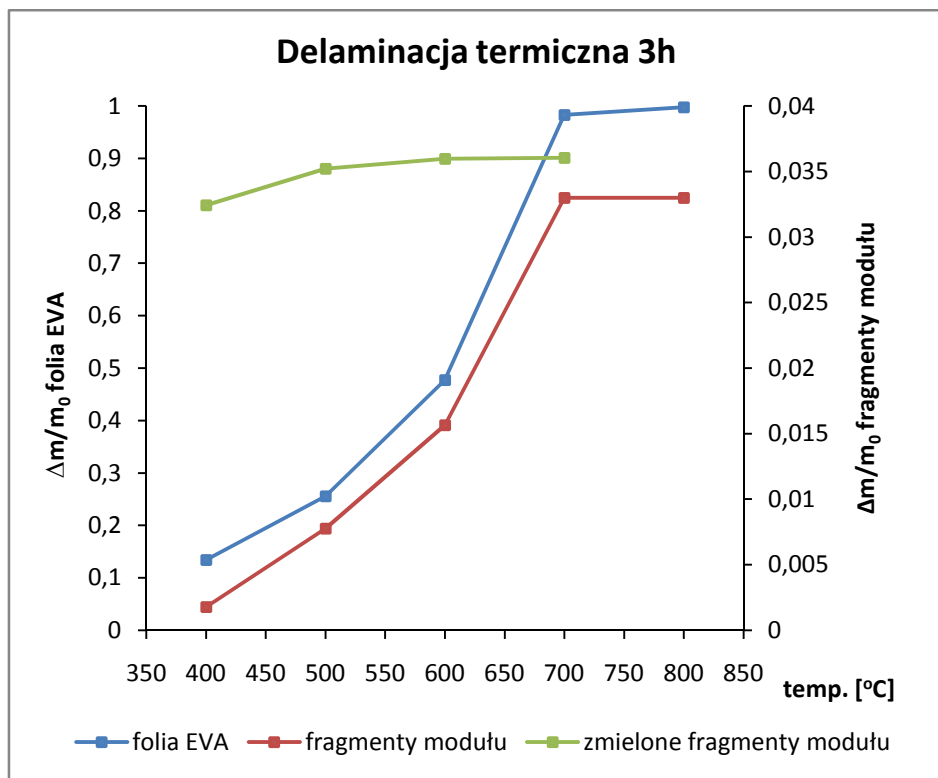
9.1.3. Wyniki delaminacji termicznej

Delaminację termiczną przeprowadzono w temperaturach: 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C i 800°C. Na Rysunku 21 przedstawiono zdjęcia próbek po 3h procesie wygrzewania i poszczególnych temperaturach. Na zdjęciu wykonanym przed ogrzewaniem widoczne są pocięte fragmenty czystej folii, po procesie w 300°C widoczne jest zeszklenie się polimeru, następnie w 500°C karbonizacja, a w 700°C następuje całkowita dekompozycja.

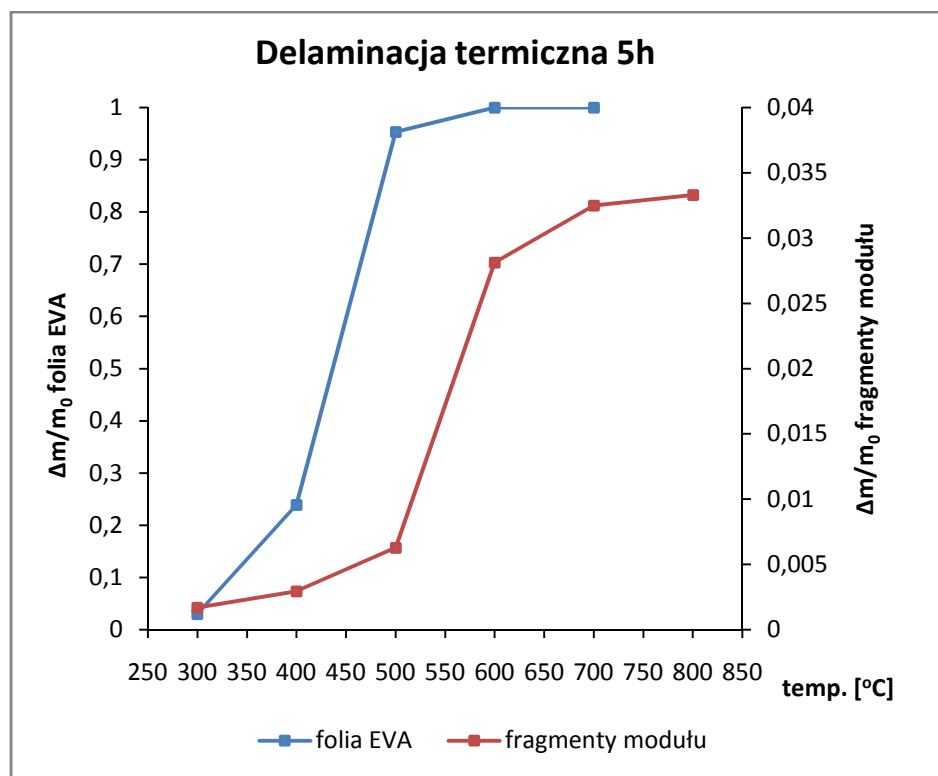


Rysunek 21 Widok próbek folii EVA po delaminacji termicznej prowadzonej przez 3 h w różnych temperaturach

Wyniki delaminacji termicznej przedstawiono na Rysunku 22 i Rysunku 23. Linią niebieską zaznaczono krzywą uzyskaną dla wypiekania czystej folii, czerwoną dla wypiekania fragmentów modułu, natomiast zieloną dla wypiekania proszku uzyskanego w wyniku zmielenia fragmentów modułu. Ubytek masy dla fragmentów modułu jest analogiczny do ubytku masy dla fragmentów czystej folii dla 3 h wygrzewania. Po 5 h można zauważyć przesunięcie związane z wolniejszą migracją temperatury do wnętrza modułu w porównaniu z czystą folią. Folia kopolimeru EVA uległa całkowitej dekompozycji po 3 h w temperaturze 700°C i po 5 h w 600°C.

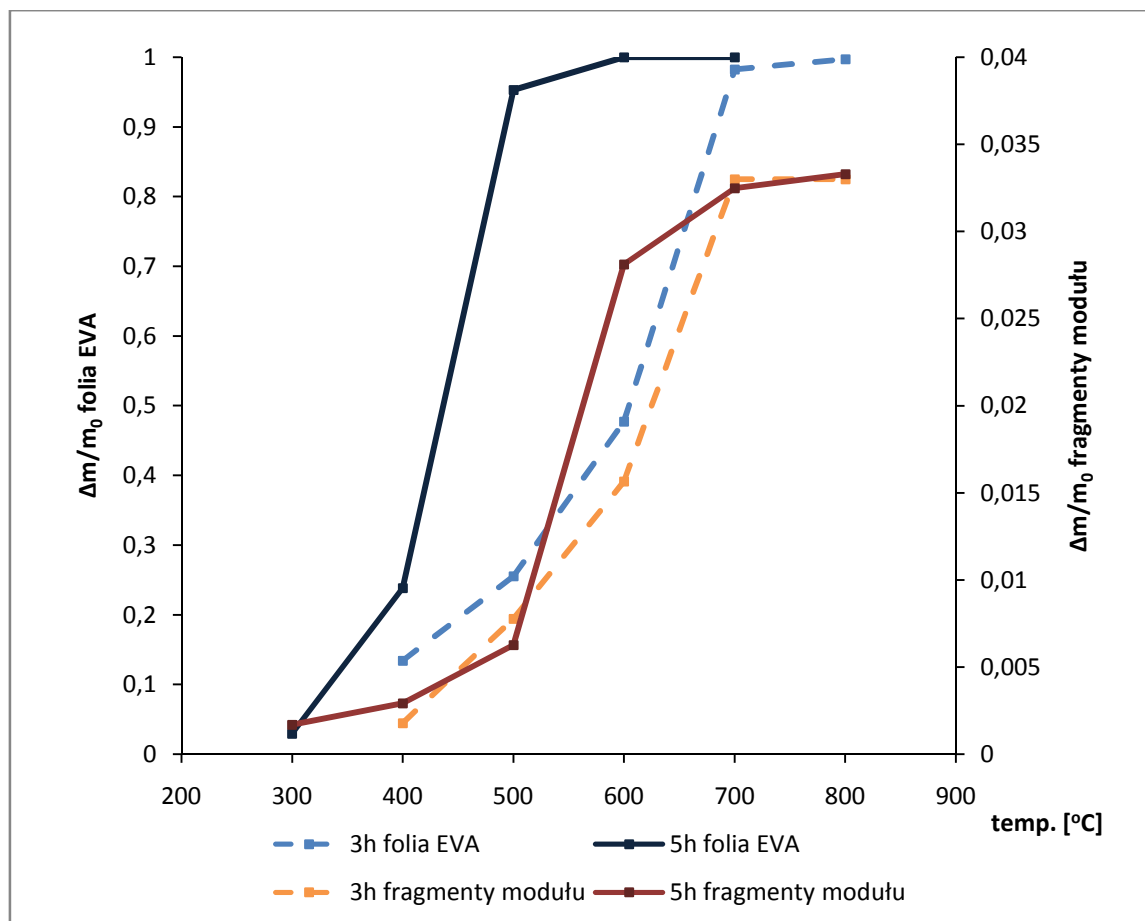


Rysunek 22 Względny ubytek masy podczas delaminacji termicznej przez 3 h fragmentów modułu oraz folii EVA



Rysunek 23 Względny ubytek masy podczas delaminacji termicznej przez 5 h dla fragmentów modułu oraz próbek folii EVA

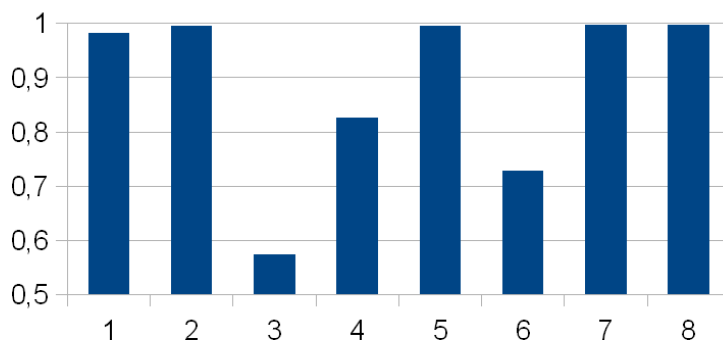
W przypadku próbek modułu, niezależnie od czasu prowadzenia procesu temperatura musiała osiągnąć 700°C dla uzyskania całkowitej dekompozycji folii laminującej. Dlatego też w przypadku delaminacji modułów konieczne jest prowadzenie procesu w minimum 700°C, natomiast wydłużenie czasu prowadzenia procesu nie zwiększa jego efektywności (Rysunek 24).



Rysunek 24 Porównanie wszystkich wyników otrzymanych dla delaminacji termicznej próbek folii EVA i fragmentów modułu [81]

Wyniki zaprezentowane na Rysunku 25 przedstawiają stopień degradacji folii dla próbek folii EVA różnych producentów. Trzy rodzaje folii (próbki 3, 4 i 6) wykazały niezadowalający stopień dekompozycji w 700°C, próbki zostały skarbonizowane i w tyglu pozostały resztki folii.

Na podstawie analizy termicznej DSC (podrozdział 3.1.1.) można wnioskować, że najważniejszą cechą wpływającą na rozkład termiczny będzie stopień usieciowania i struktura krystaliczna. Próbki 3, 4 i 6 charakteryzowały się średnio lub dobrze rozdzielonymi pikami w zakresie 50°C -70°C, oraz delikatnie zarysowanym pikiem powyżej 140°C, co świadczy to o niskim stopniu usieciowania.



Rysunek 25 Wyniki delaminacji termicznej prowadzonej w 700°C przez 3 h folii EVA różnych producentów

Delaminacja termiczna jest wydajną metodą, pozwalającą na pozbycie się kopolimeru EVA z wnętrza modułu bez uszkodzania wierzchniej warstwy szklanej, jednak trzeba brać pod uwagę, że podczas tego procesu mogą być uwalniane szkodliwe związki lotne [7].

9.1.4. Wyniki delaminacji chemicznej

Pierwszym etapem przeprowadzonej delaminacji chemicznej był wybór odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego. Najskuteczniejszym i najbardziej rozpowszechnionym rozpuszczalnikiem jest toluen, wybrany jako odniesienie dla prowadzonych eksperymentów [31].

W pierwszym etapie stosowano rozpuszczalniki takie jak: toluen, chloroform, cykloheksan, octan etylu, eter naftowy, dimetylosulfotlenek (DMSO), pentan, n-heksan oraz benzynę ekstrakcyjną. Pośród wytypowanych rozpuszczalników znalazły się zarówno rozpuszczalniki wcześniej wspomniane w literaturze [30], [31], oraz takie, które nie były jeszcze nigdy badane dla tego zastosowania. Wyniki delaminacji chemicznej dla rozpuszczania wybranej folii przedstawiono w Tabeli 11.

Następnie wybrano trzy rozpuszczalniki dające w pierwszym etapie najlepsze rezultaty delaminacji chemicznej fragmentów modułu: toluen, chloroform i cykloheksan. Maksymalna ekspozycja wynosiła 48 h i po tym czasie wierzchnia warstwa szkła była całkowicie odseparowana od reszty modułu. We wszystkich przypadkach zaobserwowano resztki polimeru na powierzchni rozpuszczalnika. Nie zaobserwowano uszkodzonych fragmentów szkła, a napuchnięty polimer wypływał brzegami fragmentów modułu (Tabela 12).

Tabela 11 Wyniki delaminacji chemicznej fragmentów folii kopolimeru EVA w wybranych rozpuszczalnikach

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

n- brak zmian, SW- spuchnięcie, DS- rozpuszczenie



Tabela 12 Wyniki delaminacji chemicznej fragmentów modułu z użyciem wybranych rozpuszczalników

Rozpuszczalniki	1 min	15 min	1h	24h	48h
<i>Toluen</i>	n	SW	SW	SW/DS	DS
<i>Chloroform</i>	n	SW	SW/DS	DS	DS
<i>Cycloheksan</i>	n	n/SW	SW	SW/DS	SW/DS

n- brak zmian, SW- spuchnięcie, DS- rozpuszczenie

Dwa najlepsze rozpuszczalniki użyto w celu porównania wpływu tych rozpuszczalników na folie różnych producentów. Wyniki dla rozpuszczania próbek w chloroformie przedstawiono w Tabeli 13. Większość próbek uległa całkowitemu rozpuszczeniu już po 1 h, tylko jedna próbka rozpuściła się dopiero po 24 h. Wyniki otrzymane dla rozpuszczania toluenem (Tabela 14) były porównywalne, jednak w tym wypadku dwie próbki potrzebowały aż 24 h do całkowitego rozpuszczenia. W tym porównaniu chloroform jest bardziej skuteczny i bardziej uniwersalny niż toluen.

Tabela 13 Wynik rozpuszczania próbek różnych producentów w chloroformie

Czas	1	2	3	4	5	6	7	8
1 min	DS	SW	SW	R/SW	DS.	R	SW	SW
15 min	DS	DS	SW/DS	SW	DS.	R/SW	DS	SW/DS
30 min	DS	DS	DS	SW/DS	DS.	SW/DS	DS	DS
1 h	DS	DS	DS	SW/DS	DS.	DS	DS	DS
24 h	DS	DS	DS	DS	DS.	DS	DS	DS

n- brak zmian, R- roluje się, SW- spuchnięcie, DS- rozpuszczenie

Tabela 14 Wynik rozpuszczania próbek różnych producentów w toluenie

Time	1	2	3	4	5	6	7	8
1 min	SW	SW	R/SW/DS	SW	R	n	SW/DS	SW
15 min	SW/DS	DS	DS	SW	DS	R	DS	SW/DS
30 min	DS	DS	DS	SW	DS	R/DS	DS	SW/DS
1h	DS	DS	DS	SW/DS	DS	R/DS	DS	DS
24h	DS	DS	DS	DS	DS	DS	DS	DS

n- brak zmian, R- roluje się, SW- spuchnięcie, DS- rozpuszczenie

Ze środowiskowego punktu widzenia oba rozpuszczalniki są szkodliwe dla środowiska i ich stosowanie powinno być ograniczone.

9.2. Wyniki usuwania metalizacji z uszkodzonych ogniów krzemowych za pomocą roztworów

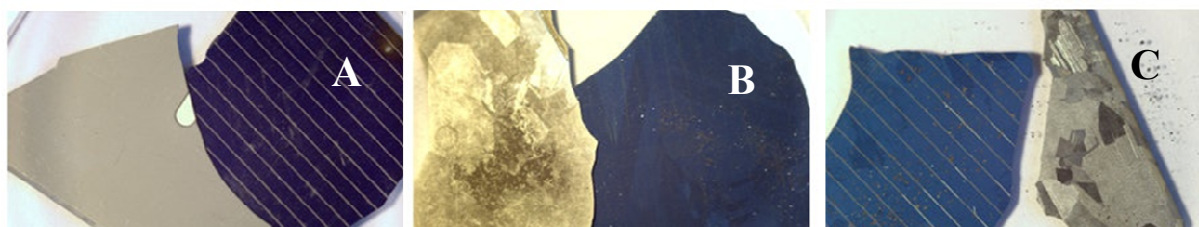
9.2.1. Wyniki trawienia uszkodzonych ogniów krzemowych

Na Rysunku 26 przedstawiono próbki ogniów krzemowych przed i po zmieleniu. Przed zmieleniem widoczna jest metalizacja na powierzchni fragmentów połamanych ogniów, natomiast po zmieleniu otrzymany proszek ma jednorodną strukturę.



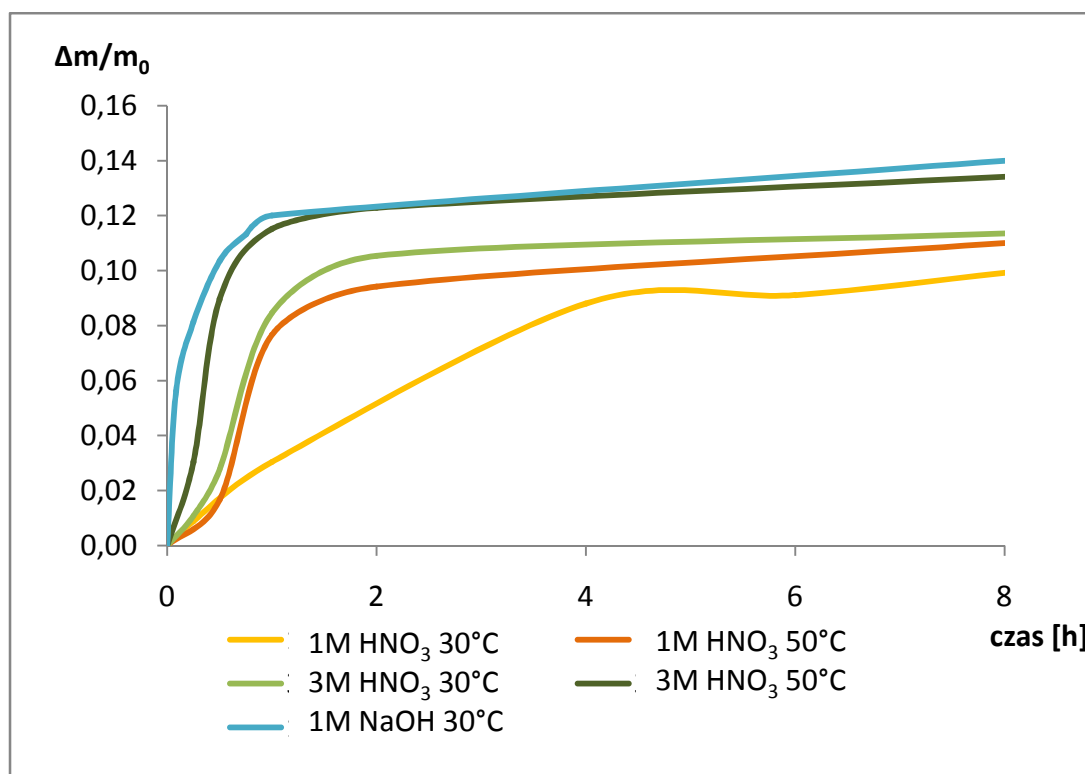
Rysunek 26 *Próbki ogniów krzemowych zmielone w młynie firmy Retsch*

Zbliżenie na powierzchnie ogniów przed i po procesie trawienia przedstawiono na Rysunku 27. Zdjęcie A przedstawia przednią i tylną metalizację przed procesem trawienia, B po 1h trawienia 1M HNO₃ w 50°C, natomiast C po 15min trawienia 1M NaOH w 30°C.



Rysunek 27 *Zdjęcia próbek A- przed procesem trawienia, B- po 1h trawienia 1M HNO₃ w 50°C, C- po 15 min procesie trawienia 1M NaOH w 30°C.*

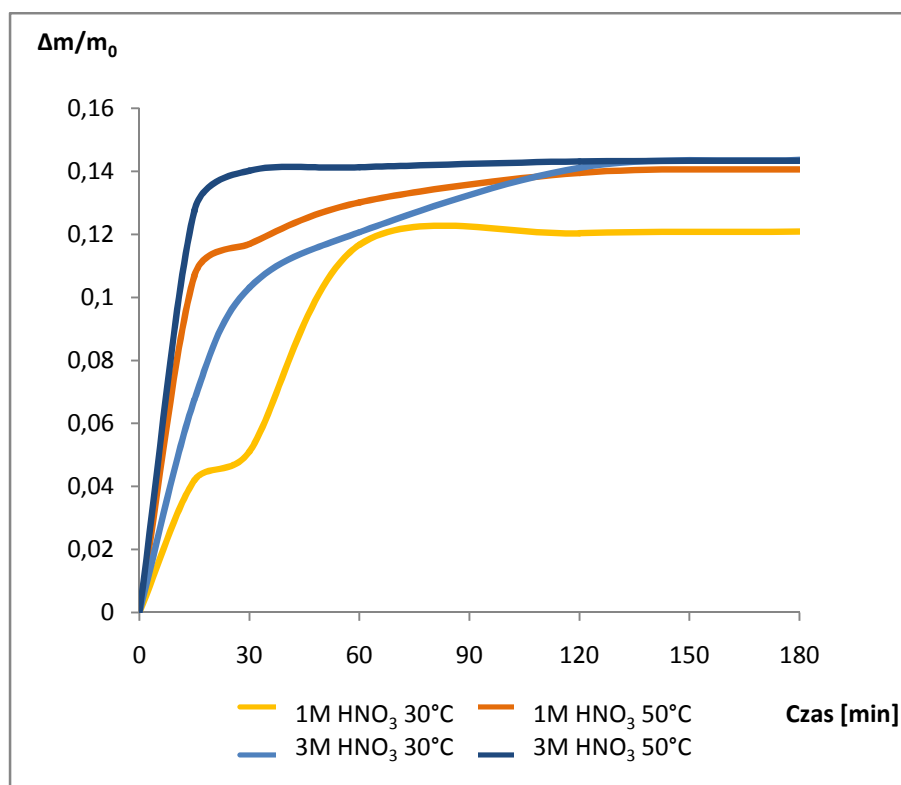
Wyniki trawienia pojedynczymi roztworami przedstawiono na Rysunku 28 i Rysunku 29. Trawienie zasadą przeprowadzono w celu usunięcia metalizacji tylnej bez ingerencji w kontakt przedni (Rysunek 27 C). Udało się osiągnąć bezwzględny ubytek masy rzędu 12%. Dalszy obserwowany ubytek masy jest związany z zasadowym trawieniem powierzchni krzemu, co udowodniono w oddzielnym eksperymencie. Osiągnięto wówczas ubytek masy 2% po 5h wytrawiania.



Rysunek 28 Względny ubytek masy dla pojedynczych roztworów trawiących dla fragmentów ogniw [82].

Maksymalny ubytek zaobserwowano po procesie 4h trawienia 3M HNO₃ w 50°C, ale już po pierwszej godzinie ubytek był znaczący. Różnica w wynikach osiągniętych w temperaturze 30°C i 50°C może być związana z fizycznym uszkodzeniem tylnego kontaktu podczas procesu mieszania (Rysunek 27 B). Wynik osiągnięty przy trawieniu roztworem o niższym stężeniu jest gorszy tylko dla temperatury 30°C, jednak w 50°C jest on analogiczny do wyniku otrzymanego dla 3M HNO₃ w 30°C.

Na Rysunku 29 przedstawiono wyniki dla zmielonych fragmentów ogni w z mono- i polikrystalicznego krzemu w celu sprawdzenia jednolitości próbek. Różnica w wynikach względem próbek fragmentów ogni w może wynikać z łatwiejszego dostępu roztworu do materiału podczas trawienia. Proces przebiega znacznie szybciej, bo już po 1h osiągnięto maksymalny 14% ubytek masy w obu temperaturach.

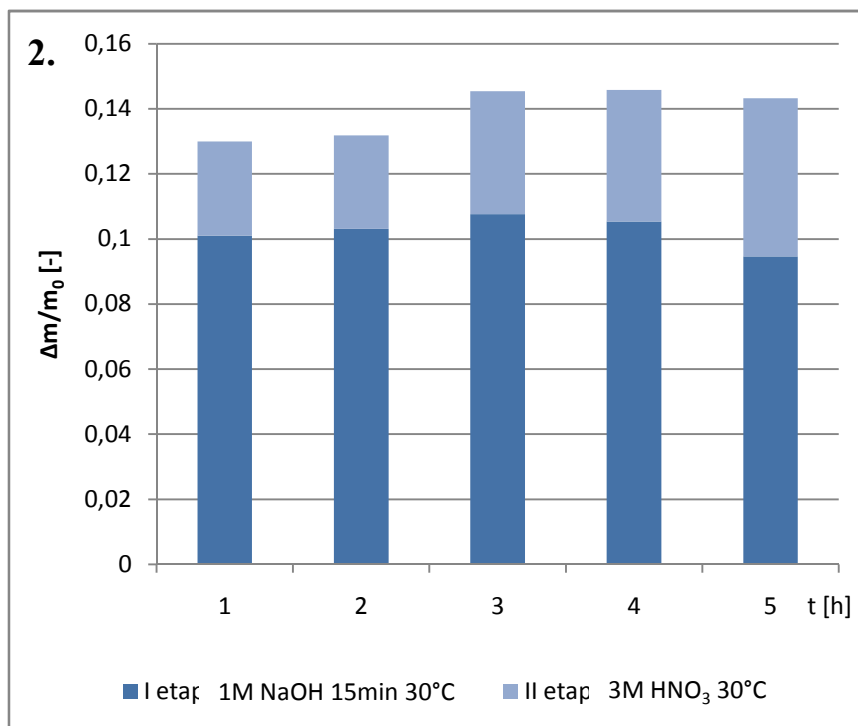
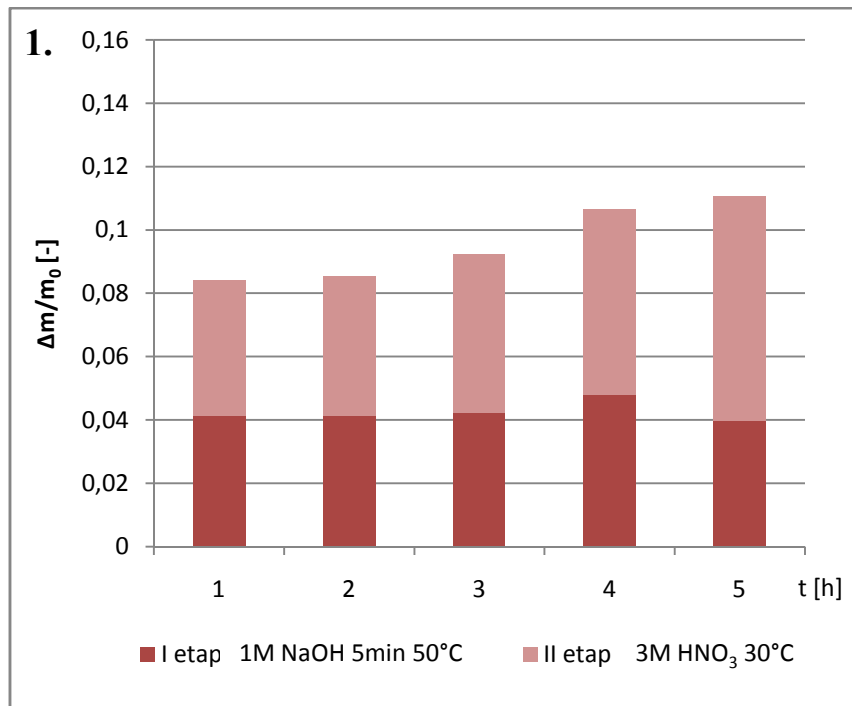


Rysunek 29 Względny ubytek masy podczas trawienia dla pojedynczych roztworów trawiących dla próbek zmielonych ogniw

Następnie przeprowadzono trawienie sekwencyjne z użyciem zasady NaOH oraz kwasu HNO₃. Przedstawiono dwie kombinacje:

- a) 15 min 1M NaOH 30°C i 3M HNO₃ 30°C,
- b) 5 min 1M NaOH 50°C i 3M HNO₃ 50°C.

Powyższe sekwencje wybrano na podstawie najwyższego stopnia usunięcia metalizacji, co potwierdzono podczas analizy EDX (patrz rozdział 8.2.5). Wyniki trawienia sekwencyjnego przedstawiono na Rysunku 30.



Rysunek 30 Względny ubytek masy w procesie trawienia sekwencyjnego.

Dzięki trawieniu sekwencyjnemu odsłonięte zostają szyny zbiorcze umieszczone pod warstwą glinu, co znacząco zwiększa stopień usunięcia srebra i skraca czas prowadzenia procesu. Etapem limitującym jest zasadowe trawienie tylnego kontaktu. Z eksperymentu wynika, że ubytek masy związany tylko z trawieniem kontaktów ze srebra wynosi między 3-6%.

9.2.2. Roztworzenie krzemu w roztworze zasady

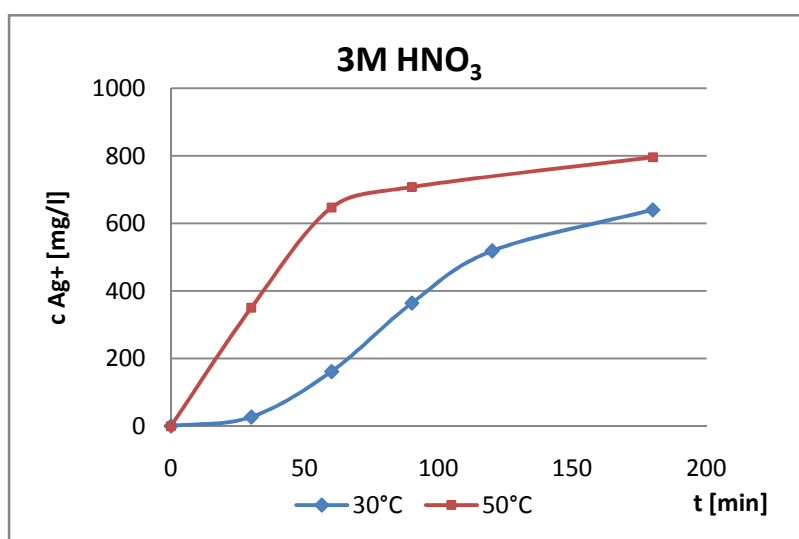
Dla procesu roztwarzania krzemu w roztworze zasady (1M NaOH) otrzymano ubytek masy około 1,5% po pół godzinny procesie roztwarzania. Dlatego uznano, że przy szybkości roztwarzania metalizacji rzędu 10% ubytku masy po pół godzinny procesie roztwarzania zjawisko roztwarzania się krzemu można pominąć. Jest ono jednak zauważalne w końcowej fazie roztwarzania, gdzie cała metalizacja została już roztworzona, a nie można zauważyć zakończenia procesu na wykresie. Jest to związane z ciągłym roztwarzaniem krzemu w środowisku zasadowym zgodnie z równaniem (3).



Zjawisko roztwarzania się powierzchniowej warstwy krzemu jest korzystne w przypadku odzyskiwania całych płytek krzemowych z modułów fotowoltaicznych, ponieważ zapewnia usunięcie warstwy antyrefleksyjnej oraz krzemu domieszkowanego (złącza p-n).

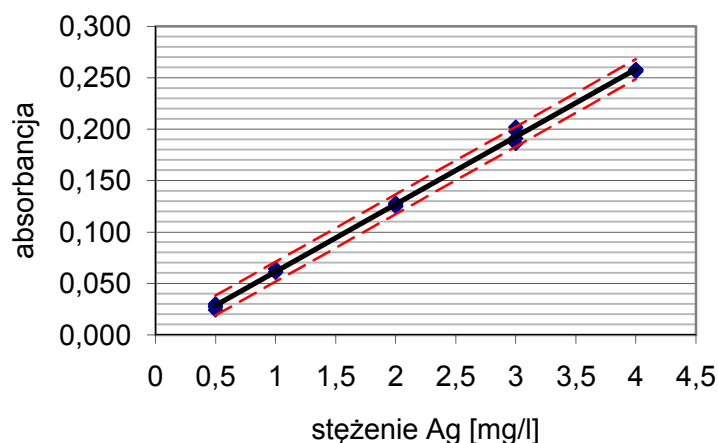
9.2.3. Oznaczenie zawartości srebra w roztworach po procesach trawienia

Oznaczanie srebra miareczkowaniem metodą Volharda jest metodą prostą oraz pozwala na określenie pogładowe ilości srebra w roztworach wymywających (Rysunek 31). Zgodnie z założeniami w roztworze zasadowym nie powinniśmy zaobserwować obecności srebra, dlatego też utrudnienia w miareczkowaniu roztworów zasadowych nie są przeszkodą. Wadą tej metody jest duża ilość próbki, która jest potrzebna do wykonania oznaczenia, oraz fakt, że w celu zwiększenia czułości metody potrzebny jest mniej stężony roztwór titranta, co może wiązać się ze zwiększeniem błędów pomiaru.

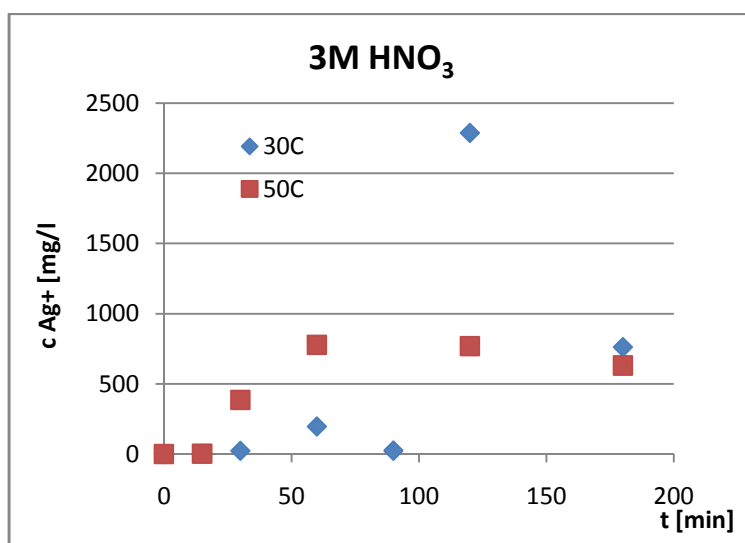


Rysunek 31 Stężenie srebra w roztworze 3 M HNO₃ po usunięciu metalizacji w zależności od czasu prowadzenia procesu trawienia w temperaturze 30°C i 50°C.

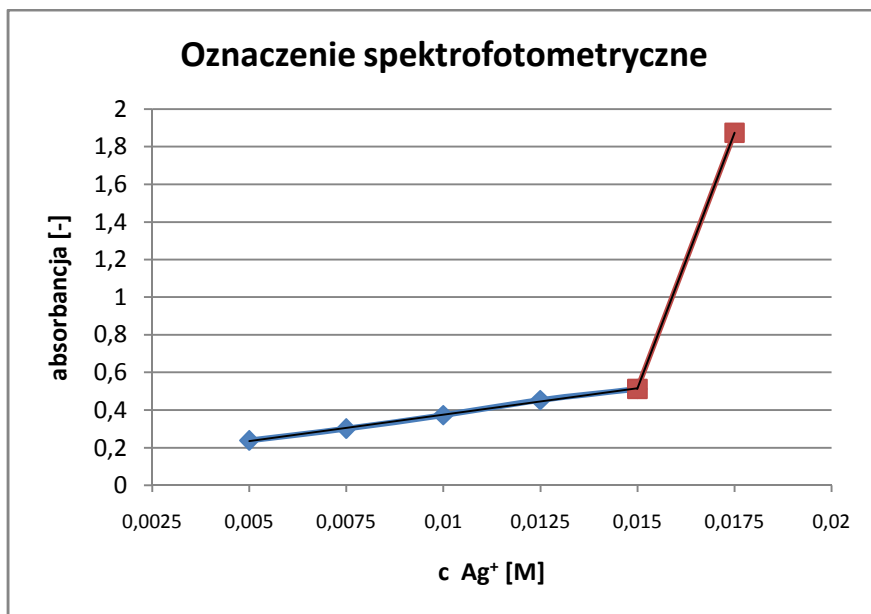
Technika AAS jest bardzo dokładna przy niskich stężeniach rzędu ppm (niepewność rzędu 1%). Przy pomiarach próbek o wysokich stężeniach konieczne jest rozcieńczenie. Rozcieńczenia są głównym źródłem błędu, szczególnie gdy są to rozcieńczenia rzędu 1:100 lub 1:1000. Przeprowadzono walidację metody AAS dla srebra i limit detekcji (ang. *Limit Of Detection*) wynosi 0,1726 ppm, natomiast limit oznaczalności (ang. *Limit Of Quantification*) wynosi 0,5177 ppm. Na Rysunku 32 przedstawiono otrzymaną krzywą kalibracyjną, przygotowaną w celu oznaczenia stężenia jonów srebra techniką ASA. Otrzymane wyniki oznaczeń potwierdziły brak jonów srebra w roztworach zasadowych. Technika ta bardzo dobrze sprawdziła się w przypadku niskich stężeń rzędu kilkunastu-kilkudziesięciu mg/l (Rysunek 33). Dlatego też w tego typu oznaczeniach technika ta nie znajdzie zastosowania, ponieważ ważniejsze z punktu widzenia odzysku są roztwory o wysokim stężeniu jonów srebra.



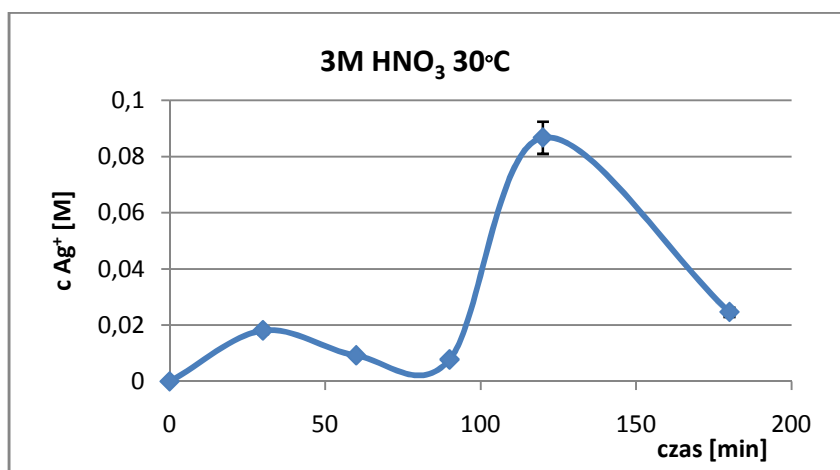
Rysunek 32 Krzywa kalibracyjna dla ASA



Rysunek 33 Oznaczenie stężenia srebra przy użyciu techniki ASA w roztworze 3M HNO₃ po usunięciu metalizacji w funkcji czasu roztworzenia



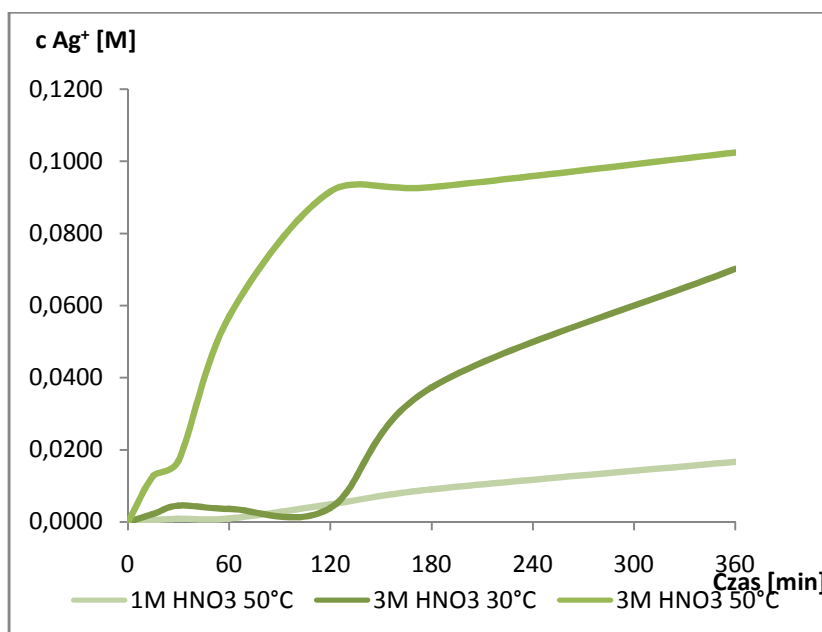
Rysunek 34 Krzywa kalibracyjna dla oznaczenia spektrofotometrycznego z wykorzystaniem eozyny



Rysunek 35 Oznaczenie spektrofotometryczne stężenia srebra w roztworze 3M HNO₃ po usunięciu metalizacji w funkcji czasu roztworzenia

Oznaczenie spektrofotometryczne z użyciem eozyny, stanowiłoby dobrą alternatywę dla miareczkowania. Jednakowoż po wykonaniu krzywej kalibracyjnej (Rysunek 34) okazało się, że pożądanym przedziale stężeń występują co najmniej dwa zakresy liniowe. W związku z tym potrzebne byłoby przygotowanie roztworów o mniejszej różnicy stężeń, aby sprawdzić liniowość poszczególnych przedziałów. Posiadanie oddzielnych krzywych kalibracyjnych dla różnych przedziałów stężeń utrudnia uzyskanie wyników oraz może się wiązać z błędami na granicach przedziałów, czego przykładem są wyniki oznaczeń dla roztworu po trawieniu 3M HNO₃ (Rysunek 35).

Testy kuwetowe firmy Merck, które też są oparte na eozynie, sprawdzają się najlepiej w szerokim zakresie stężeń. Przygotowano dwie krzywe wzorcowe dla srebra w dwóch przedziałach stężeń. Niepewność wynosiła 2% dla przedziału 50-500 ppm. Metoda ta pozwalała na pomiary w trakcie trwania procesu trawienia ze względu na niewielką ilość próbki potrzebną do pomiaru (Rysunek 36).



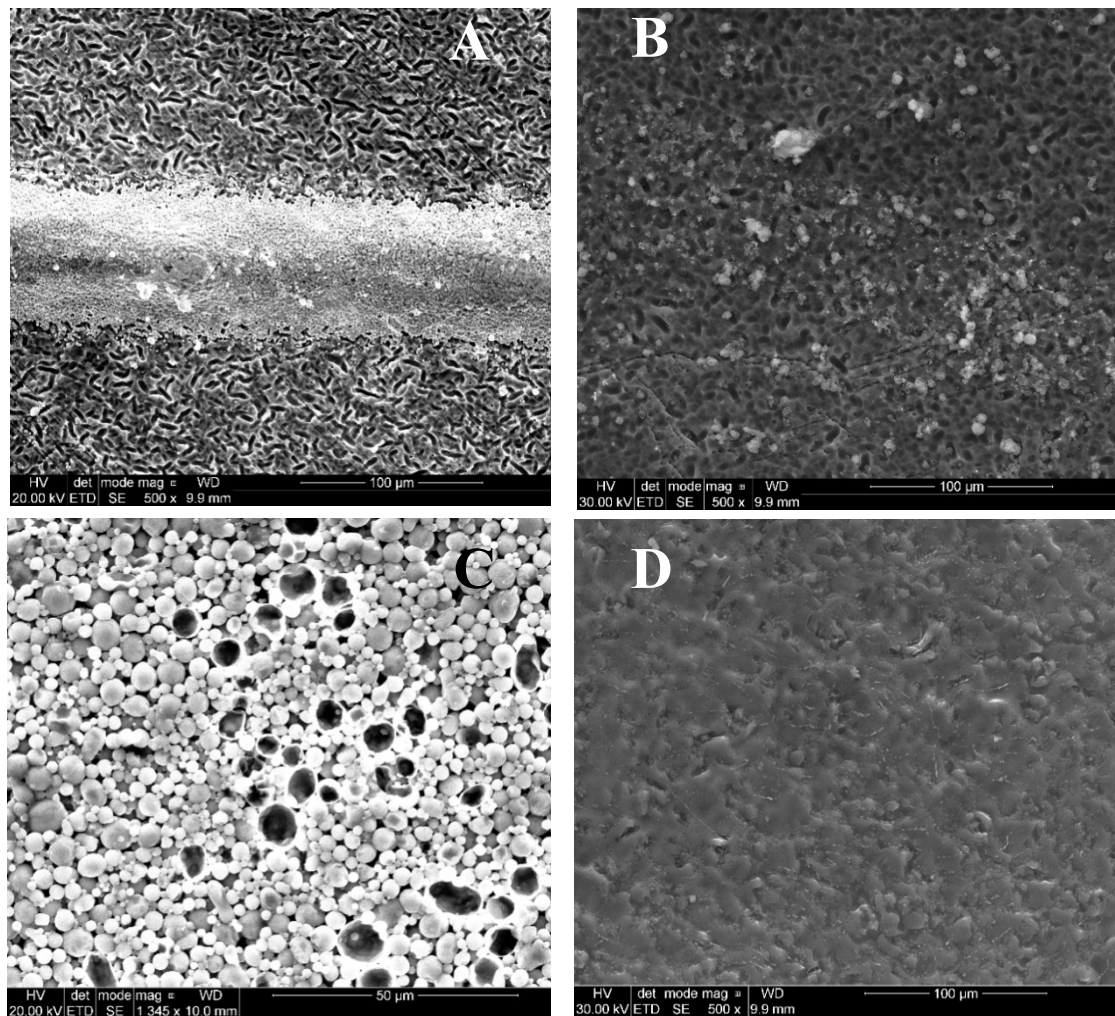
Rysunek 36 Wyniki oznaczania zawartości srebra w roztworze trawiącym w funkcji czasu trawienia przy pomocy testów kuwetowych

W celu wyliczenia stopnia odzysku użyto wyników z miareczkowania klasycznego. Otrzymany wynik w oparciu o dane literaturowe [24], [45] to 91,54% oraz 99,99% kolejno dla 3h trawienia w 3M HNO₃ w temperaturze 30°C i 50°C.

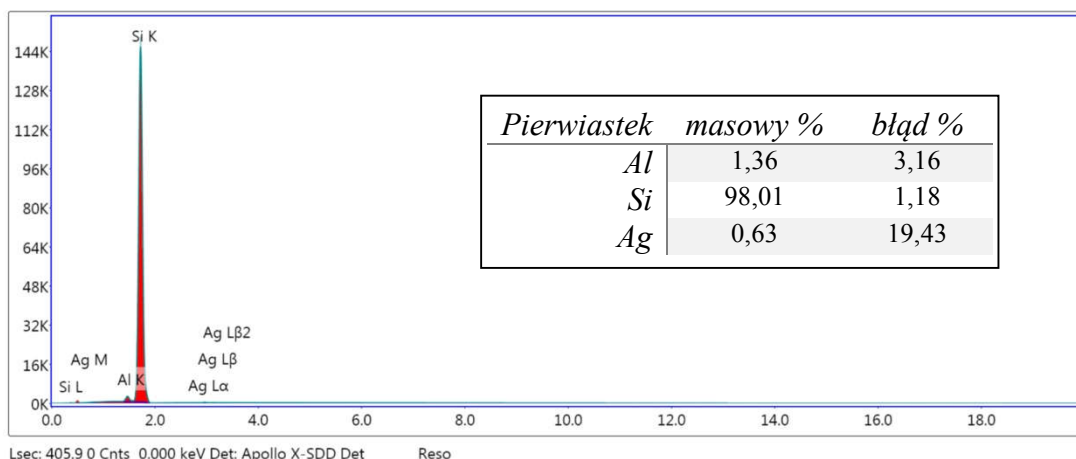
9.2.4. Badanie powierzchni ogniw po procesie trawienia z użyciem SEM i EDX

Na Rysunek 37 przedstawiono zdjęcia SEM próbek przed i po procesie trawienia. Przedni kontakt przedstawiono na Rysunku 37 A i B, natomiast tylny na Rysunku 37 C i D. Można zauważyć, że srebro zostało osadzone na powierzchni ogniwa w postaci cienkich palców o grubości ok. 100 μm. Tylny kontakt jest jednolitą warstwą glinu. Po procesie 1 h trawienia roztworem 1M HNO₃ w 50°C zauważalne jest całkowite usunięcie kontaktu przedniego z powierzchni ogniwa (Rysunek 37).

30 min trawienia 1M roztworem NaOH w 50°C wystarczy do całkowitego usunięcia tylnej warstwy glinu z ogniwa.



Rysunek 37 Zdjęcia SEM przedniego kontaktu A- przed procesem trawienia, B – po 1h trawieniu roztworem 1M HNO₃ w 50°C i tylny kontakt C- przed procesem trawienia, D – po procesie 30 min trawienia roztworem 1M NaOH w 50°C [82].



Rysunek 38 Analiza EDX składu próbki po 1h procesie trawienia w 1M HNO₃ w 50°C [82].

Potwierdzenia całkowitego usunięcia kontaktu przedniego z powierzchni ogniwa dokonano przy użyciu analizy EDX. Wynik analizy przedstawiono na Rysunku 38 dla próbki po 1h procesie trawienia 1M HNO₃ w 50°C. Wykryta obecność srebra i glinu mieści się w granicach błędu pomiaru.

9.2.5. Wyniki odzyskiwania srebra z roztworu trawiącego

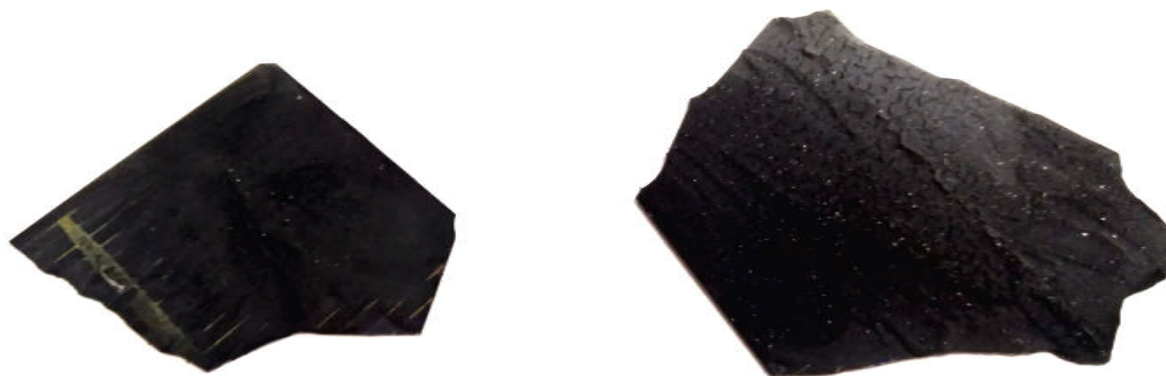
Na podstawie oznaczeń zawartości srebra w roztworach trawiących podczas prowadzenia procesu można obliczyć, że ilość srebra po procesie trawienia wynosi 10 g/l roztworu. W wyniku strącania srebra w obecności glukozy udało się otrzymać 0,013g srebra z 5 ml roztworu, co stanowi 25% wydajność procesu. W procesie strącania srebra można użyć silniejszego reduktora by zwiększyć wydajność. Celem reakcji było jednak otrzymanie posrebrzonej szklanej powierzchni. Niestety w związku z obecnością zanieczyszczeń w roztworze trawiącym, między innymi glinu, proces osadzania się srebra na powierzchni szklanej nie zaszedł. Srebro wytrącało się w całej objętości roztworu.

Wciąż najbardziej wydajną metodą otrzymywania srebra z roztworów po procesach hydrometalurgicznych jest elektrolityczne osadzanie. Metoda ta pozwala na otrzymanie materiału o wysokiej czystości.

9.3. Wyniki trawienia powierzchni ogniwa przy pomocy past trawiących

Po procesie wypiekania pasta została silnie związana z powierzchnią ogniwa (Rysunek 39), a jej usunięcie wymagało dużych nakładów siły fizycznej oraz znaczących ilości rozpuszczalnika co stanowi główną wadę dla metody bezroztworowej.

W związku ze związłą postacią pasty po procesie trawienia i wypiekania utrudniony byłby również proces odzysku srebra z pasty.



Rysunek 39 Próbki ogniw pokryte pastą trawiącą nr 2 po wypiekanu w 320°C

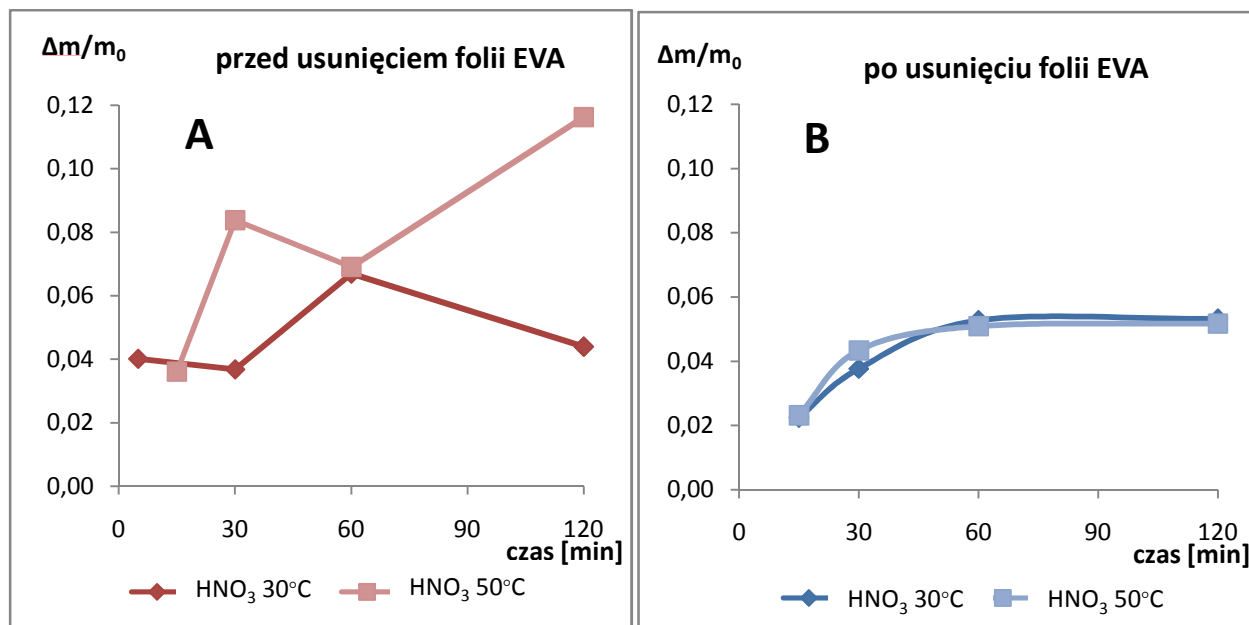
Próba przeprowadzenia trawienia bez etapu wypiekania dała negatywny efekt ze względu na brak ubytku masy i brak zmian na powierzchni trawionych ogniw.

Ze względu na negatywne efekty przeprowadzonych eksperymentów nie kontynuowano dalszych badań.

9.4. *Usuwanie metali z modułów cienkowarstwowych*

9.4.1. Wyniki trawienia zmielonych modułów cienkowarstwowych

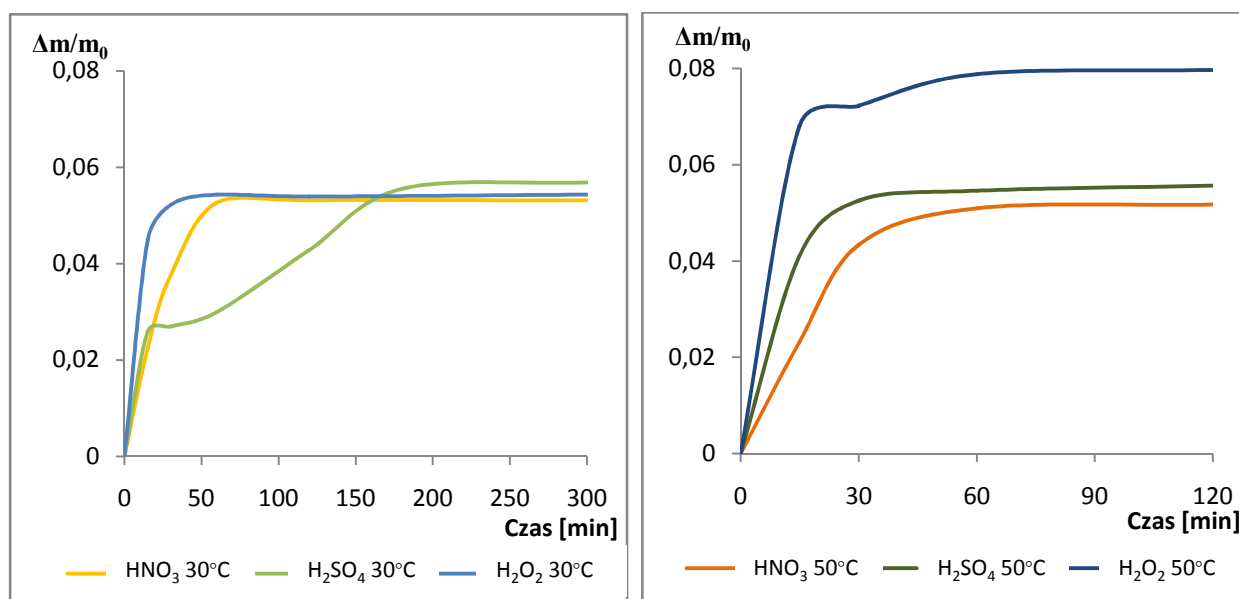
Podczas trawienia zmielonych fragmentów modułu cienkowarstwowego wykonanego z CdTe po delaminacji mechanicznej, delaminacja termiczna okazała się konieczna. Wyniki prowadzenia procesu trawienia w trzech różnych roztworach trawiących przedstawiono na Rysunku 40 i Rysunku 41.



Rysunek 40 Wyniki trawienia próbek zmielonego modułu cienkowarstwowego z CdTe przed (A) i po (B) procesie delaminacji termicznej

Próby trawienia zmielonych fragmentów modułu cienkowarstwowego wykonanego z CdTe potwierdziły konieczność przeprowadzenia dodatkowej delaminacji termicznej po procesie delaminacji mechanicznej. Próbki, które nie były wypiekane po zmieleniu zawierały mimo przesiania resztki materiału laminującego, który powodował oblepanie elementów układu mieszającego i prowadził do zaburzenia pomiarów ubytku masy (Rysunek 40 A).

Po wypiekaniu próbek w 600°C przez 3h problem został wyeliminowany i nie obserwowano już oblepania elementów układu (Rysunek 40 B).



Rysunek 41 Wyniki trawienia próbek zmielonego modułu cienkowarstwowego wykonanego z CdTe

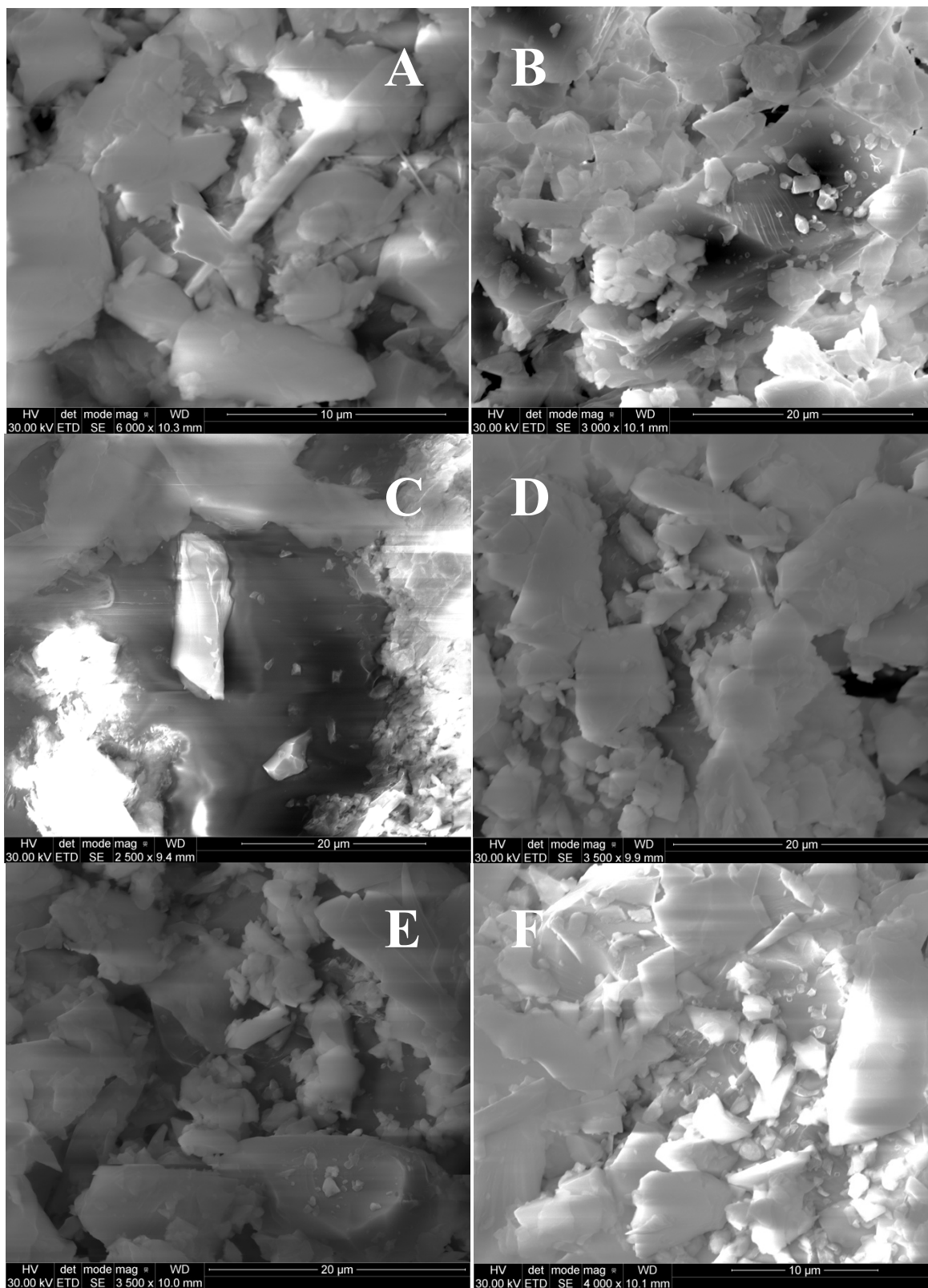
Na Rysunku 41 przedstawiono wyniki trawienia próbek zmielonego modułu cienkwarstwowego wykonanego z CdTe. Wyniki otrzymane dla trawienia 3M HNO₃ są podobne niezależnie od zastosowanej temperatury prowadzenia procesu. Jednak dla trawienia 1M H₂SO₄ zaobserwowano aż pięciokrotnie szybszy proces ubytku masy względem procesu prowadzonego w niższej temperaturze. Natomiast dla 30% roztworu H₂O₂ widać wzrost o jedną trzecią po zwiększeniu temperatury prowadzenia procesu.

W celu potwierdzenia, że ubytek masy był związany z usunięciem kadmu i telluru ze składu proszku wykonano analizę EDX oraz XPS.

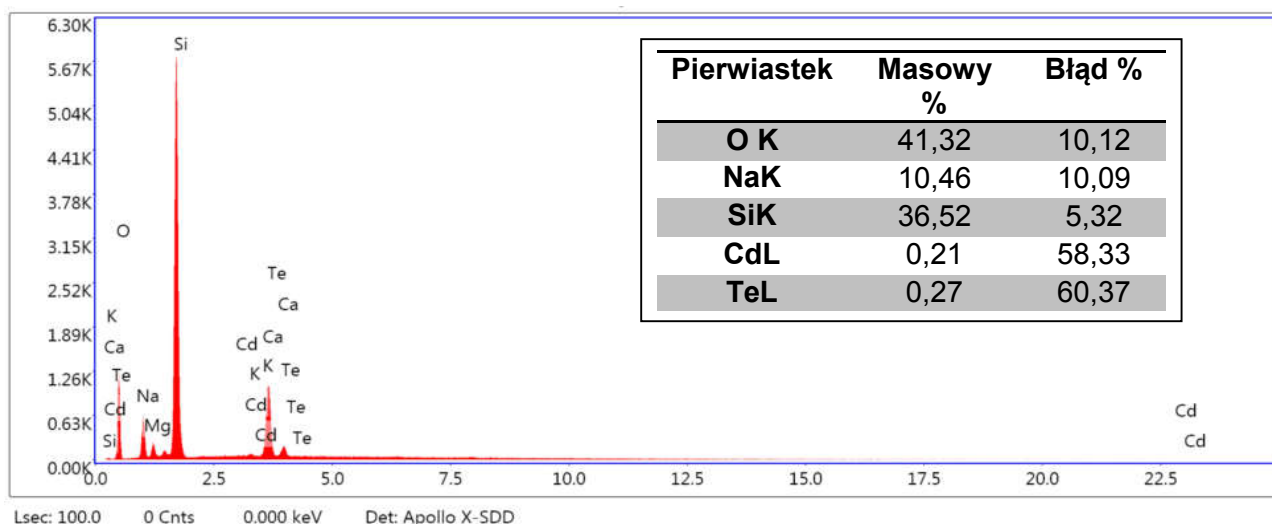
9.4.2. Wyniki analizy składu proszków po procesie trawienia

Wykonane zdjęcia SEM (Rysunek 42) pokazują nieznaczne zmiany w morfologii proszku przed procesem, po wypiekanii w różnych temperaturach (600°C i 700°C) oraz po procesie 2h trawienia w każdym z poszczególnych roztworów trawiących (3M HNO₃, 1M H₂SO₄, 30% H₂O₂).

Podczas przeprowadzania obserwacji pod mikroskopem można było zauważyć elektrostatyczne ładowanie się próbek po wypiekanii, które zwiększyło się po procesie trawienia. Ładowanie się powierzchni próbki pod wpływem wiązki elektronów świadczy o jej obniżonym przewodnictwie. Na tej podstawie można wnioskować, że zaburzona została struktura półprzewodnika zarówno podczas wypiekania w temperaturach powyżej 500°C, jak i podczas procesu trawienia.



Rysunek 42 Zdjęcia SEM proszków cienkowarstwowych A- przed procesem trawienia, B- po 3h wypiekanii w 600°C, C- po 3h wypiekanii w 700°C, D- po 2h trawieniu roztworem 3M HNO₃ w 50°C, E- po 2h procesie trawienia roztworem 1M H₂SO₄ w 50°C, oraz F- po 2h trawieniu roztworem 30% H₂O₂ w 50°C.

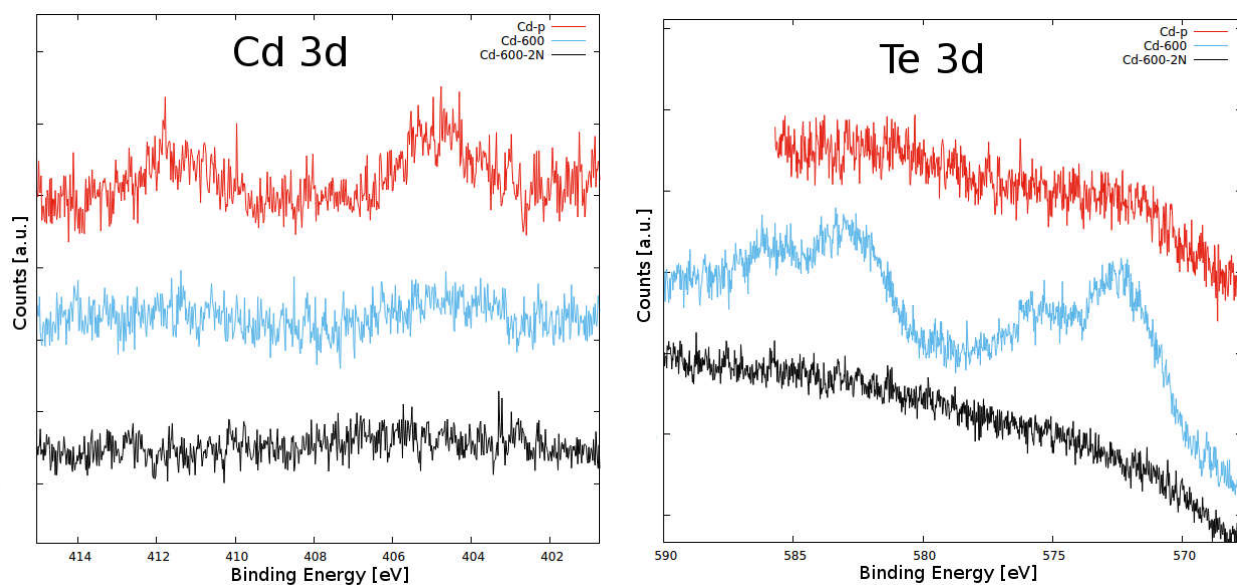


Rysunek 43 Analiza EDX składu próbki przed procesem trawienia.

Analiza EDX (Rysunek 43) nie pozwoliła jednak na identyfikację materiału półprzewodnikowego, ponieważ kadm i tellur obecne są w próbce w ilościach mieszczących się w granicy błędu. Oznacza to, że znaczącą część próbki stanowi matryca złożona głównie ze szkła, które stanowi 96,7% składu masowego modułu, gdzie materiał półprzewodnikowy to 0,11-0,13% [33]. Oznaczenia przeprowadzone w wyniku analizy EDX potwierdzają skład modułu zgodnie z literaturą: szkło $88,3 \pm 8,8\%$, CdTe $0,48 \pm 0,3\%$.

Dopiero analiza powierzchniowa XPS pozwoliła na obserwację widm dla kadmu i telluru. Na wykresie (Rysunek 44) można zauważyć, że przed procesem widoczne jest tylko widmo kadmu, natomiast niewidoczne jest widmo dla telluru. Po wypiekaniu w 600°C bardzo wyraźnie widoczne staje się widmo dla telluru, a widmo kadmu powoli zanika. Po 2h procesie trawienia w 3M HNO_3 oba widma zanikają.

Powyższe wyniki mogą wskazywać na powierzchniowy charakter obecnych w próbce związków półprzewodnikowych tellurku kadmu, oraz mogą one wykazywać strukturę warstwową z czego wynikałaby nieobecność widma dla telluru w próbce przed wypiekaniem. Zanik widm po procesie trawienia świadczy jednak o efektywnym usuwaniu metali ze zmieszanych fragmentów modułu cienkowarstwowego wykonanego z CdTe.



Rysunek 44 Analiza XPS składu próbki Cd-p - przed procesem trawienia, Cd-600 – po wypiekanii w 600°C, oraz Cd-600-2N – po 2h procesie trawienia w 3M HNO₃.

Niestety ze względu na znikomą ilość kadmu i telluru w próbce nie jest możliwe ilościowe określenie wydajności prowadzonego procesu na tym etapie badań.

10. Dyskusja i wnioski

Dyrektywa WEEE [19] obliguje producentów do udziału w procesie recyklingu zużytych i odpadowych modułów fotowoltaicznych. Proces odzysku materiałów ze zużytych produktów powinien zostać uwzględniony na etapie projektowania technologii produkcji z uwzględnieniem użycia zawróconych surowców, co jest zgodne z ideą zielonej chemii. Większość zakładów przemysłowych nie udostępnia swoich technologii na szeroką skalę, dlatego w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie prowadzone są badania nad nowoczesnymi, energooszczędnymi i ekologicznymi technologiami recyklingu modułów PV.

Delaminacja jako kluczowy etap procesu recyklingu determinuje skuteczność odzysku materiału półprzewodnikowego i metali z uszkodzonych lub zużytych modułów fotowoltaicznych. Podczas przeprowadzonych badań porównano trzy podstawowe metody delaminacji: mechaniczną, termiczną i chemiczną.

Obróbka mechaniczna modułów stanowi dobry wstęp do pozostałych metod delaminacji, ułatwiając penetrację czynnika w głąb materiału. Obróbka termiczna fragmentów modułu wymaga minimalnej temperatury 700°C do całkowitej dekompozycji laminatu, natomiast po procesie mielenia całkowita dekompozycja następuje już powyżej 500°C przy 3h wypiekania. Pozwala to na obniżenie kosztów procesu recyklingu ze względu na niższe zużycie energii elektrycznej. Udowodniono, że folie wyprodukowane przez różnych producentów ulegają procesom delaminacji w różnym stopniu, może być to spowodowane różnicami w stopniu usieciowania i stosunku polietylenu do polioctanu winylu. W wyniku badań nad delaminacją chemiczną znaleziono alternatywę dla stosowanego powszechnie toluenu [31]. Najskuteczniejszym rozpuszczalnikiem dla kopolimeru wszystkich producentów okazał się chloroform. Jednak ze względów środowiskowych warto wciąż szukać zamiennika, który będzie bardziej przyjazny dla środowiska.

Zaprezentowana w dalszej części pracy metoda usuwania metalizacji kontaktu przedniego i tylnego z powierzchni uszkodzonych ogniw krzemowych może być skutecznie stosowana dla ogniw słonecznych ze składowisk odpadów bez konieczności stosowania specjalistycznych technik analitycznych i wcześniejszego przygotowania materiału. Zostało to potwierdzone poprzez porównanie wyników dla fragmentów ogniw z wynikami dla proszku powstałego w wyniku zmielenia tych ogniw, w celu ujednoczenia próbki. Z 1 tony połamanych ogniw fotowoltaicznych tą metodą można odzyskać z roztworów po procesie trawienia nawet 1,6 kg srebra. Przy zastosowaniu metody sekwencyjnej udało się zwiększyć

wydajność procesu trawienia o 5% względem zaprezentowanej w literaturze metody z wykorzystaniem kwasu azotowego(V) [23]. Wzrost sprawności był możliwy dzięki zastosowaniu w pierwszym etapie kąpieli zasadowej, która usuwa warstwę glinu z tylnego kontaktu i odsłania srebrne szyny zbiorcze, przygotowując powierzchnię do drugiego etapu trawienia kwasowego.

Wyzwaniem okazała się analiza roztworów po procesie trawienia ze względu na nieznaną skład matrycy. W tym celu metoda AAS nie jest rekomendowana ze względu na wysoką czułość i zbyt duże stężenie analitu w roztworze. Najwygodniejszą metodą są testy kuwetowe firmy Merck, jednak wymagają one szeregu krzywych wzorcowych dla różnych przedziałów stężeń jonów Ag^+ . Z powodzeniem można korzystać z najprostszej metody jaką jest klasyczne miareczkowanie po dobraniu odpowiedniego stężenia titrantu, ponieważ w procesie odzysku tylko wyższe stężenia są znaczące.

Zaproponowana metoda odzysku srebra jest mało wydajna i wymaga dalszego dopracowania. Kolejnym etapem prac będzie usunięcie z roztworu jonów przeszkadzających, na przykład glinu, co pozwoli na otrzymanie posrebrzonej szklanej powierzchni. W metodzie użyte zostały łatwo dostępne i tanie odczynniki oraz niewielka ilość energii elektrycznej, co przy dopracowaniu wydajności i czystości produktu może stanowić konkurencję dla procesu elektrolizy.

Wykorzystanie past trawiących jako bezrozpuszczalnikowej alternatywy dla roztworów trawiących okazało się niepraktyczne i trudne w zastosowaniu na szeroką skalę w ramach recyklingu materiałowego srebra. Metoda ta może mieć zastosowanie w recyklingu płytek krzemowych, jednak nie udało się odtworzyć przedstawionej w literaturze procedury [43].

Badania przeprowadzone w zakresie recyklingu modułów cienkowarstwowych pozwoliły na analizę zjawisk zachodzących podczas procesu recyklingu. Wprowadzenie etapu wypiekania w podwyższonej temperaturze (powyżej 500°C) przyspieszyło proces utleniania się kadmu na powietrzu ($k=1,0 \cdot 10^{-9} [\text{g}^2/(\text{cm}^4\text{s})]$ [60]) w wyniku czego powstał tlenek kadmu (CdO). Częściowo wyjaśnia to zanik widma kadmu podczas analizy XPS w próbkach po wypiekanii. Dodatkowo powyżej 600°C tlenek kadmu i tlenek krzemu mogą ulegać reakcji z utworzeniem krzemianów, które znacznie łatwiej niż czysty kadm rozpuszczają się w roztworze kwasu siarkowego(VI). Może to tłumaczyć gwałtowny wzrost ubytku masy po podwyższeniu temperatury trawienia kwasem siarkowym(VI). Podwyższony ubytek masy podczas trawienia

perhydrolem można wytłumaczyć tworzeniem się telluranów w silnie utleniającym środowisku ze względu na ich redukujący charakter. Podniesienie temperatury prowadzenia procesu przyspiesza reakcję. Ubytek masy wyższy niż dla trawienia kwasami wynika z wyższej masy cząsteczkowej telluranów względem krzemianów.

W dalszym etapie badań opracowana zostanie technologia odzysku kadmu z uwzględnieniem wpływu na środowisko naturalne oraz oznaczenie zawartości metali w roztworach po procesie trawienia. Planowany jest projekt badawczy wykorzystania metod innych niż klasyczna elektroliza do otrzymania wysokiej czystości srebra i kadmu z roztworów po trawieniu.

11. Podsumowanie

W pracy przedstawiono:

- 1) opracowanie metody delaminacji trzema metodami: mechaniczną, termiczną i chemiczną;
- 2) usuwanie metalizacji z powierzchni uszkodzonych ogniw z mono- i polikrystalicznego krzemu wraz z metodą odzysku srebra z roztworu po trawieniu;
- 3) trawienie próbek modułu cienkwarstwowego wykonanego z CdTe w ramach przygotowania do procesu odzysku materiałowego.

Stwierdzono, że:

- 1) Możliwy jest recykling materiałowy zużytych i uszkodzonych modułów I i II generacji.
- 2) Delaminacja jest kluczowym etapem technologii recyklingu determinującym dalsze etapy procesu. Najskuteczniejsze okazało się zastosowanie metody mechanicznej jako wstępu przed delaminacją termiczną, co pozwala na ograniczenie zużycia energii elektrycznej.
- 3) Metalizacja srebrna z powierzchni ogniw krzemowych jest cennym materiałem do odzysku w procesie recyklingu. Najbardziej wydajnym okazał się proces trawienia sekwencyjnego z wykorzystaniem w pierwszym etapie kąpieli z 1M NaOH, a następnie 3M HNO₃ w podwyższonej temperaturze. Należy dopracować metody odzysku srebra z roztworów po procesie trawienia.
- 4) Alternatywą dla trawienia z wykorzystaniem roztworów nie mogą być pasty trawiące, ze względu na silne związanie pasty z powierzchnią ogniw w procesie wypiekania.
- 5) Ważne jest opracowanie prostej i bezpiecznej dla środowiska technologii recyklingu modułów wykonanych w technologii cienkwarstwowej z tellurku kadmu. Proces trawienia z wykorzystaniem perhydrofluorowodoru daje obiecujące efekty i stanowi alternatywę, dla mieszanin silnie żrących.

Spis literatury

- [1] REN21, *Renewables 2017: global status report*, vol. 72, no. October 2016. 2017.
- [2] K. Kushiya, M. Tanaka, and M. Ohshita, "Development of recycling and reuse technologies for large-area Cu(InGa)Se₂-based thin-film modules," *3rd World Conf. Photovolt. Energy Convers.*, pp. 1892–1895, 2003.
- [3] A. Paiano, "Photovoltaic waste assessment in Italy," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 99–112, 2015.
- [4] F. Cucchiella, I. D'adamio, and P. Rosa, "End-of-Life of used photovoltaic modules: A financial analysis," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 47, pp. 552–561, 2015.
- [5] K. Agroui, A. Belghachi, G. Collins, and J. Farenc, "Quality control of EVA encapsulant in photovoltaic module process and outdoor exposure," *Desalination*, vol. 209, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 1–9, 2007.
- [6] K. Agroui, A. Maallemi, M. Boumaour, G. Collins, and M. Salama, "Thermal stability of slow and fast cure EVA encapsulant material for photovoltaic module manufacturing process," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 15, pp. 2509–2514, 2006.
- [7] M. Tamaro, J. Rimauro, V. Fiandra, and A. Salluzzo, "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," *Renew. Energy*, vol. 81, pp. 103–112, 2015.
- [8] D. Zeng, M. Born, and K. Wambach, "Pyrolysis of EVA and its application in recycling of photovoltaic modules," *J. Environ. Sci.*, vol. 16, no. 6, pp. 889–893, 2004.
- [9] "Material Properties." [Online]. Available: <http://www.matweb.com>. [Accessed: 22-Jun-2016].
- [10] E. Radziemska, P. Ostrowski, H. Janik, K. Leszkowski, and P. Sielicki, "The research of physico-chemical properties of EVA copolymer for recycling of photovoltaic modules," in *ECOpole*, 2010, pp. 187–192.
- [11] S. W. Glunz, R. Preu, and D. Biro, "Crystalline Silicon Solar Cells - State-of-the-Art and Future Developments," in *Comprehensive Renewable Energy*, vol. 1, Elsevier, 2012, pp. 65–95.
- [12] E. Klugmann-Radziemska, "Fotowoltaika w teorii i praktyce." Wydawnictwo BTC, Warszawa-Legionowo, p. 155, 2010.
- [13] A. Müller, S. Schlenker, and K. Wambach, "Recycling of silicon, environmental footprints and economics," *23rd Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, pp. 1066–

1070, 2008.

- [14] A. J. (Augustin J. McEvoy, T. Markvart, and L. Castañer, *Solar cells : materials, manufacture and operation*. Elsevier, 2013.
- [15] T. Rodziewicz, A. Zaremba, and M. Waclawek, “Photovoltaics: Solar Energy Resources and the Possibility of Their Use,” *ECOL CHEM ENG S.*, vol. 23, no. 1, pp. 9–32, 2016.
- [16] G. Frydrychowicz-Jastrzębska and A. Bugała, “Ogniwa z diselenku indowomiedziowego (CIS) i ich modyfikacje (CIGS , CIBS),” *Electr. Eng.*, no. 87, pp. 11–21, 2016.
- [17] H. F. Wolf, *Półprzewodniki*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo Techniczne, 1975.
- [18] V. M. Fthenakis, “Overview of potential hazards,” in *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, T. Markvart and L. Castaner, Eds. Elsevier, 2003.
- [19] (WEEE), “Dyrektywa 2012/19/EU Parlamentu Europejskiego z dn. 4 lipca 2012 dot. Zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego.”
- [20] (RoHS), “Dyrektywa 2011/65/UE parlamentu Europejskiejgo z dn. 8 czerwca 2011 dot. Ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym.”
- [21] M. Shibasaki, N. Warburg, J. Springer, and S. Lombardelli, “Recycling of Thin Film solar modules Life Cycle Assessment case study,” *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. Sept 4-8, Dresden. pp. 2014–2017, 2006.
- [22] E. Klugmann-Radziemska, “Recycling and reuse treatment technologies for photovoltaic cells and modules-A review,” *Recycling: Processes, Costs and Benefits*. pp. 205–221, 2011.
- [23] J. Tao and S. Yu, “Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 108–124, 2015.
- [24] A. Müller, I. Röver, K. Wambach, and D. W. von Ramin-Marro, “Recovery of high value material of different photovoltaic technologies,” in *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2007, pp. 2613–2616.
- [25] K. Wambach, E. Bombach, A. Muller, and I. Rover, “Recycling of Solar Cells and Modules - Recent Improvements,” in *20th, European photovoltaic solar energy conference*, 2005, pp. 3214–3217.
- [26] E. Klugmann-Radziemska, *Recyvlng of Photovoltaic Solar Cells and Modules - The State-Of-Art*, vol. 7. 2014.

- [27] J. R. Bohland, I. I. Anisimov, and T. Dapkus, "Economic recycling of CdTe photovoltaic modules," *26th Photovolt. Spec. Conf.*, vol. Sept 30-Oct, pp. 355–358, 1997.
- [28] M. Marwede, W. Berger, M. Schlummer, A. Mäurer, and A. Reller, "Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste - Current feasible processes," *Renew. Energy*, vol. 55, pp. 220–229, 2013.
- [29] M. Held, "Life cycle assessment of CdTe module recycling," *24th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, pp. 2370–2375, 2009.
- [30] T. Doi, I. Tsuda, H. Unagida, A. Murata, K. Sakuta, and K. Kurokawa, "Experimental study on PV module recycling with organic solvent method," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, pp. 397–403, 2001.
- [31] S. Kang, S. Yoo, J. Lee, B. Boo, and H. Ryu, "Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules," *Renew. Energy*, vol. 47, pp. 152–159, 2012.
- [32] M. D. Campo, B. Dieter, R. Gegenwart, and J. Beier, "Process for Recycling CdTe/CdS Thin Film Solar Cell Modules," US 6,572,782 B2, 2003.
- [33] W. Berger, F.-G. Simon, K. Weimann, and E. A. Alsema, "A novel approach for the recycling of thin film photovoltaic modules," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 54, no. 10, pp. 711–718, 2010.
- [34] E. Klugmann-Radziemska, W. Grzesiak, and A. Bieńkowski, "Sposób zagospodarowania uszkodzonych mechanicznie krzemowych ogniw fotowoltaicznych," P.392345.
- [35] I. Röver, G. Roewer, K. Bohmhammel, and K. Wambach, "Reactivity of crystalline silicon in the system HF-HNO₃-H₂O (a novel study)," in *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 7-11 June, Paris, 2004*, pp. 895–898.
- [36] K. Wambach, "Recycling of solar cells and photovoltaic modules," in *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 7-11 June, Paris, 2004*, pp. 2018–2023.
- [37] S. Nieland, U. Neuhaus, T. Pfaff, and E. Rädlein, "New approaches for component recycling of crystalline solar modules," in *Electronics Goes Green, 2012*, pp. 1–5.
- [38] R. E. Goozner, W. F. Drinkard, M. O. Long, and C. M. Byrd, "A process to recycle thin film PV materials," *26th Photovolt. Spec. Conf.*, vol. Sept 30-Oct, pp. 1161–1163, 1997.
- [39] G. Sapich, K. Weimann, W. Berger, and C. Adam, "Sustainable Recovery of Tellurium

- and Indium from Thin Film Photovoltaic Modules: EU-LIFE Project Resolved,” 2007.
- [40] R. E. Goozner, M. O. Long, and W. F. Drinkard, “Recycling of CdTe photovoltaic waste,” US005897685A, 1999.
- [41] V. M. Fthenakis, P. Duby, W. Wang, C. Graves, and A. Belova, “Recycling of CdTe Photovoltaic Modules: Recovery of Cadmium and Tellurium,” *21st Eur. Photovolt. Sol. energy Conf.*, pp. 2539–2541, 2006.
- [42] E. Klugmann-Radziemska and A. Kuczyńska, “Recovery of materials in chemical recycling of photovoltaic modules of 1st and 2nd generation Odzysk materiałów w procesach chemicznych recyklingu modułów fotowoltaicznych I i II generacji,” *Przem. Chem.*, vol. 1, no. 2, pp. 140–143, 2016.
- [43] J. Shin, J. Park, and N. Park, “A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 162, pp. 1–6, 2017.
- [44] W. Stockum, O. Doll, and I. Koehler, “Process for the production of solar cells comprising a selective emitter,” US 2012/0214270 A1, 2012.
- [45] P. Dias, S. Javimczik, M. Benevit, H. Veit, and A. M. Bernardes, “Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules,” *Waste Manag.*, vol. 57, pp. 220–225, 2016.
- [46] H. Podsiadło and A. Sibirska, “Metody oznaczania srebra w ściekach z działu fotoreprodukcji . Część III,” *Świat Druk.*, no. 5, 2002.
- [47] Z. Szmal and T. Lipiec, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*. Warszawa: Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, 1988.
- [48] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 2002.
- [49] H. Podsiadło and A. Sibirska, “Metody oznaczania srebra w ściekach z działu fotoreprodukcji . Część IV,” *Świat Druk.*, no. 6, 2002.
- [50] H. Podsiadło and A. Sibirska, “Metody oznaczania srebra w ściekach z działu fotoreprodukcji . Część III,” *Świat Druk.*, no. 4, 2002.
- [51] S. O. Masebinu and E. Muzenda, “Review of Silver Recovery Techniques from Radiographic Effluent and X-ray Film Waste,” *World Congr. Eng. Comput. Sci.*, vol. II, 2014.
- [52] C. Choi and Y. Cui, “Recovery of silver from wastewater coupled with power generation using a microbial fuel cell,” *Bioresour. Technol.*, vol. 107, pp. 522–525, 2012.

- [53] R. Dimeska, P. S. Murray, S. F. Ralph, and G. G. Wallace, “Electroless recovery of silver by inherently conducting polymer powders, membranes and composite materials,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 13, pp. 4520–4530, 2006.
- [54] H.-C. Tao, Z.-Y. Gao, H. Ding, N. Xu, and W.-M. Wu, “Recovery of silver from silver(I)-containing solutions in bioelectrochemical reactors,” *Bioresour. Technol.*, vol. 111, pp. 92–97, 2012.
- [55] S. Menezes, “Electrochemical solutions to some thin-film PV manufacturing issues,” *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 278–282, 2000.
- [56] W. F. Drinkard, Jr., M. O. Long, and R. E. Goozner, “Recycling of CIS photovoltaic waste,” 1997.
- [57] J. Schwarze, “SENSE Report Summary,” STUTTGART, 2007.
- [58] U. Loser and W. D. Palitzsch, “Technisches Verfahren zum Recycling von Dünnschichtsolarzellenmodulen,” DE102008058530A1, 2008.
- [59] A. M. K. Gustafsson, “Recycling of CIGS solar cell waste materials,” Chalmers University of Technology, 2014.
- [60] A. Król and T. Mazurek, *Metalurgia cynku i kadmu*. Katowice: Wydawnictwo “Śląsk,” 1965.
- [61] W. Adamczyk, *Ekologia wyrobów*. Warszawa: Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, 2004.
- [62] H. Kim, K. Cha, V. M. Fthenakis, P. Sinha, and T. Hur, “Life cycle assessment of cadmium telluride photovoltaic (CdTe PV) systems,” *Sol. Energy*, vol. 103, pp. 78–88, 2014.
- [63] V. M. Fthenakis and H. C. Kim, “Photovoltaics: Life-cycle analyses,” *Sol. Energy*, vol. 85, pp. 1609–1628, 2011.
- [64] S. Gerbinet, S. Belboom, and A. Léonard, “Life Cycle Analysis (LCA) of photovoltaic panels: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 747–753, 2014.
- [65] E. A. Alsema and M. J. de Wild-Scholten, “The real environmental impacts of crystalline silicon pv modules: An analysis based on up-to-date manufacturers data,” *20th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, pp. 3173–3176, 2005.
- [66] S. Dubey, N. Y. Jadhav, and B. Zakirova, “Socio-economic and environmental impacts of silicon based photovoltaic (PV) technologies,” *Energy Procedia*, vol. 33, pp. 322–334, 2013.
- [67] A. Müller, K. Wambach, and E. A. Alsema, “Life cycle analysis of a solar module recycling process,” *20th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, pp. 3211–3213, 2005.

- [68] A. Stamp, P. A. Wäger, and S. Hellweg, “Linking energy scenarios with metal demand modeling-The case of indium in CIGS solar cells,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 93, pp. 156–167, 2014.
- [69] N. C. McDonald and J. M. Pearce, “Producer responsibility and recycling solar photovoltaic modules,” *Energy Policy*, vol. 38, no. 11, pp. 7041–7047, 2010.
- [70] L. Frisson *et al.*, “Recent improvements in industrial PV module recycling,” *16th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, 2000.
- [71] E. Klugmann-Radziemska and P. Ostrowski, “Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules,” *Renew. Energy*, vol. 35, no. 8, pp. 1751–1759, 2010.
- [72] T. Y. Wang, J. C. Hsiao, and C. H. Du, “Recycling of materials from silicon base solar cell module,” in *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2012, pp. 2355–2358.
- [73] W. Palitzsch and U. Loser, “A new and intelligent de-metalization step of broken silicon cells and silicon cell production waste in the recycling procedure of crystalline si modules,” in *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2011, pp. 3269–3270.
- [74] U. Loser and W. Palitzsch, “Method for concentrating metals from scrap containing metal,” US20160053343A1, 2016.
- [75] E. A. Abdel-Aal and F. E. Farghaly, “Preparation of silver powders in micron size from used photographic films via leaching–cementation technique,” *Powder Technol.*, vol. 178, no. 1, pp. 51–55, 2007.
- [76] U. Condomitti, A. T. Silveira, G. W. Condomitti, S. H. Toma, K. Araki, and H. E. Toma, “Silver recovery using electrochemically active magnetite coated carbon particles,” *Hydrometallurgy*, vol. 147–148, pp. 241–245, 2014.
- [77] B. Tang, G. Yu, J. Fang, and T. Shi, “Recovery of high-purity silver directly from dilute effluents by an emulsion liquid membrane-crystallization process,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 377–383, 2010.
- [78] A. Troupis, A. Hiskia, and E. Papaconstantinou, “Photocatalytic reduction—recovery of silver using polyoxometalates,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 42, pp. 305–315, 2003.
- [79] K. Kushiya, M. Ohshita, and M. Tanaka, “Development of recycling and reuse technologies for large area Cu(InGa)Se₂-Based thin-film modules,” in *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2003, pp. 1892–1895.
- [80] W. Stark and M. Jaunich, “Investigation of Ethylene / Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA,” *Polym. Test.*, vol. 30, no. 2, pp. 236–242, 2011.
- [81] A. Kuczyńska-Łażewska and E. Klugmann-Radziemska, “Kluczowe zagadnienia

procesu recyklingu zużytych modułów fotowoltaicznych I i II generacji,” *Zesz. Nauk. Inst. Gospod. Surowcami Miner. Energią Pol. Akad. Nauk*, vol. 102, pp. 329–342, 2018.

- [82] A. Kuczyńska-Łażewska, E. Klugmann-Radziemska, Z. Sobczak, and T. Klimczuk, “Recovery of silver metallization from damaged silicon cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 176, pp. 190–195, 2017.

Spis rysunków

<i>Rysunek 1 Stosowane obecnie technologie PV i przewidywania na przyszłość [3]</i>	7
<i>Rysunek 2 Wykres analizy termicznej próbki EVA [10]</i>	10
<i>Rysunek 3 Wytwarzanie mono- i polikrystalicznych krzemowych ogniw fotowoltaicznych [13]</i>	12
<i>Rysunek 4 Trzy kroki nadruku kontaktów na powierzchni płytki krzemowej [11]</i>	13
<i>Rysunek 5 Schemat procesu recyklingu cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego</i>	17
<i>Rysunek 6 Procentowy udział masy poszczególnych materiałów w cienkowarstwowym modułach fotowoltaicznych a- CIGS, b- CdTe [27]</i>	21
<i>Rysunek 7 Schemat procesu recyklingu ogniw cienkowarstwowym na bazie CdTe [41]</i>	22
<i>Rysunek 8 Schemat procesu recyklingu ogniw cienkowarstwowym na bazie CIGS [41]</i>	22
<i>Rysunek 9 Schemat procesu odzysku materiałowego z modułów CIGS [58]</i>	29
<i>Rysunek 10 Najważniejsze strumienie procesu recyklingu stosowanego przez Deutsche Solar [66].</i>	32
<i>Rysunek 11 Udział procesu recyklingu firmy Deutsche Solar w poszczególnych kategoriach wpływu. [66]</i>	33
<i>Rysunek 12 Wynik analizy opłacalności procesu recyklingu modułów CdTe, CIGS w porównaniu do c-Si i p-Si [68]</i>	34
<i>Rysunek 13 Schemat przeprowadzonych badań</i>	42
<i>Rysunek 14 Próbkę folii wyprodukowane przez różnych producentów</i>	43
<i>Rysunek 15 Etapy oznaczania glinu w metalizacji tylnej: A-dodatek aluminium, B-kłaczkowy osad, C-odbarwienie roztworu po dodaniu amoniaku.</i>	46
<i>Rysunek 16 Etapy oznaczania srebra w metalizacji przedniej: A-czyste ogniwo, B-dodatek HNO₃, C-dodatek KI.</i>	47
<i>Rysunek 17 Etapy oznaczania srebra w metalizacji tylnej: A-czyste ogniwo, B-dodatek HNO₃, C-dodatek KI.</i>	47
<i>Rysunek 18 Wyniki analizy termicznej DSC próbek EVA – podczas pierwszego procesu ogrzewania</i>	53
<i>Rysunek 19 Fragmenty modułu po zmieleniu w młynie firmy Retsch</i>	54
<i>Rysunek 20 Fragmenty modułu po zmieleniu w młynach firmy Fritsch</i>	54
<i>Rysunek 21 Widok próbek folii EVA po delaminacji termicznej prowadzonej przez 3 h w różnych temperaturach</i>	55

<i>Rysunek 22 Względny ubytek masy podczas delaminacji termicznej przez 3 h fragmentów modułu oraz folii EVA</i>	56
<i>Rysunek 23 Względny ubytek masy podczas delaminacji termicznej przez 5 h dla fragmentów modułu oraz próbek folii EVA</i>	56
<i>Rysunek 24 Porównanie wszystkich wyników otrzymanych dla delaminacji termicznej próbek folii EVA i fragmentów modułu [80]</i>	57
<i>Rysunek 25 Wyniki delaminacji termicznej prowadzonej w 700°C przez 3 h folii EVA różnych producentów</i>	58
<i>Rysunek 26 Próbki ogniw krzemowych zmielone w młynie firmy Retsch</i>	61
<i>Rysunek 27 Zdjęcia próbek A- przed procesem trawienia, B- po 1h trawienia 1M HNO₃ w 50°C, C- po 15 min procesie trawienia 1M NaOH w 30°C</i>	61
<i>Rysunek 28 Względny ubytek masy dla pojedynczych roztworów trawiących dla fragmentów ogniw [81]</i>	62
<i>Rysunek 29 Względny ubytek masy podczas trawienia dla pojedynczych roztworów trawiących dla próbek zmielonych ogniw</i>	63
<i>Rysunek 30 Względny ubytek masy w procesie trawienia sekwencyjnego</i>	64
<i>Rysunek 31 Stężenie srebra w roztworze 3 M HNO₃ po usunięciu metalizacji w zależności od czasu prowadzenia procesu trawienia w temperaturze 30°C i 50°C</i>	65
<i>Rysunek 32 Krzywa kalibracyjna dla ASA</i>	66
<i>Rysunek 33 Oznaczenie stężenia srebra przy użyciu techniki ASA w roztworze 3M HNO₃ po usunięciu metalizacji w funkcji czasu roztwarzania</i>	66
<i>Rysunek 34 Krzywa kalibracyjna dla oznaczenia spektrofotometrycznego z wykorzystaniem eozyny</i>	67
<i>Rysunek 35 Oznaczenie spektrofotometryczne stężenia srebra w roztworze 3M HNO₃ po usunięciu metalizacji w funkcji czasu roztwarzania</i>	67
<i>Rysunek 36 Wyniki oznaczania zawartości srebra w roztworze trawiącym w funkcji czasu trawienia przy pomocy testów kuwetowych</i>	68
<i>Rysunek 37 Zdjęcia SEM przedniego kontaktu A- przed procesem trawienia, B – po 1h trawieniu roztworem 1M HNO₃ w 50°C i tylny kontakt C- przed procesem trawienia, D – po procesie 30 min trawienia roztworem 1M NaOH w 50°C [81]</i>	69
<i>Rysunek 38 Analiza EDX składu próbki po 1h procesie trawienia w 1M HNO₃ w 50°C [81]</i>	70
<i>Rysunek 39 Próbki ogniw pokryte pastą trawiącą nr 2 po wypiekaniu w 320°C</i>	71
<i>Rysunek 40 Wyniki trawienia próbek zmielonego modułu cienkwarstwowego z CdTe przed (A) i po (B) procesie delaminacji termicznej</i>	72

<i>Rysunek 41 Wyniki trawienia próbek zmielonego modułu cienkowarstwowego wykonanego z CdTe.....</i>	<i>72</i>
<i>Rysunek 42 Zdjęcia SEM proszków cienkowarstwowch A- przed procesem trawienia, B- po 3h wypiekanu w 600°C, C- po 3h wypiekanu w 700°C, D- po 2h trawieniu roztworem 3M HNO₃ w 50°C, E- po 2h procesie trawienia roztworem 1M H₂SO₄ w 50°C, oraz F- po 2h trawieniu roztworem 30% H₂O₂ w 50°C.....</i>	<i>74</i>
<i>Rysunek 43 Analiza EDX składu próbki przed procesem trawienia.</i>	<i>75</i>
<i>Rysunek 44 Analiza XPS składu próbki Cd-p - przed procesem trawienia, Cd-600 – po wypiekanu w 600°C, oraz Cd-600-2N – po 2h procesie trawienia w 3M HNO₃.</i>	<i>76</i>

Spis tabel

<i>Tabela 1 Skład modułów wykonanych z x-Si, CdTe, CIGS [4]</i>	8
<i>Tabela 2 Wybrane właściwości kopolimeru etylenu i octanu winylu (EVA) [9]</i>	9
<i>Tabela 3 Wpływ rozpuszczalników organicznych na właściwości folii EVA [30], [29]</i>	19
<i>Tabela 4 Składy przykładowych past trawiących firmy Merck [43]</i>	23
<i>Tabela 5 Przykłady związków kompleksujących oraz maksimów absorpcji kompleksów [45].</i>	25
<i>Tabela 6 Podsumowanie procesów recyklingu krzemowych modułów fotowoltaicznych</i>	36
<i>Tabela 7 Podsumowanie procesów odzysku srebra z roztworów</i>	37
<i>Tabela 8 Podsumowanie procesów recyklingu cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych</i>	38
<i>Tabela 9 Właściwości fizyczne, chemiczne i optyczne próbek EVA [24]</i>	44
<i>Tabela 10 Skład past trawiących na podstawie patentu firmy Merck [43]</i>	51
<i>Tabela 11 Wyniki delaminacji chemicznej fragmentów folii kopolimeru EVA w wybranych rozpuszczalnikach</i>	59
<i>Tabela 12 Wyniki delaminacji chemicznej fragmentów modułu z użyciem wybranych rozpuszczalników</i>	59
<i>Tabela 13 Wynik rozpuszczania próbek różnych producentów w chloroformie</i>	60
<i>Tabela 14 Wynik rozpuszczania próbek różnych producentów w toluenie</i>	60

Spis dorobku

Publikacje naukowe:

1. Kuczyńska-Łażewska A., Klugmann-Radziemska E., Sobczak Z., Klimczuk T.: Recovery of silver metallization from damaged silicon cells// SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS. -Vol. 176, (2018), s.190-195 - 10.1016/j.solmat.2017.12.004; IF=4.784; Q1
2. Klugmann-Radziemska E., Kuczyńska A.: Odzysk materiałów w procesach chemicznych recyklingu modułów fotowoltaicznych I i II generacji// PRZEMYSŁ CHEMICZNY, nr. 2 (2016), s.306-309 - 10.15199/62.2016.2.24; IF= 0.385; Q4
3. Kuczyńska-Łażewska A., Klugmann-Radziemska E.: Kluczowe zagadnienia procesu recyklingu zużytych modułów fotowoltaicznych I i II generacji// Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN. -, nr. 102 (2018), s.329-342
4. Klugmann-Radziemska E., Kuczyńska A.: Technologie recyklingu modułów PV// Czysta Energia, nr. 7-8 (167-168) (2015), s.36-39
5. Klugmann-Radziemska E., Kuczyńska A.: Technologie recyklingu modułów fotowoltaicznych: krzemowych i cienkowarstwowych // Recykling, Vol. 6., nr. 174 (2015), s.24-26

Wystąpienia na konferencjach naukowych:

1. Plakat naukowy pt.: „Wstęp do recyklingu ogniw fotowoltaicznych II generacji” podczas Krajowej Konferencji Nauki i Przemysłu "Fotowoltaika 2020" w Rytrze 12-15.04.2018 r.
2. Wystąpienie ustne pt.: „Kluczowe problemy procesu recyklingu zużytych modułów fotowoltaicznych II generacji” podczas Forum Gospodarki Energetycznej w Krakowie 19-20.03.2018 r.
3. Plakat naukowy pt.: „Usuwanie metalizacji - kontaktu dolnego i górnego – z uszkodzonych lub zużytych fotowoltaicznych ogniw krzemowych” podczas 58. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Gdańsku 21-25.09.2015 r.