

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego

Rozprawa doktorska

**PROCESY TERMICZNE I CHEMICZNE W RECYKLINGU OGNIW
I MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH Z KRYSTALICZNEGO KRZEMU**

mgr inż. Piotr Ostrowski

Promotor: dr hab. Ewa Klugmann- Radziemska, prof. nadzw. PG

Gdańsk 2010

Pragnę podziękować pani prof. dr hab. E. Klugmann- Radziemskiej za umożliwienie podjęcia pracy badawczej w fascynującej dziedzinie, jaką jest fotowoltaika. Przyjazną atmosferę, nieustanną mobilizację oraz możliwość dogłębnej dyskusji nad pojawiającymi się wątpliwościami podczas realizacji pracy.

Za cenne uwagi i udostępnienie aparatury badawczej dziękuję panom: dr Markowi Lipińskiemu, dr Piotrowi Pankowi, dr inż. Kazimierzowi Drabczykowi- pracownikom Laboratorium Fotowoltaicznego IMIM PAN w Kozach, pani dr hab. inż. Helenie Janik z Katedry Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, dr hab. inż. Markowi Szkodo z katedry Inżynierii Materiałowej Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej oraz dr hab. inż. Adamowi Cenianowi z Instytutu Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku.

Spis treści

1. Wstęp	7
2. Wprowadzenie do tematyki	9
2.1. Rozwój fotowoltaiki na świecie i w Polsce	9
2.2. Materiały stosowane w przemyśle fotowoltaicznym	15
2.2.1. Proces wytwarzania ogniw fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu	19
2.3. Charakterystyka komercyjnych krzemowych modułów PV	23
2.3.1. Podstawowe obszary zastosowań ogniw słonecznych	24
3. Część teoretyczna	29
3.1. Zapotrzebowanie na krzem w sektorze elektronicznym i fotowoltaicznym	29
3.2. Źródła odpadów w przemyśle fotowoltaicznym	31
3.3. Analiza uszkodzeń i mechanizmów degradacji krzemowych ogniw i modułów PV	37
3.4. Najczęściej występujące uszkodzenia urządzeń fotowoltaicznych	39
3.4.1. Uszkodzenia ogniw PV	39
3.4.2. Uszkodzenia modułów PV	43
3.5. Przewidywania dotyczące ilości odpadów i możliwości ich zagospodarowania	46
3.6. Usuwanie odpadów sektora fotowoltaicznego	48
3.6.1. Aspekt środowiskowy utylizacji modułów PV	49
3.6.2. Aspekt środowiskowy recyklingu modułów PV	50
3.7. Pilotażowe instalacje recyklingu modułów fotowoltaicznych	52
3.8. Możliwości technologiczne recyklingu krzemowych ogniw i modułów PV- analiza doniesień literaturowych.	55
3.9. Właściwości krzemu	58
3.10. Mechanizm trawienia krzemu w procesie recyklingu ogniw PV	59
3.10.1. Trawienie mokre	60
3.10.2. Trawienie suche	62
3.11. Odzysk krzemowego podłoża bazowego ze zużytych ogniw PV	62
3.11.1. Usuwanie kontaktów metalicznych	63
3.11.2. Usuwanie warstwy antyrefleksyjnej (ARC) i złącza p- n	64
3.12. Podsumowanie przeglądu literatury	64
4. Cel i zakres pracy	65
5. Część doświadczalna	66
5.1. Koncepcja kompleksowego procesu recyklingu krzemowych ogniw i modułów PV	66
5.2. Separacja ogniw ze zużytych modułów PV- metodyka badawcza	67
5.3. Badania własności fizyko- chemicznych kopolimeru EVA oraz Tedlaru [®] pod kątem recyklingu	69

5.3.1. Własności wytrzymałościowe EVA oraz Tedlaru [®]	70
5.3.2. Omówienie przeprowadzonych badań właściwości kopolimeru EVA oraz Tedlaru [®]	72
5.4. Chemiczna separacja ogniw PV z modułu PV	73
5.4.1. Omówienie wyników chemicznej separacji ogniw PV pod kątem recyklingu	74
5.5. Termiczna separacja ogniw PV ze zużytych modułów PV	74
5.5.1 Termiczna separacja ogniw PV ze zużytych modułów PV- aparatura pomiarowa	75
5.5.2. Termiczna separacja ogniw ze zużytych modułów PV- badania	75
5.5.3. Omówienie wyników- termicznej separacji ogniw PV pod kątem recyklingu	82
5.6. Badania powierzchni krzemowych ogniw PV	83
5.6.1. Określenia materiałów występujących na powierzchni ogniw PV- omówienie wyników... ..	87
5.7. Oczyszczanie powierzchni ogniw PV wydzielonych ze zużytych modułów PV	87
5.7.1 Laserowe oczyszczanie powierzchni zużytych krzemowych ogniw PV	88
5.7.2. Omówienie otrzymanych wyników oczyszczania powierzchni ogniw PV	90
5.8. Chemiczne oczyszczanie powierzchni ogniw PV wydzielonych ze zużytych modułów PV	90
5.8.1. Materiały stosowane podczas badań	92
5.8.2. Metodyka badawcza- budowa stanowiska	94
5.9. Preparatyka próbek	95
5.9.1. Cięcie nożem diamentowym	95
5.9.2. Cięcie laserowe	96
5.9.3. Ultradźwiękowe oczyszczanie próbek	97
5.10. Usuwanie metalizacji tylnej z ogniw PV	97
5.10.1. Dobór optymalnej temperatury procesu roztwarzania kontaktów Al	99
5.10.2. Dobór optymalnego stężenia roztworu KOH	99
5.10.3. Usuwanie metalizacji tylnej- omówienie otrzymanych wyników	100
5.11. Usuwanie metalizacji przedniej z krzemowych ogniw PV	101
5.11.1. Dobór optymalnego stężenia roztworu HNO ₃	101
5.11.2. Omówienie otrzymanych wyników usuwania metalizacji przedniej	102
5.12. Usuwanie warstwy ARC i złącza p- n ze zużytych krzemowych ogniw PV	102
5.12.1. Usuwanie warstw: ARC, metalizacji Ag i złącza p- n z krzemowych ogniw PV w mieszaninach na bazie kwasu fluorokrzemowego	103
5.12.2. Omówienie otrzymanych wyników usuwania warstw: ARC, metalizacji Ag i złącza p- n ..	105
5.12.3. Usuwanie warstw: ARC, metalizacji Ag i złącza p- n z ogniw PV z zastosowaniem mieszanin na bazie kwasu fluorowodorowego	107
5.12.4. Usuwanie warstw: ARC, metalizacji Ag i złącza p- n z krzemowych ogniw PV z zastosowaniem mieszanin na bazie HF z dodatkiem wody bromowej	107

5.12.5. Omówienie wyników usuwania warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n w mieszaninie przygotowanej na bazie HF	108
5.12.6. Usuwanie warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n w mieszaninie przygotowanej na bazie HF z dodatkiem nadtlenu wodoru	110
5.12.7. Usuwanie warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n w mieszaninie przygotowanej na bazie HF z dodatkiem azotanu srebra	111
5.12.8. Usuwanie warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n w mieszaninie przygotowanej na bazie HF z dodatkiem azotan miedzi(II), trihydrat	111
5.12.9. Usuwanie warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n w mieszaninie przygotowanej na bazie HF z dodatkiem jodku potasu	112
5.12.10. Omówienie otrzymanych wyników usuwania warstwy ARC, metalizacji Ag oraz złącza p- n krzemowych ogniw PV w mieszaninach trójskładnikowych.....	112
5.13. Szybkość trawienia	116
5.13.1. Pomiar grubości	117
5.13.2. Omówienie otrzymanych wyników pomiaru grubości	118
5.13.3. Pomiar rezystancji powierzchniowej krzemowego podłoża bazowego	118
5.14. Badania mikroskopowe struktury powierzchni odzyskanego podłoża krzemowego	121
5.14.1. Omówienie otrzymanych wyników przeprowadzonych badań mikroskopowych	126
5.15. Określenie parametrów krzemowego podłoża bazowego odzyskanego z ogniwa PV.....	126
5.15.1. Omówienie badań przeprowadzonych na odzyskanych podłożu krzemowym.....	130
5.16. <i>Technologia wytwarzania fotowoltaicznych ogniw krzemowych z zastosowaniem podłoża krzemowego odzyskanego z ogniwa PV.....</i>	131
5.17. <i>Wyznaczenie parametrów ogniw PV, wytworzonych na bazie odzyskanego podłoża Si</i>	136
5.17.1. Omówienie otrzymanych wyników pomiarów eksploatacyjny wytworzonych ogniw PV na bazie odzyskanego podłoża krzemowego	137
5.18. <i>Ocena ekonomiczna recyklingu ogniw PV realizowanego w skali laboratoryjnej.....</i>	137
5.18.1. Usuwanie metalizacji aluminiowej i srebrzej z krzemowych ogniw PV	137
5.18.2. Usuwanie warstwy antyrefleksyjnej i złącza p- n z krzemowych ogniw PV	138
5.18.3. Omówienie wyników <i>oceny ekonomicznej recyklingu krzemowych ogniw PV</i>	141
5.19. Zagospodarowanie uszkodzonych ogniw PV będących odpadem produkcyjnym	142
5.19.1. Zagospodarowanie połamanych krzemowych ogniw PV na etapie produkcyjnym- omówienie wyników	145
5.20. Wytworzenie proszku krzemowego	145
5.20.1. Proszek krzemowy, uzyskany z uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych	145
5.21. Zagospodarowanie proszku krzemowego, wytworzonego z odzyskanych w procesie recyklingu uszkodzonych ogniw PV	151
5.21.1. Prasowanie proszku krzemowego w temperaturze pokojowej bez środka wiążącego ..	151

5.21.2. Prasowanie proszku krzemowego w podwyższonej temperaturze z wykorzystaniem środka wiążącego	152
5.21.3. Zagęszczanie proszku krzemowego, wytworzonego z uszkodzonych ogniw PV	152
5.21.4. Omówienie wyników prób wytwarzania proszku krzemowego.....	156
6. Koncepcja półautomatycznej instalacji recyklingu krzemowych ogniw PV	158
6.1. Projekt koncepcyjny instalacji recyklingu.....	158
6.1.1. Opis instalacji do odzysku materiałów ze zużytych krzemowych ogniw PV	161
6.2. Przykłady realizacji procesu recyklingu zużytych krzemowych ogniw PV	163
6.2.1. Przykład 1- HNO_3 : HF: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Br}_2$	163
6.2.2. Przykład 2- HNO_3 : HF : $\text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$	163
6.2.3. Przykład 3- HNO_3 : HF: CH_3COOH	163
6.2.4. Przykład 4- HF: H_2O_2 : H_2O	164
6.2.5. Przykład 5- H_2SiF_6 : HNO_3 : CH_3COOH	164
6.2.6. Przykład 6- HNO_3 : CH_3COOH : HF+ KJ	164
6.2.7. Przykład 7- HNO_3 : HF: $\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$	165
6.3. Dalsze perspektywy rozwoju technologii zagospodarowania i recyklingu zużytych ogniw i modułów PV	166
7. Podsumowanie i wnioski	167
8. Streszczenie	168
8.1. Streszczenie w języku polskim.....	168
8.2. Streszczenie w języku angielskim	169
9. Literatura	170
10. Dorobek naukowy.....	178
Artykuły w czasopiśmie wyróżnionym w JCR (ang. Journal Citation Reports)	178
Artykuły w czasopiśmie indeksowanym Master Journal List	178
Artykuły w czasopismach recenzowanych i innych wydawnictwach ciągłych	178
Zgłoszenia patentowe	180
Rozdziały, artykuły w książkach, dziełach zbiorowych, podręcznikach.....	180
Komunikaty, abstrakty, postery	180
Materiały pomocnicze: instrukcje, ćwiczenia, zadania	182
Udział w imprezach popularyzujących naukę.....	182
Osiągnięcia dydaktyczne	183
Wyróżnienia i nagrody.....	183

1. Wstęp

Przemysł fotowoltaiczny (PV), tak jak inne gałęzie przemysłu, wytwarza wyroby użytkowe. Podczas procesu produkcyjnego ogniw i modułów PV powstają także odpady. Przemysł PV na etapie produkcyjnym generuje odpady w postaci: resztek krzemu, pozostałych w tyglu, skrawków z części górnej, dolnej i bocznej walca krzemowego, proszku krzemowego powstałego podczas rozcinania monokrystalicznych walców i polikrystalicznych bloków krzemowych na płytki, odpad pochodzący z połamanych płytek krzemowych i ogniw PV, jak i ten pochodzący z przedwcześnie uszkodzonych modułów PV, a będący wynikiem niewłaściwego ich transportowania, montażu czy eksploatacji.

Ponadto po optymalnym czasie eksploatacyjnym, który dla modułów PV wynosi 20÷30 lat powstaje odpad w postaci zużytych (wyeksploatowanych) modułów PV. Obecnie problemy odpadów powstających na etapie produkcyjnym, jak i tych generowanych po fizycznym zużyciu się urządzeń przybiera na sile. Rosnąca w czasie skala problemu została zauważona przez kilka ośrodków zagranicznych, w których podjęto próby opracowania skutecznych sposobów zagospodarowania przybywających odpadów. W Polsce moduły PV instalowane są coraz chętniej na dachach czy fasadach budynków mieszkalnych, stają się także coraz częściej źródłem energii elektrycznej dla sygnalizacji ulicznej, morskiej i tym podobnych.

Zagadnienie recyklingu ogniw słonecznych jest nowe, a pierwsze sympozjum poświęcone tematyce związanej z problemem utylizacji ogniw zostało zorganizowane w 1992 roku w USA [18]. Pierwsze koncepcje zawracania materiałów odpadowych oraz odzyskanych z uszkodzonych, zużytych czy wyeksploatowanych modułów fotowoltaicznych do cyklu produkcyjnego w literaturze światowej pojawiły się pod koniec lat 90-tych, XX wieku [9, 10, 28, 36, 44, 77, 83]. Brak skutecznych metod zagospodarowania odpadów przemysłu PV trafnie zauważają w swoich pracach polscy uczeni. Autor pracy [81] wydanej w 2007 roku pisze: „Nieznane są ciągle koszty ekonomiczne utylizacji ogniw wyeksploatowanych- brak jest jeszcze doświadczeń w tym zakresie”. Z kolei w pracy [101] z roku 2008 czytamy: „Zakłada się dużą żywotność modułów PV oraz możliwość ponownego wykorzystania ogniw krzemowych po usunięciu zużytej obudowy, (...) chociaż w tym zakresie brak jest jeszcze odpowiednio długiej praktyki ...”. Obecnie uszkodzone lub zużyte moduły mogą być niskim kosztem transportowane na specjalnie przygotowane do tego składowiska odpadów, są to jednak przypadki rzadkie [18]. Szybki wzrost ilości instalowanych systemów fotowoltaicznych oznacza, że w niedalekiej przyszłości będziemy mieli problem, co zrobić z produktami, które osiągnęły kres eksploatacji [102]. Recykling może rozwiązać zarówno problemy środowiskowe, jak i uzupełnić niedostateczną podaż czystego krzemu. [86].

Technologia procesu zagospodarowania narastającej ilości odpadów w postaci zużytych modułów PV, nie została jak dotąd opracowana. Pojawiające się w formie opracowań pokonferencyjnych doniesienia zawierają szereg istotnych informacji odnośnie potencjalnych możliwości realizacji recyklingu modułów PV. Doświadczenia opisywane w literaturze światowej często nie ujawniają konkretnych wartości wielkości podstawowych parametrów realizacji procesu recyklingu (tj.: składu, rodzaju oraz stężenia stosowanych roztworów, zakresu temperatury, wydajności, ekonomii procesu). Problem ekologicznego zagospodarowania wyeksploatowanych modułów PV skłania do opracowania przyjaznej technologii ich ponownego wykorzystania.

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono możliwości zagospodarowania zużytych, wyeksploatowanych lub uszkodzonych krzemowych ogniw i modułów PV.

2. Wprowadzenie do tematyki

2.1. Rozwój fotowoltaiki na świecie i w Polsce

Fotowoltaika jest dziedziną nauki, zajmującą się bezpośrednią przemianą energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną. W ostatnim czasie coraz więcej ośrodków badawczych na całym świecie skupia swoją uwagę na problemach związanych z efektywniejszym wykorzystaniem energii słonecznej. W pierwszej fazie rozwój fotowoltaiki stymulowany był głównie przez kosmonautykę. Badania nad bezpośrednią konwersją przyspieszyły wyraźniej w dobie kryzysu naftowego oraz zwiększonego zainteresowania odnawialnymi źródłami energii. Można przypuszczać, że bezpośrednie przetwarzanie energii słonecznej na energię elektryczną będzie stanowić w najbliższej przyszłości spory wkład w rozwój energetyki światowej, zwiększając udział tak pozyskanej energii w globalnym bilansie energetycznym świata.

Promieniowanie słoneczne, docierające do powierzchni Ziemi, jest dla naszej planety znaczącym źródłem energii. Konwersja fotowoltaiczna polega na wykorzystaniu półprzewodników lub innych materiałów, mogących uczestniczyć w zamianie energii fotonów padającego promieniowania na energię elektryczną. Energia słoneczna jest w ten sposób wykorzystywana od XIX wieku [50, 55]:

1839 r.- Francuz Alexandre Becquerel odkrył efekt fotowoltaiczny.

1877 r.- Graham Bell wyprodukował pierwsze krzemowe ogniwo fotowoltaiczne.

1916 r.- polski chemik i metaloznawca Jan Czochrański odkrył powszechnie stosowaną do dzisiaj metodę otrzymywania monokryształów krzemu, zwana metodą Czochrańskiego (Cz).

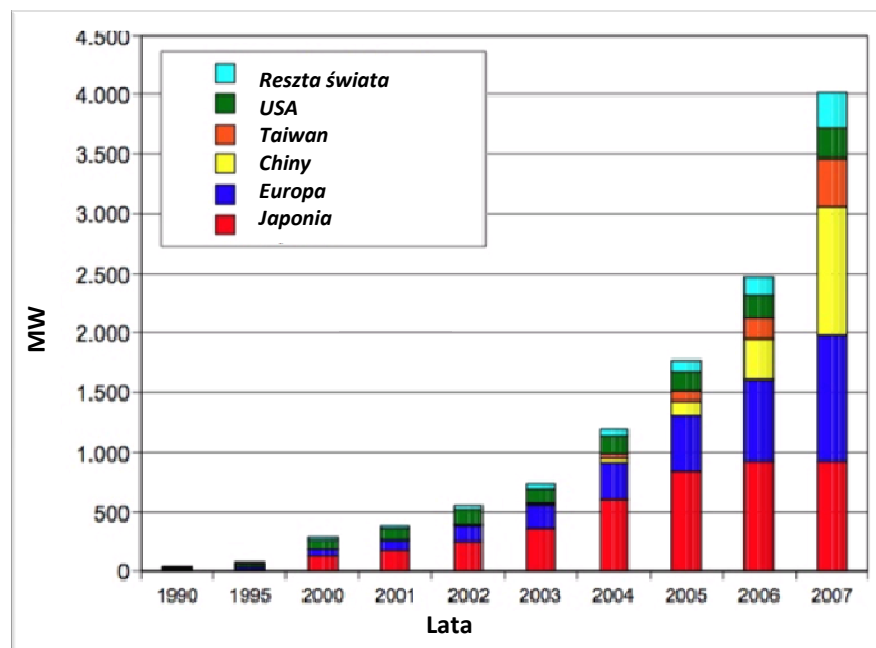
1921 r.- Albert Einstein otrzymał nagrodę Nobla za wkład w rozwój fizyki teoretycznej, a szczególnie za odkrycie praw rządzących zjawiskiem fotoelektrycznym w 1905 r.

1958 r.- sprawność konwersji fotowoltaicznej osiągnęła wartość 11 %. Powstał pierwszy sztuczny satelita ziemski i samochód zasilany ogniwami fotowoltaicznymi.

1966 r.- wytworzono pierwsze cienkowarstwowe ogniwo z materiałów półprzewodnikowych.

1989 r.- ogniwa fotowoltaiczne osiągnęły sprawność powyżej 20%.

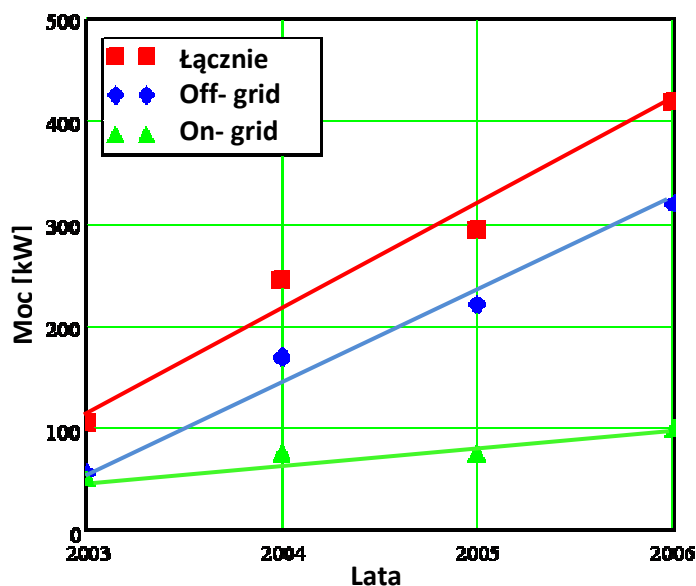
Analizując ostatnie 30 lat, można stwierdzić, że przemysł fotowoltaiczny rozwija się z roczną stopą wzrostu na poziomie 34%. W roku 2006 zanotowano na światowym rynku fotowoltaicznym 41% wzrost w stosunku do 2005, a jeszcze większy w roku 2007: 55% w stosunku do roku 2006 i to w okresie niedoboru podstawowego surowca, jakim jest krzem [57]. Na rys. 2. 1 przedstawiono światową produkcję ogniw i modułów PV w poszczególnych krajach, w latach 1990÷2008 w [MW], jak wynika z przedstawionego rysunku zainteresowanie systemami fotowoltaicznymi, zwłaszcza w ostatnich latach, wzrasta dynamicznie.



Rys. 2.1. Światowa produkcja ogniw/modułów PV od 1990 do 2008 [¹]

W 2007 r. światowa produkcja modułów PV osiągnęła roczny poziom 4 [GW_p]. Coroczny przyrost na przestrzeni ostatnich 5 lat utrzymuje się na poziomie 40%, co czyni fotowoltaikę jedną z najszybciej rozwijających się technologii. W odniesieniu do sytuacji w Polsce na koniec roku 2006 całkowita wartość zainstalowanej mocy urządzeń PV w Polsce osiągnęła próg nieco powyżej 400 [kW], w tym systemy przyłączone do sieci elektroenergetycznej (*ang. on-grid*) stanowiły około 320 [kW] oraz układy wolnostojące (*ang. off-grid*) około 100 [kW]. Pomimo niewielkiej mocy zainstalowanej, trend przedstawiony na rys. 2. 2 na charakter wyrażnie wzrostowy.

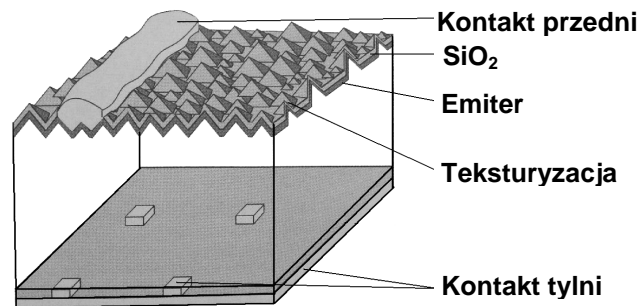
¹ PV News [Pvn 2008]. Photon International



Rys. 2.2. Skumulowana zainstalowana moc urządzeń PV w Polsce do roku 2006
(opracowano w oparciu o dane wg [78])

Systemy fotowoltaiczne stanowią proekologiczną alternatywę, dla konwencjonalnych źródeł zasilania [58]. Udział źródeł odnawialnych w pokryciu zapotrzebowania na energię pierwotną w Polsce wynosi obecnie niewiele ponad 2%, a w krajach rozwiniętych przeciętnie 5,6%, przy czym w niektórych z nich udział ten wynosi około 1/3 (np. w Szwecji- 37%, Austrii- 35%, Kanadzie- 29%). Urządzenia do konwersji energii promieniowania słonecznego mają szansę stać się dominującymi również w Polsce, jeśli tylko rozwojowi technologii tych niekonwencjonalnych źródeł energii towarzyszyć będzie spadek ich cen [59]. Sektor fotowoltaiczny w Polsce nabiera wyraźnie tempa. Wzrost zainteresowania urządzeniami PV jest korzystny, zarówno ze względu na dalszy rozwój badań w tym zakresie oraz rozwój nowych zakładów przemysłowych na terenie kraju. Znaczny wkład w rozwój produkcji ogniw krystalicznych miały prace badawcze Polaka Jana Czochralskiego i opracowane przez niego metoda wyciągania monokryształów. W Polsce pierwsze ogniwa zostały wytworzone pod koniec lat siedemdziesiątych XX wieku przez prof. W. Zdanowicza. Prace nad technologiami fotowoltaicznymi prowadzono w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Polskiej Akademii Nauki (ZFCS PAN) w Zabrze od roku 1973. Wynikiem prowadzonych prac badawczych było opracowanie technologii dyfuzyjnych i epitaksjalnych ogniw fotowoltaicznych ze złączem p- n. W latach 80 XX wieku prowadzono badania nad technologią produkcji ogniw fotowoltaicznych typu MIS. Ogniwa typu MIS (*ang. Metal- Insulator- Semiconductor*), układ typu metal- izolator- półprzewodnik charakteryzują się tym, że między metalem a półprzewodnikiem znajduje się cienka warstwa izolatora. W krzemowych przetwornikach typu MIS jako warstwę izolatora stosuje się SiO_x . Ogniwa tego typu posiadają istotną zaletę: są tańsze w odniesieniu do ogniw dyfuzyjnych oraz charakteryzują się większą sprawnością dla światła fioletowego i nadfioletowego. W Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach prowadzono prace nad technologiami umożliwiającymi

zwiększenie sprawności dyfuzyjnych ogniw słonecznych m. in. poprzez zastosowanie teksturyzacji powierzchni oraz stosowanie warstw antyrefleksyjnych.

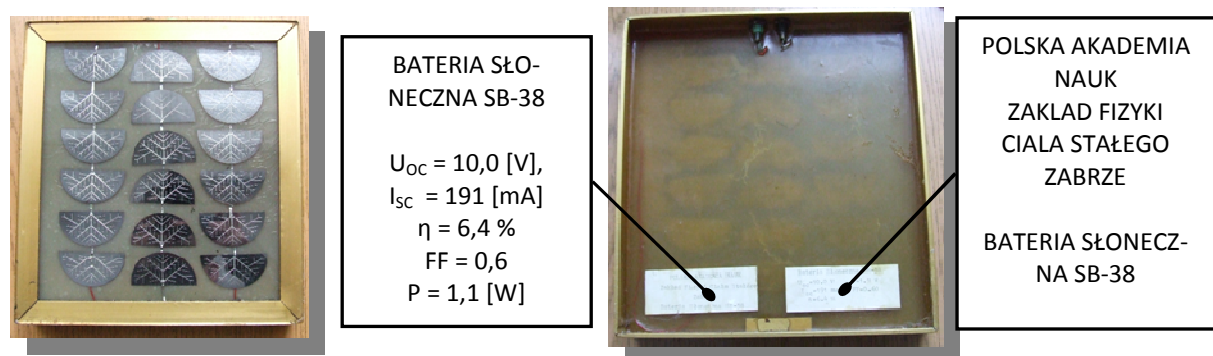


Rys. 2.3. Widok piramidalnej tekstury
(opracowanie własne)

Wprowadzenie piramidalnej tekstury (rys. 2. 3) powierzchni frontalnej ogniw krzemowych prowadzi w końcowym efekcie do poprawy sprawności konwersji w odniesieniu do ogniw konwencjonalnych, dzięki zwiększeniu absorpcji podającego promieniowania, co korzystnie wpływa na zwiększenie prądu zwarcia.

Możliwe jest także laserowe teksturyzowanie powierzchni krzemu [21, 63], którego efektem jest zmniejszenie współczynnika odbicia promieniowania słonecznego.

Na rys. 2. 4 zaprezentowano wersję jednej z pierwszych baterii słonecznej wytwarzanych w warunkach krajowych w skali laboratoryjnej w latach '80 XX wieku.



Rys. 2.4. Krajowa bateria słoneczna wytwarzana w skali laboratoryjnej w latach '80 XX wieku [2]

Prezentowana bateria słoneczna, BS- 38 składa się z 18 krzemowych ogniw fotowoltaicznych umieszczonych w ramie. Ogniwa zatopione są w żywicy, a przednia część modułu pokryta jest szkłem. Poszczególne ogniwa baterii słonecznej z (rys. 2. 4) połączone ze sobą elektrycznie w sposób szeregowy. W obecnej chwili Laboratorium prowadzi badania naukowe nad ogniwami słonecznymi pozwalającymi na zamianę światła słonecznego na prąd elektryczny. Laboratorium posiada eksperymentalną linię produkcyjną (2 taśmowe piece IR, sitodrukarka, piec dyfuzyjny) pozwalającą na laboratoryjną produkcję krzemowych ogniw słonecznych i urządzenia do pełnej charakteryzacji ogniw słonecznych. W Laboratorium opracowano także

² Zdjęcia wykonano w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach.

technologię produkcji krzemowych ogniw słonecznych na bazie krzemu monokrystalicznego i multokrystalicznego (polikrystalicznego) o standardowych wymiarach 10×10 cm (rys. 2. 5).



Rys. 2.5. Krajobywe mono i polikrystaliczne ogniwa PV wytwarzane w skali laboratoryjnej [3]

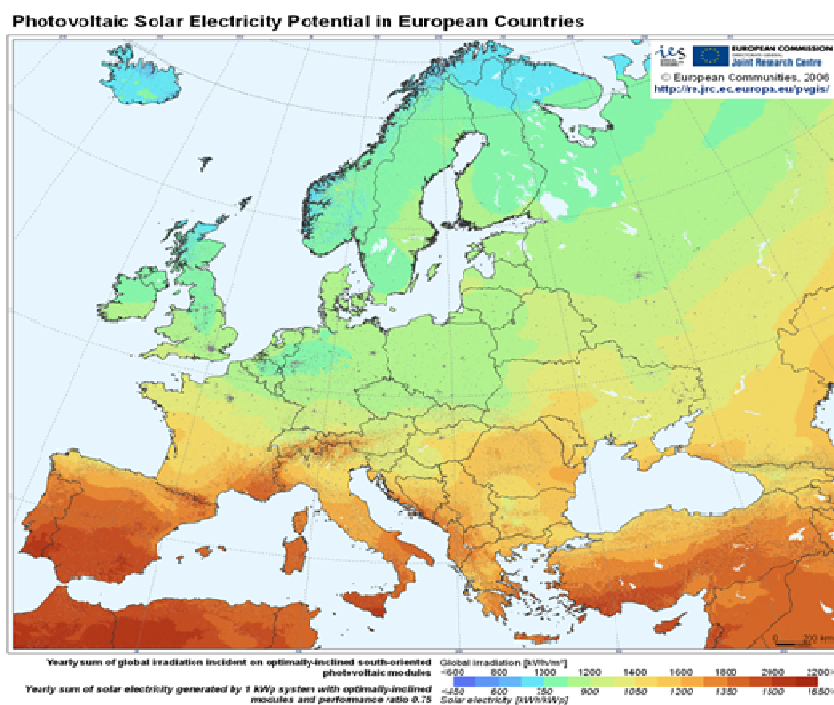
Sprawności ogniw wykonanych na podłożach z krzemu monokrystalicznego wynoszą 14÷15%, oraz 12÷13% dla krzemu multokrystalicznego. Ogniwa są wykonywane przy zastosowaniu technologii, stosowanej w masowej produkcji, opartej o technikę grubowarstwową. Ogniwa te mogą być użyte do wytwarzania standardowych modułów PV w szerokim zakresie mocy i wykorzystane w typowych systemach fotowoltaicznych stosowanych do zasilania oświetlenia, znaków sygnalizacyjnych lub domów. Tempo rozwoju fotowoltaiki w Polsce w odniesieniu do sąsiednich krajów zachodnich uznać należy jako słabe. W Polsce dziesięć ośrodków akademickich, głównie Politechniki oraz 2 instytuty zajmują się zagadnieniami związanymi z fotowoltaiką, co przedstawia tabela 2.1.

Tabela 2.1. Krajobywe ośrodki prowadzące badania z zakresu fotowoltaiki

Lp.	Nazwa jednostki
1.	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej – Kraków Laboratorium Fotowoltaiczne w Kozach, niedaleko Bielsko- Białej
2.	Instytut Technologii Elektronowej w Warszawie
3.	Politechnika Warszawska
4.	Politechnika Wrocławska
5.	Akademia Górniczo Hutnicza w Krakowie
6.	Politechnika Lubelska
7.	Politechnika Poznańska
8.	Politechnika Łódzka
9.	Politechnika Koszalińska
10.	Politechnika Gdańska
11.	Uniwersytet Opolski
12.	Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie (Dawniej Akademia Rolnicza i Politechnika Szczecińska)

³ Zdjęcia wykonano w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach.

Sytuacja wygląda podobnie, jeżeli chodzi o ilość zainstalowanych i pracujących instalacji fotowoltaicznych. Na dachach kilku uczelni pracują niewielkiej mocy instalacje, na których prowadzone są badania eksperymentalne. Jednym z rozwijanych kierunków są instalacje zintegrowane z budynkiem BIPV (ang. *Building Integrated Photovoltaic System*). Rozwój instalacji BIPV jest uzasadniony zwłaszcza, iż warunki geograficzne (rys. 2. 6) na terenie kraju w odniesieniu do państw zachodniej europy, w których stosowanie urządzeń PV jest powszechniejsze są dobre.



Rys. 2.6. Potencjał słonecznej energii elektrycznej w krajach europejskich [4]

Uszeregowanie regionów według przydatności dla energetyki słonecznej w Polsce jest następujące [16]:

1. Nadmorski;
2. Pomorski;
3. Mazursko- siedlecki;
4. Suwalski;
5. Wielkopolski;
6. Warszawski;
7. Podlasko- lubelski;
8. Śląsko mazurski;
9. Świętokrzysko- sandomierski;
10. Górnośląski;
11. Podgórski.

⁴ Photovoltaic Geographical Information System (PVGIS)

Sytuację sektora fotowoltaicznego w Polsce należy analizować z dwóch odmiennych perspektyw. Pierwsza dotyczy ściśle zagadnień naukowych, druga aplikacyjnych. W roku 2009 odbyła się I Konferencja Fotowoltaiczna w Polsce. Konferencja ta w całości poświęcona była zagadnieniom związanym z fotowoltaiką. Optymizmem napawają ostatnie doniesienia o możliwości powstania na terenie kraju kilku fabryk produkujących moduły PV. Jak podają źródła [⁵, ⁶] w roku 2009 planowano wyprodukować moduły o łącznej mocy 45 [MW]. Z kolei w opracowaniu [⁷] czytamy, iż gmina w Wierzchosławicach (woj. małopolskie, powiat tarnowski) stara się w szwajcarskim funduszu o 40 mln zł dotacji na wybudowanie pierwszej w Polsce elektrowni słonecznej. Jeżeli starania gminy zostaną pozytywnie rozpatrzone przez fundusz szwajcarski to elektrownia fotowoltaiczna przetwarzająca energię słoneczną na elektryczną stanie na wzgórzu w Rudce. Będzie składać się z ośmiu tysięcy modułów i ma wytwarzać energię o mocy 1,8 [MW], która następnie odsprzedawana będzie zakładowi energetycznemu.

2.2. Materiały stosowane w przemyśle fotowoltaicznym

Obecnie jednym z najpopularniejszych surowców, stosowanych to produkcji modułów PV, jest krzem. Pierwsze ogniwo fotowoltaiczne zbudowane zostało pod koniec XIX wieku i było to ogniwo selenowe. Poszukiwania odpowiedniego materiału do produkcji ogniw słonecznych rozpoczęto kilkadziesiąt lat temu. W wyniku przeprowadzonych badań wyodrębniono grupę materiałów, wykorzystywanych obecnie w produkcji ogniw słonecznych. Na rys. 2. 7, przedstawiono klasyfikację ogniw słonecznych wg materiału bazowego i jego postaci.

Dla zastosowań komercyjnych wytwarzane są trzy typy ogniw krzemowych:

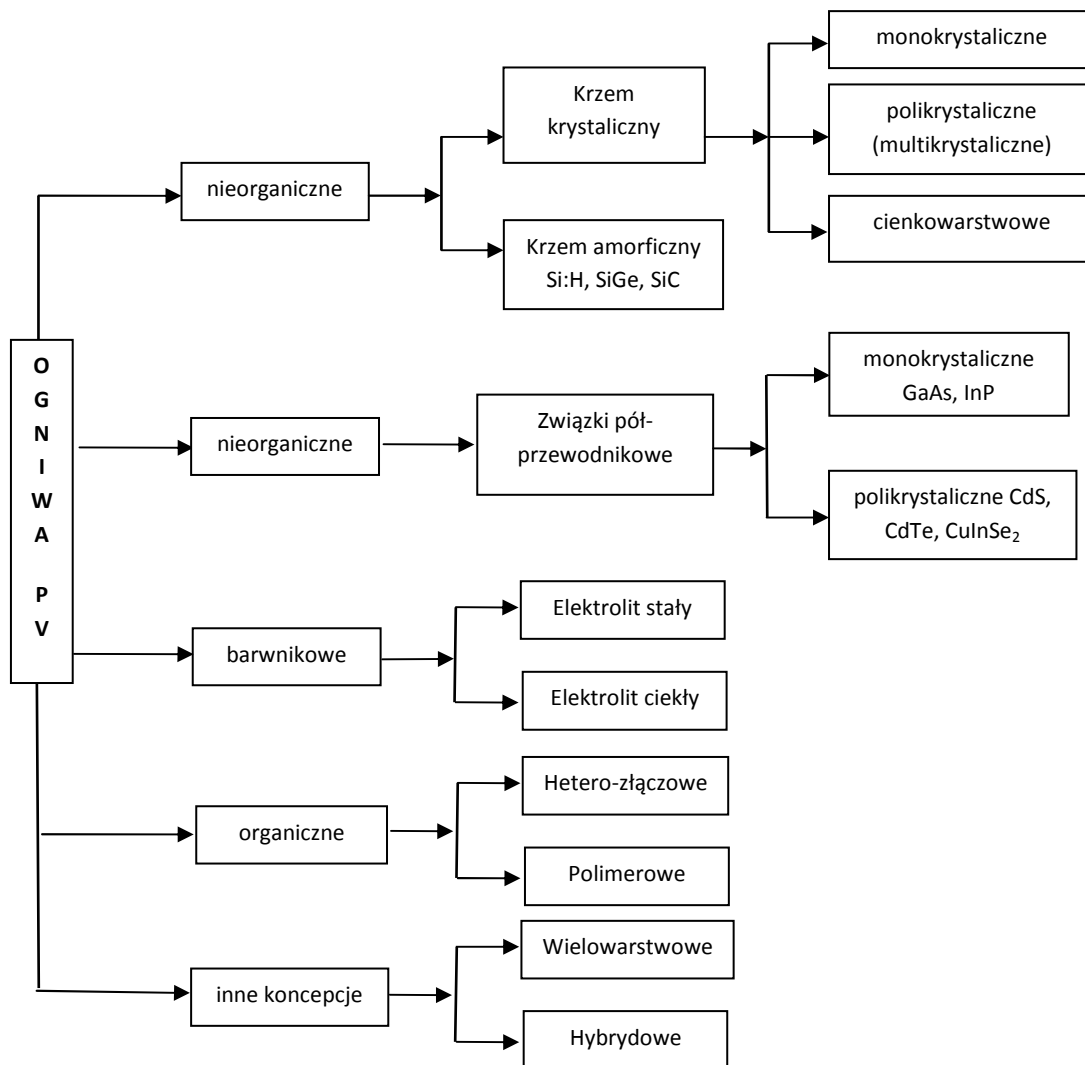
1. monokrystaliczne;
2. polikrystaliczne (multikrystaliczne);
3. amorficzne.

Krzemowe ogniwa krystaliczne są najpopularniejsze wśród wszystkich ogniw dostępnych na rynku; na rys. 2. 8 przedstawiono widok krzemowego mono- i polikrystalicznego ogniwa PV.

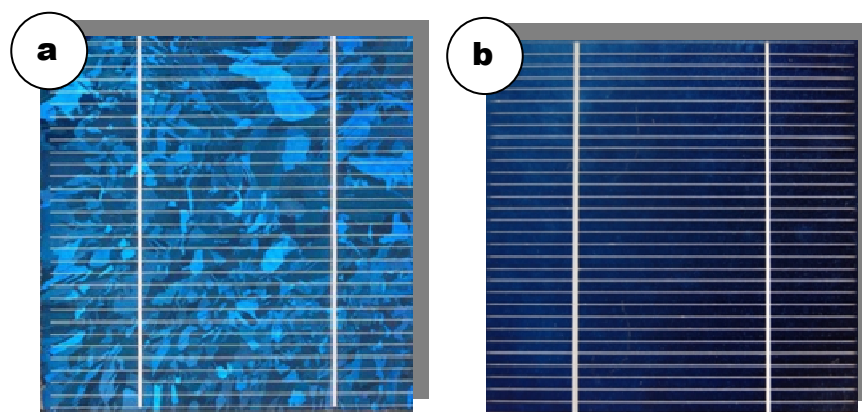
⁵ <http://www.evertiq.pl/news/1860>.

⁶ http://www.pvtech.org/news/_a/jabil_circuit_to_manufacture_45mw_of_bp_solar_modules_at_polish_plant.

⁷ http://energetyka.wnp.pl/pierwsza-w-polsce-elektrownia-sloneczna-powstanie-w-wierzchoslawicach,92886_1_0_0.html.



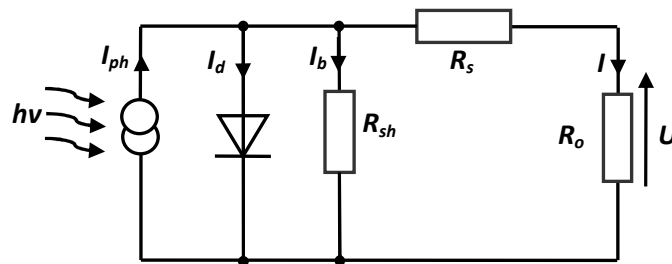
Rys. 2.7. Grupy materiałów wykorzystywanych w produkcji ogniw słonecznych
(opracowano w oparciu o [41, 112, 120])



Rys. 2.8. Widok krzemowego ogniwa PV:
a- ogniwo multikrystaliczne, b- ogniwo monokrystalicznego [8]

⁸ <http://www.fotowoltaika.edu.pl>.

Ogniwo fotoelektryczne można rozpatrywać jako generator, który pod wpływem padającego światła widzialnego wytwarza stały prąd elektryczny. Rzeczywiste fotoogniwo można przedstawić na schemacie zastępczym (rys. 2.9).



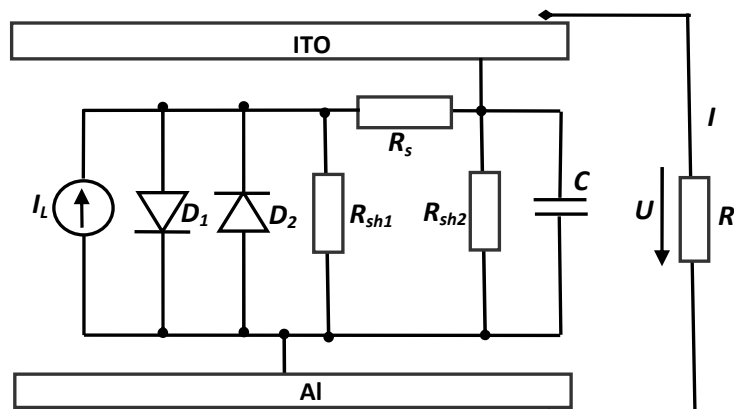
Rys. 2.9. Schemat zastępczy fotoogniwa fotowoltaicznego
 I_{ph} -natężenie prądu fotoelektrycznego, I_d -prąd diody, I_b -prąd płynący przez rezystancję równoległą, U -spadek napięcia na obciążeniu, I -prąd płynący przez obciążenie
 (opracowano w oparciu o [6, 24, 50, 55, 56, 89, 116])

Obwód zastępczy składa się z rezystorów: R_{sh} , R_s i R_o , reprezentujących odpowiednio:

- R_{sh} – rezystancja równoległa złącza,
- R_s – rezystancja szeregową - półprzewodnika i doprowadzeń ogniwa,
- R_o – rezystancja obciążenia.

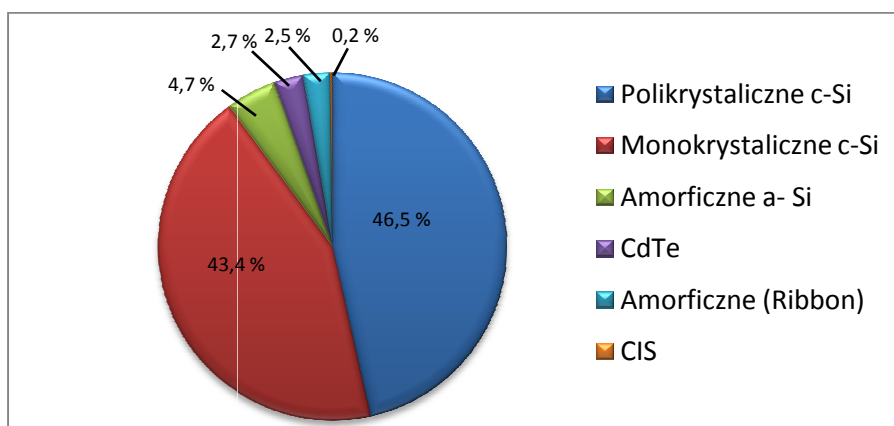
Idealne ogniwo charakteryzuje się wartościami rezystancji $R_b = \infty$ i $R_s = 0$. Rezystancja szeregową R_s ma wpływ głównie na wartość fotonapięcia, natomiast wartość rezystancji R_b wpływa na wartość fotonapięcia, powodując jego zmniejszenie. Wartość rezystancji obciążenia R_o należy tak dobrać, by wydzielana na niej moc osiągnęła wartość optymalną ze względu na maksimum sprawności.

Od niedawna rozwijane są inne technologie ogniw PV: organiczne [41, 99, 110, 117, 121], barwnikowe [45] i polimerowe [99]. Produkcja ogniw słonecznych z materiałów nieorganicznych może okazać się technologią tańszą, zwłaszcza w odniesieniu do polimerowych ogniw słonecznych. Na rys. 2. 10 pokazano obwód zastępczy organicznego ogniwa słonecznego.



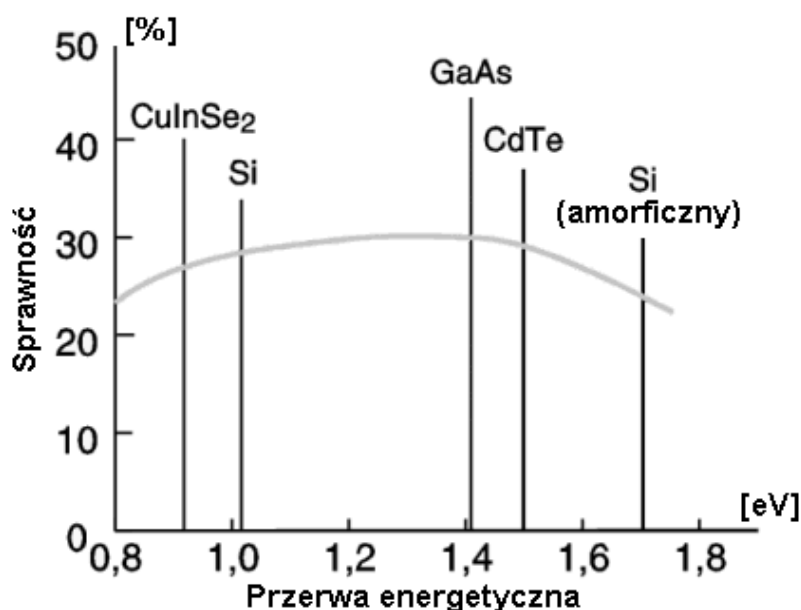
Rys. 2.10. Równoważny obwód zastępczy dla organicznych ogniw słonecznych [99]

Ogniwa krzemowe stanowią 80%÷94% [9, 32, 50, 68, 73, 108] światowej produkcji. Na rys. 2. 11, przedstawiono udział poszczególnych technologii w całkowitej produkcji ogniw i modułów PV.



Rys. 2.11. Procentowy udział ogniw i modułów PV w zależności od rodzaju stosowanego krzemu (opracowano w oparciu o dane wg [69])

Krzem osiągnął największe znaczenie w przemyśle fotowoltaicznym ze względów ekonomicznych, a nie wydajnościowych, gdyż największą sprawność osiągają materiały o przerwie energetycznej z przedziału 1,2 ÷ 1,6 [eV] (rys. 2. 12)



Rys. 2.12. Maksymalna teoretyczna sprawność konwersji materiałów fotowoltaicznych w zależności od szerokości przerwy energetycznej [24, 50, 55].

Obecnie głównym powodem ograniczającym szerokie wykorzystanie energetyki słonecznej jest koszt ogniw i modułów PV, a co za tym idzie cena wytwarzanej przez nie energii elektrycznej [24].

⁹Źródło: <http://cordis.europa.eu/aoi/article.cfm?article=1702&lang=pl#notes>.

2.2.1. Proces wytwarzania ogniw fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu

Poniżej opisano przykładowy proces wytwarzania ogniw fotowoltaicznych; podobny proces zastosowano do wytworzenia fabrycznie nowych ogniw PV na bazie płytek krzemowych odzyskanych w procesie recyklingu.

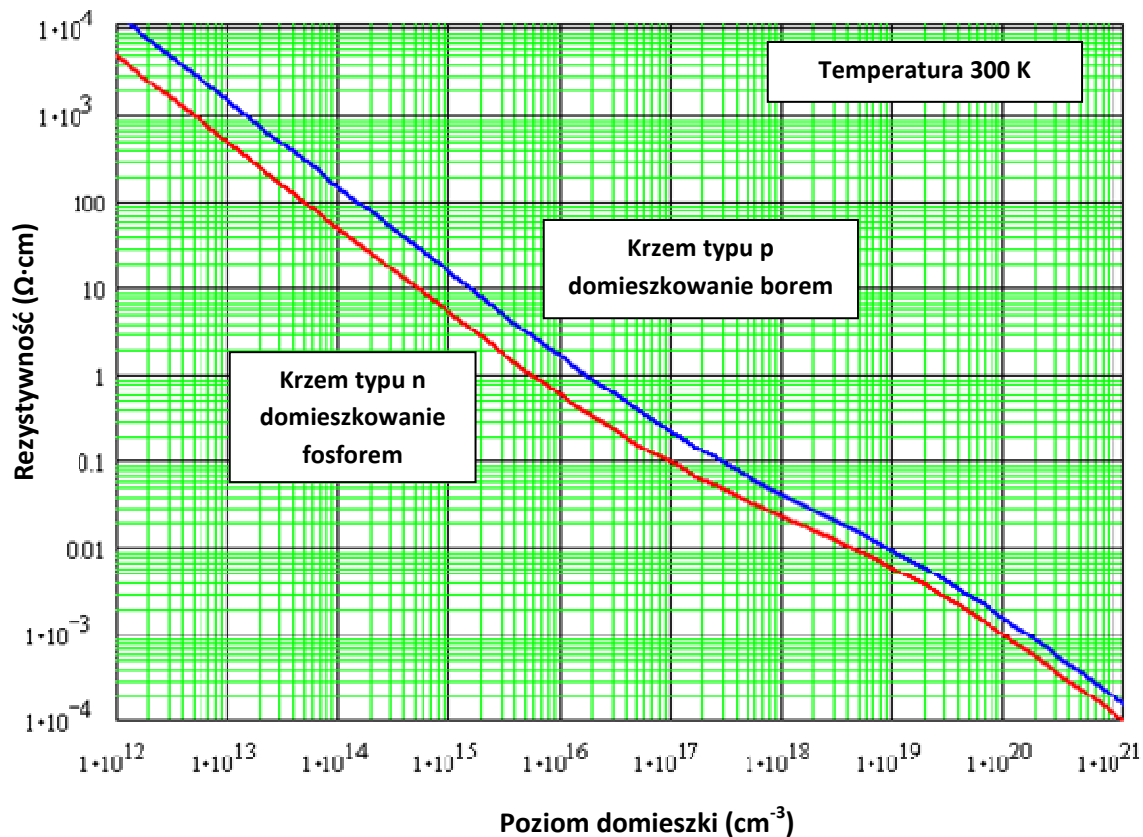
Typowe ogniwo fotowoltaiczne to płytka półprzewodnikowa z krzemu monokrystalicznego lub polikrystalicznego, w której została uformowana bariera potencjału w postaci złącza p- n. Grubość płytek zazwyczaj zawiera się w granicach 200÷500 mikrometrów. Na przednią i tylną stronę płytki naniesione są metaliczne połączenia- kontakty elektryczne. Ogniwa z krzemu monokrystalicznego wykonywane są z płytek o kształcie okrągłym, a następnie przycinane są do przekroju kwadratowego dla zwiększenia upakowania na powierzchni modułu. Monokrystaliczne ogniwa fotowoltaiczne wykazują najwyższe sprawności konwersji ze wszystkich ogniw krzemowych, ale są również najdroższe w produkcji. Wytworzone w warunkach laboratoryjnych pojedyncze ogniwa osiągają sprawność rzędu 24%. Ogniwa produkowane na skalę przemysłową mają sprawność rzędu 17%. Struktura multikrystaliczna (polikrystaliczna) charakteryzuje się dużymi rozmiarami ziaren: od 1 [mm] do 1 [cm]. Polikrystaliczne ogniwa krzemowe wykonywane są z dużych prostopadłościennych bloków krzemu, wytwarzanych w specjalnych piecach, w których roztopiony krzem jest powoli ochładzany, aby zainicjować wzrost polikryształu o dużych ziarnach. Bloki te są cięte na prostokątne płytki, w których formowana jest bariera potencjału. Polikrystaliczne ogniwa są nieco mniej wydajne niż monokrystaliczne, ale jednocześnie koszt ich produkcji jest niższy. Płytki krzemowe wykorzystywane do produkcji ogniw poddawane są w pierwszym etapie wstępnemu myciu, a następnie obróbce chemicznej w celu usunięcia zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia powierzchni można podzielić na: cząsteczkowe, jonowe lub atomowe [54].

Obróbkę chemiczną przeprowadza się w gorącym roztworze KOH. Trawienie to jest konieczne, gdyż krzem w obszarach przypowierzchniowych jest silnie zdefektowany, co ujawnia się w postaci mikropęknięć, powstających w wyniku cięcia bloku krzemowego na płytki. W następnym etapie płytki trawi się w roztworze KOH i alkoholu izopropylowego w celu wytworzenia tekstury powierzchni, zmniejszającej odbicie światła.

W przypadku płytek multikrystalicznych stosowana jest również inna metoda, polegająca na równoczesnym usunięciu warstwy uszkodzonej i teksturyzację (piramidyzację) powierzchni poprzez trawienie kwasowe. Zaletą tej metody w porównaniu do trawienia w roztworze KOH jest możliwość otrzymania większej jednorodności powierzchni, brak uskoków i uzyskanie mniejszego współczynnika odbicia światła. Po procesie oczyszczania następuje formowanie złącza p- n. W zależności od rodzaju atomów domieszki otrzymujemy dwa typy przewodnictwa:

- elektronowe (półprzewodnik typu n);
- dziurowe (półprzewodnik typu p).

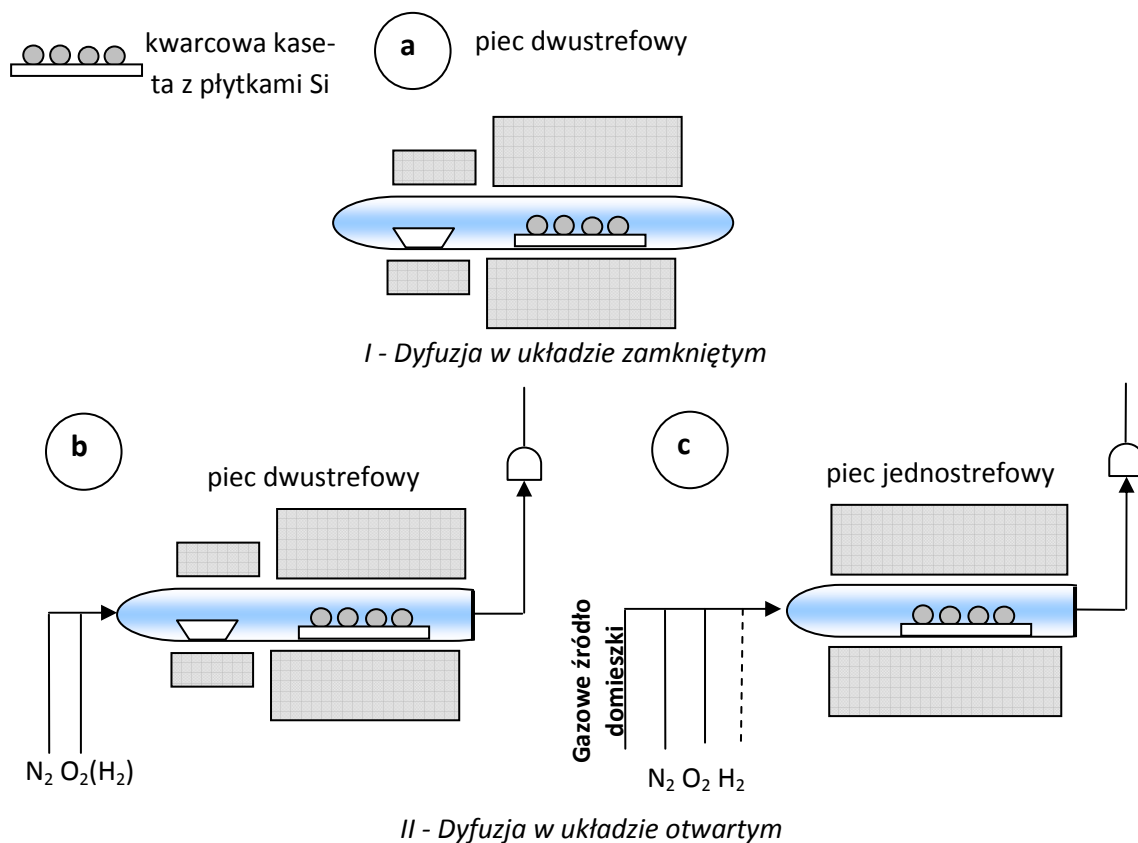
Półprzewodnik **typu n** uzyskuje się przez dodanie w procesie wzrostu kryształu krzemu domieszki pierwiastka pięciowartościowego, najczęściej fosforu. Półprzewodnik **typu p** uzyskuje się przez zastąpienie niektórych atomów krzemu atomami pierwiastka trójwartościowego, najczęściej boru. Wprowadzając różną ilość atomów domieszkowych można zmieniać rezystywność półprzewodnika (rys. 2. 13).



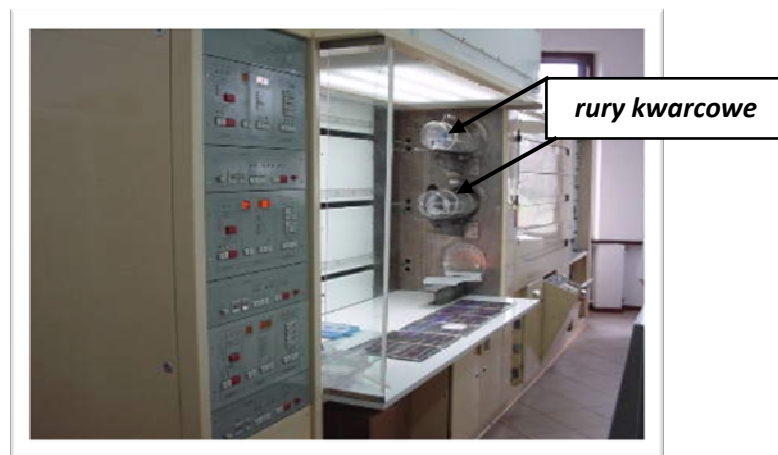
Rys. 2.13. Zależność rezystywności w zależności od poziomu pierwiastka domieszkowego w krzemie [48]

Proces domieszkowania może być realizowany dwoma sposobami :

- w rurze kwarcowej z użyciem źródła fosforu POCl_3 ; proces dyfuzji zachodzi w temperaturze około 850 [$^{\circ}\text{C}$] w czasie około 40 [min]. Uzyskuje się złącze o głębokości ok. $0,3$ [$\Omega \cdot \text{cm}$] i rezystancji powierzchniowej około 45 [Ω/\square]. Proces dyfuzji może być prowadzony w układzie zamkniętym bądź otwartym w piecu jedno lub dwustrefowym (rys. 2. 14 i 2. 15).



Rys. 2.14. Dyfuzja w układzie zamkniętym (I) oraz otwartym (II) przy zastosowaniu: a, b- stałego źródła domieszki, c- gazowego źródła domieszki [¹⁰]



Rys. 2.15. Piec do procesu dyfuzji z POCl_3 i z BBr_3 i do procesu utleniania [65]

- w promiennikowym piecu taśmowym (LA-310). Źródłem fosforu są pasty fosforowe naniesione metodą sitodruku lub emulsje fosforowe- przy użyciu wirówki.

¹⁰ Radziemska Ewa, Lipiński Marek, Ostrowski Piotr, RE-USE OF PHOTOVOLTAIC CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS – TECHNOLOGICAL POSSIBILITIES, Heat Transfer and Renewable Sources of Energy: HTRSE-2008: Proceedings of the XIIth International Symposium, 2008, s. 187÷194: 13 rys., 1 tab. - Bibliogr. 4 poz. ISBN 978-83-7457-055-8.

W kolejnym etapie usuwa się złącze z krawędzi płytek poprzez ułożenie ich w stosie w specjalnym do tego celu ścisisku teflonowym i poddaje procesowi trawienia chemicznego w roztworze HF: HNO₃: H₂O. Następnie usuwa się powstałe w procesie dyfuzji szkliwo fosforowe w wodnym roztworze kwasu HF i tworzy się tzw. maski, służące do otrzymywania określonych kształtów materiału półprzewodnikowego w postaci SiO₂ oraz Si₃N₄ poprzez utlenianie warstwy krzemu.

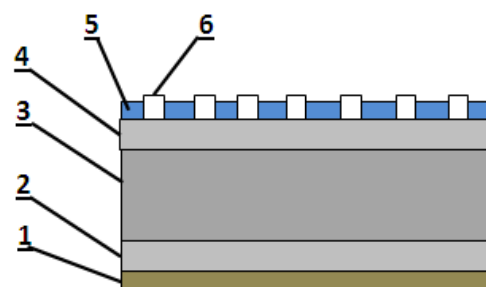
Na tak utlenioną powierzchnię krzemu nanoszona jest warstwa antyrefleksyjna i pasywująca (TiO_x), metodą chemiczną ze związku czteroetyloortotytanianu- (C₂H₅O)₄Ti z użyciem azotu jako gazu nośnego. Następnie na przednią i tylną części płytki za pomocą techniki sitodruku nanosi się kontakty metaliczne. Do wytworzenia kontaktu przedniego używa się pasty srebrowej, zaś do kontaktu tylnej części płytki– pasty aluminiowej. Pasty są suszone w suszarce w temperaturze 150 [°C] i wypalane w promiennikowym piecu taśmowym (rys. 2. 16).



Rys. 2.16. Taśmowy piec IR do wypalania metalizacji- LA-310 (RTC) [23]

Omowy kontakt przedni uzyskuje się poprzez przepalenie pasty przez warstwę SiO₂/TiO_x. W wyniku równoczesnego wypalania pasty Al powstaje tylny kontakt omowy i złącze *p-p*⁺, w obszarze, którego występuje pole elektryczne tzw. BSF (*ang. Back Surface Field*). Na rys. 2. 17 przedstawiono w sposób schematyczny przekrój krzemowego ogniwa fotowoltaicznego, na którym zaznaczono wszystkie jego elementy:

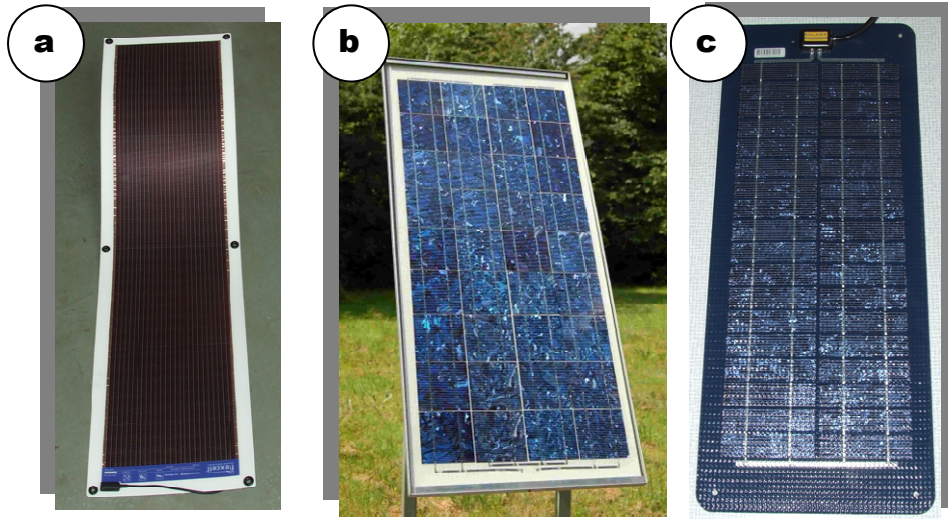
1. metalizacja tylna;
2. warstwa typu *p*⁺;
3. baza- warstwa typu *p* (krzemowe podłoże bazowe);
4. emiter- warstwa typu *n*⁺;
5. warstwa antyrefleksyjna i pasywująca;
6. metalizacja przednia.



Rys. 2.17. Schemat typowego komercyjnego krzemowego ogniwa fotowoltaicznego (opracowanie własne)

2.3. Charakterystyka komercyjnych krzemowych modułów PV

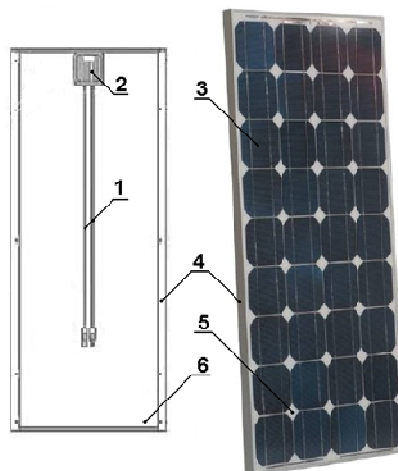
Na rynku dostępna jest znaczna grupa modułów PV, wykonana w różnych technologiach co zobrazowano na rys. 2. 18.



Rys. 2.18. Komercyjne moduły PV:

a- elastyczny (ang. flexible), b- multikrystaliczny, c- instalowany na jachtach (elastyczność do 3%)
(zestawienie własne)

Moduły fotowoltaiczne z krystalicznych ogniw krzemowych (rys. 2. 19) zbudowane są, w kolejności według masy ze: szkła, ramy aluminiowej, krzemowych ogniw fotowoltaicznych, laminatu EVA (*ang. Ethylene Vinyl Acetate-* kopolimer etylenu z octanem winylu), puszek przyłączeniowej, folii tylnej (Tedlar®) i śrub mocujących.



Rys. 2. 19. Budowa typowego modułu PV

1 – przewody elektryczne, 2- skrzynka przyłączeniowa, 3- pojedyncze ogniwo krzemowe, 4- rama aluminiowa z otworami do mocowania, 5-przednia warstwa ochronna szkło oraz transparentna warstwa EVA, 6- tylna warstwa ochronna (Tedlar®)
(opracowanie własne)

W tabeli 2. 2 zestawiono procentowy udział poszczególnych materiałów niezbędnych do wytworzenia modułu fotowoltaicznego. Zawartość metali przedstawiono w tabeli 2. 3.

Tabela 2.2. Skład materiałowy typowego modułu PV, ze wskaźnikiem możliwego stopnia odzysku [11]

Materiał	Ilość [kg/m ²]	Udział masowy [%]	Stopień odzysku [%]
Szkło	10,00	74,16	90
Aluminium	1,39	10,30	100
Ogniwa PV	0,47	3,48	90
EVA, Tedlar®	1,37	10,15	---
Kontakty elektryczne	0,10	0,75	95
Substancje spajające	0,16	1,16	---

Tabela 2.3. Zawartość metali dla typowego modułu PV [98]

Materiał	kg/kWp
Cu	0,37
Ag	0,14
Sn	0,12
Pb	0,12

Typowy komercyjny moduł PV składa się z reguły z 36 ogniw PV połączonych między sobą. Moc ogniw PV podaje się w watach mocy szczytowej W_p (ang. *Watt peak*)- jest to moc osiągnięta w warunkach testu standardowego (STC- Standard Test Condition), odpowiadających rozkładowi widma promieniowania słonecznego AM 1,5 [12], przy natężeniu promieniowania słonecznego $E = 1000 \left[\frac{W}{m^2} \right]$ i temperaturze $t = 25[^\circ C]$.

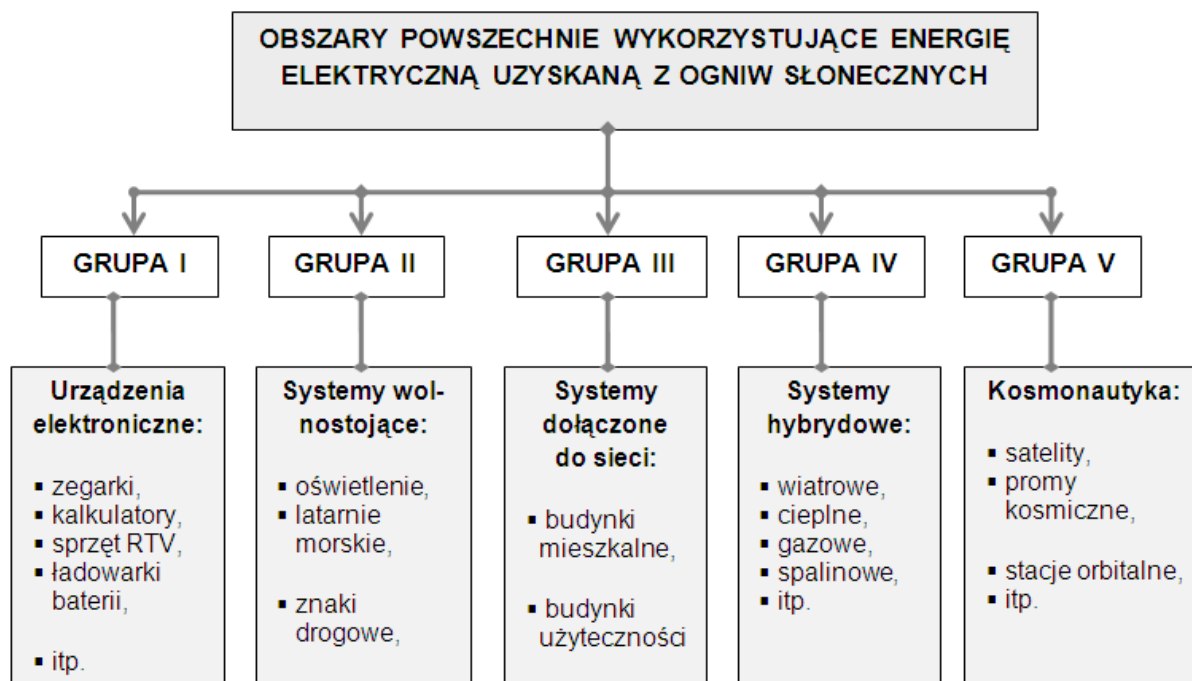
2.3.1. Podstawowe obszary zastosowań ogniw słonecznych

Wszystkie systemy PV mogą być podzielone na dwie zasadnicze grupy: systemy autonomiczne (ang. *off-grid*) oraz systemy dołączone do sieci (ang. *grid-connected, on-grid*). Moduły PV mogą być instalowane jako systemy stacjonarne lub układy nadążne – śledzące pozorny ruch słońca. Autonomiczne systemy fotowoltaiczne wykorzystywane są do zaopatrywania w energię elektryczną urządzeń wolnostojących, nie podłączonych do sieci elektroenergetycznej. Do tego typu urządzeń należą m. in.: oświetlenie domków letniskowych, telefony awaryjne na autostradach, różnego rodzaju znaki ostrzegawcze, latarnie morskie, boje nawigacyjne, przekaźnikowe stacje telekomunikacyjne, stacje meteorologiczne. Napięcie generowane przez moduł PV można także z powodzeniem wykorzystać do ochrony katodowej rurow-

¹¹ Radziemska Ewa, Ostrowski Piotr, ANALIZA CYKLU ŻYCIA MODUŁU SŁONECZNEGO I JEGO WPŁYW NA ŚRODOWISKO, Ekologia i Technika, T. 15, nr 3 (2007), s. 95÷97 : 4 rys., 1 tab. - Bibliogr. 7 poz. - ISSN 1230-462X.

¹² AM 1,5- Air Mass 1,5 to rozkład dla pozornej wysokości Słońca 42°.

ciągów. Poniżej (rys. 2.20) przedstawiono pięć podstawowych obszarów zastosowania ogniw słonecznych [16, 50].



Rys. 2. 20. Obszary zastosowań urządzeń fotowoltaicznych

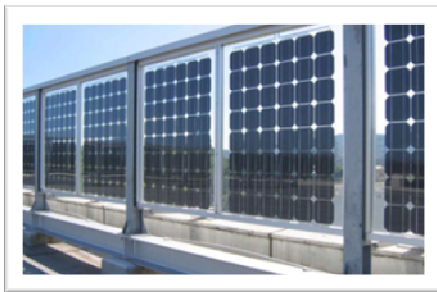
Do niedawna największe znaczenie miały systemy słoneczne z grupy drugiej, aczkolwiek w ostatnich latach daje się zauważyć pewien postępujący wzrost instalacji zintegrowanych z budynkiem BIPV. Urządzenia fotowoltaiczne zintegrowana z architekturą to koncepcja mająca na celu wykorzystanie modułów PV w budynkach, głównie jako elementów, które mają zastąpić tradycyjne elementy budowlane (np. pokrycia dachowe, elementy elewacji, okna, żaluzje). Niewątpliwie instalacje fotowoltaiczne zintegrowane z fasadami budynków to rozwiązania przyszłościowe; przykłady takich zastosowań przedstawiono na rys. 2. 21.



Rys. 2. 21. Przykłady urządzeń fotowoltaicznych zintegrowanych z budynkami
(zestawienie własne)

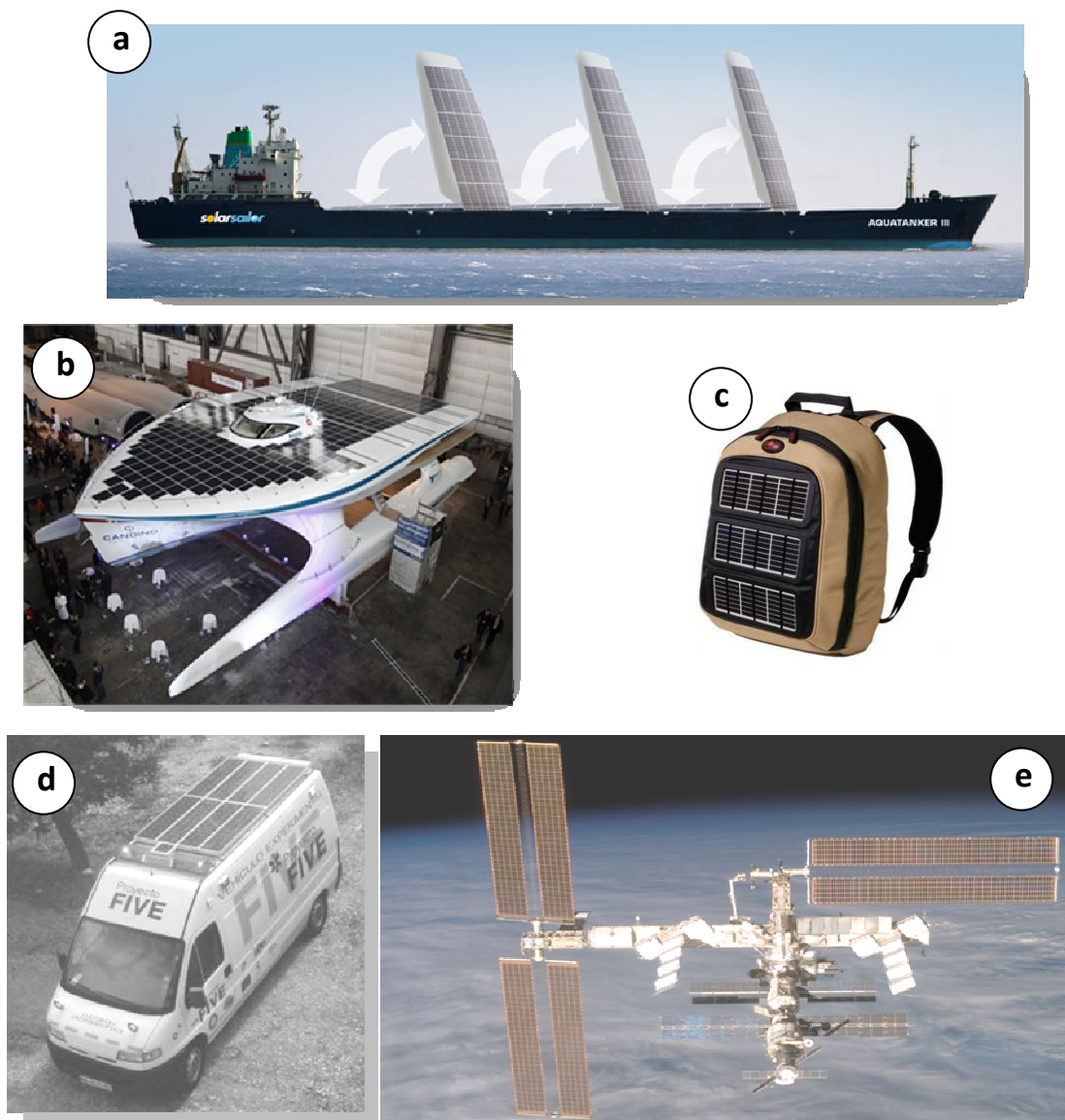
Rozwój systemów PV zintegrowanych z budynkami, dołączonymi do sieci elektroenergetycznej wpływa korzystnie na redukcję zużycia paliw kopalnych i zmniejszenie emisji CO₂ do atmosfery. Główne zalety zintegrowania modułów PV z architekturą to: dobre wykorzystanie

przestrzeni, małe straty przesyłowe - produkcja energii może odbywać się bezpośrednio w miejscu, w którym jest konsumowana. Ponadto wpływa to korzystnie na oszczędności konwencjonalnych materiałów budowlanych. Niezmiernie ciekawym rozwiązaniem są ogniwa transparentne (rys. 2. 22).



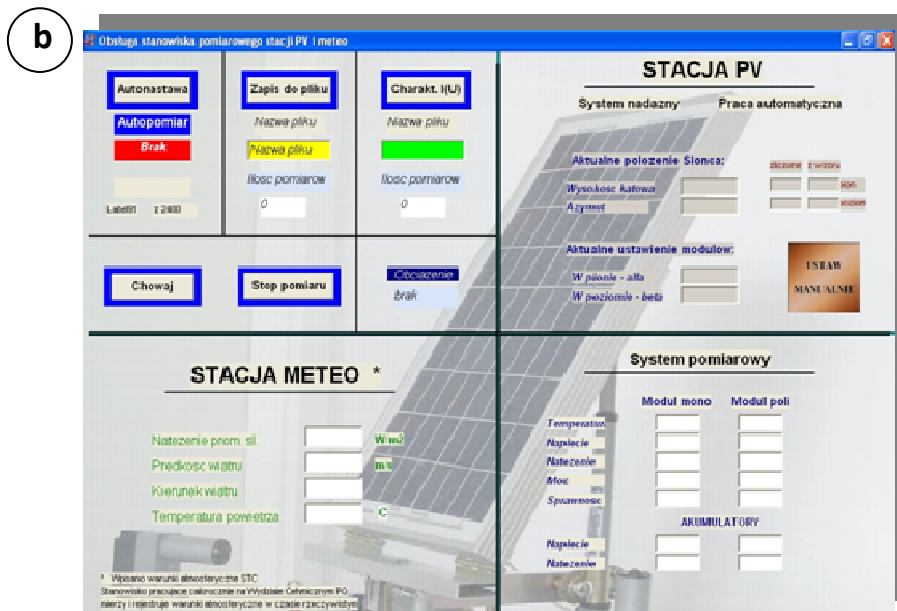
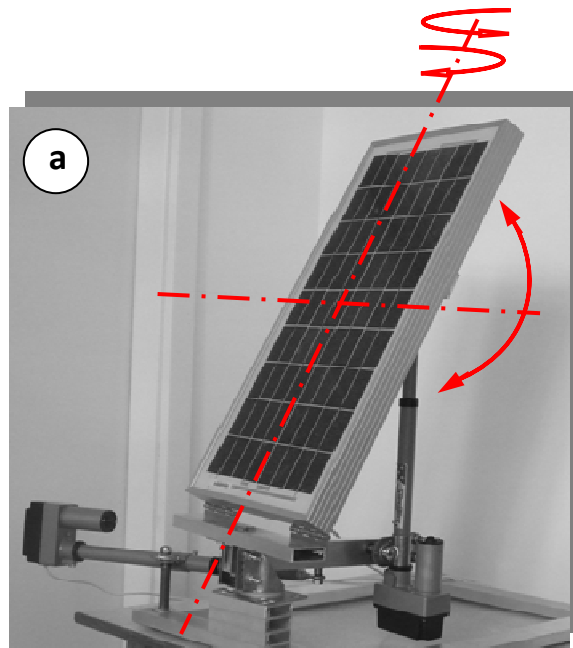
Rys. 2. 22. Widok moduły PV transparentne
(zestawienie własne)

Niewątpliwymi atutami modułów transparentnych jest: częściowa przezroczystość, która daje dobre efekty wizualne wewnątrz budynku (częściowe zacielenie wnętrza). Ogniwa dostępne są w różnej gamie kolorów. Wadami tego rozwiązania jest natomiast stosunkowo niska sprawność poniżej 10 % i wysoki koszt technologii. Przykłady praktycznych instalacji PV zestawiono poniżej (rys. 2. 23).



Rys. 2.23. Aplikacje fotowoltaiczne zainstalowane na:
 a- statku, b- jachcie, c- plecaku, d- dachu karetki pogotowia, e- bazie satelitarnej
 (zestawienie własne)

Możliwe jest także instalowanie modułów PV jako systemów nadążnych. System nadążny pozwala na śledzenie pozornego ruchu Słońca. Na rys. 2. 24 przedstawiono fotowoltaiczny system nadążny, zaprojektowany i wykonany do celów demonstracyjno- dydaktycznych.



**Rys. 2. 24. Fotowoltaiczny system nadążny:
a- widok układu, b- widok okna programu [13]**

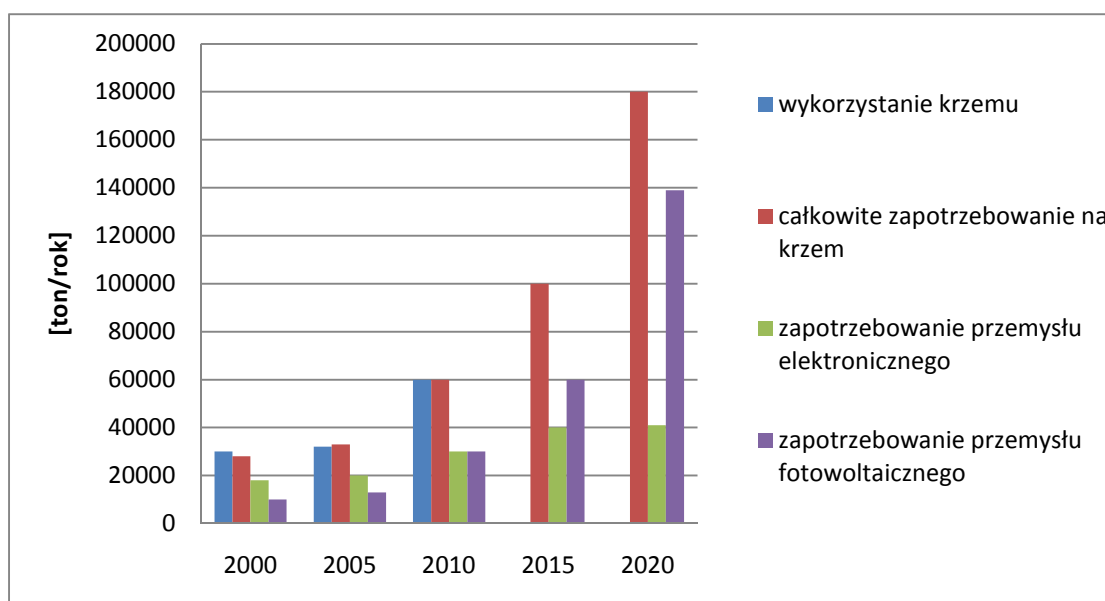
Представленный уклад склада się z modułu PV zbudowanego z 36 ogniw PV z polikrystalicznego krzemu, wyposażonego w dwa siłowniki elektryczne, których zadaniem jest ustawianie modułu PV w płaszczyźnie pionowej i poziomej, prostopadle do kierunku padania promieni słonecznych. Położenie Słońca obliczane jest za pomocą algorytmów numerycznych. Obszar zastosowań systemów fotowoltaicznych jest praktycznie nieograniczony, zależy głównie od pomysłowości projektanta, jak i również od możliwości finansowych potencjalnego inwestora.

¹³System zaprezentowano na IV TARGACH TECHNICON INNOWACJE, Gdańsk 2008, a jego twórcami są: E. Klugmann- Radziemska, P. Meler, P. Ostrowski.

3. Część teoretyczna

3.1. Zapotrzebowanie na krzem w sektorze elektronicznym i fotowoltaicznym

Materiały półprzewodnikowe oraz inne materiały stosowane w produkcji modułów fotowoltaicznych są produkowane w dużych hutach na całym świecie [35]. Podstawowym materiałem, wykorzystywanym w produkcji ogniw PV jest obecnie krzem. Zasoby krzemu w skorupie ziemskiej są znaczące, jednak- jak pokazano poniżej- obserwuje się stały wzrost popytu, który pociąga za sobą wzrost ceny tego surowca. Światowa produkcja krystalicznego krzemu produkowanego na potrzeby przemysłu elektronicznego i fotowoltaicznego przekracza 40 000 ton [68] rocznie i ilość ta jest w całości wykorzystywana (rys. 3. 1). Zwiększona produkcja modułów i niewystarczająca podaż krzemu powoduje, że pojawiają się możliwości dla nowych producentów [84].



Rys. 3.1. Światowe zapotrzebowanie na krzem i prognoza do 2020

(opracowano w oparciu o [68])

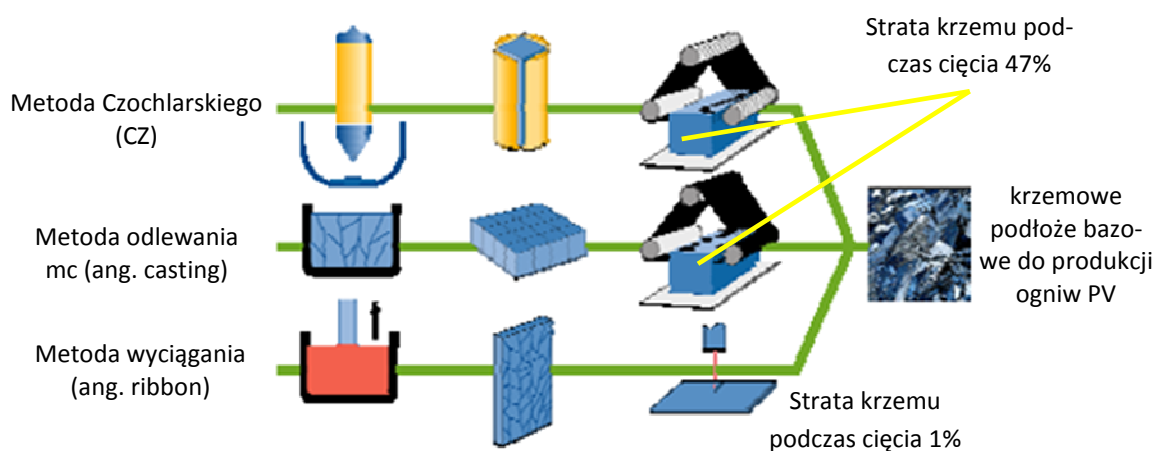
Wzrost podaży krzemu dla siedmiu producentów tego surowca zestawiono w tabeli 3. 1, porównanie dotyczy roku 2005÷2010.

Tabela 3.1. Wzrost podaży na krzem w okresie 2005÷2010 (opracowano w oparciu o [3])

Nazwa producenta	W okresie 2005÷2010 [%]	Średniorocznie [%]
Hemlock	246,75	49,35
Wacker	263,63	52,73
Tokuyama	bez zmian	bez zmian
REC	226,41	45,28
MEMC	218,75	43,75
Mitsubishi	bez zmian	bez zmian
Sumitomo	bez zmian	bez zmian
Średnio w okresie 2005÷2010	238,88	47,77

Wzrost zapotrzebowania na krzem dotyczy głównie przemysłu fotowoltaicznego. Wynika on z faktu stosowania coraz większej ilości modułów PV, zwłaszcza w sektorze energetyki rozproszonej. Ponadto w wyniku coraz lepszego opanowania procesów wytwarzania krzemowych ogniw fotowoltaicznych, produkowane są ogniwa o coraz większej powierzchni. Pierwotnie moduły PV wytwarzano z okrągłych ogniw PV o niewielkich średnicach, w późniejszym okresie o przekroju kwadratowym o wymiarach 50×50 [mm²], 100×100 [mm²], następnie 125×125 [mm²], a obecnie standardem są ogniwa o wymiarach 150×150 [mm²]. Zwiększeniu uległa także różnorodność dostępnych modułów PV elastycznych, sferycznych oraz układów wyposażonych w mini- reflektory. Autorzy pracy [3] zwracają uwagę na fakt, iż obecnie wysoka cena oraz wysoki popyt na krzem powoduje, że należy podejmować wysiłki w celu odzyskania każdej ilości krzemu. Obecnie produkowane ogniwa słoneczne z krystalicznego krzemu bazują na technologii stosowanej w przemyśle mikroelektronicznym, gdzie stosuje się surowiec wysokiej czystości [15].

W zależności od zastosowanej technologii produkcji krzemowego podłoża bazowego straty krzemu występujące podczas produkcji są różne (rys. 3. 2).



Rys. 3. 2. Straty krzemu w zależności od zastosowanej technologii produkcji płytek krzemowych (opracowano w oparciu o [3])

Uwzględniając takie czynniki jak: straty w procesie wzrostu kryształu, straty na etapie topnienia, straty podczas mielenia, odrzuty na etapie kontroli jakości produktu, około 70% produkowanego krzemu (35 000 ton) stanowi materiał użyteczny- jest to około 25 000 ton krystalicznego krzemu rocznie. Przyjmując straty, powstające podczas cięcia na płytki na poziomie 35%, ilość odpadu krzemowego, powstającego w procesie produkcji w postaci proszku wynosi 8 600 ton rocznie [5]. Wartość ta nie uwzględnia proszku krzemowego, który można wytworzyć z uszkodzonych mechanicznie krzemowych ogniw fotowoltaicznych. Zagospodarowanie takiej ilości proszku krzemowego oznacza znaczne oszczędności energii elektrycznej i redukcje emisji CO₂ do atmosfery.

3.2. Źródła odpadów w przemyśle fotowoltaicznym

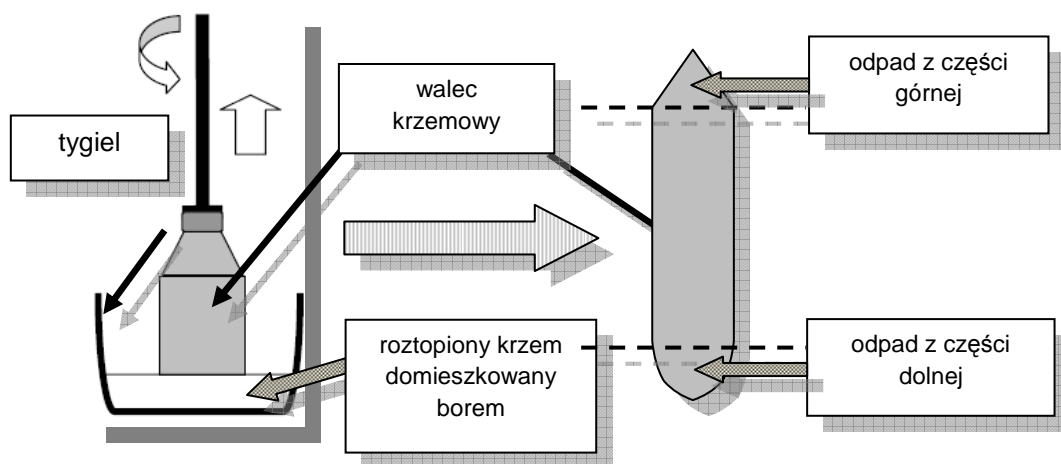
Krzem jest obecnie materiałem najchętniej używanym do produkcji urządzeń fotowoltaicznych, będących w stanie przetwarzać energię promieniowania słonecznego w sposób bezpośredni na energię elektryczną. Problemem są jednak nadal wysokie koszty wytwarzania krzemu, odpowiedniego do zastosowań w przemyśle fotowoltaicznym. Opracowanie efektywnych metod, umożliwiających skuteczne zagospodarowanie powstających na każdym etapie produkcji odpadów, pozwala na odzysk surowców wtórnych. Ponowne wykorzystanie odzyskanych materiałów powoduje korzyści ekologiczne, ekonomiczne oraz poprawia bilans surowcowo-materiałowy, umożliwiając oszczędności energetyczne w odniesieniu do materiałów, wytwarzanych z surowców pierwotnych, a także pokrycie ciągle zwiększającego się zapotrzebowania na krzem przy jednoczesnej oszczędności surowca pierwotnego. Istnieje możliwość zagospodarowania odpad powstający na każdym etapie produkcyjnym procesu wytwarzania mono i polikrystalicznych ogniw i modułów PV (rys. 3. 3).



Rys. 3. 3. Wytwarzanie mono i polikrystalicznych krzemowych ogniw fotowoltaicznych
(opracowano w oparciu o [80])

Pierwotnym źródłem krzemu jest dwutlenek krzemu SiO_2 , występujący w postaci skały kwarcowej lub piasku kwarcowego, z którego wytwarza się materiał do produkcji układów scalonych i ogniw PV. Krzem do zastosowań fotowoltaicznych (ang. *solar grade silicon*) - to rodzaj krzemu wykorzystywany do produkcji ogniw PV, który jest- pod względem czystości - materiałem pośrednim między krzemem, używanym do zastosowań elektronicznych (ang. *electronic grade silicon*) a krzemem metalurgicznym (ang. *metallurgical grade silicon*). Morfologicznie wyróżniamy trzy rodzaje krzemu: monokrystaliczny, półkrystaliczny i polikrystaliczny. Rodzaj otrzymanego z surowca pierwotnego (SiO_2) materiału zależy od metody krystalizacji oraz zawartości zanieczyszczeń. Wykładniczy wzrost produkcji ogniw i modułów fotowoltaicznych (PV) wymaga dostarczania coraz większej ilości surowców pierwotnych. Zapotrzebowanie na krzem dla sektora fotowoltaicznego z roku na rok wzrasta, co prowadzi do wzrostu cen surowca (krzemu) oraz powoduje zmniejszenie jego dostępności na rynku światowym. Podczas procesów wytwórczych powstaje znaczna ilość odpadu krzemowego. W dobie znacznego zapotrzebowania na krzem, powstający w następujących po sobie procesach produkcyjnych odpad należy odzyskiwać i ponownie wykorzystać. Obecnie popyt na krzem równy jest jego podaży [68], w najbliższej dekadzie spodziewać należy się wzrostu zapotrzebowania, zwłaszcza dla sektora fotowoltaicznego i w znacznie mniejszym stopniu dla przemysłu elektronicznego. Sytuację poprawić może włączenie do

cyklu produkcyjnego krzemu w postaci materiału wtórnego odzyskanego z płytek Si, ogniw i modułów PV. Źródła odpadów należy podzielić na dwa strumienie. Pierwsza grupa materiałów opadowych generowana jest w procesie produkcyjnym. Do drugiej grupy zaliczymy odpady, powstające od momentu opuszczenia przez moduły PV terenu zakładu, gdzie zostały wytworzone. I tak moduły PV mogą ulec uszkodzeniu w wyniku niewłaściwego transportu, błędów przy instalacji czy podczas niewłaściwej eksploatacji. Odpad krzemowy powstały podczas wytwarzania materiału wyjściowego dla przemysłu fotowoltaicznego oraz elektronicznego może być ponownie wykorzystany do produkcji urządzeń fotowoltaicznych. Możliwy jest odzysk i recykling krzemu odpadowego, pochodzącego z: resztek pozostałych w tyglu, skrawków z części górnej, dolnej i bocznej walca krzemowego, proszku krzemowego powstałego podczas rozcinania monokrystalicznych walców i polikrystalicznych bloków krzemowych na płytki. Zagospodarować można także odpad z połamanych płytek Si oraz ogniw PV oraz pochodzący z uszkodzonych modułów PV. Duża różnorodność materiału wyjściowego wymusza zastosowanie klasyfikacji materiałów według jakości i określenia metod oczyszczania [92]. Na rys. 3. 4 przedstawiono proces wyciągania monokryształu metodą Czochralskiego z zaznaczeniem powstającego odpadu krzemowego- odpad powstaje w wyniku odcięcia wierzchołka i spodu powstałego walca krzemowego.



Rys. 3. 4. Wyciąganie monokryształu metodą Czochralskiego [14]

Dodatkowo podczas wyciągania monokryształów w tyglu pozostają niestopione resztki krzemionki. Na rys. 3. 5 widoczne są różne rodzaje odciętych wierzchołków z monokryształu, uzyskanego metodą Czochralskiego.

¹⁴ E. Radziemska, P. Ostrowski, *RECYCLING OF SILICON IN THE PV INDUSTRY*. *Ecology and Technology R.* 17, nr. 2 (2009), s. 47÷52 : 11 rys., 1 tab. - Bibliogr. 9 poz. - ISSN 1230-462X.



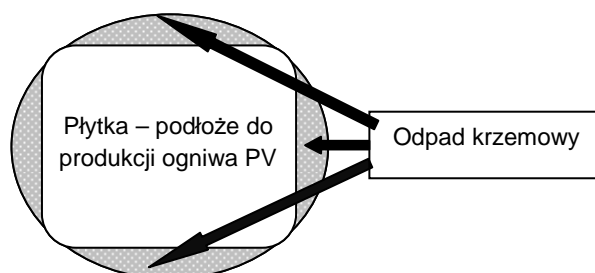
Rys. 3. 5. Odpad krzemu w postaci wierzchołków, powstały po odcięciu z monokryształów, uzyskanych metodą Czochralskiego [15]

Metoda Czochralskiego oraz metoda topienia strefowego są podstawowymi metodami wytwarzania wałków krzemowych na podstawie, których budowane są wyroby mikroelektroniki a także ogniwa słoneczne o najwyższych sprawnościach [24, 89]. Po odcięciu wierzchołków z wyciągniętego monokryształu uzyskuje się krzem w postaci walca o przekroju kołowym o określonej średnicy i długości (rys. 3. 6).



Rys. 3. 6. Monokryształ krzemu - materiał wyjściowy do produkcji ogniw PV [16]

W przeszłości wytwarzano monokrystaliczne moduły fotowoltaiczne z ogniw okrągłych. Obecnie - ze względu na możliwości lepszego upakowania ogniw PV na powierzchni modułu wykonuje się wyłącznie z ogniw w kształcie kwadratów ze ściętymi narożami (tzw. semi-square). Istnieje zatem konieczność przycięcia boków wytworzonego monokryształu o przekroju kołowym do żądanego kształtu. Podczas przycinania monokryształu powstaje odpad, pochodzący ze ścianek bocznych walca krzemowego, w postaci ściętych naroży (rys. 3. 7).



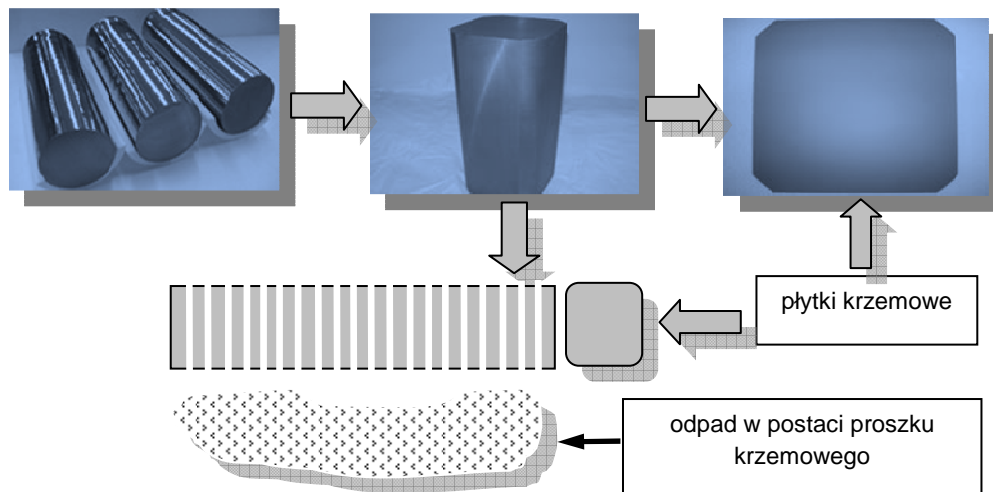
Rys. 3. 7. Typowy kształt współczesnych ogniw PV [17]

¹⁵ Zdjęcia wykonano w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach.

¹⁶ Jak wyżej.

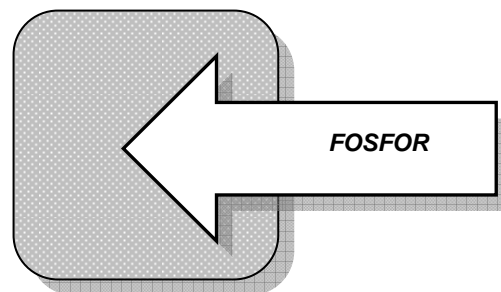
¹⁷ Ewa Radziemska, Piotr Ostrowski, Witold M. Lewandowski, Michał Ryms, ASPEKTY EKologiczne i EKONOMICZNE RECYKLINGU KRZEMOWYCH OGNIW I MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH – EFEKTYWNE WYKORZYSTANIE ZASOBÓW ENERGETYCZNYCH; red. Józef Raczkowski - Kraków: Wydawnictwo Instytutu Nafty i Gazu – vol. 6, 2010, s. 481÷485 : 4 rys., 2 tab. - bibliogr. 7 poz. - ISSN 0867-8871.

Następnie otrzymany monokryształ zostaje rozcięty na cienkie płytki krzemowe (rys. 3. 8).



Rys. 3. 8. Cięcie monokryształu na cienkie płytki [12]

Podczas tej operacji powstaje odpad w postaci proszku krzemowego (ang. *silicon powder kerf*), którego ilość dochodzi do 50% pierwotnej wagi bloku krzemowego. Tak duża strata wynika z faktu, iż płytki przycinane są na grubość średnio 300 [µm] przy użyciu pił diamentowych lub drutów wolframowych takiej samej grubości. Z uzyskanych płytek krzemowych w dalszej części wytwarza się ogniwa PV, poddając je procesowi domieszkowania fosforem (rys. 3. 9).



Rys. 3. 9. Domieszkowanie fosforem [18]

W przypadku produkcji polikrystalicznych ogniw fotowoltaicznych nie istnieje problem zagospodarowywania wierzchołków, spodów i ścinek, gdyż płytki polikrystaliczne uzyskuje się poprzez odlewanie bloków - w metodzie tej roztopiony krzem wlewa się do chłodnej grafitowej formy. Następnie otrzymany blok rozcina się na mniejsze, a te z kolei tną się na płytki o grubości około 300 [µm] i podczas tej operacji powstaje odpad krzemowy w postaci proszku, podobnie jak przy rozcinaniu walca monokrystalicznego (rys. 3. 10).

¹⁸ E. Radziemska, P. Ostrowski, *RECYCLING OF SILICON IN THE PV INDUSTRY*. Ecology and Technology R. 17, nr. 2 (2009), s. 47÷52 : 11 rys., 1 tab. - Bibliogr. 9 poz. - ISSN 1230-462X.

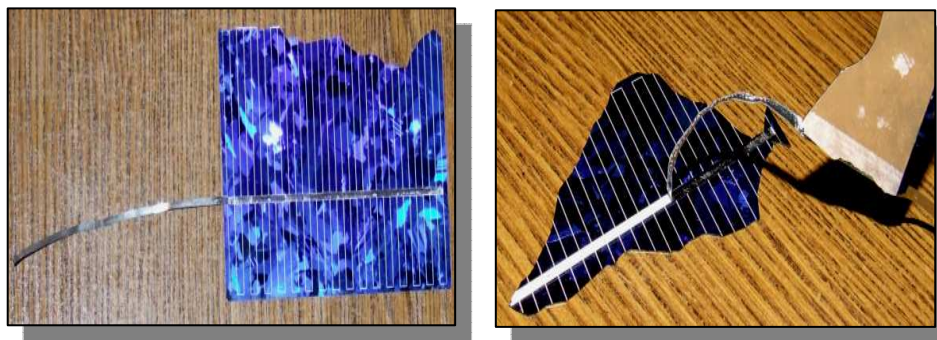


Rys. 3. 10. Cięcie odlanych bloków na cienkie płytki polikrystaliczne [19]

Możliwe sposoby postępowania i zagospodarowania proszków krzemowych opisano w pracach [5, 6, 7].

Odpad krzemowy może również powstać na każdym etapie produkcyjnym mono- i polikrystalicznych ogniw i modułów PV. Uszkodzeniu ulec mogą płytki krzemowe tuż po rozcięciu, płytki po wykonaniu dyfuzji fosforu, płytki ze złączem p- n, płytki ze złączem p- n i naniesioną warstwą antyrefleksyjną oraz płytki ze złączem p- n, naniesioną warstwą antyrefleksyjną i wykonaną metalizacją. W zależności od procesu zaawansowania produkcji, na którym wystąpiło trwałe uszkodzenie, w celu odzyskania krzemu, należy zastosować odpowiednie procesy mechaniczne, metalurgiczne lub chemiczne. W przypadku, gdy uszkodzeniu uległy płytki, na których nie dokonano żadnych procesów technologicznych, w celu ich odzyskania należy poddać je rozdrobnieniu i przetopić. Jeżeli uszkodzeniu ulegną płytki po wykonaniu dyfuzji fosforu, w wyniku czego uformowane zostało złącze p- n, celem odzyskania krzemu należy taką płytkę poddać obróbce chemicznej. Należy usunąć złącze p- n, co jest możliwe w procesie trawienia kwasowego. W przypadku, gdy uszkodzeniu ulegną płytki ze złączem p- n i naniesioną warstwą antyrefleksyjną (ARC) należy w celu odzyskania krzemu usunąć złącze p- n oraz warstwę ARC (również w procesie trawienia kwasowego). Natomiast gdy uszkodzone zostaną płytki z naniesioną warstwą antyrefleksyjną i wykonaną metalizacją, odzyskanie krzemu jest możliwe po uprzednim usunięciu złącza p- n, warstwy ARC oraz metalizacji. Dla metalizacji wykonanej przy użyciu srebra konieczne jest trawienie kwasowe, natomiast dla metalizacji wykonanej przy użyciu past aluminiowych zastosować należy trawienie zasadowe. Na rys. 3. 11 przedstawiono uszkodzone polikrystaliczne ogniwo fotowoltaiczne, (widoczne uszkodzenie powstało przed montażem modułu PV) z taśmą łączącą, zapewniającą kontakt elektryczny pomiędzy ogniwami.

¹⁹ E. Radziemska, P. Ostrowski, *RECYCLING OF SILICON IN THE PV INDUSTRY*. Ecology and Technology R. 17, nr. 2 (2009), s. 47÷52 : 11 rys., 1 tab. - Bibliogr. 9 poz. - ISSN 1230-462X.



Rys. 3. 11. Uszkodzone ogniwo polikrystaliczne z widoczną taśmą łączącą [20]

Celem odzyskania krzemu z połamanego ogniwa należy usunąć miedzianą taśmę łączącą, a następnie zastosować obróbkę chemiczną, umożliwiającą usunięcie złącza p- n, warstwy ARC oraz metalizacji.

3.3. Analiza uszkodzeń i mechanizmów degradacji krzemowych ogniw i modułów PV

Do właściwości ogniw PV zalicza się również proces tzw. starzenia, polegający na zmianach czułości ogniwa w początkowym okresie pracy. Proces starzenia tłumaczy się zmianami chemicznymi zachodzącymi w warstwie półprzewodnika [31]. W urządzeniach pracujących na otwartych przestrzeniach, częsta przyczyną uszkodzeń są warunki atmosferyczne, np.: wilgoć, przedostająca się do wnętrza modułu. Istnieje cały szereg niepożądanych zjawisk, jak np.: opady gradu mogące zniszczyć pokrywy szklane, ciężar osadzającego się śniegu, który może spowodować łamanie się modułów lub konstrukcji nośnej. Duże powierzchnie poddawane są także silnemu działaniu wiatru. W mniejszym stopniu modułom zagrażają wyładowania atmosferyczne, które należy jednak również wziąć pod uwagę [91]. Z kolei półprzewodnik n może być narażony na korozyjne działanie atmosfery ziemskiej [106]. Zakładając znaczne podobieństwo ogniw i modułów PV do elektrycznych i elektronicznych urządzeń powszechnego użytku, wyróżnić możemy dwa główne rodzaje uszkodzeń ogniw i modułów PV:

- całkowite;
- częściowe (parametryczne).

Pierwsze związane jest z wystąpieniem zwarców lub przerw w strukturze i mogą ujawnić się w postaci dużych zmian parametrów elektrycznych (gwałtowny spadek: napięcia, prądu, generowanej mocy elektrycznej). Zmiany te występują podobnie jak zwarcia nagłe, w trudnych do przywidzenia momentach czasowych. Z kolei uszkodzenia częściowe charakteryzują się na ogół powolną i stopniową zmianą parametrów wyjściowych.

²⁰ Zdjęcia wykonano podczas prowadzenia badań.

Przyczyny uszkodzeń mogą pochodzić ze sfery:

- projektowania;
- wytwarzania;
- eksploatacji.

Przykładowo w sferze projektowania mogą wystąpić:

- błędne przyjęcie warunków pracy;
- niewłaściwe rozmieszczenie elementów w strukturze;
- niewłaściwy dobór elementów zabezpieczających (np.: bypass diode).

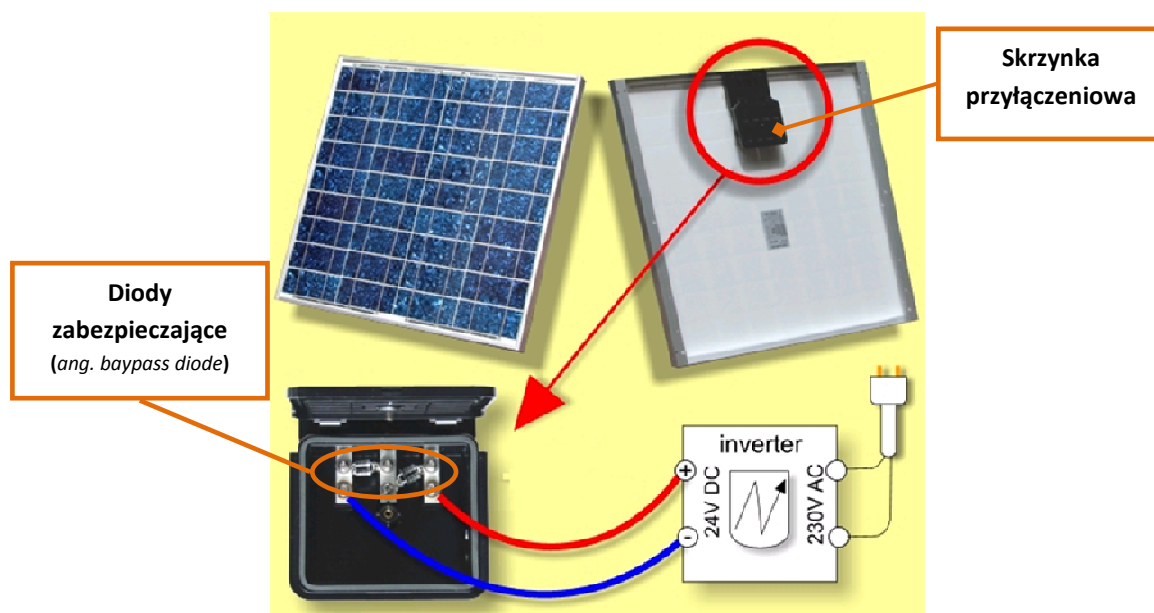
Na etapie wytwarzania niekorzystnie wpłynąć może:

- stosowanie materiałów o nieodpowiednich własnościach;
- niedotrzymanie warunków operacji technologicznych;
- błędy w montażu i hermetyzacji.

W czasie eksploatacji przyczyną wystąpienia uszkodzeń mogą być:

- szkodliwe oddziaływanie warunków atmosferycznych;
- wyładowania atmosferyczne
- żółknięcie (*ang. yellowing*), spowodowane procesami starzeniowymi materiałów.

Prawdopodobne jest wystąpienie uszkodzeń mechanicznych, doprowadzeń i struktur oraz chemicznych procesów korozji zwłaszcza w miejscach połączeń odmiennych materiałów (szkło- kopolimer, kopolimer- ogniwa PV, kopolimer- Tedlar®). Do istotnych zmian parametrów ogniw i modułów PV zaliczyć należy zmieniające się w czasie wartości współczynników absorpcji i odbicia promieniowania słonecznego, wynikające z procesów starzenia materiałów użytych do ich budowy. Można stwierdzić, iż produkowane obecnie moduły PV są urządzeniami nienaprawialnymi z wyjątkiem możliwości wymiany elementów zabezpieczających. Z reguły są to dwie diody zabezpieczające, montowane w skrzynce przyłączeniowej, umiejscowionej na tylnej stronie modułu PV (rys. 3. 12).



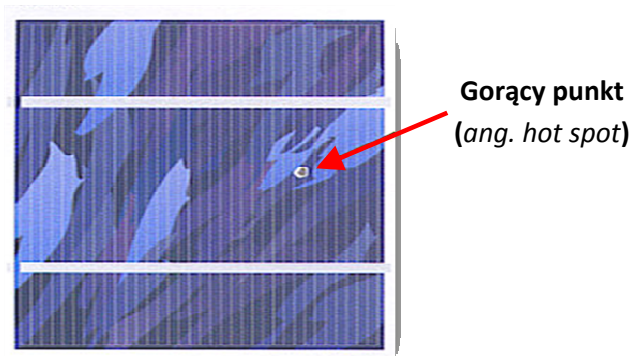
Rys. 3. 12. Widok skrzynki przyłączeniowej z diodami zabezpieczającymi
(opracowanie własne)

3.4. Najczęściej występujące uszkodzenia urządzeń fotowoltaicznych

Pomimo długiej żywotności urządzeń fotowoltaicznych (modułów PV), podczas eksploatacji mogą nastąpić pewne defekty, które w sposób znaczny mogą ograniczyć lub wręcz uniemożliwić dalsze funkcjonowanie systemu. Uszkodzenia mogą powstać w czasie transportu, w trakcie montażu oraz w okresie eksploatacji. W czasie normalnej eksploatacji mogą również ujawnić się błędy wynikające z błędów projektowych, konstrukcyjnych czy technologicznych.

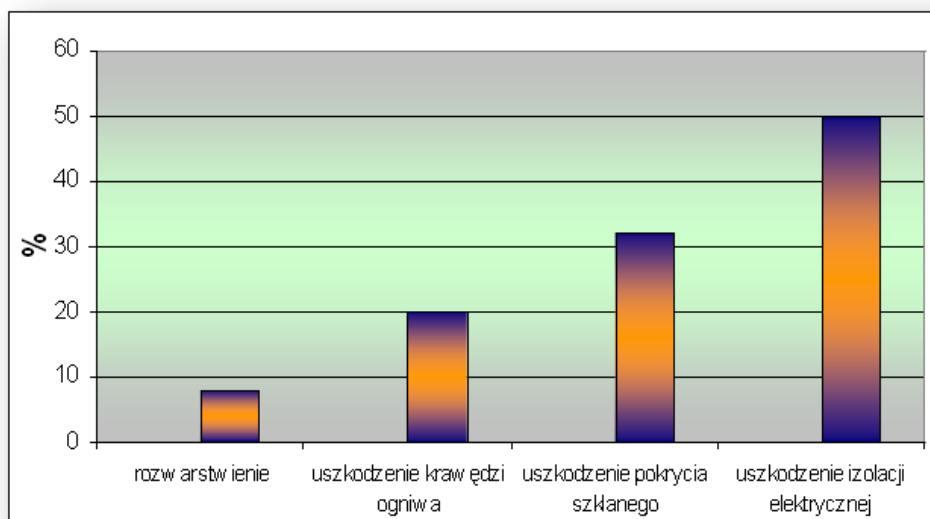
3.4.1. Uszkodzenia ogniów PV

Przyczyna powstawania „gorących punktów” na powierzchni ogniów pracującego modułu PV w warunkach rzeczywistych są lokalne przysłonięcia jego powierzchni. W sytuacji gdy ogniwo modułu PV zostanie przysłonięte np. przez spadające liście czy cień rzucany przez słup energetyczny lub inny obiekt oraz inne nieczystości znajdujące się w jego otoczeniu (ptasie odchody). W zasłoniętym lub zaciemnionym ogniwie zmienia się kierunek polaryzacji- ogniwo nie jest już źródłem energii elektrycznej, a jej odbiornikiem. Ogniwo PV pracujące jako odbiornik staje się w pewnym sensie obciążeniem o określonej rezystancji, dostarczana moc elektryczna przez pozostałe nie zaciemnione ogniwa moduły PV, jest wydzielana na zaciemnionym ogniwie w postaci ciepła. Silne nagrzewanie zaciemnionego ogniwa PV jest zjawiskiem niekorzystnym, gdyż prowadzi do lokalnego przebicia złącza półprzewodnikowego, co uwidacznia się na jego powierzchni w postaci tzw. gorącego punktu (rys. 3. 13)



Rys. 3. 13. Ogniwo fotowoltaiczne z widocznym tzw. gorącym punktem [80]

Pokazany na rys. 3. 13 lokalny defekt powierzchni ogniwa PV jest uszkodzeniem trwałym. Powoduje obniżenie parametrów elektrycznych ogniwa (praca z mniejszą wydajnością). Na rys. 3. 14 [11], przedstawiono procentowy udział poszczególnych rodzajów występujących uszkodzeń modułów fotowoltaicznych.

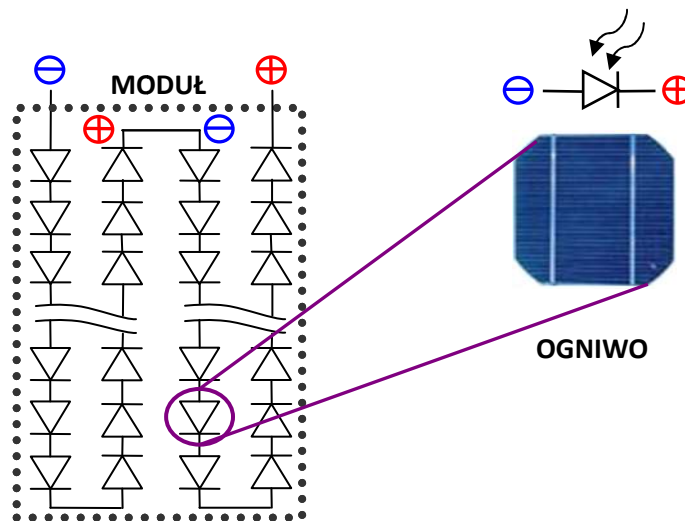


Rys. 3. 14. Przyczyny uszkodzenia modułów PV [21]

Jak wynika z zestawienia przedstawionego na rys. 3. 14, największy udział w obserwowanych uszkodzeniach mają: uszkodzenie izolacji elektrycznej (50%), uszkodzenie pokrycia szklanego (32%), natomiast najmniejszy udział mają; uszkodzenia w postaci rozwarstwienia warstwy ochronnej lub antyrefleksyjnej (8%). W przypadku uszkodzenia modułu PV może dojść do uszkodzenia wszystkich bądź pewnej liczby ogniw fotowoltaicznych, wchodzących w skład

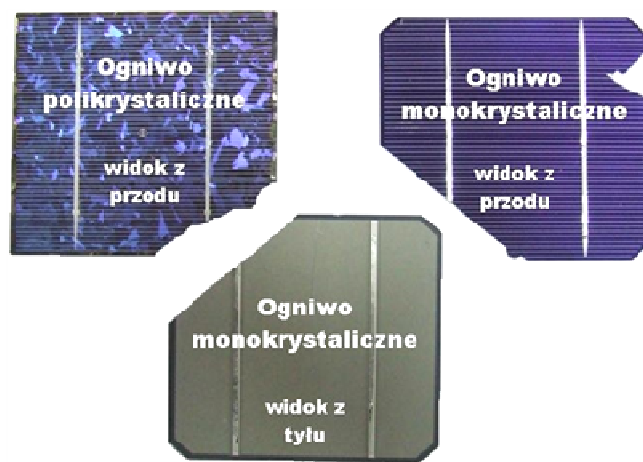
²¹ E. Radziemska, P. Ostrowski, *RECYCLING AND REUSE TREATMENT OF PHOTOVOLTAIC SYSTEMS*, Proceedings of ECOpole, Society of Ecological Chemistry and Engineering. - Vol. 2, nr 1 (2008), s. 237÷242: 7 rys., 2 tab. - Bibliogr. 8 poz. - ISSN 1898-617X.

modułu fotowoltaicznego. Mogą przy tym wystąpić również uszkodzenia połączeń elektrycznych między ogniwami (rys. 3. 15).



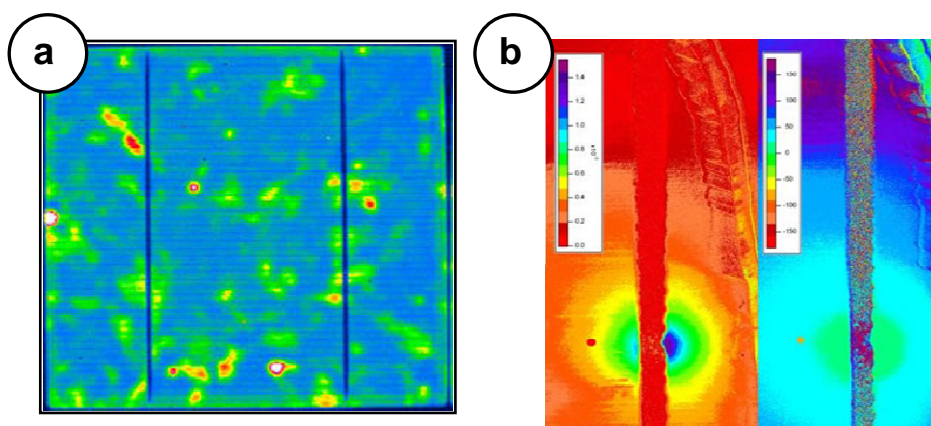
Rys. 3. 15. Sposób łączenia ogniw PV modułu słonecznego
(opracowanie własne)

Na rys. 3. 15 przedstawiono połączenie szeregowe ogniw fotowoltaicznych, wchodzących w skład modułu słonecznego. Możliwe są inne konfiguracje łączenia ogniw: szeregowo, równoległe bądź układy mieszane szeregowo- równoległe. Połączenie ze sobą ogniw w konfiguracji szeregowej korzystnie wpływa na wartość napięcia wyjściowego modułu. Z punktu widzenia niezawodności połączenie szeregowe jest mniej korzystne w porównaniu do równoległego, gdyż w przypadku uszkodzenia choćby jednego z pośród elementu powoduje w efekcie niezdatność urządzenia do dalszego prawidłowego funkcjonowania. Ogniwia fotowoltaiczne, wchodzące w skład modułu PV są podatne na uszkodzenia (zwłaszcza mechaniczne) i mogą ujawnić się w postaci: pęknięć, złamań, wyszczerbień (rys. 3. 16).

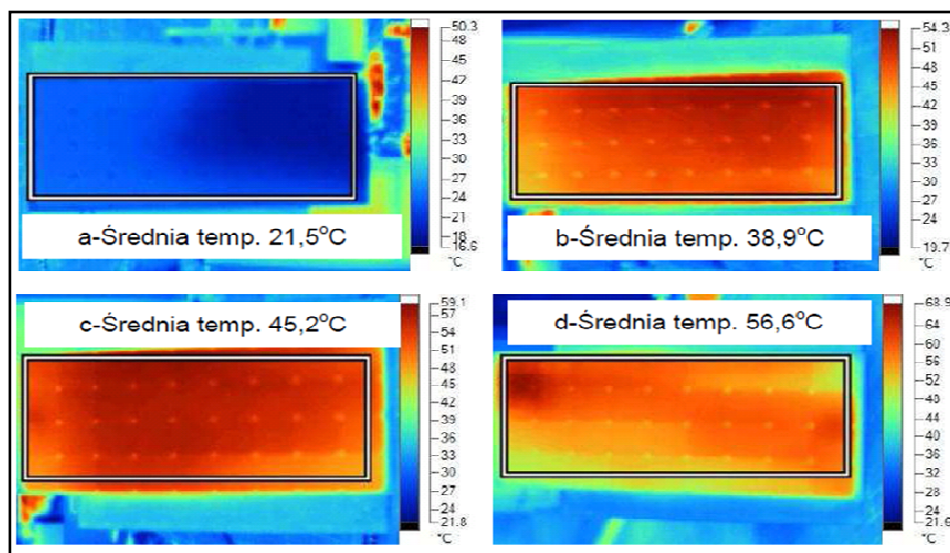


Rys. 3. 16. Uszkodzone mono- i polikrystaliczne ogniwa fotowoltaiczne
(materiał zebrany do badań)

Uszkodzenia mechaniczne są stosunkowo proste do zdiagnozowania, wystarczy dokładny ogląd wizualny, by wychwycić powstałe rysy na powierzchni ogniw. Dalsza propagacja powstałych mikropęknięć może doprowadzić do poważniejszych uszkodzeń. Przedstawione na rys. 3. 16 ogniwa PV uległy uszkodzeniu w trakcie procesu wytwarzania modułu PV. Złamania, pęknięcia czy wyszczerbienia powstały w trakcie łączenia pojedynczych ogniw w moduł fotowoltaiczny (w procesie lutowania). Do zdiagnozowania niewidocznych mikro pęknięć można zastosować technikę termowizyjną. Na rys. 3. 17 i 3. 18 przedstawiono przykładowy termogram uzyskany dla powierzchni ogniw i modułu PV. Ponadto pomiar z zastosowaniem techniki termowizyjnej pozwala na wizualizację gorących miejsc, związanych z upływnością złącza p- n [79].



Rys. 3. 17. Termogram ogniwo PV, a- widok powierzchni przedniej [22], b- widok powierzchni bocznej [23]



Rys. 3. 18. Termogram- moduł PV [24]

²² Materiał otrzymany od firmy – InfraTec.

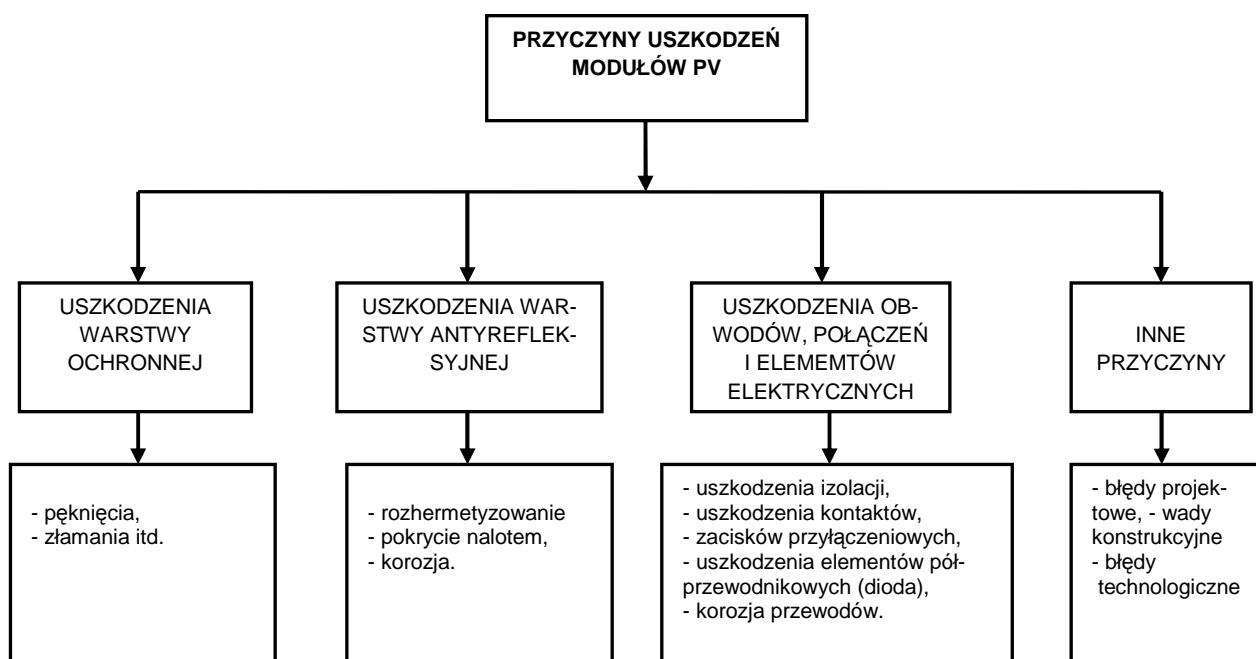
²³ www.alenasimaging.com.

²⁴ Radziemska Ewa, Ostrowski Piotr, Polek-Pasternak Katarzyna, TEMPERATURE DISTRIBUTION ON THE SURFACE OF ILLUMINATED AND LOADED SOLAR CELL MODULE, Proceedings of ECOpole. - Vol. 2, No. 2 (2008), s. 461-466 : 5 rys., 1 tab. - Bibliogr. 4 poz. - ISSN 1898-617X.

Dzięki zastosowanej technice termowizyjnej poprzez okresowe badanie ogniwa bądź modułu PV możliwe jest zlokalizowanie defektów powierzchniowych niewidocznych nieuzbrojonym okiem. Nieosłonięte krzemowe ogniwo fotowoltaiczne jest wysoce podatne na uszkodzenia, co wiąże w sposób bezpośredni z właściwościami wytrzymałościowymi stosowanego materiału oraz niewielkiej grubości ogniwa. Za grubość optymalną przyjmuje się wartość 0,2 [mm] [62, 94]. Zwiększenie grubości ogniwa wpływa wprawdzie korzystnie na stabilność mechaniczną ale, w żadnym sposobie nie wpływa na jego zasadnicze funkcje i nie powoduje wzrostu sprawności konwersji fotowoltaicznej.

3.4.2. Uszkodzenia modułów PV

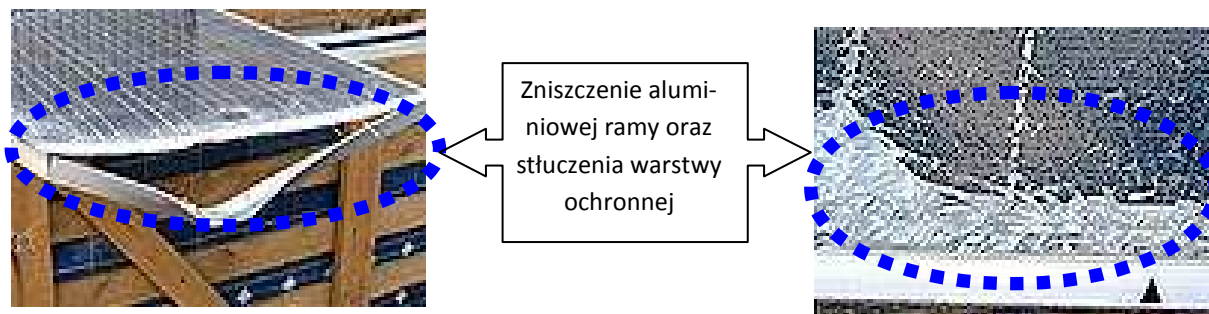
Na rys. 3. 19, przedstawiono klasyfikację przyczyn najczęściej występujących uszkodzeń modułów słonecznych. Podczas niewłaściwego transportu, montażu, eksploatacji może nastąpić uszkodzenie aluminiowej ramy, miedzianych przewodów elektrycznych (izolacji), rozszczelnienie obudowy, w której "w zamknięciu" znajdują się połączone w sposób szeregowy i/lub równoległy ogniwa krzemowe, tworzące moduł PV.



Rys. 3. 19. Klasyfikacja przyczyny uszkodzeń urządzeń fotowoltaicznych [25]

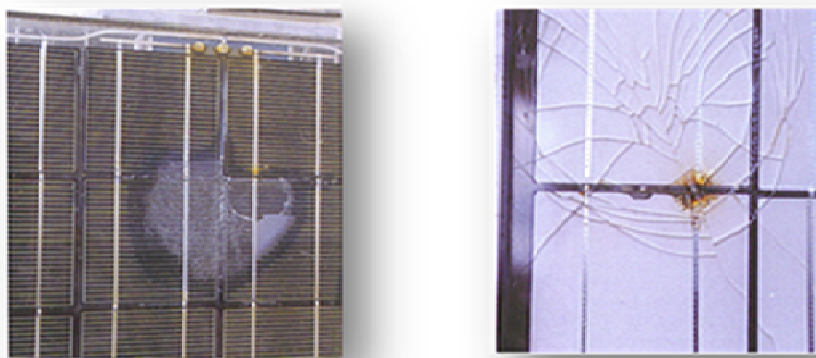
Na rys. 3. 20 przedstawiono uszkodzenia konstrukcji mocującej oraz stłuczenia warstwy ochronnej.

²⁵ E. Radziemska, P. Ostrowski, *RECYCLING AND REUSE TREATMENT OF PHOTOVOLTAIC SYSTEMS*, Proceedings of ECOpole, Society of Ecological Chemistry and Engineering. - Vol. 2, nr 1 (2008), s. 237÷242 : 7 rys., 2 tab. - Bibliogr. 8 poz. - ISSN 1898-617X.



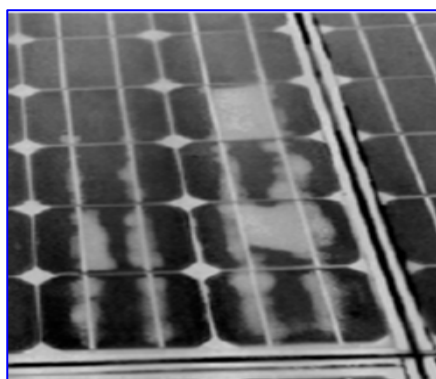
Rys. 3. 20. Wizualne zobrazowanie typowych uszkodzeń modułu PV [85, 115]

Przykład uszkodzenia modułu PV powstałego na skutek wyładowania atmosferycznego przedstawiono na rys. 3. 21.



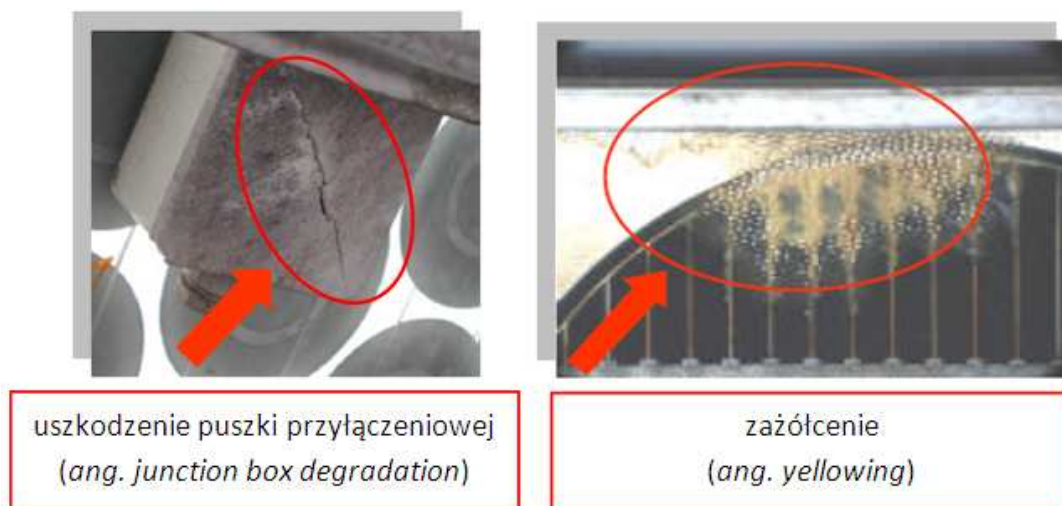
Rys. 3. 21. Widok uszkodzeń modułu PV po wyładowaniu elektrycznym [80]

Z kolei widoczne na rys. 3. 22 białe plamy- to defekty, powstałe w wyniku rozwarstwienia warstwy ochronnej zabezpieczającej ogniwa krzemowe przed szkodliwymi oddziaływaniami warunków atmosferycznych.



Rys. 3. 22. Wady modułów powstałe w efekcie rozwarstwienia warstwy ochronnej [95]

Na rys. 3. 23 przedstawiono przykład uszkodzenia puszki przyłączeniowej [25, 26] oraz zażółcenie [88].



Rys. 3. 23. Przykłady uszkodzenia modułów PV

W trakcie eksploatacji systemów PV na powierzchni frontowej modułów z upływem lat pojawia się żółto-brązowe zabarwienie, które powoduje znaczne obniżenie wydajności ich pracy. W wyniku przeprowadzonych badań autorzy pracy [7] stwierdzili, iż brązowienie modułów PV powoduje spadek generowanej mocy o 1% rocznie. Z kolei autorzy pracy [19] stwierdzili, że przebarwienie EVA generuje straty wydajności od 1 do 10 % rocznie. Niewłaściwa instalacja modułów PV lub źle wykonany wspornik mocujący, na którym zamontowano moduł ujawnia się w okresie do 2 lat od momentu instalacji, co objawia się zmniejszoną mocą, a powstałe wady są łatwe do zaobserwowania. W następnych dekadach eksploatacji modułów PV nie odnotowuje się dalszej pogłębiającej się strat wytwarzanej mocy [35]. Znaczne straty mocy, powstające na stosunkowo małym obszarze ogniwa PV, w wyniku lokalnego przegrzania tzw. "hot-spoty" mogą prowadzić do destrukcji modułu, co ujawnia się pękaniem szkła, jest przyczyną uszkodzenia lutu lub degradacji ogniw słonecznych (rys. 3. 24).



Rys. 3. 24. Uszkodzenie pokrycia przedniego modułu PV – pęknięcia szkła [26]

²⁶ <http://pvcdrom.pveducation.org/MODULE/HotSpot.htm>.

3.5. Przewidywania dotyczące ilości odpadów i możliwości ich zagospodarowania

Czas eksploatacji modułów PV wynosi 20÷30 lat [20, 38], po tym okresie stają się one odpadami. Ilość odpadów można łatwo określić, posługując się wykresem wzrostu produkcji. Moduły PV wytworzone w roku np. 2000 staną się odpadem w 2025, a ich ilość w przybliżeniu będzie równa wielkości produkcji jaką odnotowano w roku 2000. W 1990 roku w Europie zainstalowano 13 milionów modułów PV [43]. Przywiduje się, iż ilość zużytych modułów w roku 2010 wyniesie 290 ton, a do roku 2040 zwiększy się do 33 500 ton [71]. Przyrost odpadów generowanych w kolejnych latach z zależności od ich rodzaju zestawiono w tabeli 3.4.

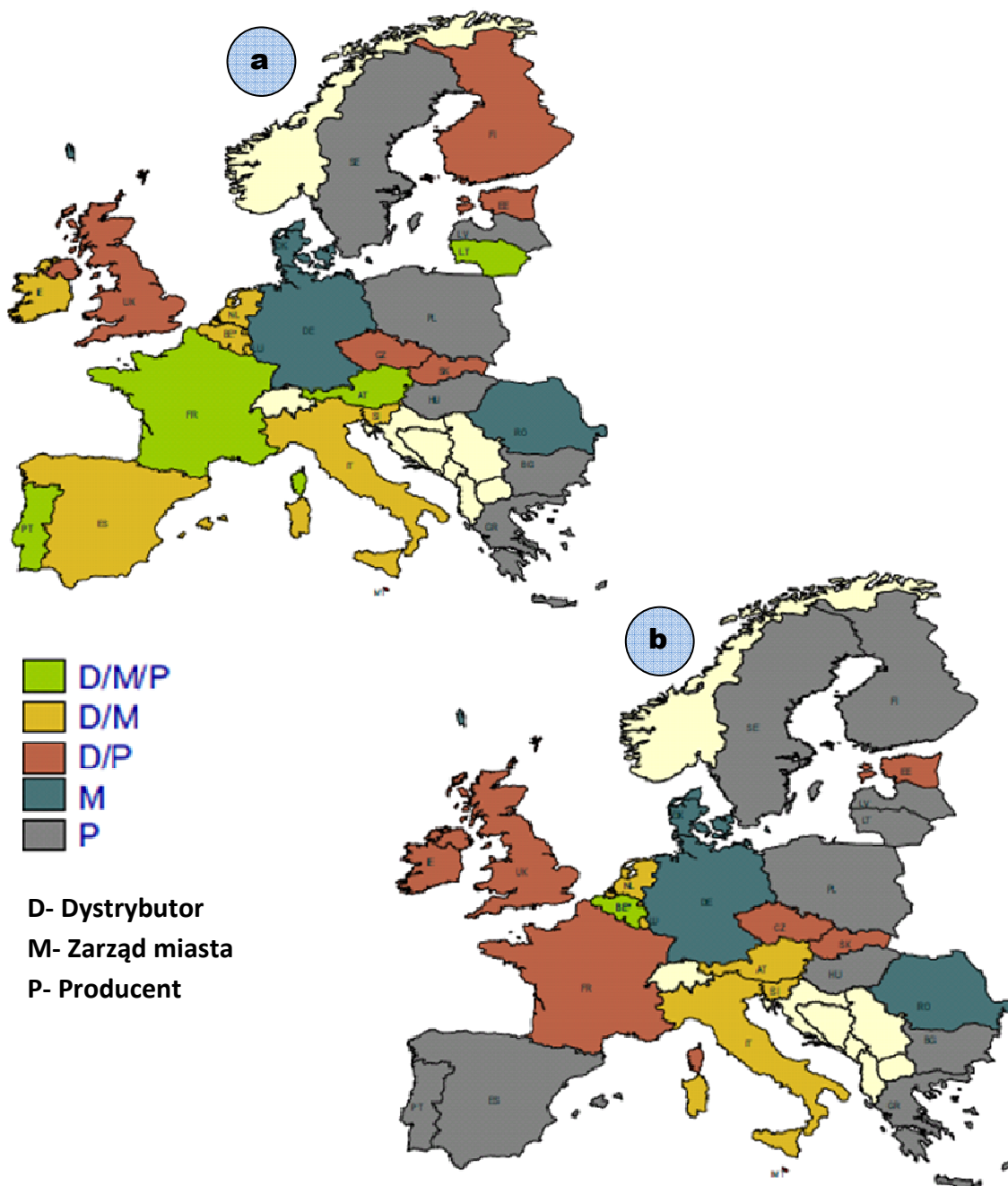
Tabela 3. 2. Przyrost odpadów generowanych z sektora PV w kolejnych latach
(opracowano w oparciu o dane [98])

Rok	Kres eksploatacji	Moduły PV	Ogniwa PV	EVA	Tedlar®	Rama	Two-rzywa	łącznie
	[MWp]	[Gg]*	[Gg]	[Gg]	[Gg]	[Gg]	[Gg]	[Gg]
2002	2,8	0,183	0,012	0,021	0,007	0,065	0,003	0,291
2010	10,6	0,693	0,044	0,079	0,028	0,244	0,013	1,102
2020	39,8	2,597	0,165	0,297	0,104	0,916	0,048	4,126
2030	128,5	8,377	0,531	0,959	0,334	2,953	0,154	13,308
2040	325,4	21,088	1,338	2,413	0,841	7,435	0,387	33,502

* 1 tona = 0,001 [Gg]

3.5.1. Odpowiedzialność za strumień odpadów elektrycznych i elektronicznych pochodzących z gospodarstw domowych w świetle obowiązujących dyrektyw

Istnieją dwie dyrektywy regulujące sektor produktów elektrycznych i elektronicznych. Dyrektywa RoHS (ang. Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment) wprowadza ograniczenia ogranicza co do stosowania niektórych substancji niebezpiecznych w produktach elektrycznych i elektronicznych [29]. Dyrektywa WEEE (ang. Waste Electrical and Electronic Equipment) dotyczy zbierania, przetwarzania i usuwania urządzeń zużytych [30]. Określa ona zasady odpowiedzialności producenta, formułując wymagania odnośnie recyklingu. W niektórych państwach członkowskich dyrektywa została wdrożona z istotnymi różnicami. Poniżej na rys. 3. 25 [98] przedstawiono różnice dotyczące odmiennej odpowiedzialności za zbieranie zużytego sprzętu z prywatnych gospodarstw domowych.



Rys. 3. 25. Opowiedzialność za zbiórkę zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego pochodzącego z prywatnych gospodarstw domowych: a- fizyczna, b- finansowa (opracowano w oparciu o dane [98])

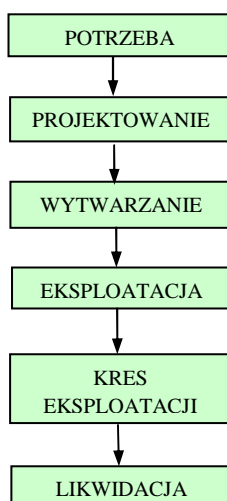
Obowiązujące w Europie dyrektywy WEEE oraz z RoHS nie obejmują modułów PV [111]. Niemniej na posiedzeniu Rady UE ds. Środowiska 2009 niektórzy z ministrów zaproponowali wprowadzenie do dyrektywy RoHS tzw. zakresu otwartego. Wydarzenie to zmobilizowało środowiska związane z energetyką słoneczną, które zobowiązały się do przedstawienia rozwiązań dotyczących utylizacji odpadów, powstałych z modułów PV po ich wykorzystaniu [60]. Członkowie Europejskiego stowarzyszenia PV CYCLE (*European association PV CYCLE*) podpisali wspólną deklarację, w której zobowiązują się do dobrowolnego zbierania i recyklingu modułów PV, które osiągnęły kres eksploatacji (ang. end-of-life). Sygnatariusze dokumentu

zobowiązali się do zebrania minimum 65% modułów PV zainstalowanych w Europie od 1990 i ponownego ich wykorzystania na poziomie 85%. Członkowie PV CYCLE są producentami lub importerami modułów fotowoltaicznych w Europie i stanowią ponad 70% europejskiego rynku fotowoltaicznych [89].

Polskie Towarzystwo Energetyki Słonecznej oraz Polskie Towarzystwo Fotowoltaiki zwróciło uwagę na fakt, że korzyści związane z rozwojem przemysłu fotowoltaicznego, który wykorzystuje odnawialne i czyste źródła energii, znacznie przewyższają zagrożenia wynikające z użycia niewielkich ilości substancji szkodliwych dla środowiska, które mogą być w bezpieczny sposób utylizowane [60] (wspomniane substancje niebezpieczne występują głównie w modułach z CdTe oraz w stopach lutowniczych używanych do łączenia ogniw). Ilościowe obciążenie środowiskowe można określić z wykorzystaniem metody LCA- ocena cyklu życia (ang. Life Cycle Assessment of Products). Analiza metodą LCA pozwala na: [17] porównanie alternatywnych produktów i technologii wytwarzania, identyfikację miejsc, generujących największy wpływ na środowisko w całym cyklu życia oraz ustalenia kryteriów w celu identyfikacji produktów najlepszych ekologicznie.

3.6. Usuwanie odpadów sektora fotowoltaicznego

Obecnie brak jest wiarygodnych danych na temat wpływu produkcji modułów PV na środowisko [1]. W celu przeprowadzenia oceny oddziaływania instalacji fotowoltaicznych na środowisko naturalne należy wziąć pod uwagę wszystkie fazy istnienia rozpatrywanego obiektu technicznego (rys. 3. 26).



Rys. 3. 26. Fazy istnienia rozpatrywanego obiektu technicznego
(opracowanie własne)

Analizując poszczególne fazy (produkcji, użytkowania i kresu eksploatacji) istnienia krzemowych modułów fotowoltaicznych daje się zauważyć, iż jedynie faza użytkowania nie wywiera żadnego negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Podczas fazy użytkowania nie zużywa się w sposób bezpośredni żadnej dodatkowej energii oraz nie występuje w tym przy-

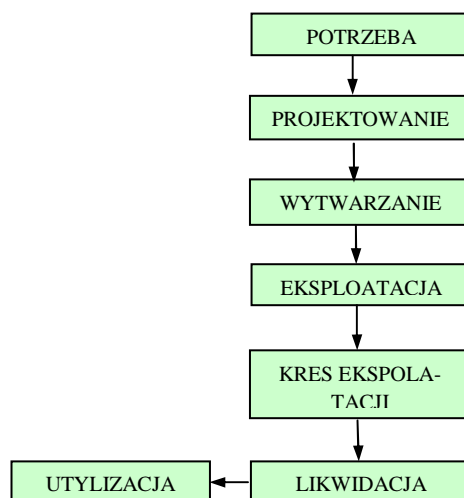
padku emisja substancji szkodliwych do atmosfery.

Obecnie pracujące moduły ogniw fotowoltaicznych mogą zawierać następujące substancje, uznawane za szkodliwe dla środowiska naturalnego, które w procesach utylizacji lub recyklingu mogą ulec uwolnieniu [35, 85, 119]:

- ołów– w stopach lutowniczych (obecnie używa się stopu lutowniczego $\text{Sn}_{60}\text{Pb}_{40}$ o zawartości ołowiu poniżej dopuszczalnej normy, która wynosi 0,1% wagowo; niektórzy producenci używają stopów, nie zawierających ołowiu $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,5}$ – RWE Schott Solar) [118]; w szkle stosowanym na pokrycie modułów (0- 0,001% wagowo), szkliwie zawartym w paście do metalizacji, używanej w procesie sitodruku, w elementach inwerterów; ołów zawarty w szkle jest obecnie wyłączony z dyrektywy EC directive 2002/95/EC, jednakże trwają prace nad zmianą tego stanu,
- kadm– jedynie w ogniwach z CdTe oraz CIS z CdS dyrektywa unijna [27] nie zabrania używania modułów z zawartością kadmu, ponieważ w modułach tych występuje on w postaci niemetalicznej,
- brom– zawarty w środkach przeciw palnych, stosowanych w obudowach inwerterów i skrzynek przyłączeniowych (w Unii Europejskiej od sierpnia 2004 r. zakazano produkcji polibromowanych środków przeciw palnych penta- BDE i octa- BDE, nie wyłączono jednak deca- BDE; nadal penta- BDE jest stosowany poza Unią Europejską).

3.6.1. Aspekt środowiskowy utylizacji modułów PV

Najczęstszym sposobem utylizacji jest spalanie (rys. 3. 27). Do atmosfery lub wód gruntowych mogą przedostać się substancje uciążliwe (szkodliwe) dla środowiska naturalnego. Ryzyko to występuje zwłaszcza dla modułów, które zawierają w swojej strukturze kadm np. CdTe [34] czy CIS [28].

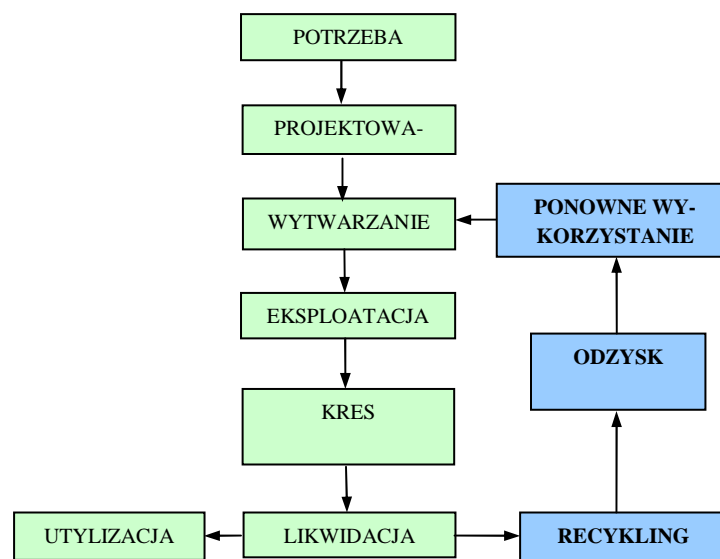


Rys. 3. 27. Fazy istnienia obiektu technicznego z uwzględnieniem procesu utylizacji (opracowanie własne)

Sytuacja w odniesieniu do modułów z krystalicznego krzemu jest nieco bardziej korzystna, gdyż krzem nie jest substancją trującą. Pomimo to moduły krzemowe mogą zawierać niewielkie ilości substancji szkodliwych, np. ołów. Zniszczenie materiałów lub surowców odpadowych w procesie utylizacji nie jest rozwiązaniem optymalnym. Należy szukać innych rozwiązań - najlepszym sposobem likwidacji modułów fotowoltaicznych jest ich recykling.

3.6.2. Aspekt środowiskowy recyklingu modułów PV

Recykling jest formą odzysku, która polega na powtórnym przetwarzaniu substancji lub materiałów zawartych w materii, będącej odpadem, w celu uzyskania substancji lub materiału o przeznaczeniu pierwotnym lub o innym przeznaczeniu z wyłączeniem jednak odzysku energii. Poddanie wyeksploatowanych modułów PV utylizacji, z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia oraz racjonalności gospodarowania surowcami, jest rozwiązaniem niekorzystnym. Zważywszy na bardzo kosztowny materiał wykorzystywany w produkcji ogniw fotowoltaicznych, wysoko oczyszczony krzem, jedynym racjonalnym sposobem likwidacji zużytych modułów PV jest ich recykling (rys. 3. 28).

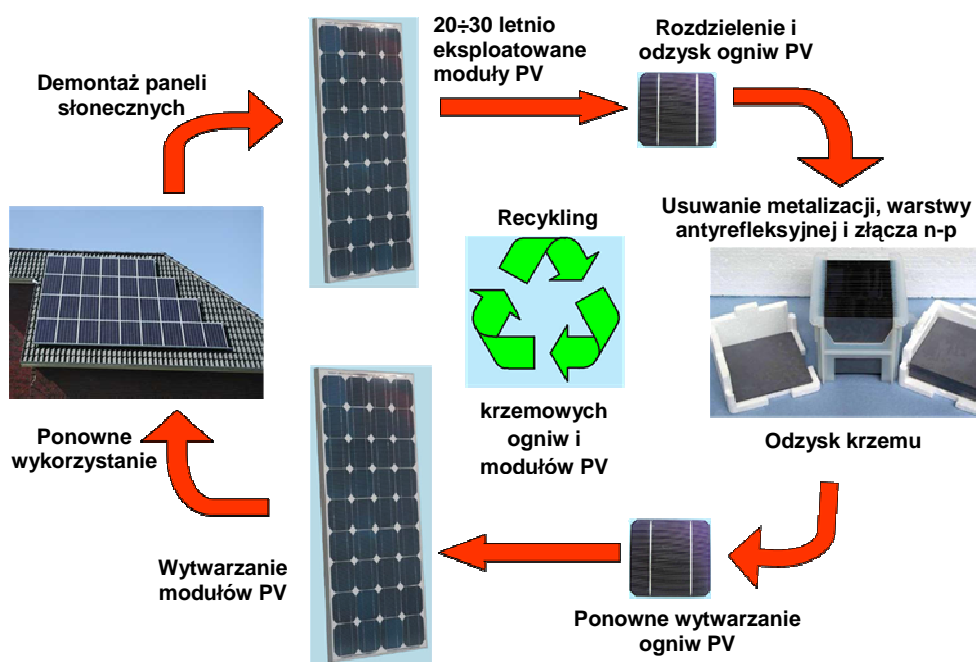


Rys. 3. 28. Fazy istnienia rozpatrywanego obiektu technicznego, z uwzględnieniem recyklingu [27]

W początkowym okresie eksploatację systemów PV rozpatrywano bez uwzględnienia ostatniej fazy kresu eksploatacji. Wynikało to najprawdopodobniej z dużej trwałości modułów PV (20÷30 lat). Moduły PV w skali komercyjnej zaczęto stosować w latach osiemdziesiątych XX wieku. Nie widziano wówczas potrzeby opracowania metod likwidacji zużytych elementów tych systemów. Instalowane wówczas urządzenia fotowoltaiczne pracują do dnia dzisiejszego. Niestety okres ich dalszej eksploatacji jest coraz krótszy. Recykling, w odróżnieniu od utylizacji, (której zamierzeniem jest jedynie zmniejszenie objętościowe odpadów, głównie w

²⁷ E. Radziemska, P. Ostrowski, LIFE CYCLE ANALYSIS OF A SOLAR MODULE AND ITS ECOLOGICAL IMPACT, Ecology and Technology. T. 15, nr 3 (2007), s. 95÷97: 4 rys., 1 tab. - Bibliogr. 7 poz. - ISSN 1230-462X.

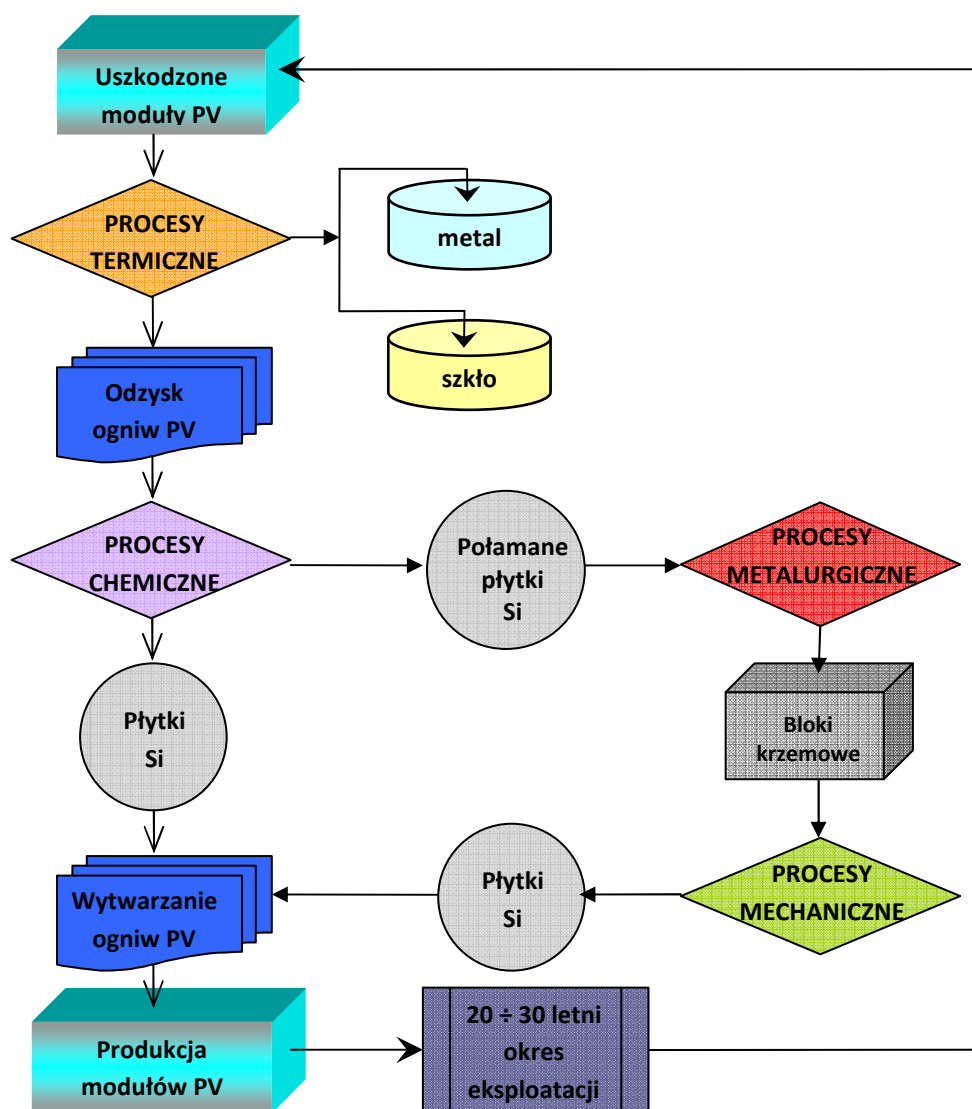
procesach spalania), stawia sobie za cel wykorzystanie tych samych materiałów w kolejnych dobrach materialnych i użytkowych. Recykling- dzięki wykorzystaniu surowców wtórnych - korzystnie wpływa na ograniczenie zużycia surowców naturalnych oraz zmniejszenie ilości odpadów. W przypadku krzemowych modułów fotowoltaicznych możliwe jest prowadzenie odzysku płytek krzemowych i/lub materiału bazowego krzemu. Płytki krzemowe można odzyskać i ponownie wykorzystać. Wprowadzenie recyklingu w odniesieniu do krzemowych modułów fotowoltaicznych korzystnie wpłynie na obieg materiałów. Na rys. 3. 29, w sposób schematyczny przedstawiono obieg elementów i materiałów wykorzystywanych przy produkcji modułów PV.



Rys. 3. 29. Odzysk oraz ponowne wykorzystanie materiałów – fotowoltaicznych modułów krzemowych [28]

Poniżej na rys. 3. 30 przedstawiono obieg surowców oraz występujące procesy (termiczne, chemiczne, metalurgiczne i mechaniczne), zachodzące podczas realizacji recyklingu krzemowych ogniw i modułów PV.

²⁸ E. Radziemska, P. Ostrowski, W.M. Lewandowski, M. Ryms, *ASPEKTY EKOLOGICZNE I EKONOMICZNE RECYKLINGU KRZEMOWYCH OGNIW I MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH- EFEKTYWNE WYKORZYSTANIE ZASOBÓW ENERGETYCZNYCH*. Prace Instytutu Nafty i Gazu, 2009, nr 162, s. 258÷262: 3 rys., 1 tab. - Bibliogr. 3 poz. - ISSN 0209-0724 Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna : Efektywność Energetyczna 2009, Kraków, 21-23 września 2009.



Rys. 3. 30. Schematyczne przedstawienie procesu recyklingu z uwzględnieniem zachodzących procesów (opracowano o dane w oparciu o: [11, 12, 36, 71, 71, 115])

Na całokształt gospodarowania odpadami pochodzącymi z sektora fotowoltaicznego składa się zbieranie, transport, odzysk, unieszkodliwienie oraz prowadzenie szeregu prac eksperymentalnych w specjalnie do tego budowanych instalacjach umożliwiających recykling w skali laboratoryjnej, a następnie przemysłowej.

3.7. Pilotażowe instalacje recyklingu modułów fotowoltaicznych

W chwili obecnej na świecie podejmuje się próby uruchamiania pilotażowych instalacji, które wykorzystywane są dotychczas jedynie w skali laboratoryjnej. Praktyczny odzysk krzemu realizowany jest od roku 2003 [2, 69]. Jedną z pierwszych instalacji do recyklingu modułów PV otworzyła niemiecka firma Deutsche Solar [115]. Instalacje te pozwalają na odzysk płytek krzemowych, bądź materiału bazowego - głównie krzemu. Prowadzone są także badania nad

odzyskiem materiału z modułów fotowoltaicznych zbudowanych z tellurku kadmu (CdTd). Wyróżnić można tutaj kilka firm, które podjęły prace badawcze nad recyklingiem komercyjnych modułów PV, wykonanych w różnych technologiach, co zestawiono w tabeli 3. 3 [37, 40, 46, 52, 53, 72, 103, 114].

Tabela 3. 3. Zestawienie laboratoryjnych, pilotażowych instalacji do recyklingu modułów PV [29]

Nazwa firmy	Kraj (Miasto)	Realizowany proces
DEUTSCHE SOLAR AG	Niemcy (Freiberg)	Odzysk płytek krzemowych z modułów słonecznych
SHARP	Japonia	Recyklingu modułów z krystalicznego krzemu
SHOWA SHELL	Japonia	Recykling ogniw cienkowarstwowych CIGS

Zestawione w tabeli 3. 3 instalacje- to instalacje, wykorzystywane głównie w fabrykach, produkujących moduły fotowoltaiczne. Instalacje te nie są przystosowane do recyklingu ogniw pochodzących z modułów wyprodukowanych wcześniej lub przez innych producentów. Uruchomiony został program badawczy: „Sustainability Evaluation of Solar Cell Systems (SENSE), finansowany przez V Ramowy Program Unii Europejskiej. Program SENSE obejmuje następujące technologie [103]:

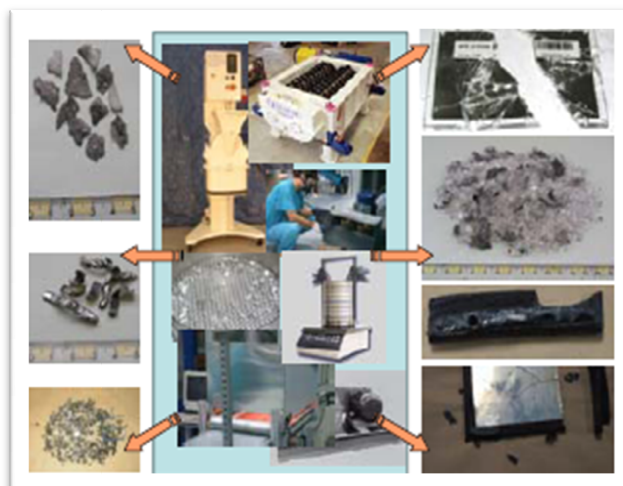
- Si,
- CIS,
- CdTe,

poprzez opracowanie i badanie kolejnych etapów procesu recyklingu takich jak:

- rozdrabnianie oraz mielenie,
- procesy termiczne (przetapianie),
- cięcie na gorąco,
- czyszczenie piaskiem,
- cięcie strumieniem wody,
- procesy chemicznej (trawienie),
- przetop szkła.

Na rys. 3. 31 przedstawiono instalację recyklingu, przeznaczoną dla cienkowarstwowych ogniw krzemowych.

²⁹ E. Radziemska, P. Ostrowski, *RECYCLING AND REUSE TREATMENT OF PHOTOVOLTAIC SYSTEMS*, Proceedings of ECOpole, Society of Ecological Chemistry and Engineering. - Vol. 2, nr 1 (2008), s. 237÷242 : 7 rys., 2 tab. - Bibliogr. 8 poz. - ISSN 1898-617X.



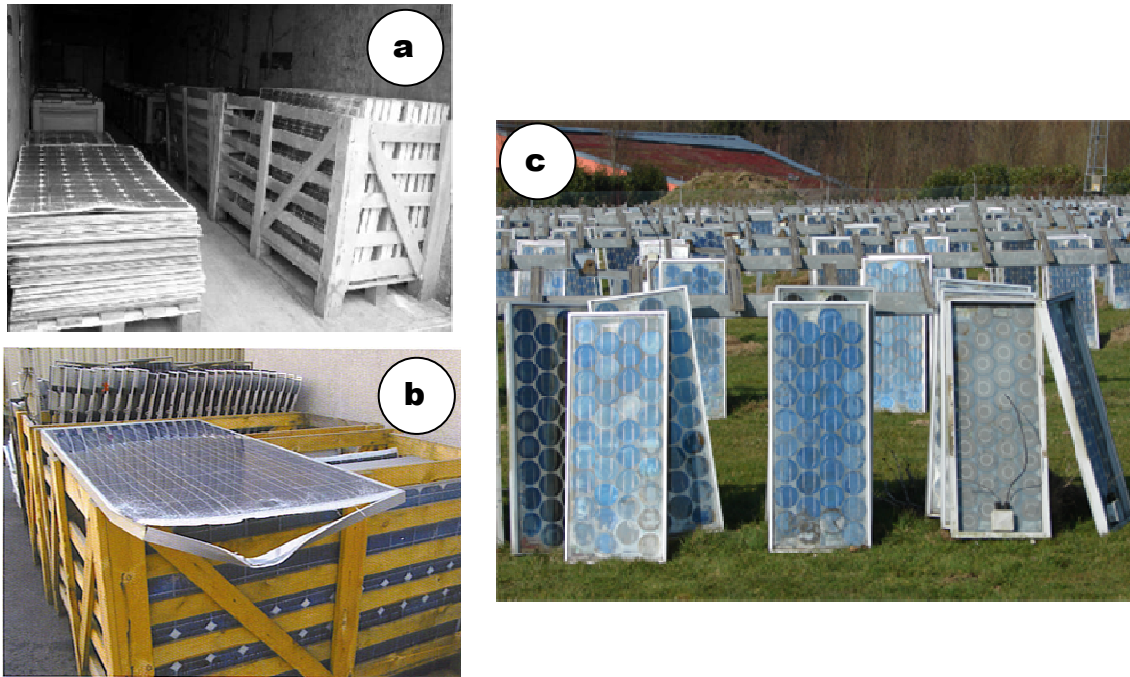
Rys. 3. 31. Recykling cienkowarstwowych ogniw krzemowych [103]

Dla modułów PV zbudowanych na bazie arsenku galu czy tellurku kadmu wykorzystuje się instalacje, umożliwiające stosowanie skutecznych metod ponownego wykorzystania materiałów. Firma japońska Sharp dysponuje pilotażową instalacją, umożliwiającą recykling modułów PV zbudowanych z oparciem o CdTe w skali laboratoryjnej. W przypadku recyklingu modułów wykonanych z tellurku kadmu pewnym ułatwieniem może okazać się adoptowanie niektórych rozwiązań z zakresu recyklingu baterii nikielowo-kadmowych. W Tabeli 3. 4, zestawiono zawartość kadmu (Cd) w modułach PV wykonanych z CdTe, w odniesieniu do zawartości kadmu w bateriach nikielowo-kadmowych (NiCd) [37].

Tabela 3. 4. Zawartość kadmu w modułach fotowoltaicznych wykonanych z CdTe, w odniesieniu do zawartości kadmu w bateriach nikielowo-kadmowych

Rodzaj	g/m ²	mg/kWh
Moduł PV z CdTe	7	1.3
Bateria NiCd rozmiar AA	3,2	3265
Bateria NiCd rozmiar C	10,5	3265

Jak wynika z tabeli 3. 4, zawartość kadmu w fotowoltaicznych ogniwach słonecznych wykonanych z tellurku kadmu jest znacznie mniejsza niż w bateriach nikielowo-kadmowych. Zbieranie, a następnie magazynowanie odpadów, wymaga stworzenia odpowiedniej infrastruktury technicznej. Na rys. 3. 32 pokazano sposób magazynowania zebranych odpadów w postaci wyeksploatowanych i uszkodzonych modułów PV przed ich transportem do zakładu przetwórczego.



Rys. 3. 32. Sposób składowania uszkodzonych modułów PV:
a, b- właściwy, c- niewłaściwy
 (zestawienie własne na podstawie [33, 61])

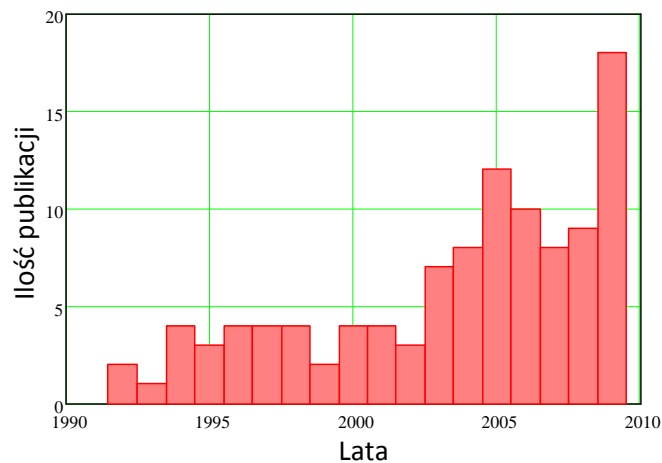
Na rys. 3. 32c przedstawiono wyeksploatowane moduły PV wyprodukowane przez Belgosolar pracujące w Belgii od 1983 roku. Cały system składał się z 2200 modułów PV o łącznej mocy 63 [kW]. W pracy [112] przedstawiono wyniki badań uszkodzeń powyższych modułów i stwierdzono: rozhermetyzowanie warstwy ochronnej dotyczy 99% modułów, uszkodzenie skrzynki przyłączeniowej 88%, uszkodzenia pokrycia szklanego 8%.

3.8. Możliwości technologiczne recyklingu krzemowych ogniw i modułów PV- analiza doniesień literaturowych.

W Polsce na dzień dzisiejszy brak jest jakiegokolwiek strategii postępowania z odpadami pochodzącymi z sektora fotowoltaicznego, brak jest także ścisłej informacji co do faktycznej ilości i rodzaju tego typu odpadów już zalegających na krajowych składowiskach odpadów. Pierwsza międzynarodowa konferencja poświęcona wyłącznie problemom recyklingu odbyła się 26 stycznia 2010 w Berlinie. Poruszane tematy to przede wszystkim:

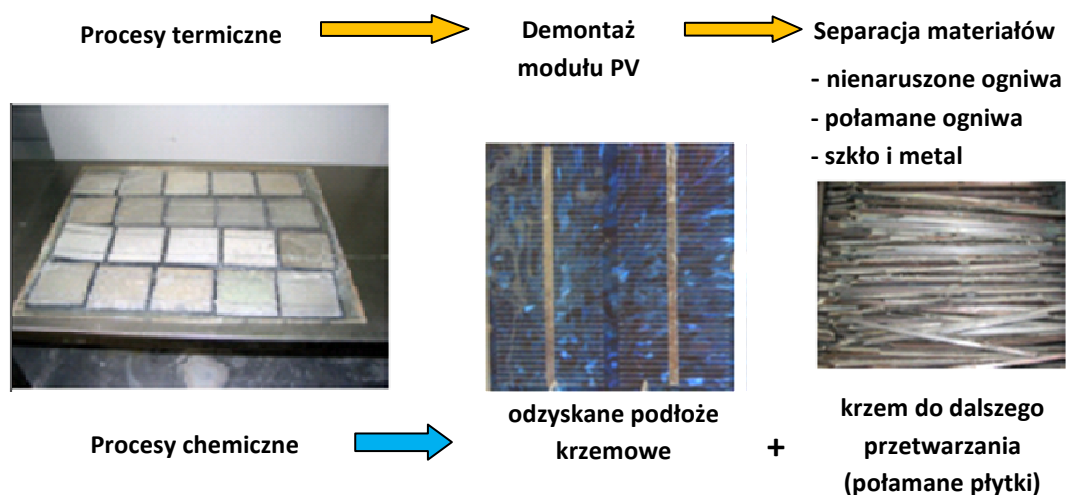
- uruchomienie programu zbiórki i recyklingu wyeksploatowanych modułów PV;
- kryteria określające kres eksploatacji modułów PV;
- recykling modułów PV wykonanych z ogniw c-Si;
- możliwości odzyskania cennych metali z modułów cienko warstwowych (*ang. Thin Film*);
- wskazanie podobieństw recyklingu modułów PV z innymi gałęziami przemysłu ze szczególnym uwzględnieniem sektora elektronicznego;
- modelowanie matematyczne infrastruktury recyklingu w sektorze fotowoltaicznym.

Analizując ilość publikacji, poświęconych zagadnieniom recyklingu ogniw i modułów PV, które ukazały się w latach 1992÷2009, można stwierdzić, że od roku 2003 daje się zaobserwować wyraźny trend wzrostowy (rys. 3. 33).



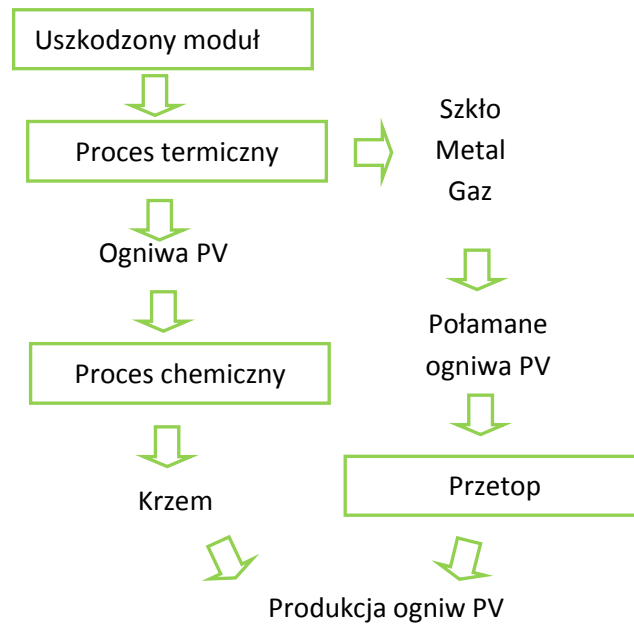
Rys. 3. 33. Ilość publikacji w światowej literaturze dotyczących recyklingu ogniw i modułów PV w latach 1992÷2009 (opracowanie własne)

Proces recyklingu krzemowych ogniw PV przedstawiany jest najczęściej w sposób pokazany na rys. 3. 34. Jest on podzielony na dwa podstawowe etapy obejmujące: procesy termiczne i chemiczne.



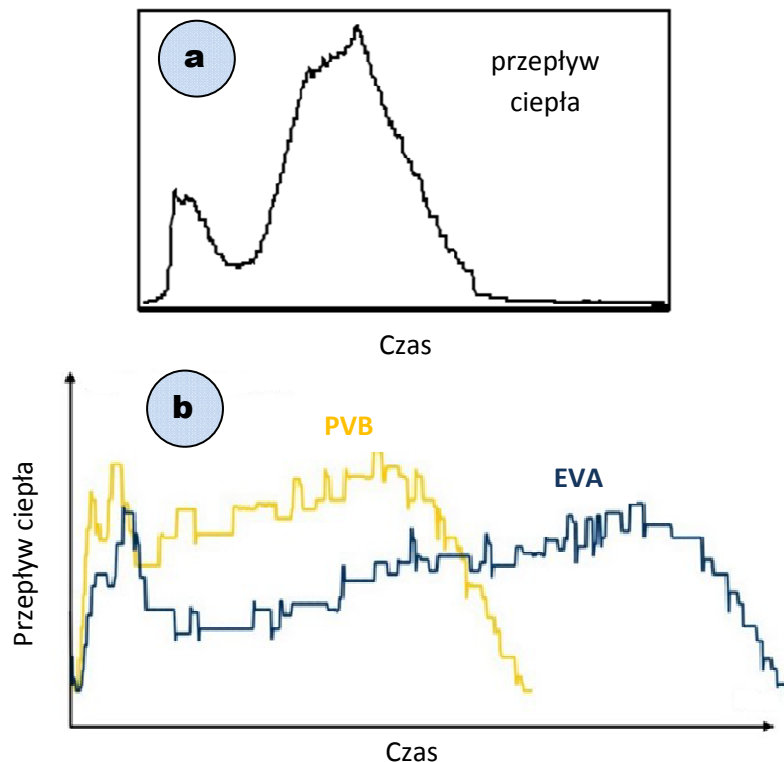
Rys. 3. 34. Rozdział elementów uszkodzonego modułu PV (opracowanie własne w oparciu o [98])

W pracach [70, 71, 112, 115] pokazano w sposób blokowy kolejność realizacji procesów termicznych oraz chemicznych (rys. 3. 35), natomiast parametry tych procesów nie zostały określone (rys. 3. 36) [11, 12].



Rys. 3. 35. Schemat blokowy procesu recyklingu modułów PV
(opracowano w oparciu o [70, 71, 112, 115])

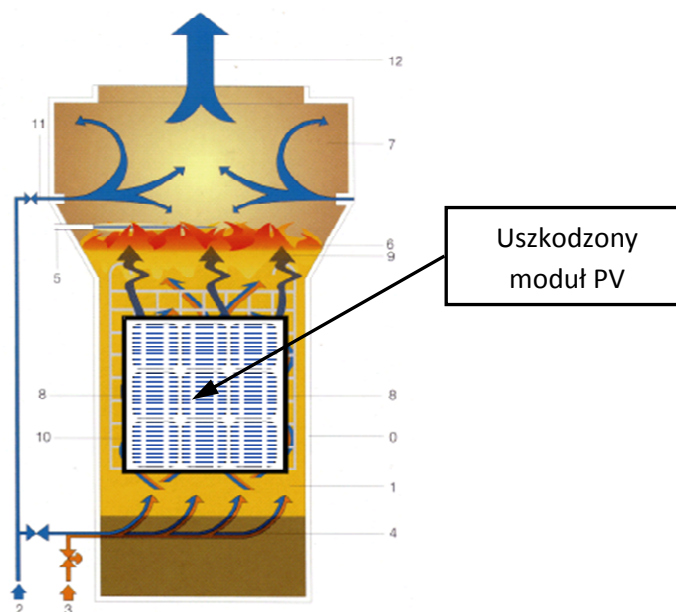
Z kolei w opracowaniu [97] autorzy proponują usuwanie warstwy EVA z zastosowaniem pieca IR (ang. *infrared- podczerwień*).



Rys. 3. 36. Strumień ciepła wydzielany podczas separacji ogniw PV osadzonych w:
a- EVA, b- EVA i PVB (poliwinylbutyral) [97]

W pracy [33] omówiono możliwości zastosowania techniki pirolizy, zwłaszcza w skali przemysłowej, w recyklingu modułów PV (rys. 3. 37). Do określenia parametrów procesu termiczne-

go zaproponowano termiczną analizę różnicową (ang. DTA- Differential Thermal Analysis). W skali laboratoryjnej w procesie recyklingu ogniw PV z CIS i CdTe rozkład termiczny można realizować w temperaturze 450÷500 [°C][100].

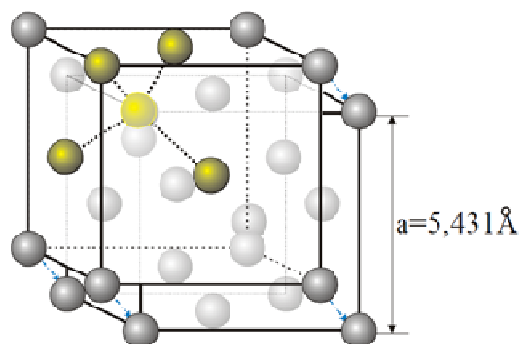


Rys. 3. 37. Reaktor ze złożem fluidalnym [33]

W procesach chemicznych opisanych w pracach [12, 72, 75, 93, 115] autorzy zalecają stosowanie następujących roztworów HNO_3 , $\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}_2$, roztworu HF oraz mieszanin trójskładnikowych $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$. Warunki prowadzenia chemicznego oczyszczania powierzchni takie, jak stężenia roztworów czy czasu prowadzenia procesu nie są przytaczane.

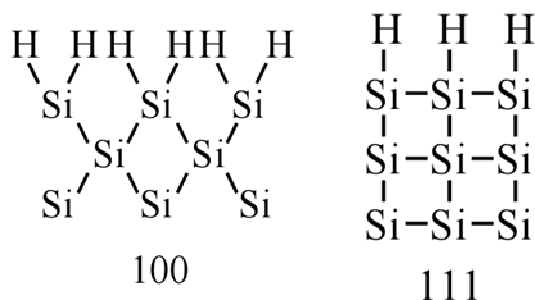
3.9. Właściwości krzemu

Krzem jest błyszczącym, metalicznym, twardym materiałem, wykorzystywanym między innymi do produkcji fotowoltaicznych ogniw słonecznych. Wytwarzany jest w znacznych ilościach dla zastosowań w metalurgii, a w formie bardzo czystej stanowi podstawowy materiał do produkcji elementów elektronicznych (diody, tranzystory), mikroelektronicznych (układy scalone, pamięci) optoelektronicznych (fotodiody, fototranzystory, matryce CCD (Charge Coupled Device) oraz energoelektronicznych (tyrystory). Stosowany jest częściej niż german z powodu małej wartości prądu nasycenia, dużej wartości napięcia przebicia oraz maksymalnej dopuszczalnej temperatury złącza p- n, jak również korzystnych właściwości technologicznych, a przede wszystkim łatwości wytwarzania warstw dielektrycznych, stabilizujących właściwości powierzchniowe oraz ułatwiających prowadzenie selektywnego domieszkowania. Atom krzemu posiada 4 elektrony walencyjne, które biorą udział w tworzeniu silnych wiązań kowalencyjnych z najbliższymi sąsiadami. Stała sieci krystalicznej wynosi $a=5,431\text{Å}$ (rys. 3. 38). Krzem monokrystaliczny (podobnie jak diament) charakteryzuje się budową tetragonalną, gdzie cztery atomy krzemu posiadające po 4 elektrony walencyjne, związane są wiązaniami kowalencyjnymi z atomem centralnym.



Rys. 3. 38. Komórka krystalograficzna krzemu [48]

Krzem monokrystaliczny posiada dwie płaszczyzny krystalograficzne Si(100) i Si(111). W przypadku płaszczyzny Si(111) występują diwodorki zaś w przypadku płaszczyzny Si(100) - monowodorki (rys. 3. 39)



Rys. 3.39. Płaszczyzny krystalograficzne Si(100) i Si(111) [76]

W czystej postaci krzem jest rzadko stosowany i w praktyce jego właściwości elektroniczne modyfikuje się przez wprowadzenie pierwiastków domieszkowych, należących do grupy IIIB (np. bor, glin) i IVA (np. fosfor, antymon). Monokrystaliczne płytki krzemowe są stosowane jako podłoże w układach elektronicznych, a także przetwarzane drogą elektrochemiczną w celu otrzymania elementów mikroelektromechanicznych. Szerokie zastosowanie w optoelektronice znajduje krzem także w postaci amorficznej i polikrystalicznej.

3.10. Mechanizm trawienia krzemu w procesie recyklingu ogniw PV

Odzysk krzemowego podłoża bazowego ze zużytych ogniw PV polega na usunięciu z jego powierzchni niepożądanych warstw poprzez ich trawienie. Trawienie może przebiegać izotropowo (równomiernie we wszystkich kierunkach) oraz anizotropowo (tylko w tym kierunku, który jest pożądanym). Trawienie jest metodą usuwania niepotrzebnego materiału z powierzchni poprzez rozpuszczanie w rozpuszczalnikach albo reakcji z gazami w obszarze plazmy, dzięki czemu tworzą się lotne produkty. Ze względu na stosowaną substancję roboczą wyróżniamy trawienie suche i mokre.

3.10.1. Trawienie mokre

Metody chemicznego oczyszczania można podzielić na dwie grupy:

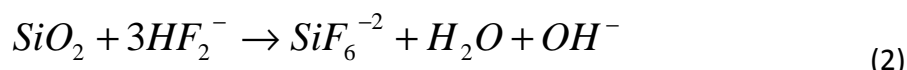
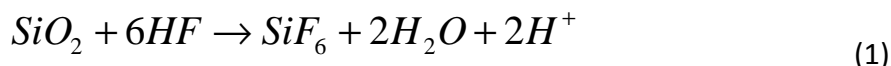
- metoda hydrofilowa, poprzez utlenienie i rozpuszczenie drobin, bazuje głównie na roztworach zawierających środek utleniający w postaci nadtlenu wodoru H_2O_2 (wg IUPAC- dioksydan),
- metoda hydrofobowa, w której rozpuszczeniu ulegają naturalne tlenki w roztworach: HF, NH_4F .

Do oczyszczania powszechni stosuje się proces RCA (*ang. Ratio Corporation of America*), opracowany w 1965 roku przez Kern'a. Proces ten składa się z dwóch etapów [51]:

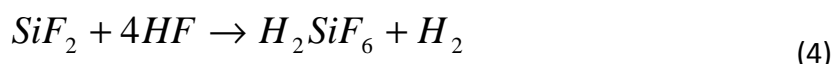
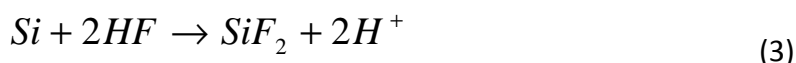
- czyszczenie roztworem NH_4OH : H_2O_2 : H_2O (skład 1: 1: 5 do 1: 2: 7) (proces SC- 1, *ang. standard cleaning 1*);
- czyszczenie roztworem HCl: H_2O_2 : H_2O (skład 1: 1: 6 do 1: 2: 8); zamiast HCl można stosować kwas siarkowy(VI) (proces SC- 2).

Trawienie w tych roztworach prowadzi się w temperaturze $70 \div 85$ [°C] w czasie $10 \div 20$ [min]. z następującym intensywnym płukaniem w dejonizowanej wodzie i osuszaniem w gazie obojętnym. Oba procesy bazują na silnie utleniającym charakterze nadtlenu wodoru, w związku z tym może występować duża emisja gazów. Wysoka wartość pH roztworu w procesie SC-1 doskonale usuwa zanieczyszczenia pochodzenia organicznego. Proces SC- 2 przy niskim pH rozpuszcza zanieczyszczenia pochodzenia metalicznego poprzez utworzenie rozpuszczalnych w roztworze związków. Nadtlenek wodoru jest wydajnym czynnikiem utleniającym, zarówno w roztworach kwasowych jak i zasadowych. Efektywność działania roztworu zawierającego H_2O_2 jest uzależniona od szybkości rozkładu H_2O_2 na wodę i tlen. Okres półrozpadu roztworów zasadowych i kwasowych w temperaturze pokojowej wynosi 11 i 50 [h]. Okres ten gwałtownie spada ze wzrostem temperatury. Względna zawartość H_2O_2 w roztworach kwasowych ulega obniżeniu o 98% w czasie 30 minut i o 99,5% czasie 60 minut w temperaturze 80 [°C]. Obecny w roztworze nadtlenek wodoru powoduje, że powierzchnia krzemu ulega natychmiastowej pasywacji przez utworzenie cienkiej ($<50 \text{ \AA}$) i ciągłej warstwy uwodnionego tlenku. Powstała w ten sposób warstwa tlenku chroni powierzchnie krzemu przed trawieniem przez obecny w roztworze wodorotlenek amonu (NH_4OH). Aby zapobiec tworzeniu się mikro-nierówności na wskutek trawienia przez wodorotlenek amonu w środowisku utleniającym, takim jak nadtlenek wodoru można zmniejszyć działanie wodorotlenku amonu, poprzez zmniejszenie temperatury kąpeli i czasu trawienia. W kolejnym etapie oczyszczania następuje usuwanie warstewki tlenku lub też wytrawianie za pomocą roztworu, którego jednym ze składników jest kwas fluorowodorowy (HF). Czystego kwasu fluorowodorowego nie używa się prawie nigdy ze względu na jego bardzo dużą reaktywność. Obecne w roztworze jony fluorowe powodują zarówno trawienie SiO_2 jak i Si. Szybkość obu procesów zależy od stężenia jonów fluorowych i jest ona znaczna przy dużych stężeniach jonów fluorkowych.

Szybkość rozpuszczania tlenków krzemu jest większa od szybkości ich powstawania. Z tego powodu tlenki są szybko usuwane i powierzchnia krzemu jest wystawiona na działanie elektrolitu. W efekcie obecność jonów fluorkowych powoduje nie tylko trawienie SiO_2 , ale także Si. W obszarze przejściowym szybkość powstawania tlenków i ich rozpuszczania jest zbliżona. W obecności związków fluorowych w roztworze, reakcja tworzenia się tlenków krzemu współzawodniczy z rozpuszczaniem tlenków krzemu:



Jeżeli szybkość utleniania nieznacznie przewyższa szybkość trawienia, to na powierzchni utrzymuje się cienka warstewka tlenków. Szybkość powstawania tlenków rośnie ze wzrostem kwasowości roztworu, zwiększa się przy tym szybkość trawienia. Usuwanie atomów krzemu zachodzi przez tworzenie fluorków. Reakcje towarzyszące powstawaniu krzemu porowatego w roztworach HF można przedstawić następująco:



Na każdy atom rozpuszczanego krzemu przypadają dwa wydzielone atomy wodoru. Miejscami uprzywilejowanymi do trawienia krzemu są załamania i stopnie tarasów, głównie ze względu na ich większą reaktywność. Płaszczyzna (111) trawi się około 50 razy wolniej od płaszczyzn o innej orientacji. W tarasach (111) krzem ma trzy wiązania z siecią kryształu, podczas gdy w załamaniu atom ma dwa wiązania z siecią, a pozostałe dwa reagują z roztworem elektrolitu. Si(100) jest bardziej reaktywny, ponieważ każdy atom ma dwa wiązania z siecią. Powierzchnia krzemu (111) z monowodorkami jest bardzo stabilna, wolna od zanieczyszczeń [66]. Podczas trawienia za pomocą mieszanin, zawierających jony fluorkowe, wodorowe podstawniki krzemu zamieniane są na fluorki, wiązania z siecią są częściowo spolaryzowane i łatwo się rozszczepiają, usuwając tym samym atomy krzemu z powierzchni płytki krzemowej. Po usunięciu atomu krzemu powierzchnia pokryta jest warstwą Si-H. Trawienie krzemu za pomocą jonów fluorkowych jest efektywną metodą wytwarzania pasywowanych wodorem atomowo płaskich powierzchni. Powstała w ten sposób powierzchnia ma małą gęstość stanów powierzchniowych i jest odporna na utlenianie. Po trawieniu HF powierzchnia Si (111) spasywowana wodorem jest czysta, ale chropowata. Proces trawienia można również prowadzić w gorącym roztworze KOH. Trawienie to jest konieczne, gdyż krzem w obszarach przypowierzchniowych jest silnie zdefektowany w postaci mikropęknięć, które powstają w wyniku cięcia bloku krzemowego na płytki. W następnym etapie płytki trawi się w roztworze KOH i alkoholu izopropylowego w celu wytworzenia tekstury powierzchni, zmniejszającej odbicie światła. Głównymi cechami procesu trawienia na mokro są jego selek-

tywność i kierunkowość. Selektywność procesu związana jest z różną szybkością oddziaływania substancji trawiącej z różnymi materiałami, znajdującymi się na powierzchni półprzewodnika, i tak: podczas trawienia krzemu oraz tlenku krzemu 10 molowym roztworem KOH w temp 80 [°C], stosunki prędkości trawienia wynoszą $V_{Si}:V_{SiO_2} = 250: 1$, natomiast dla roztworu ($HNO_3: HF: CH_3COOH$) $V_{Si}:V_{SiO_2} = 25: 1$ [66]. Drugą ważną cechą trawienia jest kierunkowość, związana z różną energią powierzchniową dla różnych rodzin płaszczyzn, co ma związek z ilością sąsiadów w płaszczyźnie i odległością od sąsiadów.

3.10.2. Trawienie suche

W procesie trawienia suchego substancją roboczą jest gaz szlachetny, gaz aktywny chemicznie lub wiązka jonów. Główną rolą w tym procesie odgrywiają procesy fizyczne, takie jak:

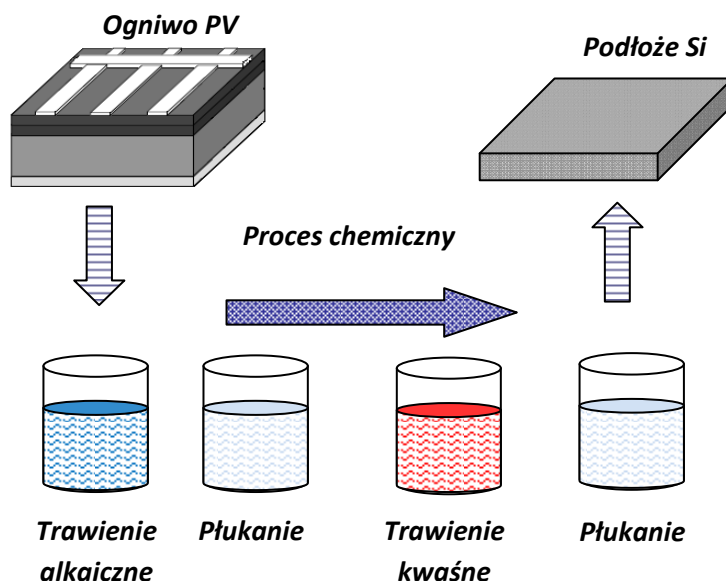
- wybijanie atomów półprzewodnika wysokoenergetycznymi cząstkami gazu,
- procesy chemiczne- reakcja wolnych rodników z materiałem trawionym i ich przejście do fazy gazowej.

W zależności od użytego gazu, możemy wyróżnić trawienie plazmowe (*ang. Plasma Etching*) i reaktywne trawienie jonowe (*ang. Reactive Ion Etching*). W procesie reaktywnego trawienia jonowego energie jonów są dość duże- dochodzą nawet do 50 [eV] i główną rolę odgrywiają tu procesy fizyczne. Dzięki temu proces trawienia jest bardziej izotropowy i mniej selektywny. Z kolei podczas trawienia plazmowego większą rolę odgrywiają procesy chemiczne. Daje to większą anizotropię i selektywność, jak również większą szybkość procesu trawienia rzędu 10 [$\mu\text{m}/\text{min}$] w przypadku krzemu trawionego CF_4 . Dzięki możliwości ukierunkowania wiązki jonów metodą tą można otrzymywać elementy o rozdzielczości nawet 100 [nm].

3.11. Odzysk krzemowego podłoża bazowego ze zużytych ogniw PV

Odzysk podłoża (rys. 3. 40) polega na usunięciu kolejnych warstw:

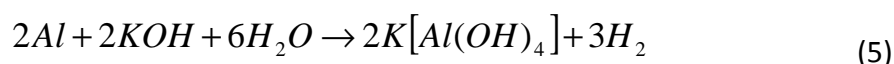
- kontaktów metalicznych- z powierzchni przedniej i tylnej ogniwa;
- warstwy antyrefleksyjnej (*ang. ARC- AntiReflective Coating*);
- złącza p- n.



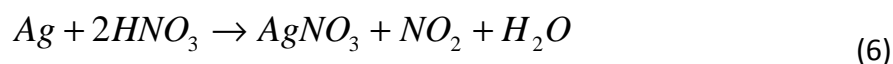
Rys. 3. 40. Odzysk krzemowego podłoża bazowego ze zużytych krzemowych ogniw PV [³⁰]

3.11.1. Usuwanie kontaktów metalicznych

W celu usunięcia cienkiej warstwy Al z tylnej powierzchni płytki krzemowej stosuje się wodny roztwór wodorotlenku potasu KOH lub wodorotlenku sodu NaOH, który ze względu na większą reaktywność szybciej usuwa kontakty metaliczne niż wodorotlenek potasu, szczególnie w niższych temperaturach. Natomiast ze wzrostem temperatury szybkość usuwania osiąga poziom porównywalny, a w niektórych stężeniach jest nawet lepszy dla KOH. W wyniku reakcji następuje roztwarzanie glinu z jednoczesnym powstaniem soli kompleksowej, zgodnie z reakcją [8]:



Roztworzenie metalizacji wykonanej na ogniwie na podstawie past srebrnych możliwe jest w środowisku kwasowym. W celu usunięcia metalizacji srebrnej stosuje się kwas azotowy(V). Proces przebiega zgodnie z reakcją:

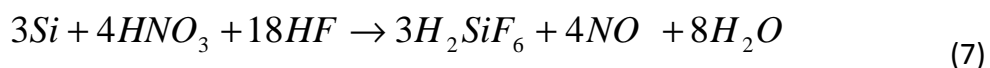


³⁰ P. Ostrowski, RECOVERY AND RE-USE OF PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS FROM CRYSTALLINE SILICON, 13th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers : "Advances in Chemical and Mechanical Engineering", Gdansk, 20th-22nd May 2010, s. 292÷300: 4 rys., 9 wykr. - Bibliogr. 9 poz. - ISBN 978-83-88578-42-4.

3.11.2. Usuwanie warstwy antyrefleksyjnej (ARC) i złącza p- n

Usunięcie warstwy ARC oraz złącza p- n może być realizowane przy użyciu mieszanin trójskładnikowych w środowisku kwaśnym. Najczęściej stosowaną mieszaniną jest: HF: HNO₂:H₂O.

Reakcja sumaryczna procesu trawienia przedstawia się następująco [75, 93]:



Kwas fluorokrzemowy rozkłada się na lotny fluorek krzemu i fluorowodór, proces ten przebiega szybciej w miarę wzrostu temperatury. Reakcja zapisywana jest następująco [93]:



3.12. Podsumowanie przeglądu literatury

Krystaliczny krzem jest materiałem, używanym najczęściej do produkcji urządzeń fotowoltaicznych, będących w stanie przetwarzać energię promieniowania słonecznego w sposób bezpośredni na energię elektryczną. Wykładniczy wzrost produkcji ogniw i modułów fotowoltaicznych wymaga dostarczania coraz większej ilości surowców pierwotnych. Zapotrzebowanie na krzem dla sektora fotowoltaicznego z roku na rok wzrasta, co prowadzi do wzrostu cen tego surowca oraz powoduje zmniejszenie jego dostępności na rynku światowym. Podczas procesów wytwórczych powstaje znaczna ilość odpadu krzemowego. W dobie znacznego zapotrzebowania na krzem, powstający w następujących po sobie procesach produkcyjnych odpad należy odzyskiwać i ponownie wykorzystać.

Proces recyklingu w przemyśle PV jest ważny ze względu na rosnącą liczbą wyeksploatowanych ogniw słonecznych oraz z uwagi na cenne materiały wchodzące w skład budowy, co zmniejsza zapotrzebowanie energetyczne produkcji nowych modułów słonecznych [18]. Brak opisanych w literaturze kompleksowych rozwiązań w zakresie recyklingu komercyjnych, wyeksploatowanych modułów PV skłania zatem do opracowania skutecznych, ekonomicznych i proekologicznych metod ich recyklingu.

4. Cel i zakres pracy

Podstawowym celem pracy było opracowanie sposobu zagospodarowania (poprzez odzysk i powtórne wykorzystanie) materiałów, pochodzących ze zużytych, uszkodzonych lub wyeksploatowanych krzemowych ogniw i modułów PV.

W tym kontekście tezy pracy zostały sformułowane następująco:

1. Możliwy jest odzysk materiału bazowego- krystalicznego krzemu, w procesie recyklingu ogniw PV, które uległy uszkodzeniu w procesie produkcji lub pochodzą z wyeksploatowanych modułów PV.
2. Na bazie odzyskanego w procesie recyklingu ogniw PV podłoża krzemowego można wyprodukować ogniwa fotowoltaiczne charakteryzujące się parametrami elektrycznymi, zbliżonymi do ogniw, pochodzących z produkcji pierwotnej.

W pracy podjęto próbę opracowania własnej technologii recyklingu ogniw krzemowych. Zadanie to zrealizowano w oparciu o następujący harmonogram pracy:

1. opracowanie technologii zagospodarowania zużytych krzemowych ogniw i modułów PV;
2. określenie optymalnych parametrów opracowanych procesów realizacji recyklingu ogniw i modułów PV;
3. zaproponowanie technik pomiarowych i grupy przyrządów pomiarowych, przydatnych do kontrolowania właściwości odzyskanego podłoża krzemowego;
4. wytworzenie nowych ogniw PV na bazie odzyskanych płytek krzemowych wraz z wyznaczeniem ich parametrów;
5. zaprojektowanie półautomatycznej instalacji recyklingu zużytych krzemowych ogniw PV;
6. przeprowadzenie wstępnej analizy korzyści ekonomicznych i ekologicznych, wynikających z ponownego wykorzystania materiałów odzyskanych z uszkodzonych i wyeksploatowanych ogniw i modułów PV;
7. wskazanie perspektyw dalszego rozwoju proponowanej technologii.

5. Część doświadczalna

5.1. Koncepcja kompleksowego procesu recyklingu krzemowych ogniw i modułów PV

Próby znalezienia rozwiązania coraz istotniejszego problemu zagospodarowania zużytych, wyeksploatowanych czy likwidowanych urządzeń PV przy zachowaniu minimalnym obciążeniu dla środowiska naturalnego i uzyskania korzystnych efektów ekonomicznych i ekologicznych zrealizowanych poprzez przeprowadzenie prezentowanych prac eksperymentalnych.

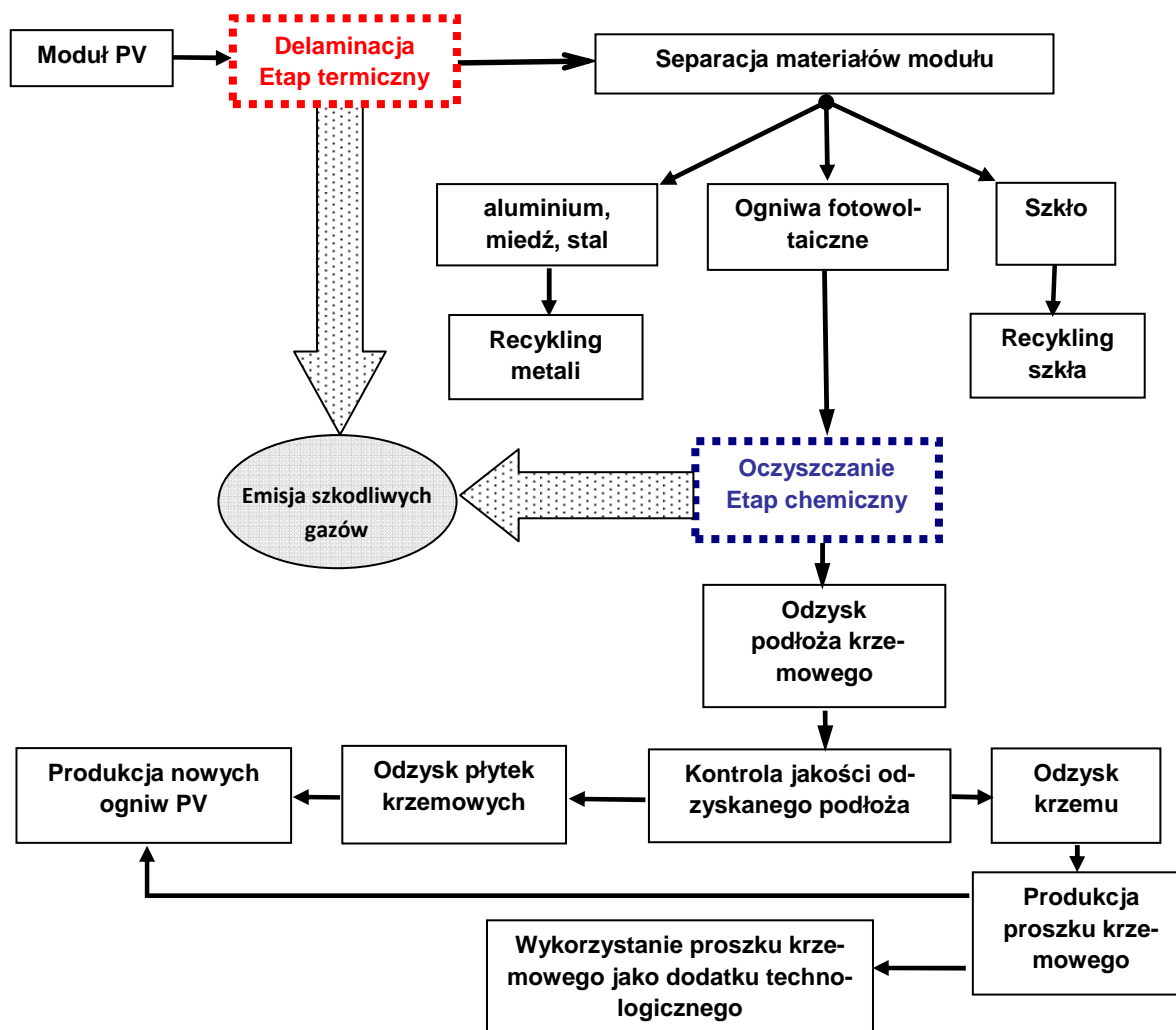
W wyniku przeprowadzonego studium literaturowego stwierdzono, iż proces recyklingu ogniw i modułów PV z krystalicznego krzemu wymaga zastosowania co najmniej dwóch odrębnych etapów:

- 1- separacji krzemowych ogniw PV ze zużytych modułów PV;**
- 2- odzysku krzemowego podłoża bazowego z wydzielonych ogniw PV.**

Jedynie w przypadku, gdy procesowi recyklingu poddane są pojedyncze ogniwa PV, które nie zostały jeszcze wykorzystane do budowy modułu, pierwszy z wymienionych etapów nie jest konieczny. Dotyczy to ogniw, które w procesie produkcji modułu, przez hermetyzacją, uległy uszkodzeniu lub uzyskiwane przez nie parametry są zbyt niskie.

Na rys. 5. 1 przedstawiono kompleksowy proces z uwzględnieniem dwóch podstawowych etapów: termicznego i chemicznego przetwarzania zużytych ogniw i modułów PV.

Prezentowany sposób realizacji następujących po sobie etapów termicznych i chemicznych kompleksowego procesu recyklingu ogniw i modułów PV z krystalicznego krzemu uwzględnia również możliwość wytworzenia proszku krzemowego z nadmiernie rozdrobnionych (połamanych) zużytych ogniw PV. Na schemacie wskazano miejsca potencjalnych emisji gazów do atmosfery.



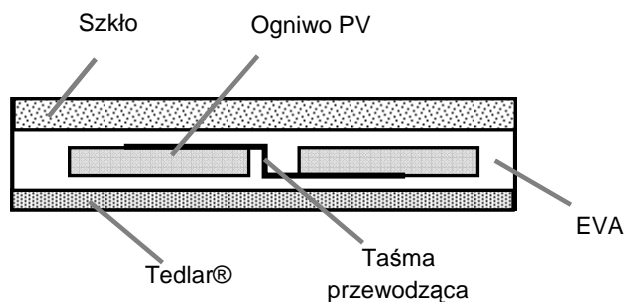
Rys. 5. 1. Etapy termiczne i chemiczne procesu recyklingu ogniw i modułów PV z krystalicznego krzemu [31]

Kompleksowy proces recyklingu zużytych modułów PV wymaga zastosowania szeregu różnorodnych technik i procesów technologicznych, odmiennych dla etapów separacji i oczyszczania. Wiąże się to z koniecznością stosowania odmiennych materiałów oraz opracowania odrębnych technik pomiarowych.

5.2. Separacja ogniw ze zużytych modułów PV- metodyka badawcza

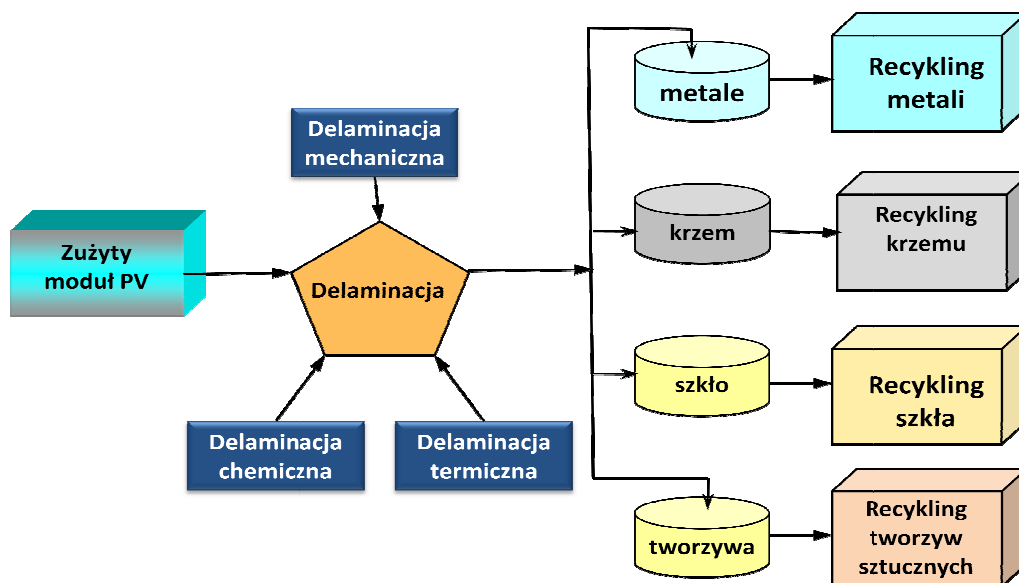
Moduły PV wytwarza się z pojedynczych ogniw, które są- po wykonaniu połączeń elektrycznych między nimi- laminowane i umieszczane w ramie aluminiowej (rys. 5. 2), istnieje zatem konieczność rozdzielenia poszczególnych materiałów.

³¹ Radziemska Ewa, Ostrowski Piotr, Seramak Tomasz, CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS A MAIN STAGE OF PV MODULES RECYCLING, Ecological Chemistry and Engineering S, Vol. 16, No. 3, 2009, s. 379÷387 : 10 rys., 1 tab. - Bibliogr. 2 poz. - ISSN 1898-6196.



Rys. 5. 2. Sposób łączenia i laminowania krzemowych ogniw PV
(opracowanie własne w oparciu o [109])

Delaminacja jest to proces polegający na rozdeleniu materiałów, wchodzących w skład typowych (komercyjnych) modułów PV (tj.: metali, tworzyw sztucznych, szkła oraz krzemowych ogniw PV). W początkowej fazie badań rozważono trzy możliwości separacji (rys. 5. 3) tj. separację: mechaniczną, termiczną i chemiczną.



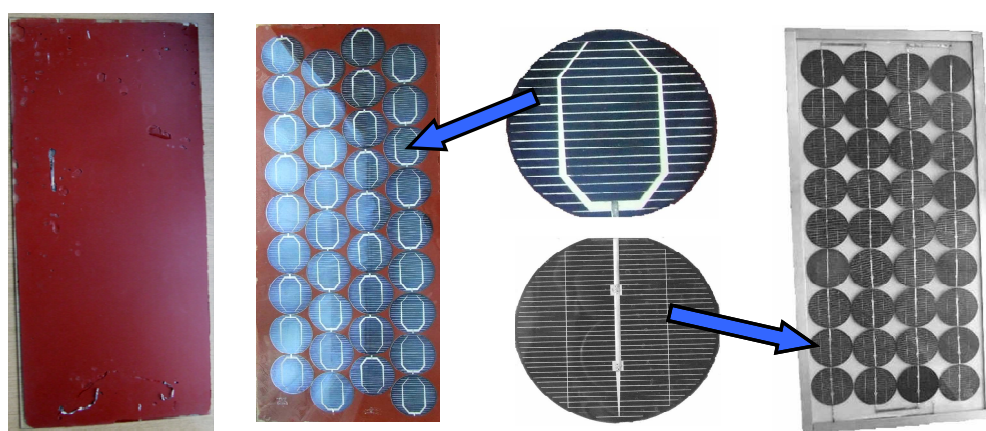
Rys. 5. 3. Rozważane sposoby de laminacji wyeksploatowanych modułów PV z krystalicznego krzemu
(opracowanie własne)

W celu opracowania najlepszego sposobu delaminacji zużytych modułów PV- zrealizowano badania, mające na celu określenie i wyznaczenie podstawowych własności fizykochemicznych- materiałów stosowanych do produkcji warstw ochronnych współczesnych modułów PV. Określono między innymi własności wytrzymałościowe dla kopolimeru EVA (etylenu z octanem winylu) oraz Tedlaru®, a także wyznaczono temperaturę topnienia dla EVA z zastosowaniem Skaningowej Kalorymetrii Różnicowej (DSC- ang. *differential scanning calorimetry*) oraz z użyciem aparatu Blasius'a. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, iż najlepszym sposobem realizacji etapu delaminacji zużytych modułów PV jest metoda termiczna. Uzyskane wyniki umożliwiły zaprojektowanie stanowiska oraz realizację etapu

delaminacji, w efekcie której uzyskano separację materiałów na poszczególne grupy oraz określono podstawowe parametry realizacji tego etapu.

5.3. Badania własności fizyko-chemicznych kopolimeru EVA oraz Tedlar® pod kątem recyklingu

Warstwa ochronna zabezpiecza ogniwa przed szkodliwym oddziaływaniem warunków atmosferycznych, chroni ogniwa głównie przed wnikaniem wilgoci oraz zabezpiecza powierzchnię ogniw i kontaktów elektrycznych przed utlenianiem. W przeszłości ogniwa PV w celu zabezpieczenia ich przed działaniem wilgoci umieszczano w powłokach wykonanych z żywicy epoksydowych, niekiedy stosowano także gęste masy plastyczne (rys. 5. 4).



Rys. 5.4. Moduł PV z ogniwami krzemowymi laminowanymi przy użyciu mas plastycznych [32]

Obecnie na warstwy ochronne do hermetyzowania ogniw PV w procesie laminowania, wykorzystuje się kopolimer EVA oraz Tedlar®. Kopolimer EVA wytwarzany jest w postaci cienkiej folii, jej grubość z reguły nie przekracza kilkuset [µm]. W tabeli 5. 1 przedstawiono strukturę kopolimeru EVA.

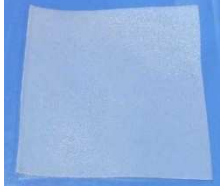

Tabela 5. 1. Struktura chemiczna kopolimeru EVA (opracowanie własne)

Kopolimer etylenu z octanem winylu	Termo-polimer etylenu z octanem winylu
<p>STRUKTURA</p> $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O} \begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}}{\text{C}} - \text{H} \right]_m$	<p>STRUKTURA</p> $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O} \begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}}{\text{C}} - \text{H} \right]_m \left[\text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \right]_p$
EVATANE®	OREVAC®

³² Zdjęcia wykonano w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach.

W celu opracowania wydajnego i taniego procesu de-laminowania wyeksploatowanych, uszkodzonych czy nie spełniających wymagań jakościowych modułów PV przeprowadzono szereg badań własności fizycznych, chemicznych i mechanicznych tego kopolimeru. W tabeli 5.2 przedstawiono widok kopolimeru EVA i Tedlar® w postaci cienkich folii.

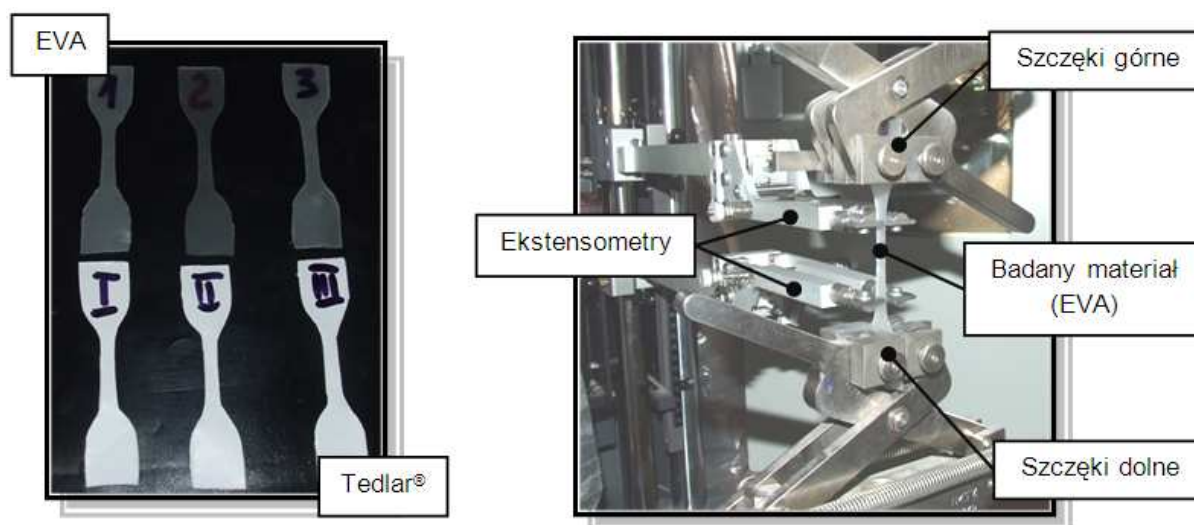
Tabela 5. 2. Widok kopolimeru EVA i Tedlaru® w postaci cienkich folii (zestawienie własne)

Nazwa	EVA	Tedlar®
Widok		
Grubość	200 ÷ 300 [µm]	20÷30 [µm]

Z uwagi na to, iż kopolimer EVA pokrywa przednią powierzchnię ogniw, charakteryzuje się on dużą transparentnością w odróżnieniu od Tedlaru, który stanowi pokrycie tylne i jest nieprzezroczysty. Ponadto kopolimer EVA charakteryzuje się wysoką odpornością na korozję naprężeniową i promieniowanie UV. Produkowany jest między innymi przez firmę DuPont, która złożyła zgłoszenie patentowe w 1956 roku i wprowadziła ten materiał na rynek pod nazwą Elvax®.

5.3.1. Własności wytrzymałościowe EVA oraz Tedlaru®

Pomiary wytrzymałości na rozciąganie prowadzono przy wykorzystaniu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 z ekstensometrem mechanicznym (rys. 5. 5), przy szybkości rozciągania 50 [mm/min] w temperaturze pokojowej.



Rys. 5. 5. Próby z użyciem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020
(opracowanie własne)

Próbki do badań z (rys. 5. 5) po umieszczeniu w szczękach maszyny wytrzymałościowej rozciągano wzdłuż jej osi wzdłużnej, aż do jej zerwania. Wyniki przeprowadzonych prób wytrzymałościowych dla kopolimeru EVA i Tedlar® przedstawiono w tabeli 5. 3 i kolejno na wykresach (rys. 5. 6). Pomiary prowadzono zgodnie z zaleceniami PN-81/C-89034 [123].

Tabela 5 .3. Wyniki prób wytrzymałościowych (opracowanie własne)

	a_0	b_0	L_0	F_{max}	F_{Break}	ϵ_{Break}	$\epsilon-F_{max}$
Nr próby	[mm]	[mm]	[mm]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	%	%
Tedlar®							
I	0,0255	6,6	25,22	174,64	103,38	63,01	57,97
II	0,0255	6,6	26,13	137,45	45,65	37,26	39,55
III	0,0255	6,6	25,04	166,59	116,11	51,82	47,82
EVA							
1	0,1825	6,6	25,14	21,01	13,94	575,00	574,05
2	0,1825	6,8	25,18	17,14	9,51	524,57	519,64
3	0,1825	7	25,22	23,62	23,27	597,28	595,10

gdzie:

a_0 - grubość próbki;

b_0 - szerokość próbki;

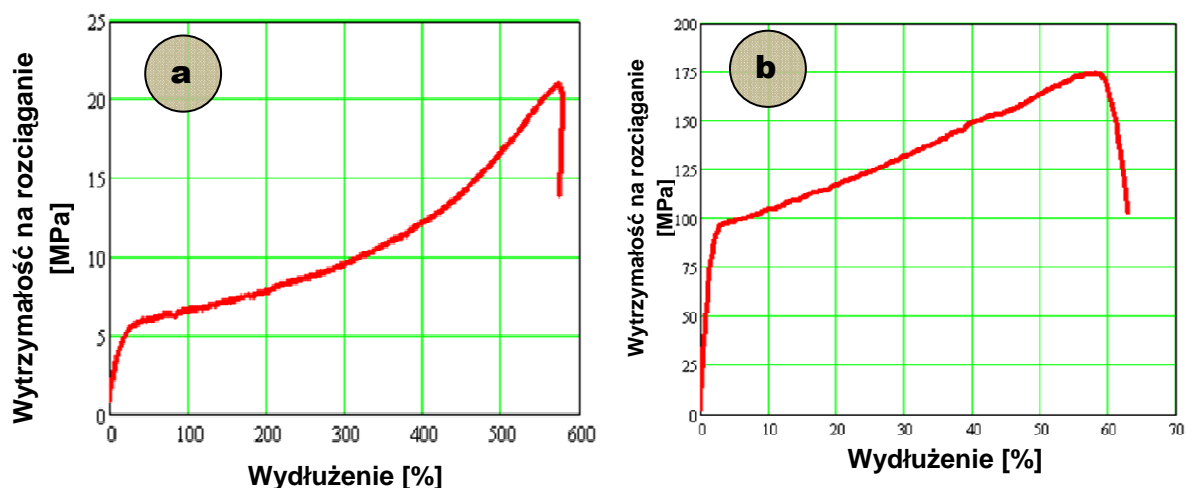
L_0 - odległość pomiędzy szczękami (odcinek pomiarowy) w przypadku gdy zastosowano ekstensometry- odległością pomiarową jest odległość pomiędzy nimi czyli 25 [mm], a odległość między szczękami wynosi 50 [mm];

F_{max} - maksymalna siła działająca na próbkę;

F_{Break} - siła działająca na próbkę w chwili zerwania;

ϵ_{Break} - wydłużenie w chwili zerwania;

$\epsilon-F_{max}$ - wydłużenie w chwili działania siły maksymalnej.



Rys. 5. 6. Wytrzymałość na rociąganie: a - EVA b - Tedlar[®] [33]

Pomiaru twardości materiałów polimerowych dokonano z wykorzystaniem stacjonarnego twardościomierza Shore'a A (rys. 5. 7). Pomiary wykonano według zaleceń normy PN- ISO 868:1998 [124], z użyciem wgłębnika wg normy PN-93/C-04206 [125]. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 5.4.

Tabela 5. 4 Uzyskane wyniki



Nr próbki \ Materiał	EVA
1	72,0
2	71,5
3	71,1
4	73,2
5	69,7
6	71,1
7	69,1
8	70,0
9	70,2
10	72,0
Średnia	70,99

Rys. 5. 7. Twardościomierz Shore'a typu A (opracowanie własne)

5.3.2. Omówienie przeprowadzonych badań właściwości kopolimeru EVA oraz Tedlaru[®]

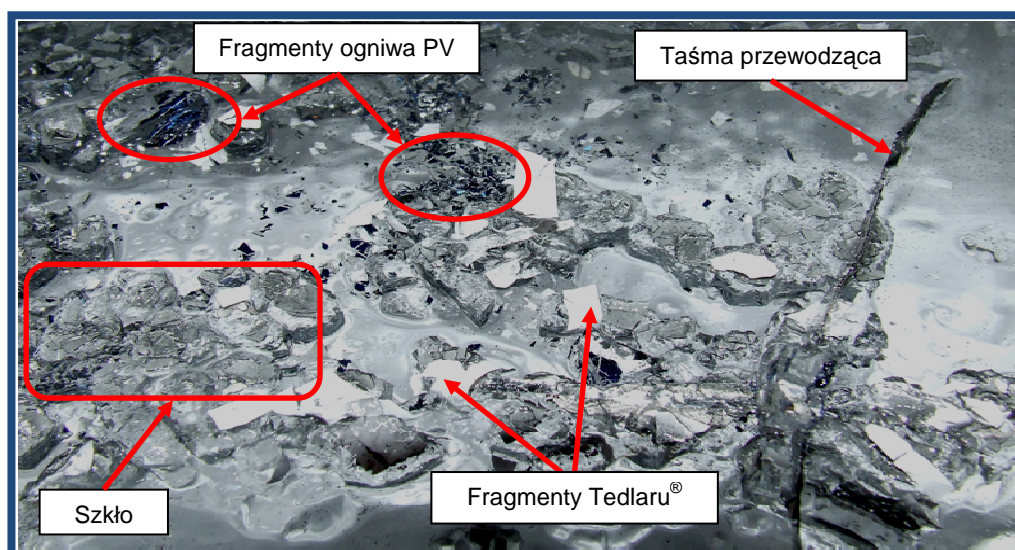
Ponieważ grubość folii Tedlar[®] jest około 10 krotnie mniejsza od grubości kopolimeru EVA oraz zważywszy na fakt, iż wymiary i masa badanych materiałów wpływają na wyso-

³³ E. Radziemska, P. Ostrowski, H. Janik, K. Leszkowski, P. Sielicki.: *BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH KOPOLIMERU EVA POD KĄTEM RECYKLINGU MODUŁÓW PV*. Society of Ecological Chemistry and Engineering, Proceedings of ECOpole 2010, Vol. 4, No. 1, s. 187÷192.

kość odbicia ciężarka, dając podczas pomiaru różne wyniki. Wykonanie pomiarów twardości dla Tedlaru® było niemożliwe, z powodu zbyt małej jego grubości. Minimalne wymagania w odniesieniu do grubości materiału na którym można oznaczać twardość wg metody Shore'a wymagane przez normę nie zostały osiągnięte, nawet po jego kilkukrotnym złożeniu. Po przeprowadzeniu badań stwierdzono, iż kopolimer EVA charakteryzuje się dużą rozciągliwością, średnio przekraczającą 560 [%], siła zrywająca nie przekracza średnio 16 [MPa]. Dla Tedlaru natomiast wydłużenie jest znacznie mniejsze i nie przekracza średnio wartości 52 [%], siła zrywająca jest większa w odniesieniu do kopolimeru EVA i średnio osiąga wartość około 80 [MPa]. Tak duża wartość wydłużenia dla kopolimeru EVA oraz znaczna siła zrywająca dla Tedlaru, eliminuje mechaniczne sposoby usuwania warstwy EVA i Tedlaru® - przy próbach oderwania EVA od szkła ochronnego i samych ogniw dochodzi do ich pęknięcia.

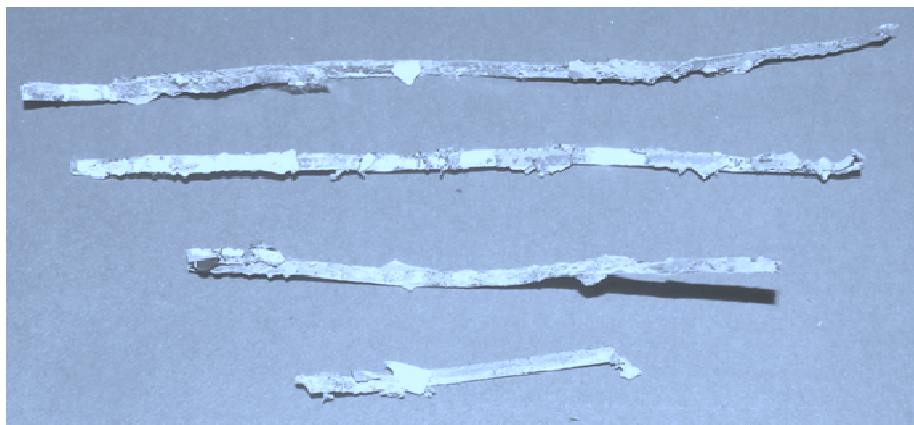
5.4. Chemiczna separacja ogniw PV z modułu PV

Celem wyboru odpowiedniego roztworu zdolnego usunąć warstwę EVA przeprowadzono próby z użyciem: kwasów, zasad i rozpuszczalników. Pozytywne efekty uzyskano dla: THF-u (tetrahydrofuranu) i TRI (trichloroetyleny). Widok ogniwa PV po delaminacji chemicznej z zastosowaniem THF- u przedstawiono poniżej (rys. 5. 8 i 5. 9).



Rys. 5. 8. Widok rozdziału materiałów uszkodzonego modułu PV, po jego rozhermetyzowaniu, w wyniku działania THF [³⁴]

³⁴ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.



Rys. 5. 9. Widok taśmy przewodzącej odzyskanej z uszkodzonego modułu PV [³⁵]

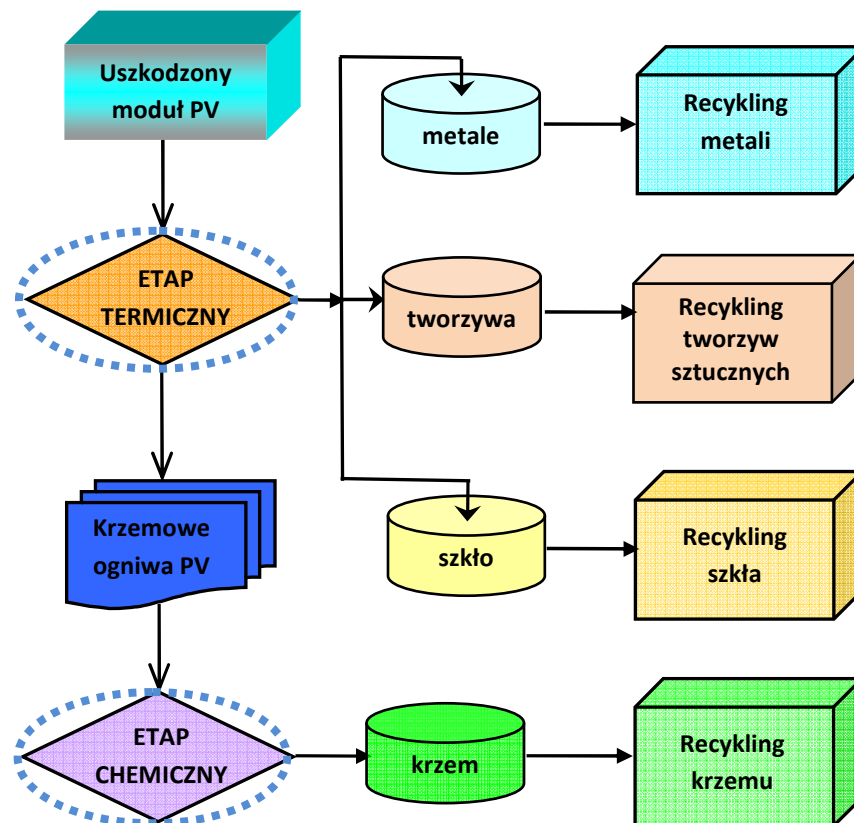
5.4.1. Omówienie wyników chemicznej separacji ogniw PV pod kątem recyklingu

W wyniku zastosowania chemicznego procesu delaminacji z zastosowaniem tetrahydrofuranu (THF) możliwe było rozdzielnie materiałów wchodzących w skład zużytego modułu PV. Czas realizacji delaminacji chemicznej przekracza kilka godzin, a odzyskiwane ogniwa w trakcie procesu pękają. Ponadto ze względu na małą wydajność i znaczną ilość potrzebnego rozpuszczalnika oraz duże koszty stosowanego odczynników zaniechano dalszych prób z zastosowaniem metod chemicznych. Niemniej ciągle podejmowane próby roztwarzania chemicznego warstw EVA mogą okazać się na tyle skuteczne i wydajne, iż będzie je można, w niedalekiej przyszłości zastosować w skali przemysłowej. Autor pracy [87] prowadził próby usuwania EVA w wodnych roztworach FeCl_3 i kwasu solnego w temperaturze $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ w odniesieniu do modułów PV wykonanych z ogniw CdTe. W pracy [107] autorzy uzyskali pozytywny efekt separacji ogniw w rozpuszczalnikach organicznych po zanurzeniu modułu PV do trójchloroetylenu, którego temperatura wynosiła $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, po 10 dniach uzyskano rozdział materiałów, a odzyskiwane ogniwa nie pękały.

5.5. Termiczna separacja ogniw PV ze zużytych modułów PV

Założono, iż proces termiczny powinien umożliwić szybki rozdział materiałów składowych modułów PV na poszczególne grupy materiałowe wg schematu (rys. 5. 10).

³⁵ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.



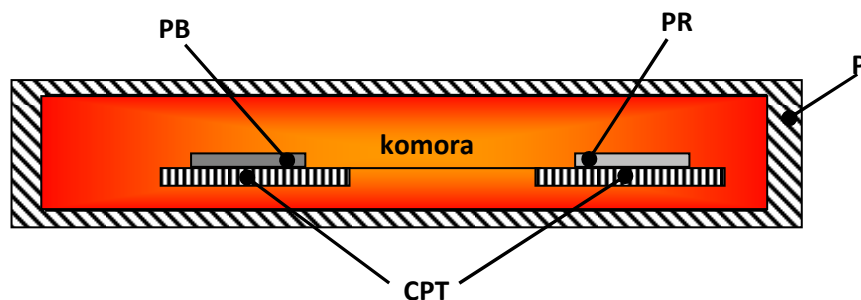
Rys. 5. 10. Termiczna separacja materiałów modułów PV z krystalicznego krzemu
(opracowanie własne)

5.5.1 Termiczna separacja ogniw PV ze zużytych modułów PV- aparatura pomiarowa

Celem ustalenia minimalnej temperatury topnienia kopolimeru EVA wykonano pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z zastosowaniem aparatu DSC- 7 firmy Perkin. Dodatkowo wykonano także pomiar z wykorzystaniem aparatu Boëtius'a.

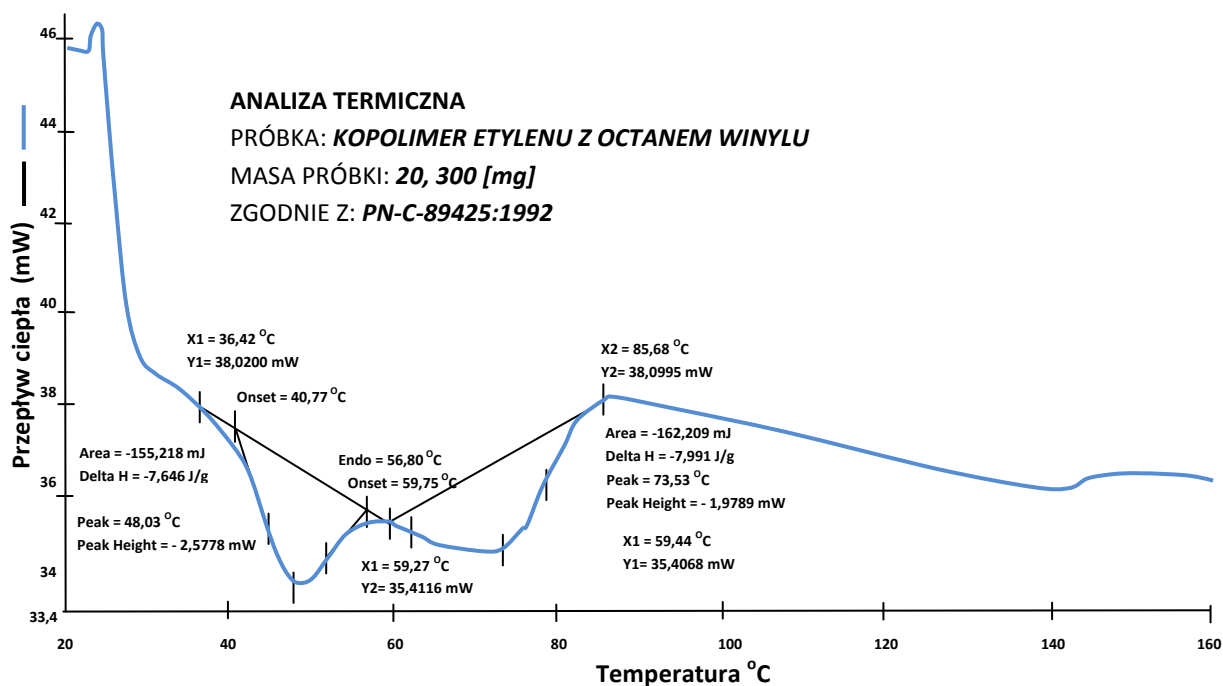
5.5.2. Termiczna separacja ogniw ze zużytych modułów PV- badania

Opracowanie metody termicznej wymaga ustalenia temperatury topnienia kopolimeru EVA. W tym celu przygotowaną próbkę EVA umieszczono w Różnicowym Kalorymetrze Skaningowym- DSC 7 (rys. 5. 11), i przeprowadzono analizę według normy PN-92/C-89425 [126].



Rys. 5.11. Komora pomiarowa w kalorymetrze DSC z przepływem ciepła (heat flow)
 PB- próbka badana, PR - próbka referencyjna, P –piec, CPT – czujniki pomiaru temperatury
 (opracowanie własne)

Metoda pomiaru polega na programowym grzaniu próbki badanej i materiału odniesienia w aparacie i rejestrowaniu krzywej różnicowej DSC, na której jest widoczny endotermiczny pik topnienia fazy krystalicznej próbki (rys. 5. 12).



Rys. 5.12. Analiza termiczna kopolimeru EVA [36]

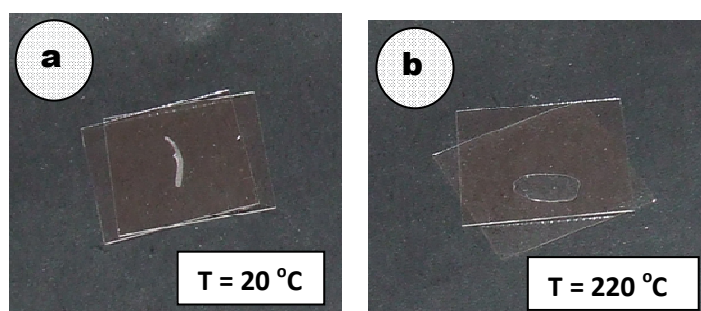
Na wykresie wyraźne są dwa piki: jeden dla temperatury około 60 [°C], drugi dla temperatury przekraczającej 70 [°C]. Stwierdzono, iż pik pierwszy nie może być temperaturą topnienia kopolimeru EVA- jest to temperatura zbyt niska, związana raczej z krystalizacją. Za temperaturę topnienia- kopolimeru przyjęto wartość temperatury, jaką zanotowano dla pik drugiego tabela 5. 5.

³⁶ E. Radziemska, P. Ostrowski, H. Janik, K. Leszkowski, P. Sielicki.: *BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH KOPOLIMERU EVA POD KĄTEM RECYKLINGU MODUŁÓW PV*. Society of Ecological Chemistry and Engineering, Proceedings of ECOpole 2010, Vol. 4, No. 1, s. 187÷192.

Tabela 5. 5. Uzyskane wyniki prób dla kopolimeru EVA (opracowanie własne)

Nr piku	Temperatura początku topnienia Onset [°C]	Temperatura piku topnienia Peak [°C]	Masa próbki [mg]
1	59,75	73,53	20,300
2	40,77	48,03	20,300

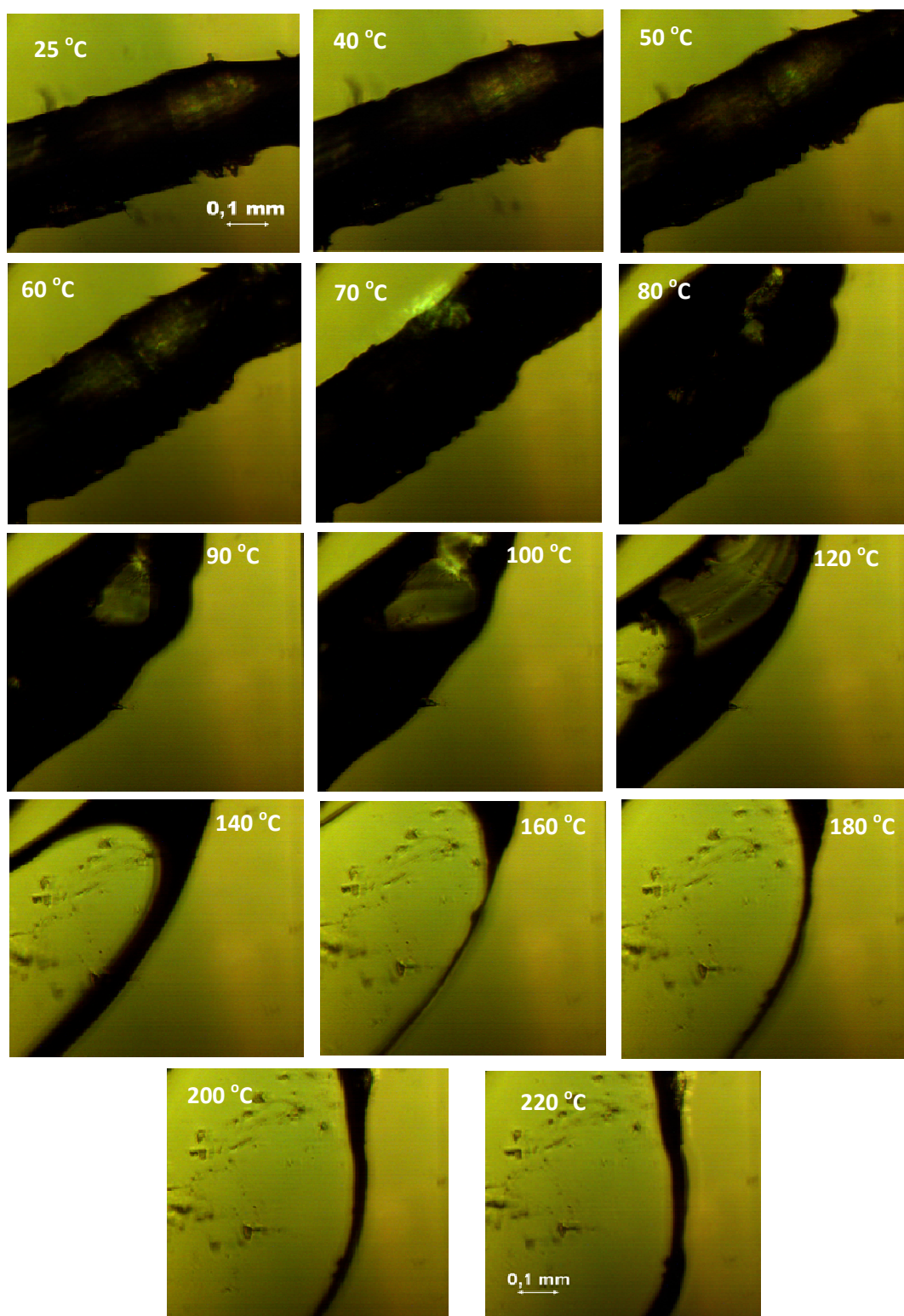
Celem potwierdzenia przyjętego założenia wykonano dodatkowy pomiar z wykorzystaniem aparatu Boëtius'a, zaopatrzonego w kamerę umożliwiającą śledzenie procesu na monitorze komputera. Widok przygotowanych próbek przedstawiono na rys. 5. 13.



Rys. 5. 13. Widok próbek: a – przed badaniem, b - po badaniu ³⁷

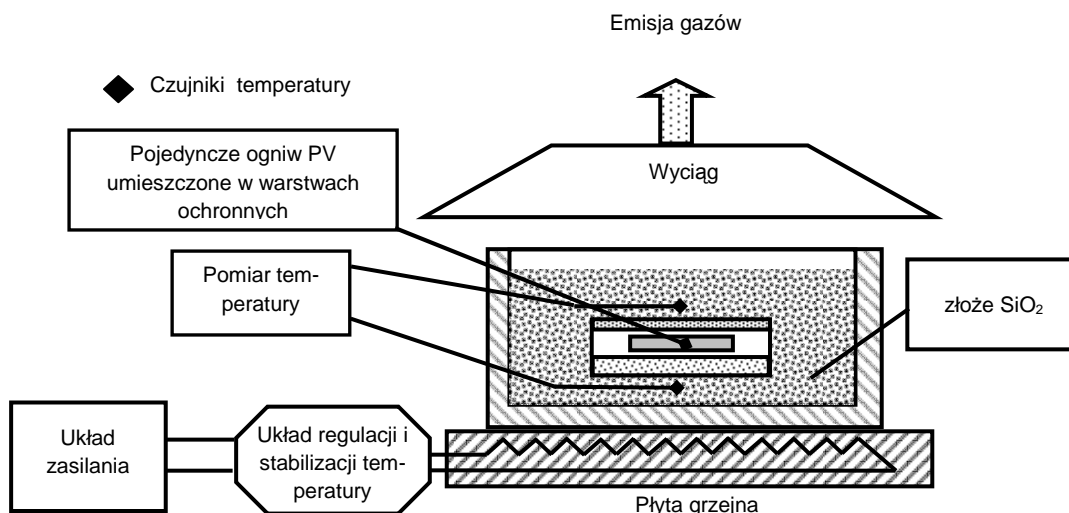
Materiał badawczy w postaci folii EVA przycięto za pomocą skalpela do żądanych wymiarów i umieszczono pomiędzy dwoma szkiełkami, jak na rys. 5. 13. Następnie wycięte z folii próbki umieszczono na stoliku mikroskopu Boëtius'a, na którym stopniowo podgrzewano próbki do temperatury 220 [°C] i obserwowano zachodzące zmiany w czasie. Uzyskano wizualne zmiany struktury kopolimeru EVA (rys. 5. 14), co pozwoliło na określenie temperatury topnienia, która dla badanego kopolimeru EVA przyjmuje wartość około 80÷90 [°C].

³⁷ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.



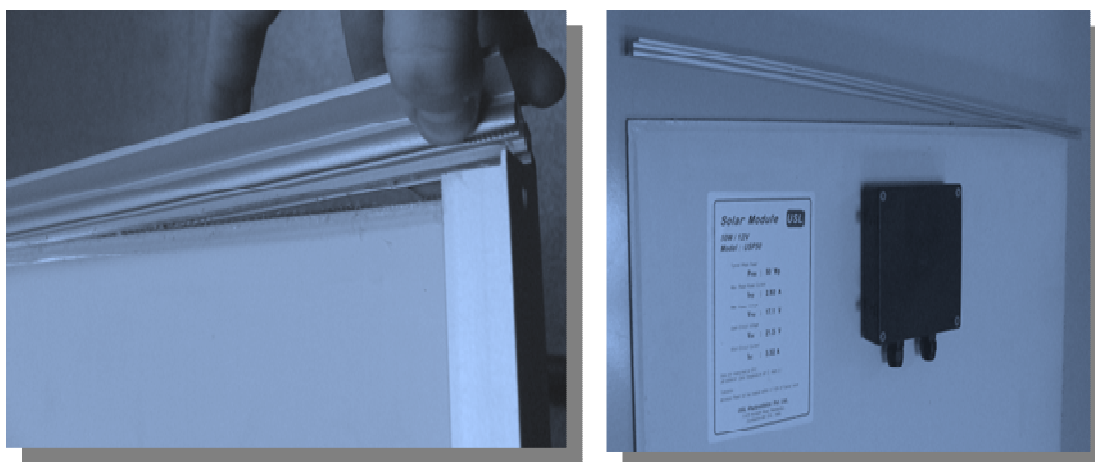
Rys. 5. 14. Zmiana struktury kopolimeru EVA wraz ze wzrostem temperatury
(opracowanie własne)

Po ustaleniu podstawowych parametrów dla procesu termicznej separacji materiałów modułów PV z krystalicznego krzemu zaprojektowano i wykonano stanowisko badawcze, jak na rys. 5. 15.



Rys. 5. 15. Stanowisko do delaminacji krzemowych modułów PV
(opracowanie własne)

Prezentowane stanowisko zaopatrzone w dwa czujniki pomiarowe, umożliwiające kontrolę temperatury procesu delaminacji. Uszkodzony krzemowy moduł PV, po wstępnym ręcznym rozmontowaniu (rys. 5. 16, 5. 17 i 5. 18) umieszczono w złożu SiO₂, a następnie podgrzewano złożę, zwiększając jego temperaturę. Na rys. 5. 19 przedstawiono wyniki przeprowadzonych prób.

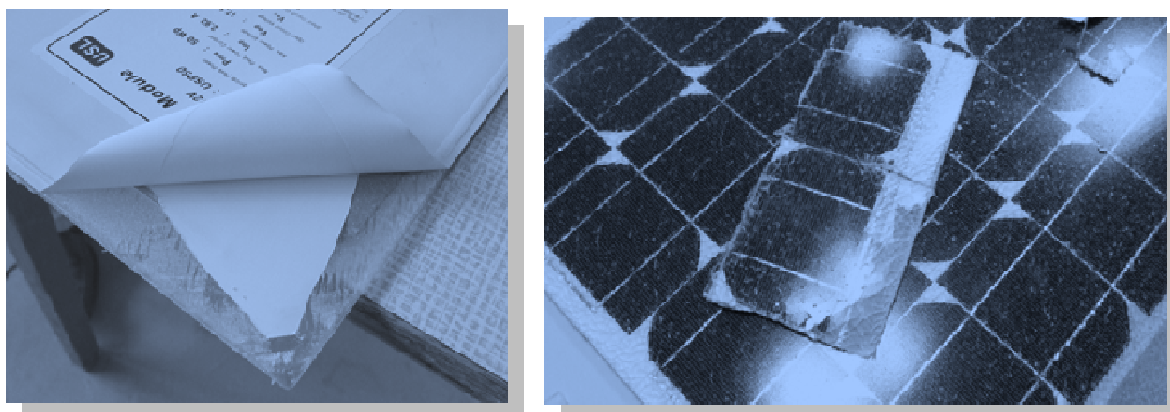


Rys. 5. 16. Demontaż ramy aluminiowej zużytego modułu PV [38]

³⁸ E. Radziemska, P. Ostrowski, *RECYCLING OF SILICON IN THE PV INDUSTRY*. Ecology and Technology R. 17, nr. 2 (2009), s. 47÷52 : 11 rys., 1 tab. - Bibliogr. 9 poz. - ISSN 1230-462X.



Rys. 5. 17. Demontaż puszki przyłączeniowej zużytego modułu PV [³⁹]

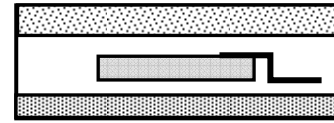
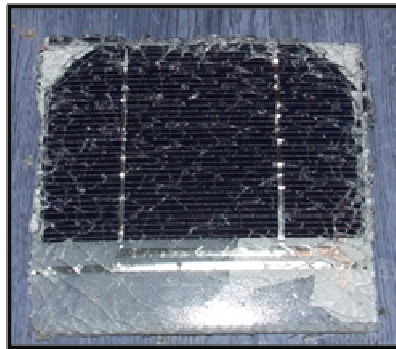


Rys. 5. 18. Monokrystaliczny moduł PV z uszkodzonym pokryciem przednim – częściowo rozmontowany [⁴⁰]

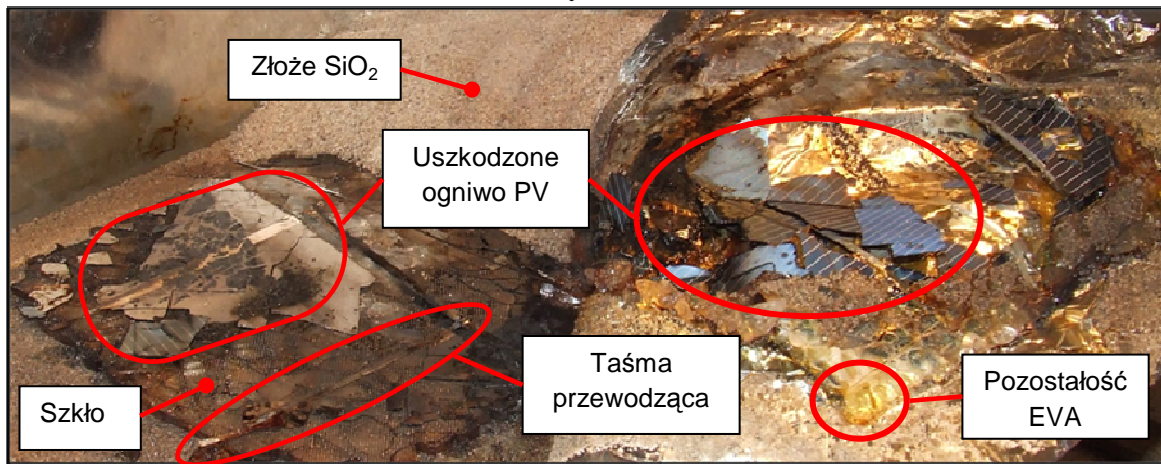
³⁹ E. Radziemska, P. Ostrowski, *RECYCLING OF SILICON IN THE PV INDUSTRY*. Ecology and Technology R. 17, nr. 2 (2009), s. 47÷52: 11 rys., 1 tab. - Bibliogr. 9 poz. - ISSN 1230-462X.

⁴⁰ Jak wyżej.

Pojedyncze hermetyczne
uszkodzone krzemowe
ogniwo PV

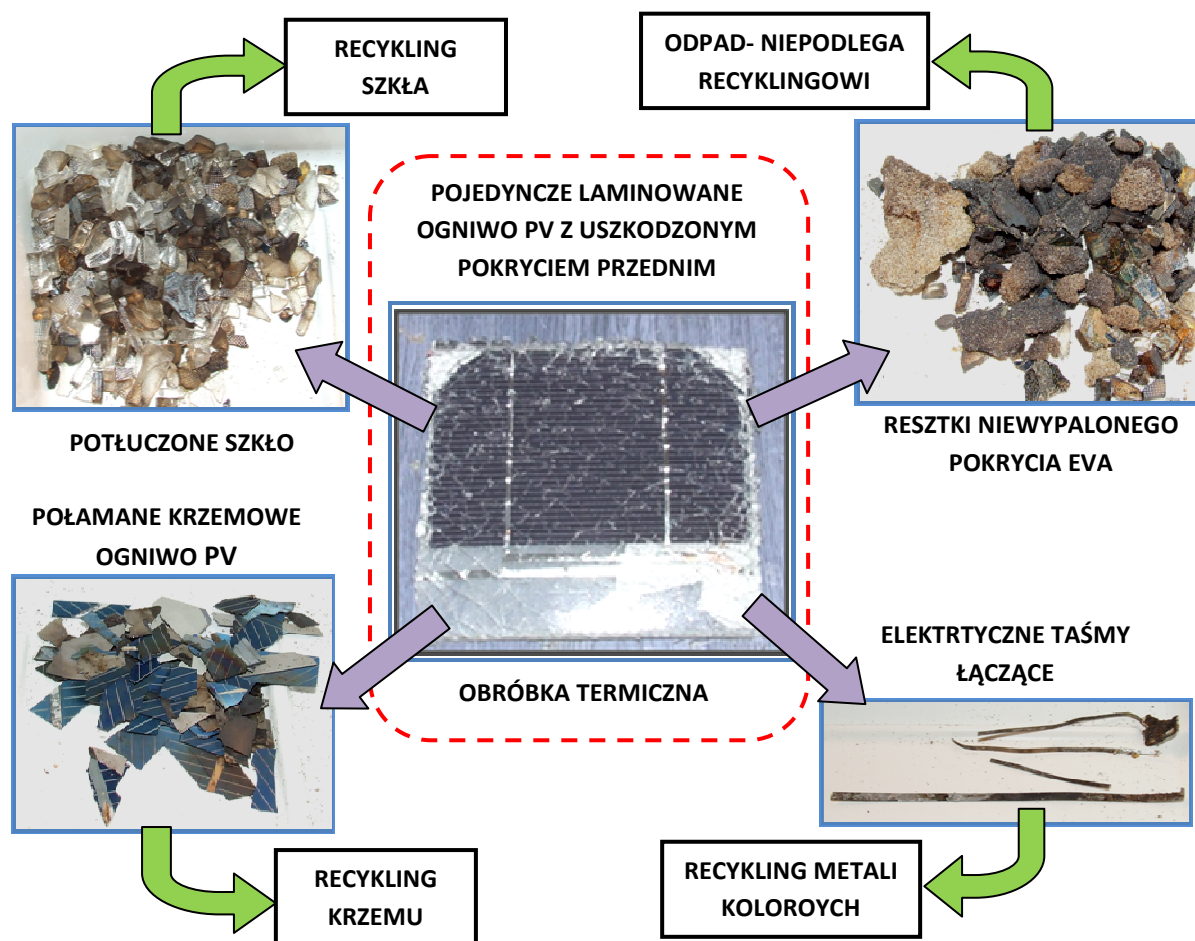


OBRÓBKA TERMICZNA



Rys. 5. 19. Delaminacja termiczna uszkodzonego modułu PV
(opracowanie własne)

Możliwe było odseparowanie wszystkich materiałów, wchodzących w skład modułu PV (rys. 5. 20).



Rys. 5. 20. Separacja materiałów z hermetyzowanego krzemowego ogniwa PV
(opracowanie własne)

Procesy recyklingu: szkła i metali są znane, zatem materiały te można bezpośrednio skierować do instalacji przemysłowych, gdzie zostaną przetworzone. W procesie termicznej delaminacji uzyskano materiał do dalszych badań- ogniwa PV.

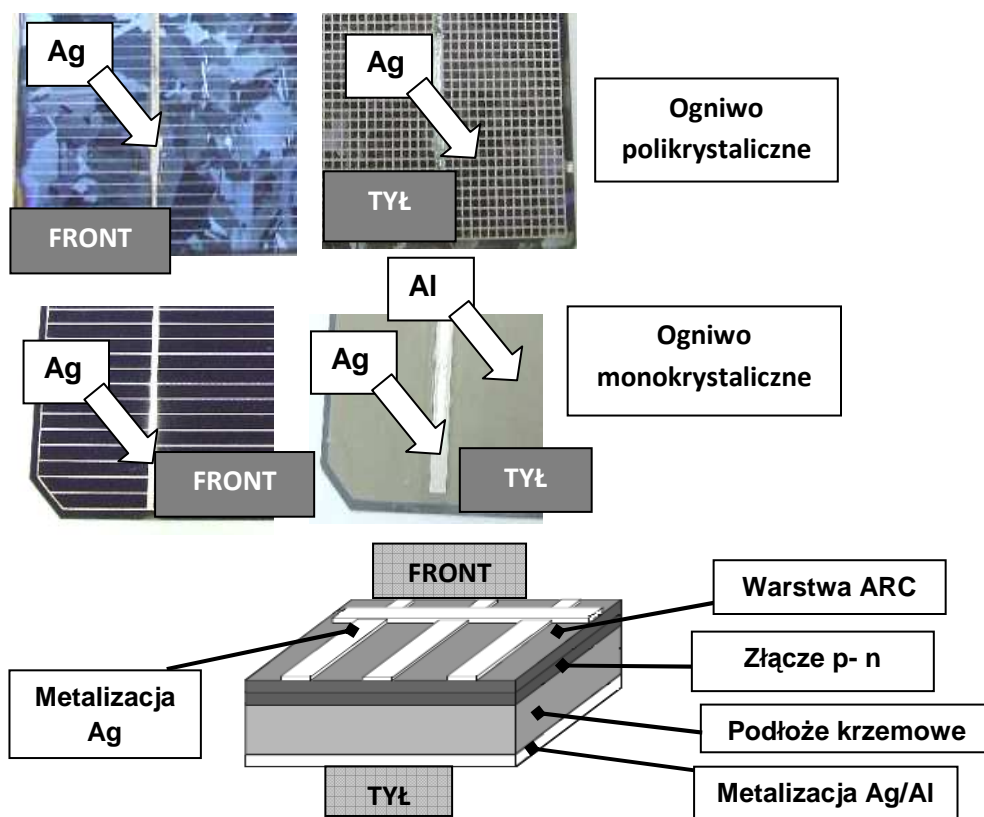
5.5.3. Omówienie wyników- termicznej separacja ogniw PV pod kątem recyklingu

Na podstawie przeprowadzonych prób stwierdzono, iż delaminacja termiczna zużytych modułów PV, w porównaniu do obróbki chemicznej jest znacznie korzystniejsza, głównie ze względu na krótszy czas procesu. W przypadku stosowania delaminacji termicznej nie występuje problem utylizacji zużytego rozpuszczalnika. Wadą obróbki termicznej jest natomiast emisja gazów podczas rozkładu termicznego kopolimeru EVA. Niemniej metoda ta, zważywszy na jej prostotę i wysoką wydajność, może być stosowana w komercyjnych instalacjach recyklingu modułów PV.

5.6. Badania powierzchni krzemowych ogniw PV

Wyseparowane z modułów PV oraz fabrycznie nowe ogniwa mono- i polikrystaliczne poddano badaniu w celu zidentyfikowania pierwiastków, znajdujących się na ich powierzchni. Badania te realizowano dla ogniw, pochodzących z różnych źródeł, miały one na celu określenie stanu powierzchni oraz zidentyfikowanie rodzaju metalizacji- kontaktów przednich i tylnych.

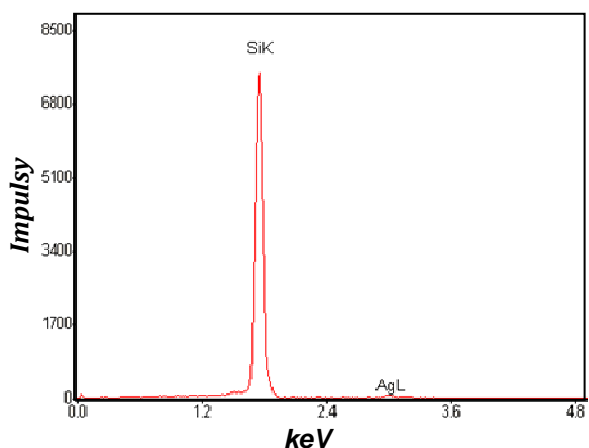
Na rynku dostępne są ogniwa PV, pochodzące od różnych producentów, wskutek czego różnią się one między sobą rodzajem stosowanych warstw antyrefleksyjnych (ARC) jak i rodzajami kontaktów elektrycznych. Na powierzchni przedniej wykonywane są głównie połączenia z wykorzystaniem srebra, natomiast powierzchnia tylna oprócz srebrnych kontaktów jest często pokrywana cienką warstwą aluminium (rys. 5. 21).



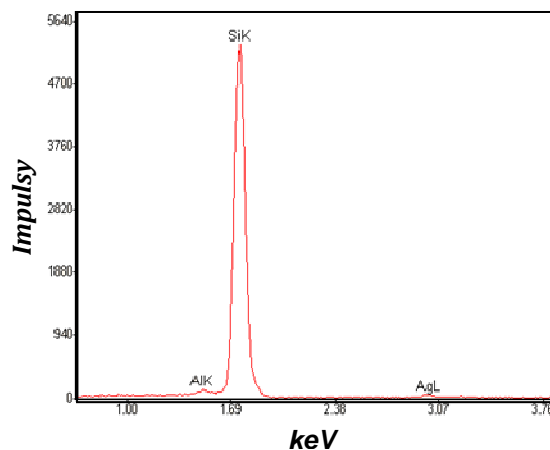
Rys. 5.21. Rodzaje ogniw i materiałów użytych do ich produkcji [⁴¹]

Identyfikację wykonano w Katedrze Inżynierii Materiałowej, Wydziału Mechanicznego, Politechniki Gdańskiej z zastosowaniem spektrometru EDX– EDAX Sapphire® z ultra cienkim okienkiem do detekcji pierwiastków lekkich od boru wzwyż z dodatkowymi funkcjami: multi-element mapping, multi-element line scan i quantitative mapping. Analize, uzyskanych wyników przeprowadzono z wykorzystaniem programu komputerowego SPCViewer. Uzyskane wyniki przedstawiono poniżej (rys. 5. 22 i 5. 23).

⁴¹ Radziemska Ewa, Ostrowski Piotr, Seramak Tomasz, CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS A MAIN STAGE OF PV MODULES RECYCLING, *Ecological Chemistry and Engineering S*, Vol. 16, No. 3, 2009, s. 379÷387 : 10 rys., 1 tab. - Bibliogr. 2 poz. - ISSN 1898-6196.

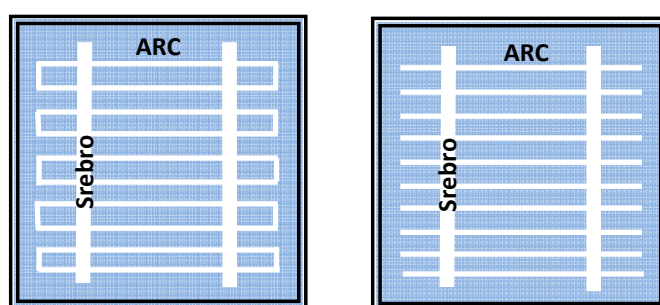


Rys. 5. 22. Wyniki badań uzyskane na przedniej stronie ogniwa PV
(opracowanie własne)



Rys. 5. 23. Wyniki badań uzyskane na tylnej stronie ogniwa PV
(opracowanie własne)

Na rys. 5. 22 przedstawiono widmo, na którym widoczne są dwa piki jeden pochodzący od materiału bazowego (krzem) drugi, przedstawiający materiał stosowany na metalizację przednią, którym jest warstwa Ag. Na rys. 5. 23, widoczne są trzy piki: jeden pochodzący z materiału bazowego (krzem) oraz dwa pozostałe pochodzące z metalizacji będącej kombinacją warstw aluminium Al i srebra Ag. Różnorodność materiałów stosowanych do wykonywania kontaktów w komercyjnych ogniwach PV wymaga zastosowania odpowiedniej technologii odzyskiwania krzemowego podłoża bazowego. Poniżej (rys. 5. 24 i 5. 25) przedstawiono spotykane w zastosowaniach komercyjnych konfiguracje kontaktów przednich i tylnych, nadrukowywanych na krzemowych ogniwach fotowoltaicznych, z zaznaczeniem rodzajów stosowanych materiałów.

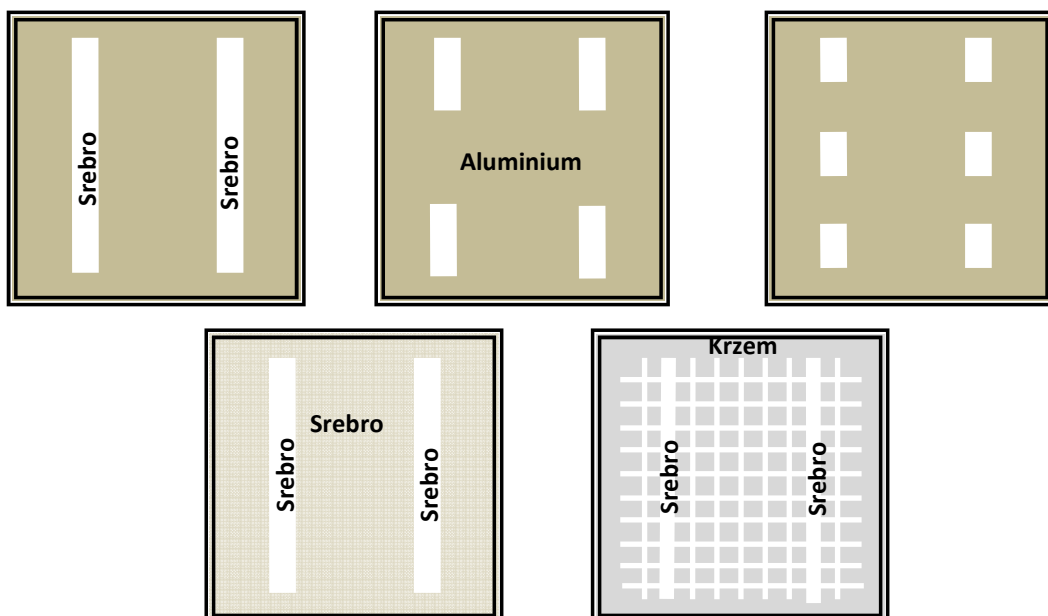


Rys. 5. 24. Konfiguracja kontaktów przednich, krzemowych mono i polikrystalicznych ogniw PV dostępne dla zastosowań komercyjnych (opracowanie własne)

Charakterystyczna barwa powierzchni przedniej ogniw PV wynika z konieczności pokrywania jej warstwą antyrefleksyjną (ARC – *antireflective coating*), którą również należy usunąć, celem odzyskania i powtórznego zastosowania podłoża krzemowego. Jednym z najistotniejszych czynników, które mają wpływ na sprawność ogniwa, jest wartość współczynnika odbicia

światła od jego powierzchni [105]. Ponieważ współczynnik odbicia światła w krzemie zawiera się w granicach 33÷54 %, producenci nakładają na aktywną powierzchnię krzemu odpowiedniej przezroczystej warstwy przeciwo odbiciowej- wykonane przy użyciu [49, 50, 57, 89, 104]:

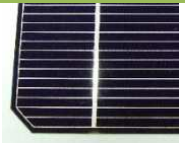

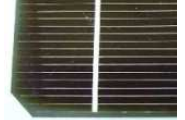


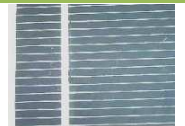














- Ta_2O_5 – pięciotlenek tantalu;
- TiO_2 – dwutlenek tytanu;
- SiO – tlenek krzemu;
- SiO_2 – dwutlenek krzemu;
- Si_3N_4 – azotek krzemu;
- Np_2O_3 - tlenek glinu;
- oraz ITO (Indium-Tin-Oxide). [In_2O_3 – tlenek indy];
- inne np. : kombinacja warstw: ZnS (siarczek cynku) i MgF_2 (fluorek magnezu)



Rys. 5.25. Konfiguracja kontaktów tylnych krzemowych ogniw PV mono- i polikrystalicznych
(opracowanie własne)

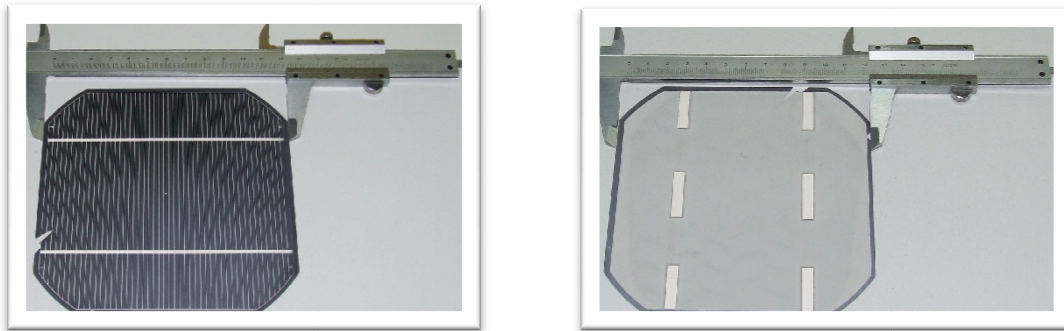
Przedstawione na rys 5. 24 i 5. 25 konfiguracje kontaktów opracowano na bazie zgromadzonego materiału badawczego, pochodzącego od różnych producentów, a wybrane przykłady zestawiono w tabeli 5. 6.

Tabela 5. 6. Krzemowe ogniwa fotowoltaiczne pochodzące od różnych producentów [42]

Nr próbki	Widok ogniwa PV		Typ ogniwa	Grubość [μm]	Wymiary [mm]
	Front	Tył			
1			monokrystaliczne	345	125×125
2			monokrystaliczne	295	125×125
3			monokrystaliczne	545	125×125
4			monokrystaliczne	235	125×125
5			monokrystaliczne	340	125×125
6			monokrystaliczne	275	125×125
7			polikrystaliczne	356	125×125
8			polikrystaliczne	395	125×125
9			polikrystaliczne	250	125×125
10			polikrystaliczne	300	105×105

Sposób określania wymiarów geometrycznych krzemowych ogniw fotowoltaicznych pochodzących od różnych producentów przedstawiono poniżej (rys. 5. 26).

⁴² Radziemska Ewa, Ostrowski Piotr, Seramak Tomasz, *CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS A MAIN STAGE OF PV MODULE RECYCLING*, Ecological Chemistry and Engineering S, Vol. 16, No. 3, 2009, s. 379÷387: 10 rys., 1 tab. - Bibliogr. 2 poz. - ISSN 1898-6196.



Rys. 5. 26. Pomiar wielkości geometrycznych ogniw PV
(opracowanie własne)

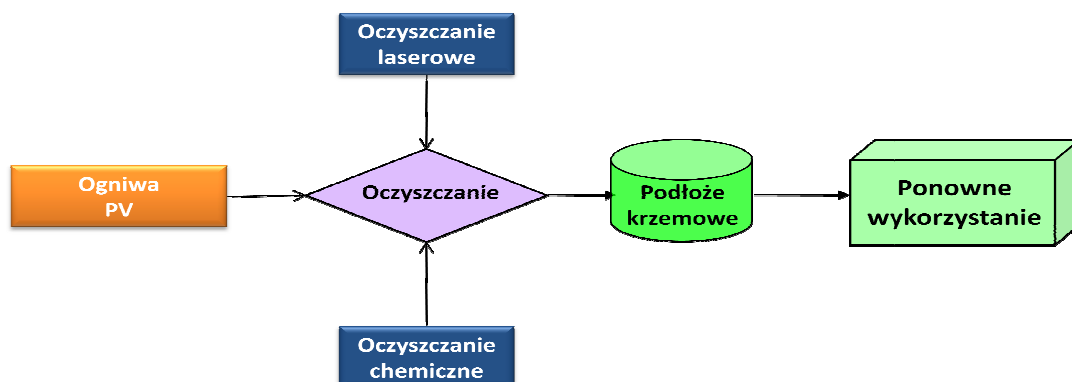
W celu odzyskania podłoża krzemowego należy usunąć kolejne, wykonane w procesie produkcji warstwy, stosując roztwarzanie w środowisku kwasowym i zasadowym.

5.6.1. Określenia materiałów występujących na powierzchni ogniw PV- omówienie wyników

W celu odzyskania czystego krzemu z ogniw krzemowych, wydzielonych z modułów PV w procesie delaminacji termicznej należy oczyścić ich powierzchnie z warstwy ARC, metalizacji (przedniej wykonanej na bazie Ag oraz tylnej wykonanej na bazie Al) oraz złącza półprzewodnikowego p- n. W tym celu opracowano i zastosowano dwie metody oczyszczania powierzchni: oczyszczanie laserowe i chemiczne.

5.7. Oczyszczanie powierzchni ogniw PV wydzielonych ze zużytych modułów PV

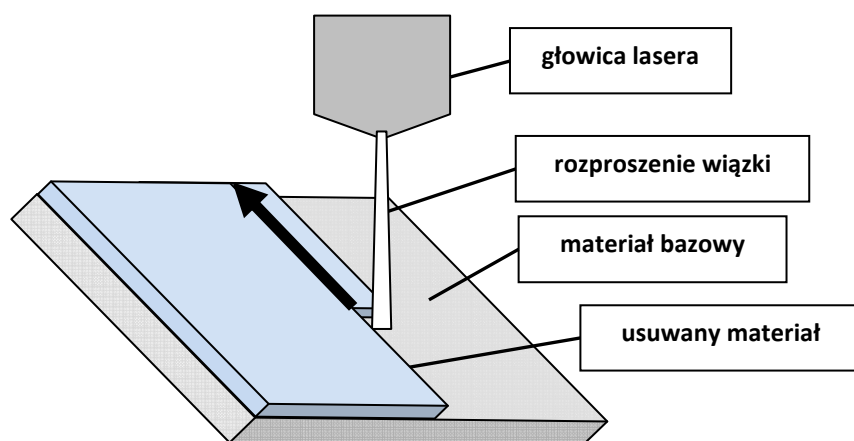
Zaproponowano, zaprojektowano na następnie przeprowadzono badania dwóch odmiennych sposobów oczyszczenia powierzchni ogniw, wydzielonych ze modułów PV oraz pochodzących z bezpośredniej sprzedaży, z wykorzystaniem techniki laserowej, oraz z zastosowaniem obróbki chemicznej (rys. 5. 27).



Rys. 5. 27. Oczyszczanie powierzchni ogniw PV wydzielonych ze zużytych modułów PV
(opracowanie własne)

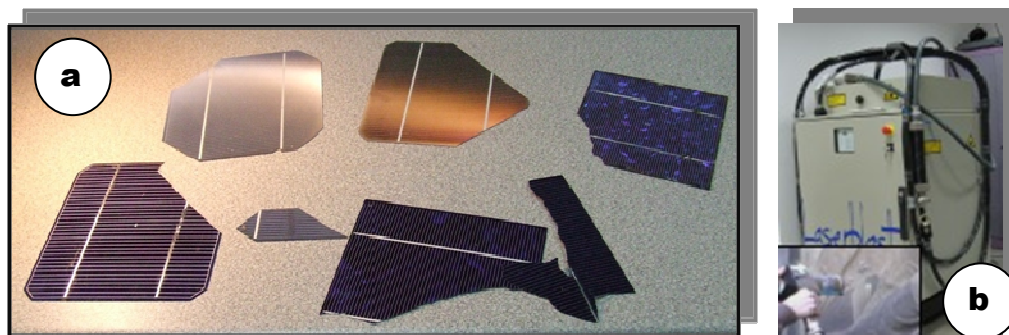
5.7.1 Laserowe oczyszczanie powierzchni zużytych krzemowych ogniw PV

Istnieje pięć mechanizmów usuwania cząsteczek, nawarstwień obcych lub pokryć, za pomocą impulsowego promieniowania laserowego. Tymi mechanizmami mogą być: drgania powierzchni, drgania cząsteczki, rozszerzalność termiczna cząsteczki (lub nawarstwienia), generacja tzw. fali podmuchu nad oczyszczaną powierzchnią i ablacja laserowa [13]. Pod pojęciem ablacyjnego oczyszczania laserowego rozumie się odparowanie warstwy wierzchniej różnego rodzaju materiałów: metali, ceramik, tworzyw sztucznych i innych (rys. 5. 28). Proces ablacji występuje w trakcie trwania impulsu laserowego, występuje oddziaływanie promieniowania laserowego (pochłanianie i rozpraszanie) z wyrzucaniem materiału (w postaci pary i cieczy). W wyniku napromienienia powierzchni materiałów za pomocą impulsu promieniowania laserowego o odpowiedniej gęstości energii w czasie (gęstości mocy), zachodzą takie zjawiska jak: absorpcja promieniowania, zjawiska cieplne lub fotochemiczne [14].



Rys. 5. 28. Schemat ablacyjnego czyszczenia laserowego zużytych powierzchni z krzemowego ogniw PV (opracowanie własne)

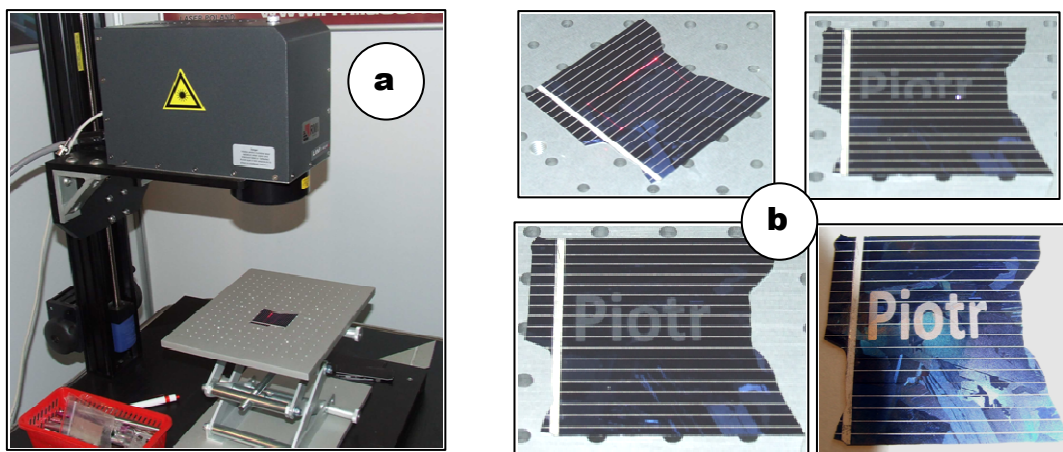
Próby oczyszczania powierzchni prowadzono we współpracy z *Instytutem Maszyn Przepływowych Im. Roberta Szwalskiego, Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku*. Do badań wybrano kilka próbek ogniw mono- i polikrystalicznych (rys. 5. 29a).



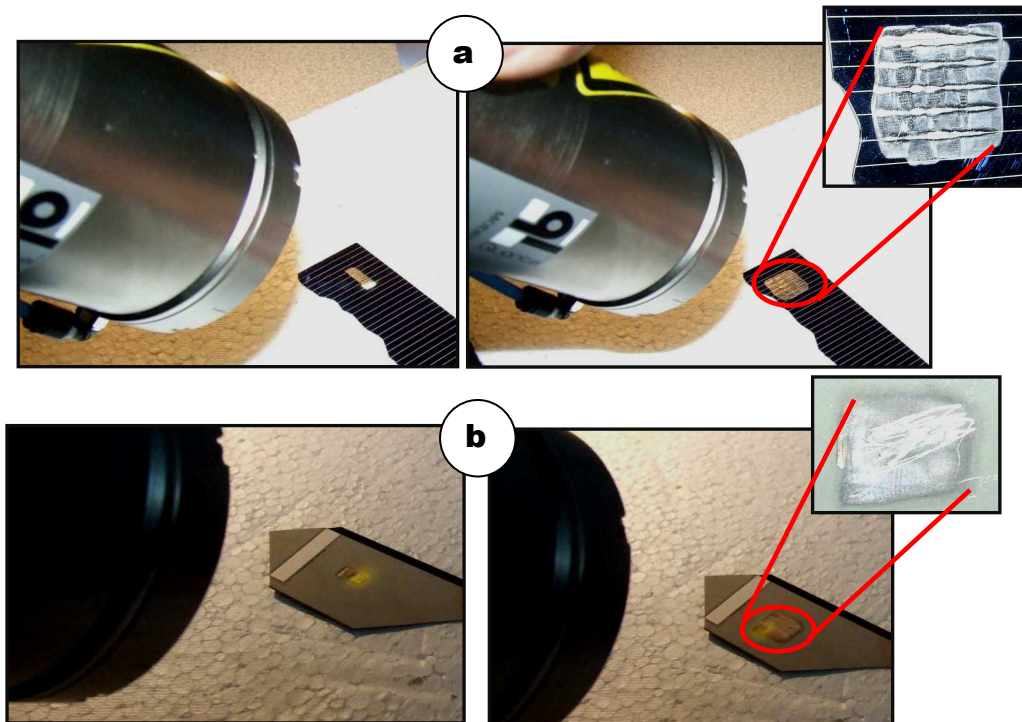
Rys. 5.29. Widok: a- ogniw PV, wybrane do laserowego oczyszczania powierzchni, b- laser typu YAG [43]

⁴³ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.

Próby prowadzono z użyciem lasera neodymowego impulsowego o długości fali 1064 [nm] Nd:YAG (ang. *Yttrium Aluminum Garnet* - granat introwo-aluminiowy), częstotliwości do 120 [Hz], energii wiązki do 300 [mJ] w impulsie, czasie trwania impulsu 10 [ns] (rys. 5. 29b) oraz z wykorzystaniem lasera Nd YAG firmy RMI (rys. 5. 30a). W wyniku przeprowadzonych prac badawczych stwierdzono, iż możliwe było usunięcie aluminiowej metalizacji tylnej oraz warstwy ARC z ogniwa PV, co zobrazowano na rys. 5. 30b i 5. 31.



Rys. 5. 30. Usuwanie warstw z ogniwa PV z wykorzystaniem lasera Nd YAG firmy RMI [44]



Rys. 5. 31. Usuwanie warstw z ogniwa PV z wykorzystaniem techniki laserowej:
a- warstwa ARC, b- metalizacja tylna [45]

⁴⁴ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.

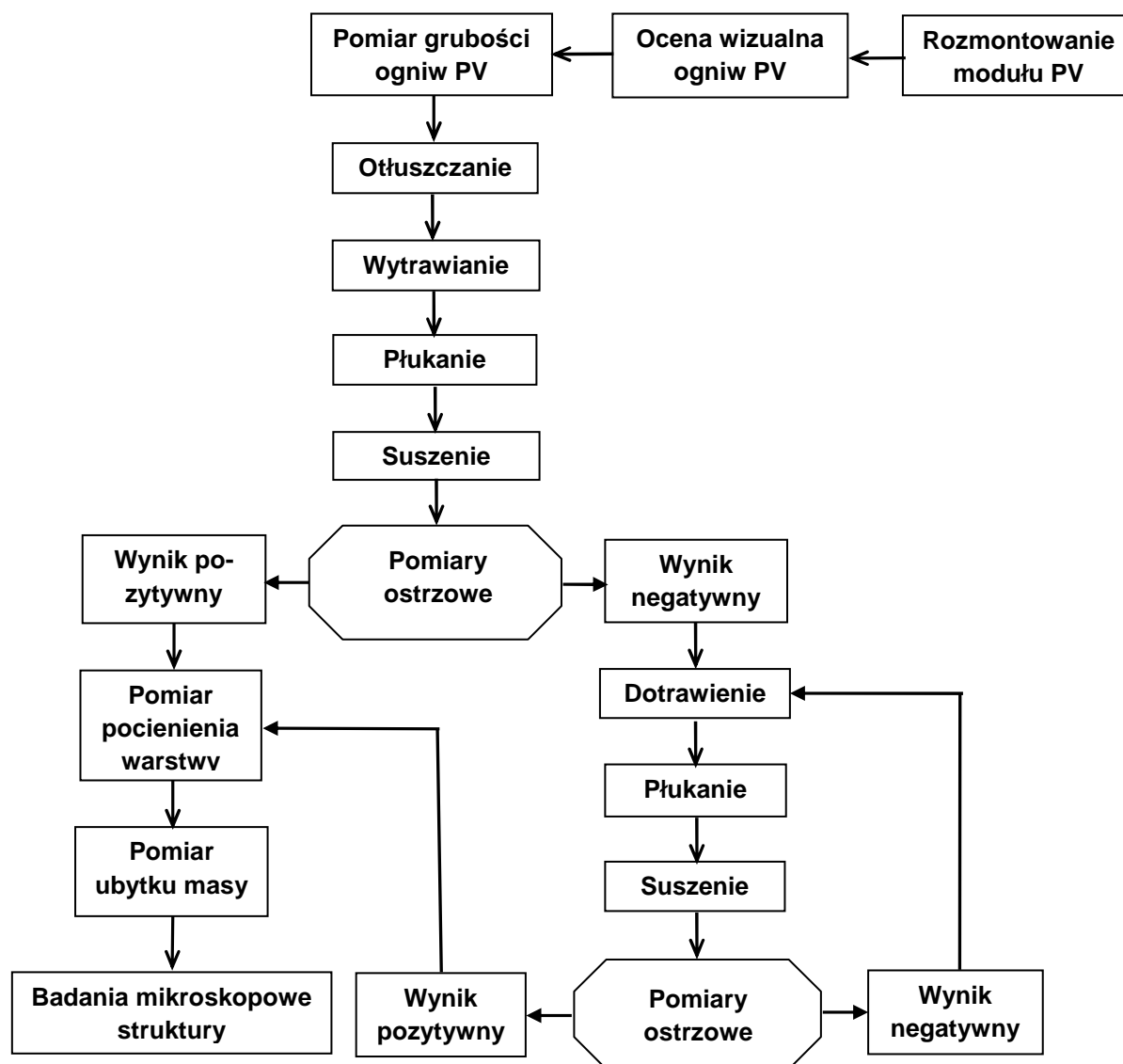
⁴⁵ E. Radziemska, P. Ostrowski, A. Cenian, M. Sawczak.: *OBRÓBKA CHEMICZNA, TERMICZNA ORAZ LASEROWA W RECYKLINGU OGNIW I MODUŁÓW PV Z KRYSTALICZNEGO KRZEMU*. Society of Ecological Chemistry and Engineering, Proceedings of ECOpole 2010, Vol. 4, No. 1, s. 181÷185.

5.7.2. Omówienie otrzymanych wyników oczyszczanie powierzchni ogniw PV

Uzyskane wyniki oczyszczania powierzchni krzemowych ogniw PV techniką laserową okazują się niewystarczające głównie z powodu niskiej wydajności (szacunkowy czas oczyszczania powierzchni krzemowego ogniwa PV z zastosowaniem wiązki laserowej wynosi około 1 [min/cm²]) oraz znacznych kosztów, z tego względu zaniechano dalszych badań, a w dalszej części skupiono się wyłącznie na chemicznych sposobach oczyszczania.

5.8. Chemiczne oczyszczanie powierzchni ogniw PV wydzielonych ze zużytych modułów PV

Kolejność realizowanych działań prowadzonego etapu chemicznego, zmierzającego do odzysku krzemowego materiału bazowego z ogniw PV z krystalicznego krzemu przedstawiono na rys. 5. 32. Etap chemiczny został opracowany i zoptymalizowany dla ogniw odzyskanych ze zużytego modułu PV, jak i dla fabrycznie nowych ogniw pochodzących od różnych producentów. Ogniwa PV kierowane są do etapu chemicznego, obejmującego takie operacje jak; od-tłuszczanie, trawienie, płukanie, suszenie itp.



Rys. 5. 32. Kolejność następujących po sobie operacji etapu chemicznego prowadzącego do odzyskania krzemowego podłoża bazowego ze zużytych ogniów PV [46]

Zaprojektowany etap chemiczny umożliwi odzysk krzemowego podłoża bazowego z ogniów PV z krystalicznego krzemu. Umożliwi przeprowadzenie pomiarów kontrolnych, pozwalających na określenie jakości uzyskanego podłoża. Poszczególne etapy, przedstawione na rys. 5. 32 pozwalają na segregację, weryfikację oraz ocenę jakości odzyskanego podłoża. Poziom jakości jest parametrem podstawowym, decydującym o ponownym- bądź nie- ich zastosowaniu. Opracowanie procesu chemicznego oczyszczania powierzchni ogniów krzemowych celem odzyskania podłoża krzemowego sprowadza się do określenia rodzaju mieszanin trawiących, ich stężeń, czasu trawienia i zakresu optymalnych temperatur. Różnorodność eta-

⁴⁶ E. Radziemska, P. Ostrowski, *PHOTOVOLTAIC ENERGY SYSTEMS – RECYCLING OR UTILIZATION?*, XII International Symposium Heat Transfer and Renewable Sources of Energy 2008. J. Mikielwicz, W. Nowak, A.A. Stachel, Politechnika Szczecińska - Szczecin 2008, s. 195÷202: 6 rys., 1 tab. - Bibliogr. 6 poz. - ISBN 978-83-7457-055-8.

pów: odtłuszczenie, wytrawianie oraz płukanie wymaga stosowania odmiennych materiałów i odczynników chemicznych.

5.8.1. Materiały stosowane podczas badań

Stosowane w procesach chemicznych odczynniki zestawiono w tabeli 5. 7, a ich wybrane własności opisano poniżej:

- Kwas fluorowodorowy jest wodnym roztworem fluorowodoru. Wykonywane próby przeprowadzono w naczyniach: polietylenowych oraz teflonowych, nie możliwe jest stosowanie naczyń szklanych.
- Kwas azotowy charakteryzuje się przede wszystkim zdolnością utleniania. Czysty kwas azotowy jest bezbarwną cieczą o ostrym zapachu. W przeprowadzanych próbach stosowano kwas o stężeniu 65%.
- Kwas octowy rozpuszcza się w wodzie w dowolnym stosunku, wykazuje właściwości wspólne dla wszystkich kwasów, ale reaguje słabiej niż kwasy nieorganiczne.
- Nadtlenek wodoru (perhydrol) jest bezbarwną cieczą, która jest półtora razy cięższa od wody. Stosowano 30% roztwór wodny nadtlenku wodoru. Posiada on dobre właściwości utleniające.
- Ługi żrące - wodorotlenek sodu i potasu są to ciała stałe koloru białego, dobrze rozpuszczają się w wodzie.

Obróbkę chemiczną ogniw PV przeprowadzono w temperaturze z zakresu 20÷80 [°C]. Po zakończeniu procesu trawienia płytki płukano z wykorzystaniem wody dejonizowanej, a następnie suszono je w strumieniu podgrzanego powietrza.

Tabela 5. 7. Wykaz stosowanych składników bazowych z przeznaczeniem do obróbki chemicznej ogniw PV
(opracowanie własne)

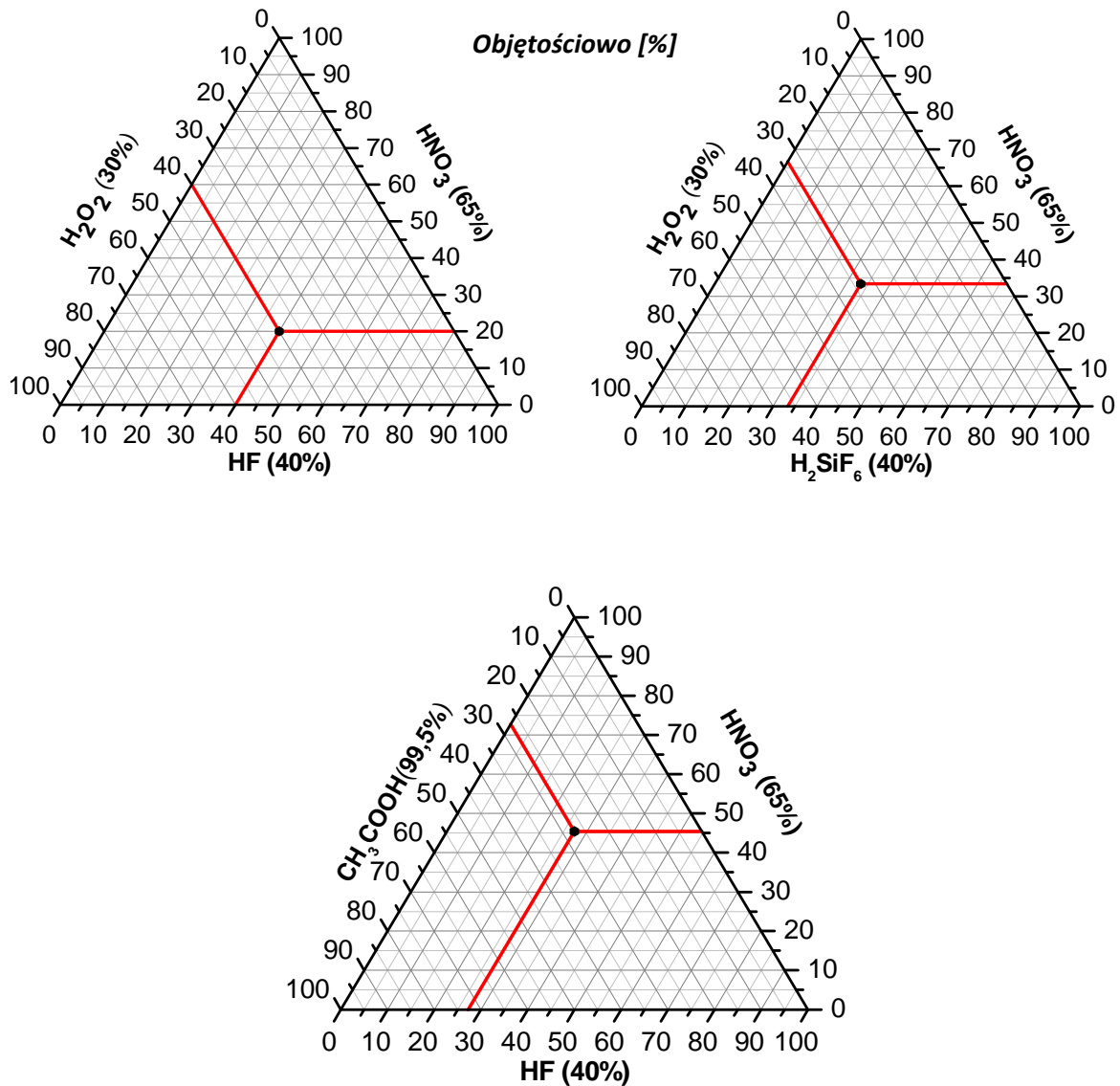
SKŁADNIK	STĘŻENIE [%]	CZYSTOŚĆ	PRZEZNACZENIE
metanol		99,9	płukanie
aceton		99,9	płukanie
H ₂ O		dejonizowana	płukanie/obr. chem
NaOH		czda	obróbka chemiczna
KOH		czda	obróbka chemiczna
H ₂ O ₂	30		obróbka chemiczna
HF	40		obróbka chemiczna
H ₂ SiF ₆	40	czda	obróbka chemiczna
HNO ₃	65	czda	obróbka chemiczna
CH ₃ COOH	99,5	czda	obróbka chemiczna
Br ₂		min 98,5	obróbka chemiczna
AgNO ₃		czda	obróbka chemiczna
Cu(NO ₃) ₂ × 3H ₂ O		min 99	obróbka chemiczna
KJ			obróbka chemiczna

czda – czysty do analizy

Do procesu chemicznego trawienia warstw ogniw PV w środowisku kwasowym przygotowano siedem różnych mieszanin trawiących. Trzy podstawowe mieszaniny to:

1. HNO_3 : HF: CH_3COOH
2. HF: H_2O_2 : H_2O
3. H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O

Skład objętościowy mieszanin 1÷3 przedstawiono na rys. 5. 33.



Rys. 5. 33. Skład mieszanin trawiących, udziały objętościowe [47]

⁴⁷ E. Klugmann-Radziemska, P.Ostrowski, *CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOL CELLS AS A METHOD OF RECOVERING PURE SILICON FROM PHOTOVOLTAIC MODULES*, Renewable Energy 2010, 35, p. 1751÷1759.

Pozostałe mieszaniny, do których wprowadzono Br_2 , AgNO_3 , KJ , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ to:

4. 250 [ml] HNO_3 (65%): 150 [ml] HF (40%): 150 [ml] CH_3COOH + 3 [ml] Br_2
5. 20 [ml] HNO_3 (65%): 40 [ml] HF (40%): 40 [ml] H_2O zawierającej 2 [g] AgNO_3
6. 100 [ml] HNO_3 (65%): 50 [ml] CH_3COOH : 16,6 [ml] HF (40%) z dodatkiem 4,16 [g] KJ
7. 20 [ml] HNO_3 (65%): 40 [ml] HF (40%): 40 [ml] H_2O zawierającej [g] $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$

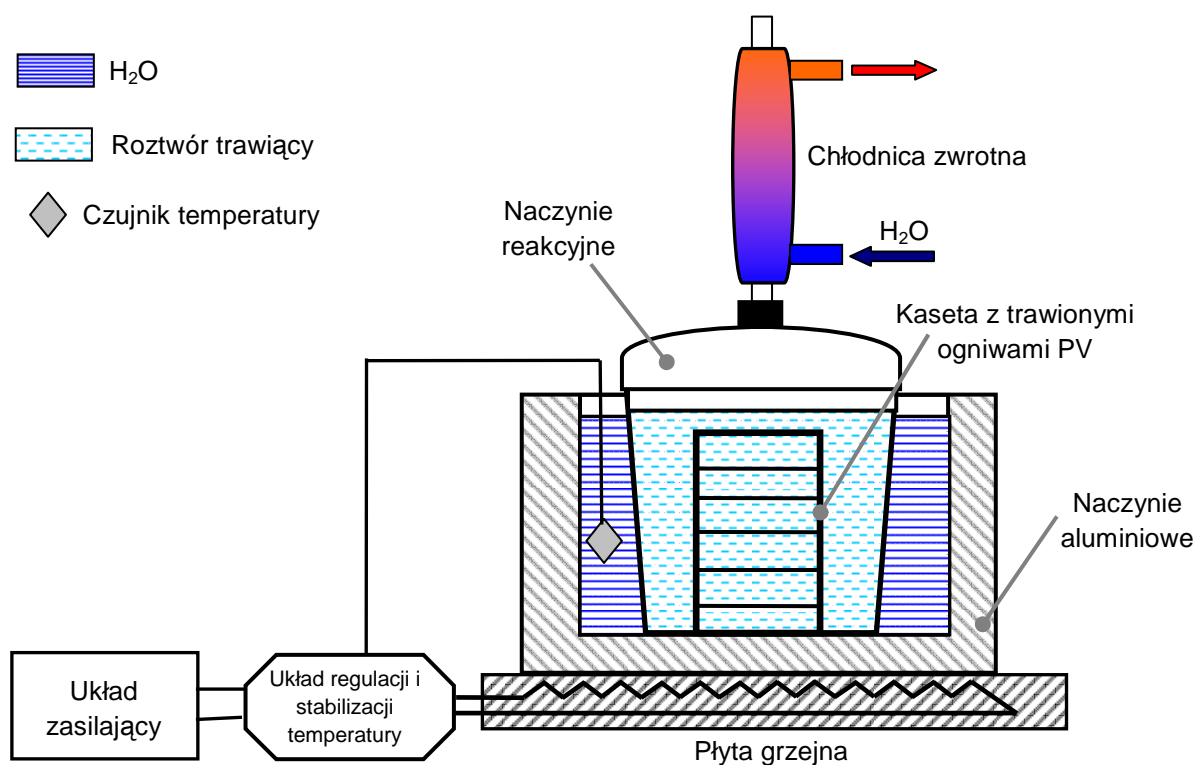
Dla roztwarzania warstw ogniów PV w środowisku zasadowym stosowano;

1. KOH : H_2O
2. NaOH : H_2O

Stężenia roztworów zasadowych zawierały się w przedziale 10÷50%.

5.8.2. Metodyka badawcza- budowa stanowiska

Zaprojektowano i zbudowano odpowiednie stanowisko badawcze (rys. 5. 34).



Rys. 5.34. Stanowisko do roztwarzania krzemu wyposażone w chłodnicę zwrotną

Z uwagi na to, że kwasowe substancje używane do trawienia w etapie chemicznym, są silnie żrące oraz toksyczne trawienie prowadzono w specjalnych warunkach z użyciem odpowiednich sprzętu laboratoryjnego, wykonanego głównie z teflonu lub polipropylenu. Dla prowadzonych prób z wodorotlenkami stosowano naczynia szklane. W trakcie prowadzenia prób trawienia chemicznego zbudowanie stanowisko umieszczone było w dygestorium wyposażonym w wyciąg oparów. Płyta grzejna i czujnik temperatury pozwalają na prowadzenie prób w zakresie temperatury od 20 do 80 [°C] z możliwością jej płynnej regulacji.

5.9. Preparatyka próbek

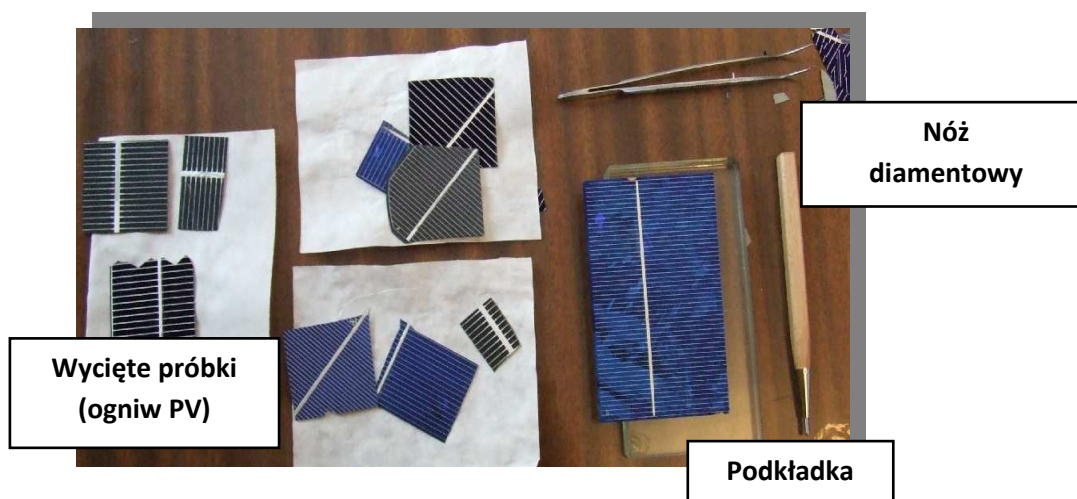
Przygotowanie próbek obejmowało dwa etapy:

- przycięcie połamanych próbek;
- oczyszczenie przyciętych próbek.

W pracy wykonano cięcie za pośrednictwem dwóch technik celem ich porównania i wybrania najlepszej.

5.9.1. Cięcie nożem diamentowym

Przygotowane płytki powinny mieć ostre i proste krawędzie oraz ściśle określone wymiary. Najprostszą metodą dzielenia płytek jest ich zarysowanie za pomocą noża diamentowego, a następnie przełamywanie. Jedynym materiałem stosowanym do rysowania płytek półprzewodnikowych jest diament. Najczęściej spotyka się nóż diamentowy (rys. 5. 35) w kształcie regularnej ściętej piramidy czworobocznej.



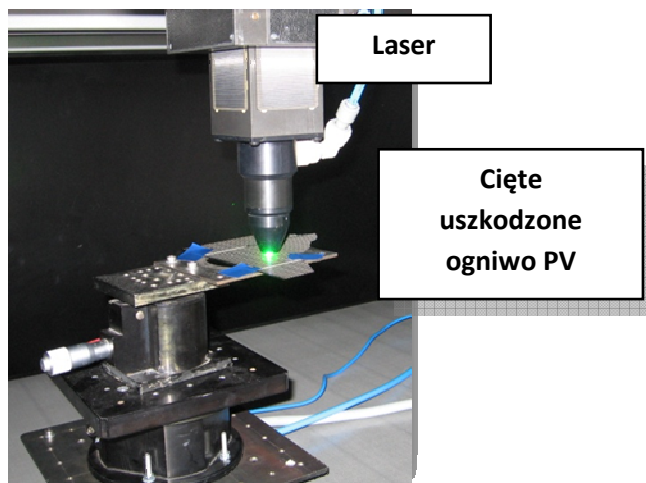
Rys. 5. 35. Przygotowanie próbek: cięcie klasyczne [⁴⁸]

Wykonanie rysy ma na celu wytworzenie naprężeń wzdłuż linii prostej. Przy odpowiednim nacisku w obszarze naprężeń pęknięcie płytki odbywa się wzdłuż linii. Rysa powinna być prosta, ciągła i wąska o jednolitej głębokości i szerokości. Prawidłowe rysowanie i pęknięcie płytki zależy także od stanu ostrza noża diamentowego, kąta jego nachylenia w stosunku do powierzchni płytki, nacisku wywieranego na nóż oraz głębokości wnikania. Płytkę przed procesem cięcia dobrze jest przymocować.

⁴⁸ Zdjęcie wykonano podczas realizacji badań.

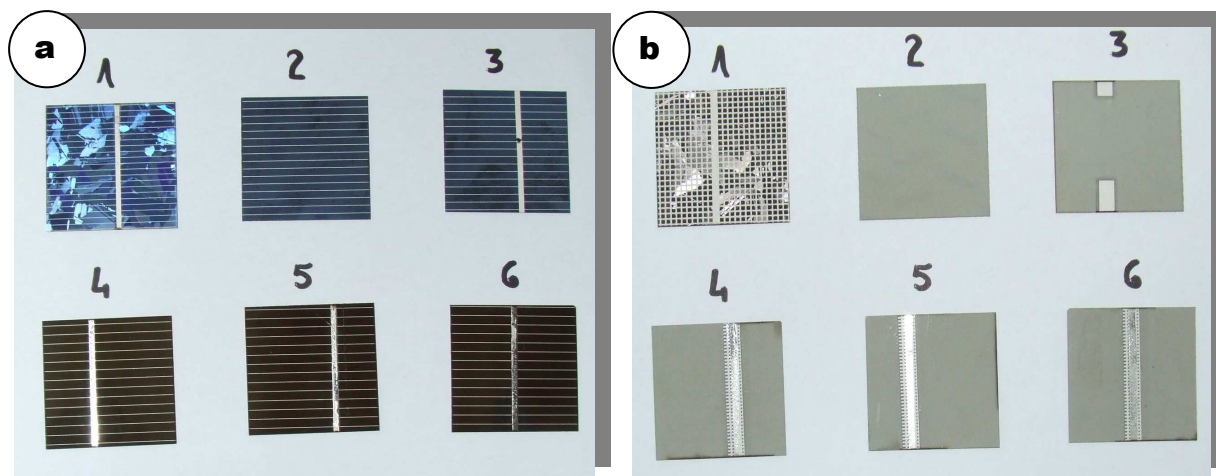
5.9.2. Cięcie laserowe

Drugą ze stosowanych technik podziału krzemowych ogniw PV na mniejsze elementy jest cięcie z wykorzystaniem lasera. Badania te wykonano przy współpracy z Instytutem Maszyn Przepływowych im. Roberta Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku z zastosowaniem układu, jak na rys. 5. 36.



Rys. 5. 36. Przygotowanie próbek: – cięcie laserowe [⁴⁹]

Przeprowadzone próby ciecienia ogniw PV wykazały, iż technika laserowa jest znacznie dokładniejszą metodą przygotowania próbek. Widok uzyskanych próbek przedstawiono poniżej (rys. 5. 37).



Rys. 5. 37. Widok uzyskanych próbek: a- powierzchnia przednia, b- powierzchnia tylna [⁵⁰]

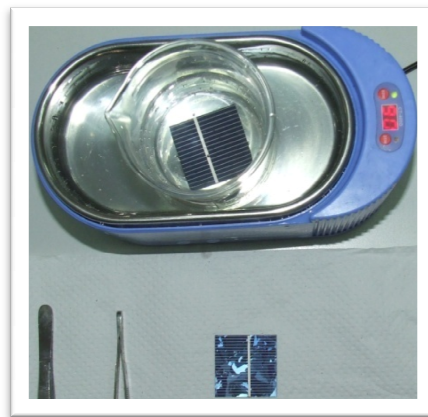
⁴⁹ Zdjęcia wykonano podczas przeprowadzania prób.

⁵⁰ E. Radziemska, P. Ostrowski, *PHOTOVOLTAIC ENERGY SYSTEMS – RECYCLING OR UTILIZATION?*, XII International Symposium Heat Transfer and Renewable Sources of Energy 2008. J. Mikielwicz, W. Nowak, A.A. Stachel, Politechnika Szczecińska - Szczecin 2008, s. 195÷202: 6 rys., 1 tab. - Bibliogr. 6 poz. - ISBN 978-83-7457-055-8.

Uzyskane próbki przed procesem roztwarzania poddano wstępnemu oczyszczeniu z zastosowaniem metanolu lub acetonu. W tym celu przycięte płytki umieszczono w myjce ultradźwiękowej (rys. 5. 38).

5.9.3. Ultradźwiękowe oczyszczanie próbek

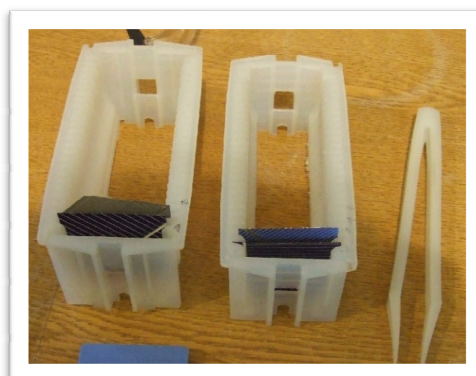
Płukanie płytek realizowano w myjce ultradźwiękowej (rys. 5. 38) z zastosowaniem acetonu lub metanolu w czasie około 10 [min]. Metoda ultradźwiękowego mycia polega na wprowadzeniu do roztworów drgań ultradźwiękowych o częstotliwości od 20 [kHz] do 50 [kHz]. Pozwala to nie tylko na znaczne przyspieszenie procesu, ale także uzyskanie wysokiego stopnia oczyszczenia powierzchni mytych elementów oraz wyeliminowanie pracy ręcznej.



Rys. 5. 38. Płukanie próbek przed procesem trawienia z zastosowaniem myjki ultradźwiękowej [⁵¹]

5.10. Usuwanie metalizacji tylnej z ogniw PV

Próby roztwarzania metalizacji tylnej z krzemowych ogniw fotowoltaicznych prowadzono z zastosowaniem wodorotlenku potasu KOH i wodorotlenku sodu NaOH. Sposób postępowania z przygotowanymi próbkami pokazano poniżej, kolejno na rys. 5. 39 i 5. 40.



Rys. 5. 39. Sposób umieszczenia trawionych ogniw PV w kasetach [⁵²]

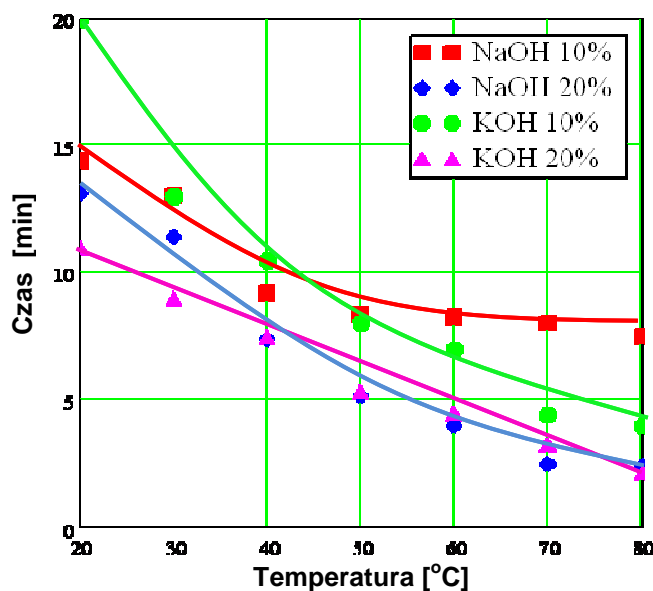
⁵¹ Zdjęcie wykonano podczas realizacji badań.

⁵² Jak wyżej.



Rys. 5. 40. Umieszczenia kasety z próbkami w zlewce przed trawieniem zasadowym [⁵³]

Na wykresie (rys. 5. 41) przedstawiono szybkość usuwania metalizacji aluminiowej tylnej z krzemowego ogniwa fotowoltaicznego z zastosowaniem wodorotlenku potasu dla wybranych stężeń roztworu. Z analizy wykresu wynika, iż stosowanie NaOH powoduje szybsze usuwanie metalizacji w niższych temperaturach w stosunku do KOH. Natomiast wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu (powyżej 45[°C]) intensywność usuwania osiąga poziom porównywalny dla obu zastosowanych roztworów, a w niektórych stężeniach jest nawet lepsza dla roztworu KOH. Zważywszy koszty zastosowanych odczynników bardziej racjonalne jest wykorzystywanie wodorotlenku potasu w procesach usuwania metalizacji Al.



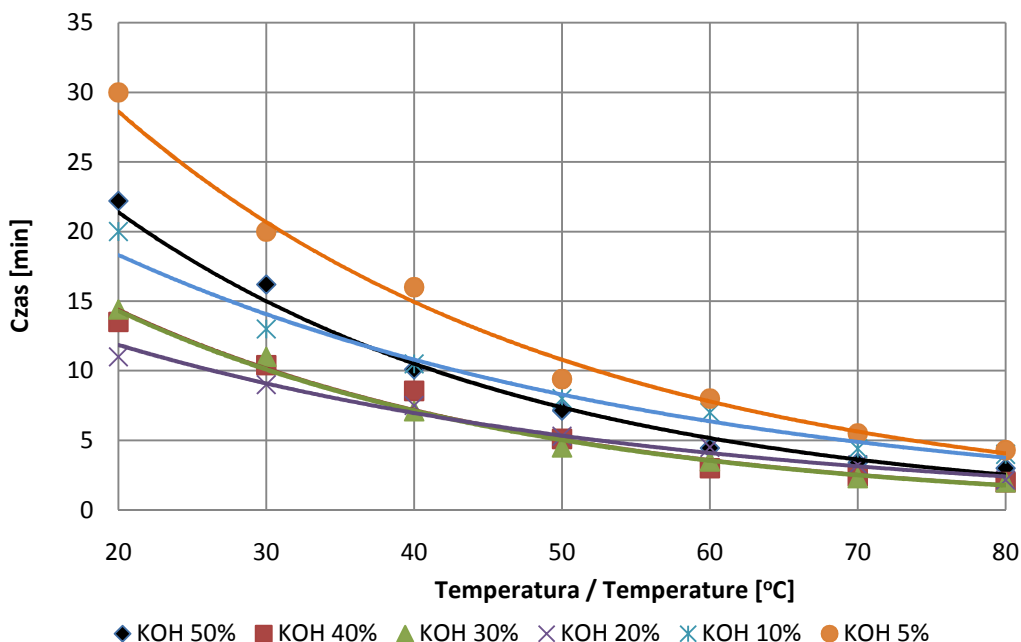
Rys. 5. 41. Usuwanie metalizacji tylnej z ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem roztworów KOH i NaOH [⁵⁴]

⁵³ Zdjęcie wykonano podczas realizacji badań.

⁵⁴ E. Klugmann-Radziemska, P.Ostrowski, *CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS A METHOD OF RECOVERING PURE SILICON FROM PHOTOVOLTAIC MODULES*, Renewable Energy 2010, 35, p. 1751-1759.

5.10.1. Dobór optymalnej temperatury procesu roztwarzania kontaktów Al

Na rys. 5. 42 przedstawiono szybkość usuwania metalizacji Al w funkcji temperatury i stężenia roztworu. Czas mierzono do momentu całkowitego usunięcia metalizacji.

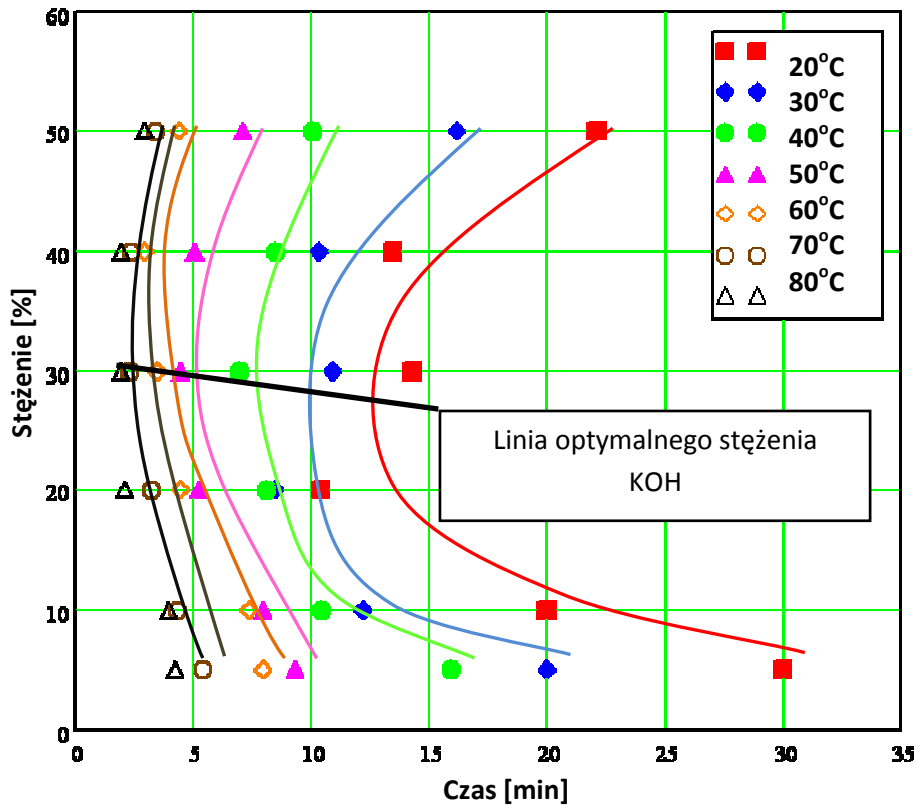


Rys. 5. 42. Szybkość usuwania metalizacji Al w zależności od stężenia i temperatury stosowanego roztworu

Z uwagi na fakt, że szybkość usuwania metalizacji, tylnej wykonanej przy użyciu past aluminiowych, zależy w znacznym stopniu od temperatury, uzasadnionym staje się stosowanie niskoprocentowych roztworów KOH przy wyższej temperaturze. Niskie stężenie roztworów powoduje, iż przygotowania mieszanina trawiąca jest tańsza, a zastosowanie temperatury z zakresu 60÷80 [°C] powoduje, iż czas prowadzenia procesu jest krótki.

5.10.2. Dobór optymalnego stężenia roztworu KOH

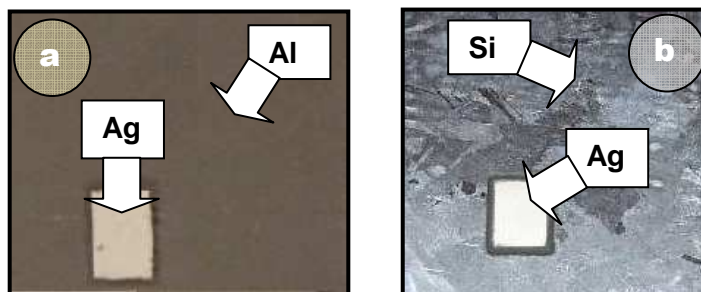
Największe wydajności opracowanego procesu usuwania metalizacji tylnej ze zużytych lub uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych uzyskiwano dla 30% stężenia KOH w całym zakresie temperatury 20÷80 [°C]. Wydajność optymalną uzyskano dla 30% roztworu KOH podgrzanej do temperatury 80[°C] (rys. 5. 43).



Rys. 5. 43. Wydajność procesu usuwania aluminiowej metalizacji tylnej [55].

5.10.3. Usuwanie metalizacji tylnej- omówienie otrzymanych wyników

Stwierdzono, iż optymalne stężenie dla roztworu KOH z przeznaczeniem do usuwania metalizacji Al z krzemowych ogniw PV wynosi 25÷30% w całym badanym zakresie temperatur. Na rys. 5. 44 przedstawiono widok ogniwa krzemowego przed i po usunięciu metalizacji tylnej Al w wyniku użycia wodorotlenków.



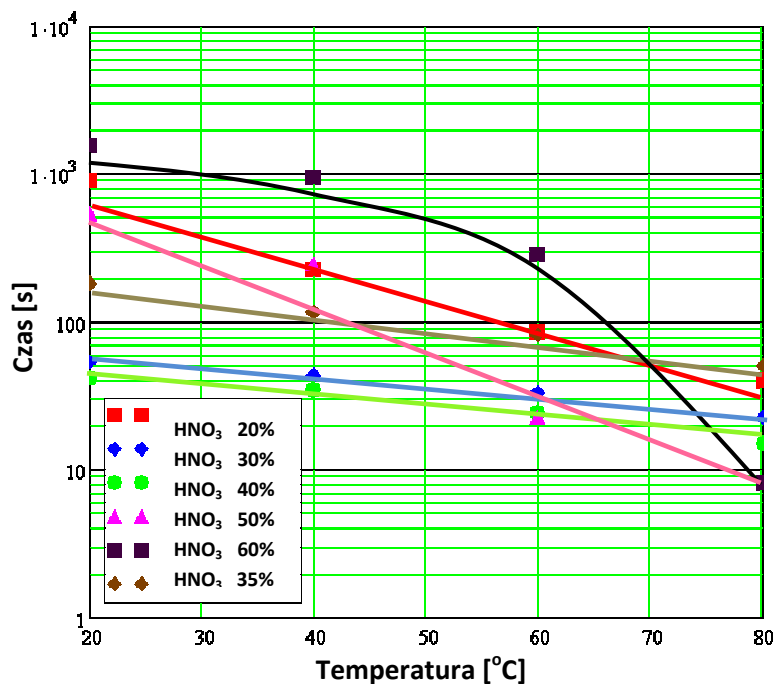
Rys. 5. 44. Widok ogniwa krzemowego a- przed i b- po usunięciu tylnej metalizacji Al (opracowanie własne)

⁵⁵ E. Klugmann-Radziemska, P.Ostrowski, *CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS A METHOD OF RECOVERING PURE SILICON FROM PHOTOVOLTAIC MODULES*, Renewable Energy 2010, 35, p. 1751÷1759.

5.11. Usuwanie metalizacji przedniej z krzemowych ogniw PV

Z uwagi na to, iż większość producentów ogniw fotowoltaicznych wykonuje kontakty elektryczne przednie z wykorzystaniem past srebrnych, możliwe jest ich rozpuszczanie w kwasie azotowym.

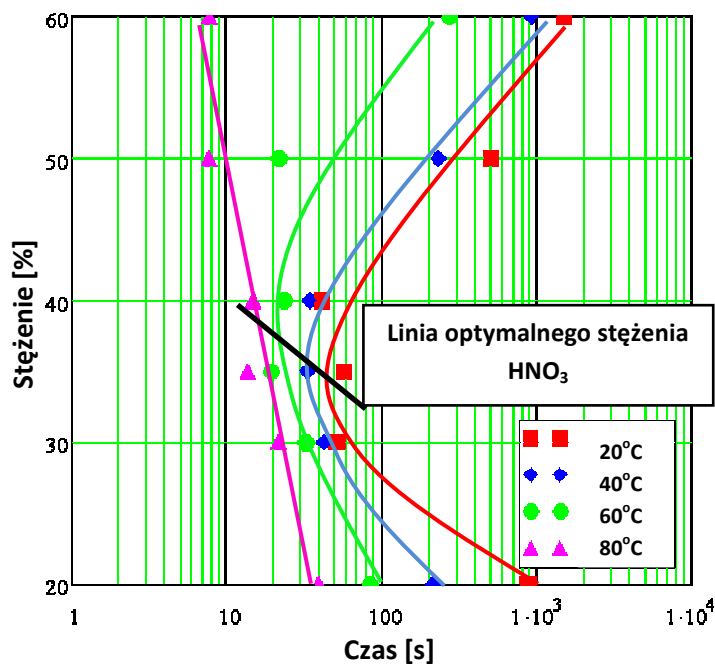
Roztworzenie metalizacji, wykonanej na ogniwie na bazie past srebrnych możliwe jest w środowisku kwasowym. Celem usunięcia metalizacji srebrnej zastosowano kwas azotowy HNO_3 . Zmianę szybkości roztwarzania kontaktów srebrnych w zależności od stężenia i temperatury przedstawiono na rys. 5. 45. Dla przeprowadzonej próby z 10% roztworem HNO_3 w temperaturze 20 [°C] po czasie 40 [min] nie zaobserwowano efektów roztwarzania, natomiast w temperaturze 80 [°C] kontakty uległy całkowitemu strawieniu po 15 [min]. Ze względu na małą wydajność badania z zastosowaniem 10% roztworu HNO_3 w dalszej części prowadzonych analiz pominięto.



Rys. 5. 45. Szybkość roztwarzania metalizacji przedniej w zależności od stężenia i temperatury roztworu HNO_3 (opracowanie własne)

5.11.1. Dobór optymalnego stężenia roztworu HNO_3

Na rys. 5. 46 przedstawiono sposób wyznaczenia optymalnego stężenia dla środowiska kwasnego, w którym następuje usuwanie metalizacji srebrowej ze zużytych krzemowych ogniw PV.



Rys. 5. 46. Wydajność procesu usuwania metalizacji srebrnej [⁵⁶]

5.11.2. Omówienie otrzymanych wyników usuwania metalizacji przedniej

Z pomiarów eksperymentalnych prezentowanych na rys. 5. 46 wynika, iż optymalne stężenie dla roztworu HNO₃ z przeznaczeniem do usuwania metalizacji przedniej, wykonanej na bazie srebra, ze zużytych krzemowych ogniw PV nie powinno być mniejsze niż 35% i nie ma uzasadnionej potrzeby, by było większe niż 40 % w badanym zakresie temperatur.

5.12. Usuwanie warstwy ARC i złącza p- n ze zużytych krzemowych ogniw PV

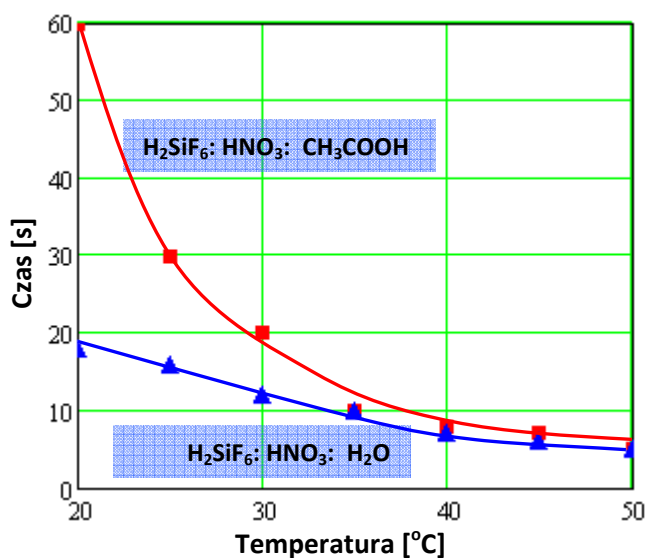
Usunięcie warstwy ARC oraz złącza p- n realizowano przy użyciu mieszanin trójskładnikowych. Najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem dla krzemu jest roztwór na bazie mieszaniny kwasu azotowego z fluorowodorowym. Powstały roztwór zawiera czynnik utleniający (kwas azotowy), czynnik kompleksujący i czynnik modyfikujący szybkość trawienia (wodą destylowaną lub kwas octowy) [82]. Pierwsze próby ze względu na aspekt środowiskowy i mniejszą toksyczność realizowano z zastosowaniem kwasu fluorowo-krzemowego. W kolejnych próbach stosowano kwas fluorowodorowy oraz różnego rodzaju dodatki; nadtlenuk wodoru, wodę bromową, azotan srebra, kwas octowy, jodek potasu oraz azotan miedzi.

⁵⁶ Radziemska, P. Ostrowski, W. M Lewandowski, M. Ryms, *OPTIMALIZACJA TEMPERATURY, STĘŻEŃ I TYPÓW ROZTWORÓW USUWAJĄCYCH METALIZACJĘ Z FOTOWOLTAICZNYCH OGNIW KRZEMOWYCH W RECYKLINGU MODUŁÓW PV*. Society of Ecological Chemistry and Engineering, Proceedings of ECOpole 2009, Vol. 3, No. 2, s. 495÷500.

5.12.1. Usuwanie warstw: ARC, metalizacji Ag i złącza p- n z krzemowych ogniów PV w mieszaninach na bazie kwasu fluorokrzemowego

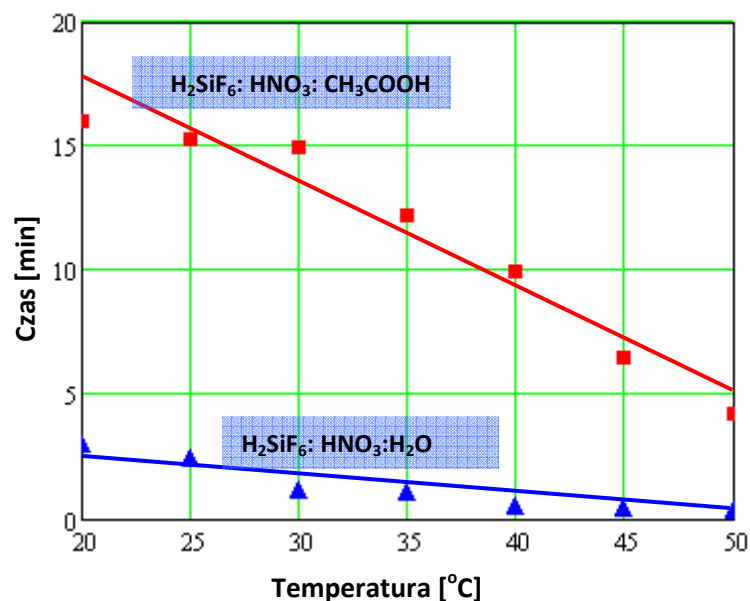
Poniżej (rys. 5. 47) przedstawiono szybkość roztwarzania warstwy ARC oraz szybkość usuwania złącza p- n (rys. 5. 48), w zależności od temperatury prowadzonego procesu dla mieszanin trójskładnikowych:

- H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O 2: 2: 2
- H_2SiF_6 : HNO_3 : CH_3COOH 2: 2: 2



Rys. 5. 47. Szybkość usuwania warstwy ARC w funkcji temperatury- kontrola wizualna [⁵⁷]

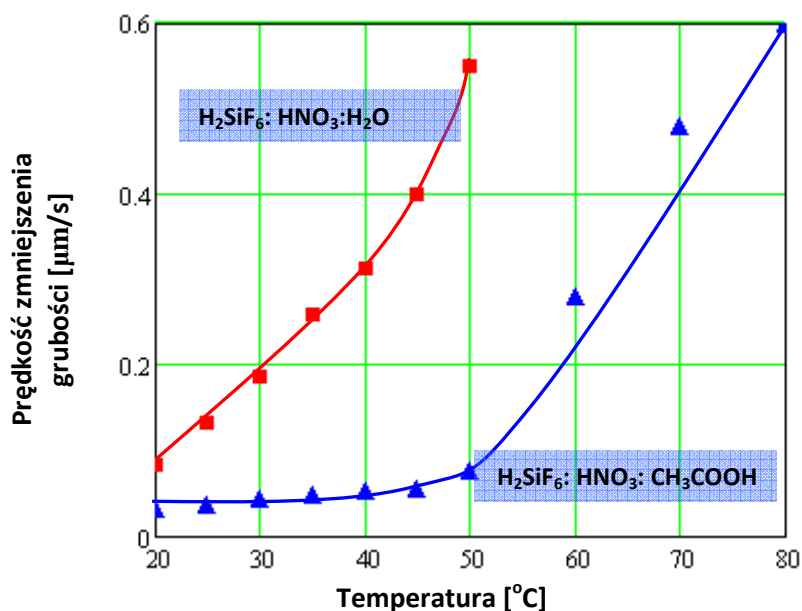
⁵⁷ Radziemska Ewa, Ostrowski Piotr, Seramak Tomasz, *CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS A MAIN STAGE OF PV MODULES RECYCLING*, Ecological Chemistry and Engineering S, Vol. 16, No. 3, 2009, s. 379÷387 : 10 rys., 1 tab. - Bibliogr. 2 poz. - ISSN 1898-6196.



Rys. 5. 48. Szybkości usuwania złącz p- n i metalizacji Ag w funkcji temperatury [⁵⁸]

Poniżej (rys. 5. 49) przedstawiono zmianę szybkości trawienia kolejnych warstw funkcji temperatury dla mieszanin:

- H₂SiF₆: HNO₃: H₂O 2: 2: 2
- H₂SiF₆: HNO₃: CH₃COOH 2: 2: 2



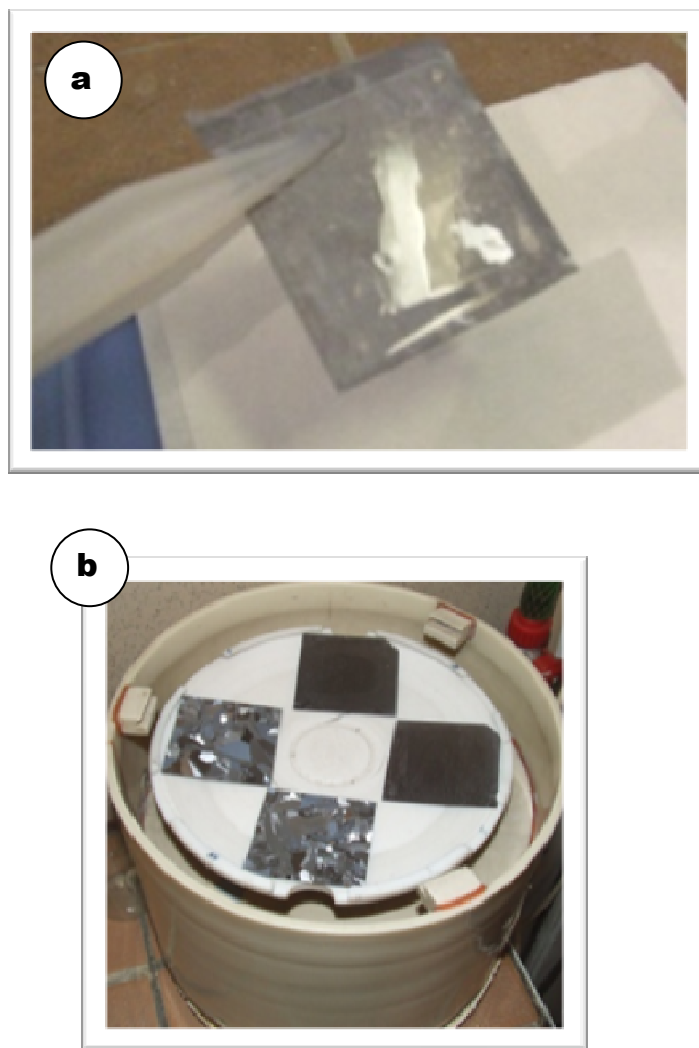
Rys. 5. 49. Szybkość zmniejszenia grubości w funkcji temperatury [⁵⁹]

⁵⁸ Radziemska Ewa, Ostrowski Piotr, Seramak Tomasz, CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS A MAIN STAGE OF PV MODULES RECYCLING, Ecological Chemistry and Engineering S, Vol. 16, No. 3, 2009, s. 379-387 : 10 rys., 1 tab. - Bibliogr. 2 poz. - ISSN 1898-6196.

⁵⁹ E. Klugmann-Radziemska, P.Ostrowski, CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS A METHOD OF RECOVERING PURE SILICON FROM PHOTOVOLTAIC MODULES, Renewable Energy 2010, 35, p. 1751-1759.

5.12.2. Omówienie otrzymanych wyników usuwania warstw: ARC, metalizacji Ag i złącza p- n

Na rys. 5. 50 przedstawiono sposób płukania odzyskanego podłoża bazowego ze zużytych krzemowych ogniw PV w wodzie dejonizowanej oraz sposób suszenia próbek po etapie płukaniu z zastosowaniem wirówki.




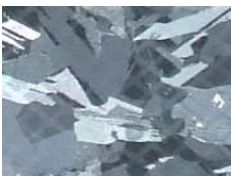














Rys. 5. 50. Sposób: a- płukania, b- suszenia próbek po procesie trawienia [⁶⁰]

W tabeli 5. 8 przedstawiono widok powierzchni przednich i tylnych ogniw, trawionych w mieszaninie H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O , w temperaturze z zakresu $20\div 50$ [°C], obserwowany nieuzbrojonym okiem.

⁶⁰ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.

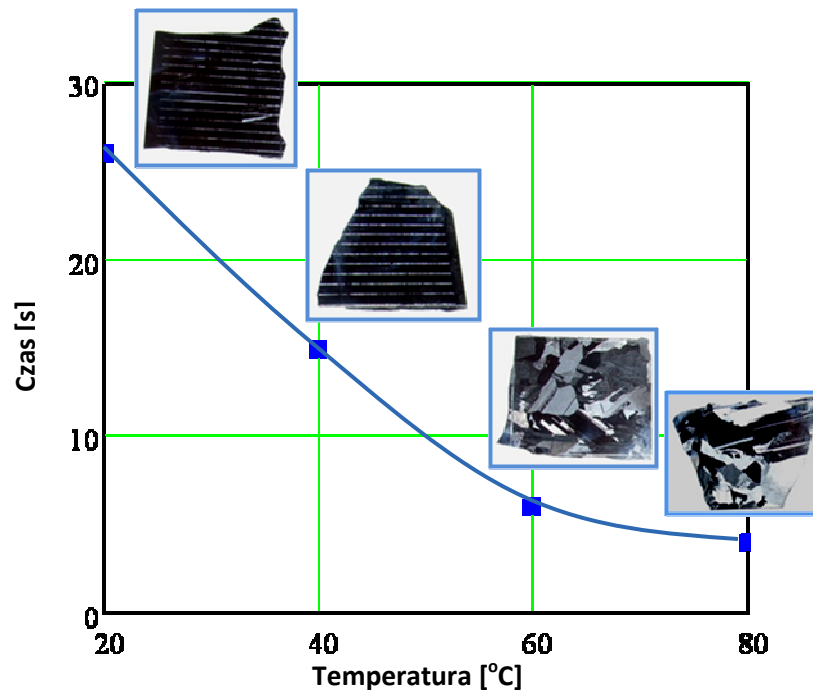
Tabela 5.8. Widok powierzchni przedniej i tylnej po trawieniu w mieszaninie H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O , 2: 2: 2

Front	Tył	Kompozycja 2:2:2	Czas ekspozycji	Temp. [°C]	Zmniejszenie grubości [μm]
PRZED 	PRZED 	---	---	---	---
PO - 1 	PO - 1 	H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O	3:00[min]	20	15
PO - 2 	PO - 2 	H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O	2:50[min]	25	16
PO - 3 	PO - 3 	H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O	1:20[min]	30	15
PO - 4 	PO - 4 	H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O	1:10[min]	35	12
PO - 5 	PO - 5 	H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O	0:50[sek]	40	13
PO - 6 	PO - 6 	H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O	0:45[sek]	45	18
PO - 7 	PO - 7 	H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O	0:40[sek]	50	22

Analizując wyniki przeprowadzonych badań stwierdzono, iż usuwanie warstwy antyrefleksyjnej oraz złącza p- n w mieszaninach zawierających kwas fluorowo-krzemowy oraz kwas azotowy prowadzi do odzyskania podłoża krzemowego z ogniw PV. Zastąpienie wody destylowanej kwasem octowym zmniejsza szybkość trawienia powierzchni odzyskiwanego materiału, co obniża wydajność realizowanego procesu chemicznego recyklingu krzemowych ogniw PV, pozwala natomiast na lepsze kontrolowanie grubości usuwanej warstwy. Ma to szczególne znaczenie przy odzyskiwaniu bazowego podłoża krzemowego z ogniw PV o grubości 180÷200 [µm] produkowanych obecnie, gdyż zapobiega to nadmiernemu pocienieniu.

5.12.3. Usuwanie warstw: ARC, metalizacji Ag i złącza p- n z ogniw PV z zastosowaniem mieszanin na bazie kwasu fluorowodorowego

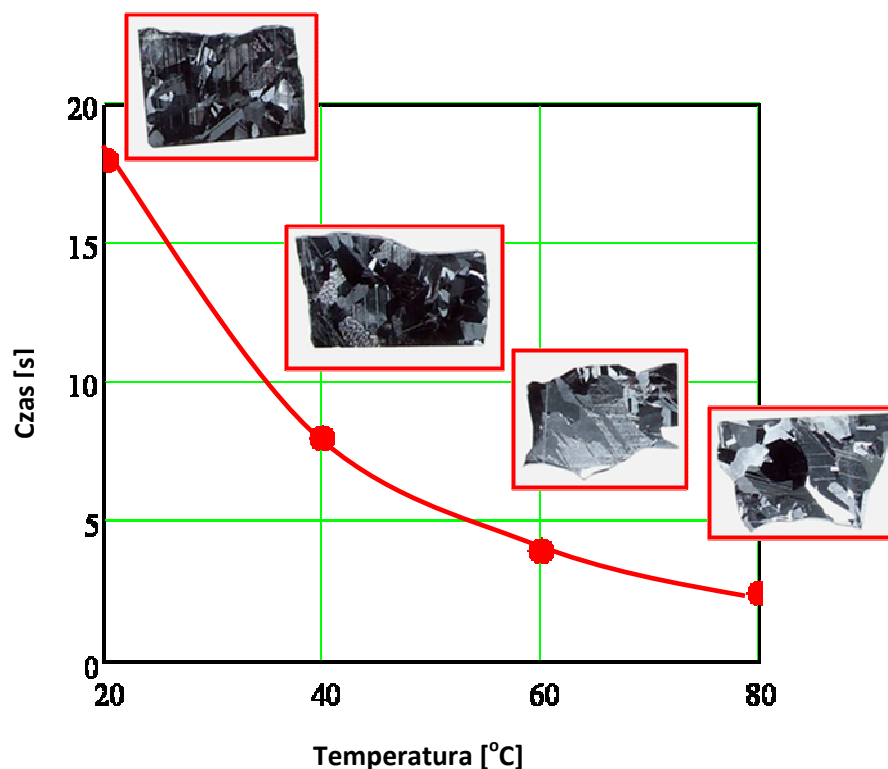
W dalszej części realizowano badania z zastosowaniem kwasu fluorowodorowego. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 5. 51.



Rys. 5. 51. Szybkość usuwania warstw w polikrystalicznego ogniwa PV w funkcji temperatury dla mieszaniny: HNO_3 : HF : CH_3COOH (opracowanie własne)

5.12.4. Usuwanie warstw: ARC, metalizacji Ag i złącza p- n z krzemowych ogniw PV z zastosowaniem mieszanin na bazie HF z dodatkiem wody bromowej

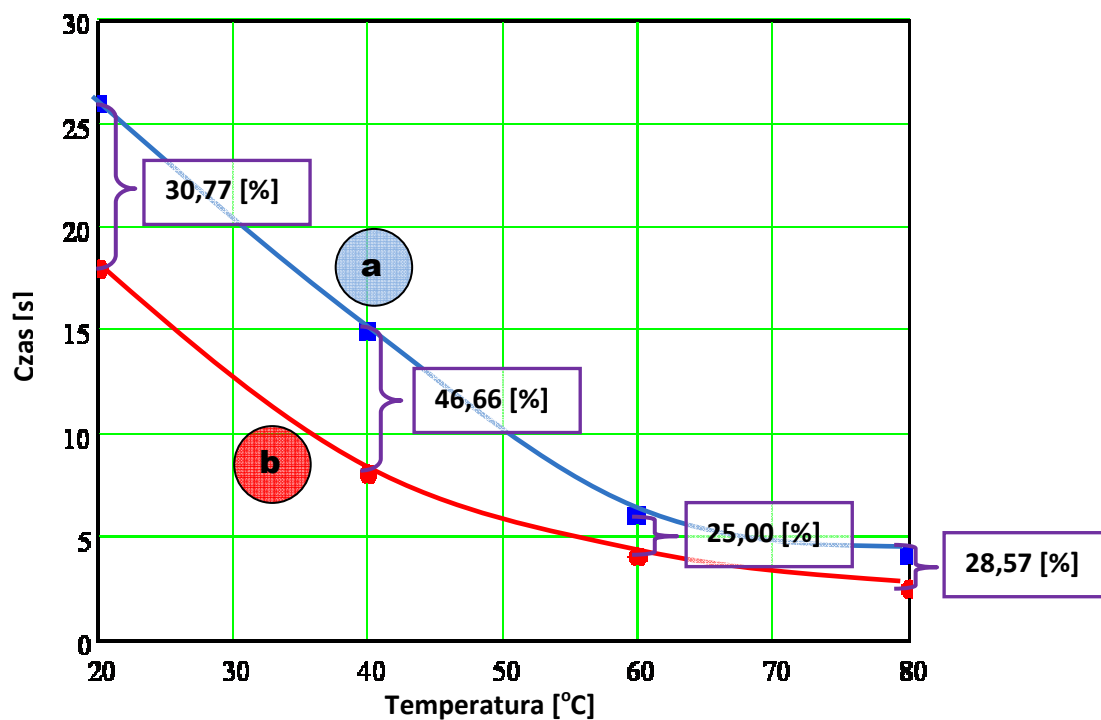
Do mieszaniny HNO_3 : HF : CH_3COOH wprowadzono dodatkowy utleniacz w postaci wody bromowej. Na rys. 5. 52 przedstawiono uzyskane wyniki usuwania warstwy antyrefleksyjnej metalizacji Ag i złącza p- n z krzemowego ogniwa PV.



Rys. 5. 52. Szybkość usuwania warstw ARC, metalizacji AG i złącza p- n z krystalicznego ogniwa PV w funkcji temperatury dla mieszaniny: HNO_3 : HF : CH_3COOH + Br_2 (opracowanie własne)

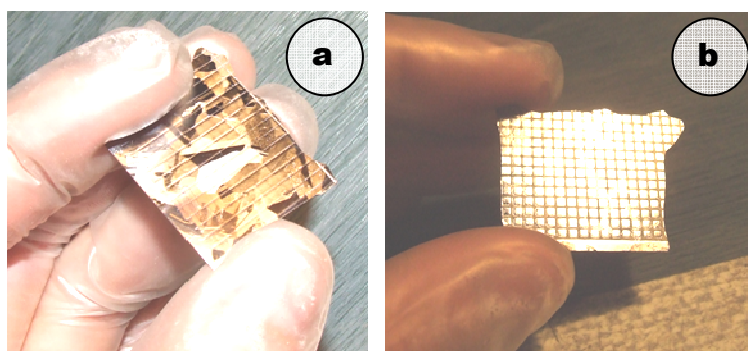
5.12.5. Omówienie wyników usuwania warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n w mieszaninie przygotowanej na bazie HF

Wprowadzenie do mieszaniny 250 [ml] HNO_3 :150 [ml] HF :150 [ml] CH_3COOH w niewielkiej ilości 3 [ml] Br_2 powoduje przyspieszenie procesu trawienia warstw krystalicznego ogniwa PV. Dodatek w postaci Br_2 jest silnym utleniaczem, jego wprowadzenie powoduje zwiększenie wydajności procesu średnio o około 32% w odniesieniu do mieszaniny bez jego udziału, co zobrazowano na rys. 5. 53.



Rys. 5. 53. Porównanie szybkości usuwania warstw dla mieszaniny HNO_3 : HF : CH_3COOH : a – bez dodatku, b – z dodatkiem Br_2 ^[61]

Na rys. 5. 54a i 5.54b przedstawiono powierzchnie przednią polikrystalicznego ogniwa PV po procesie trawienia. Dla temperatury z zakresu 20÷40 [°C] po procesie trawienia na powierzchni odzyskanego podłoża krzemowego z polikrystalicznych zużytych ogniw PV występują widoczne nieuzbrojonym okiem pozostałości przednich i tylnych kontaktach elektrycznych.

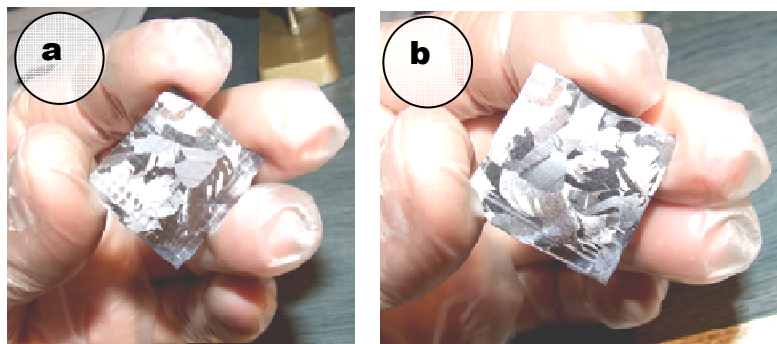


Rys. 5. 54. Widok powierzchni uzyskanej po procesie trawienia: a- strona przednia, b- strona tylna ^[62]

⁶¹ E. Radziemska, P. Ostrowski, W. M. Lewandowski, M. Ryms, *OPTIMALIZACJA TEMPERATURY, STĘŻEŃ I TYPÓW ROZTWORÓW USUWAJĄCYCH METALIZACJĘ Z FOTOWOLTAICZNYCH OGNIW KRZEMOWYCH W RECYKLINGU MODUŁÓW PV*. Society of Ecological Chemistry and Engineering, Proceedings of ECOpole 2009, Vol. 3, No. 2, s. 495÷500.

⁶² Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.

Natomiast dla temperatury z zakresu 60÷80 [°C] efekt ten stopniowo zanika, co zobrazowano na rys. 5. 55.

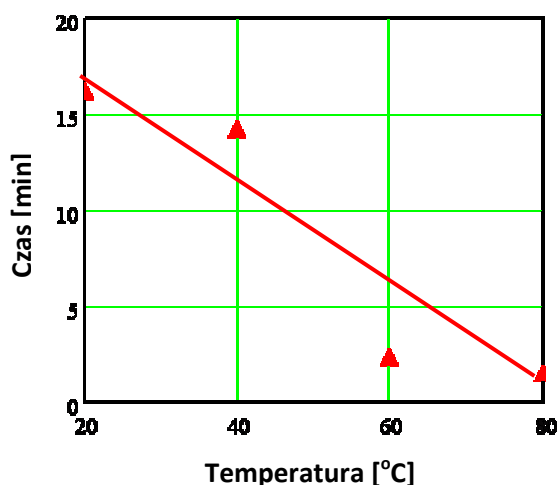


Rys. 5. 55. Widok powierzchni uzyskanej po procesie trawienia: a- strona przednia, b- stronna tylna [63]

W celu uzyskania dużej wydajności usuwania warstwy ARC, metalizacji Ag oraz złącza p- n z krzemowego ogniwa PV przy wymaganej dużej jakości odzyskiwanego podłoża, proces trawienia należy realizować powyżej 60 [°C].

5.12.6. Usuwanie warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n w mieszaninie na bazie HF z dodatkiem nadtlenuku wodoru

W kolejnej konfiguracji mieszaniny trójskładnikowej w miejsce kwasu azotowego wprowadzono 30% nadtlenek wodoru. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 5. 56.



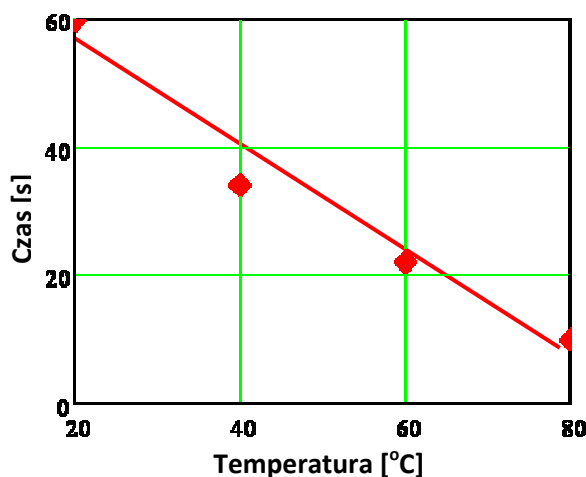
Rys. 5. 56. Szybkość usuwania warstw dla mieszaniny H₂O₂: HF: H₂O w funkcji temperatury (opracowanie własne)

Zastąpienie czynnika utleniającego (kwasu azotowego) inną substancją utleniającą (perhydrolem) znacznie zmniejsza wydajność prowadzonego procesu.

⁶³ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.

5.12.7. Usuwanie warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n w mieszaninie przygotowanej na bazie HF z dodatkiem azotanu srebra

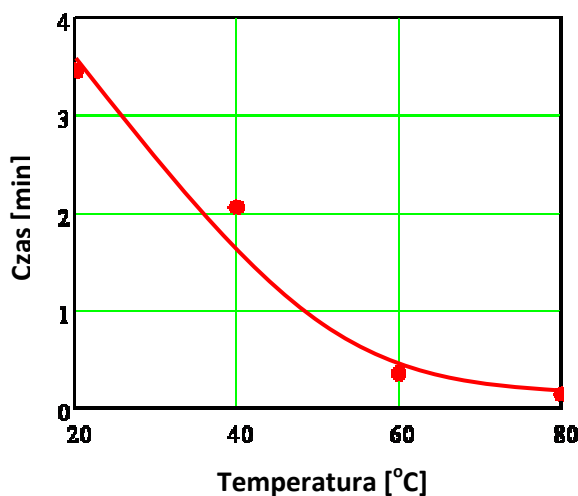
W kolejnej próbie do mieszaniny 20 [ml] HNO₃ (65%)+40 [ml] HF(40%)+40 [ml] H₂O wprowadzono nieorganiczny związek chemiczny, sól kwasu azotowego i srebra: 2 [g] AgNO₃. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 5.57.



Rys. 5. 57. Szybkość usuwania warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n z polikrystalicznego ogniwa PV w funkcji temperatury dla mieszaniny: HNO₃: HF: H₂O, zawierającej AgNO₃ (opracowanie własne)

5.12.8. Usuwanie warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n w mieszaninie przygotowanej na bazie HF z dodatkiem azotan miedzi(II), trihydrat

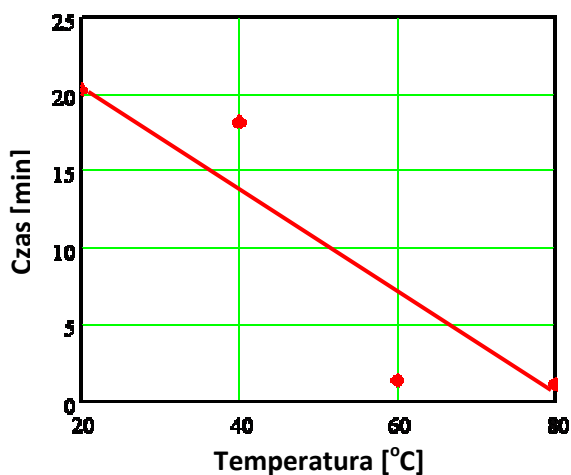
W kolejnej próbie do przygotowanej konfiguracji mieszaniny 20 [ml] HNO₃ (65%)+40 [ml] HF (40%) + 40 [ml] H₂O wprowadzono nieorganiczny związek chemiczny, sól miedziowa kwasu azotowego w ilości 2 [g]. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 5. 58.



Rys. 5. 58. Szybkość usuwania warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n z polikrystalicznego ogniwa PV w funkcji temperatury dla mieszaniny: HNO₃: HF: H₂O, zawierającej Cu(NO₃)₂ × 3H₂O (opracowanie własne)

5.12.9. Usuwanie warstwy ARC, metalizacji Ag i złącza p- n w mieszaninie przygotowanej na bazie HF z dodatkiem jodku potasu

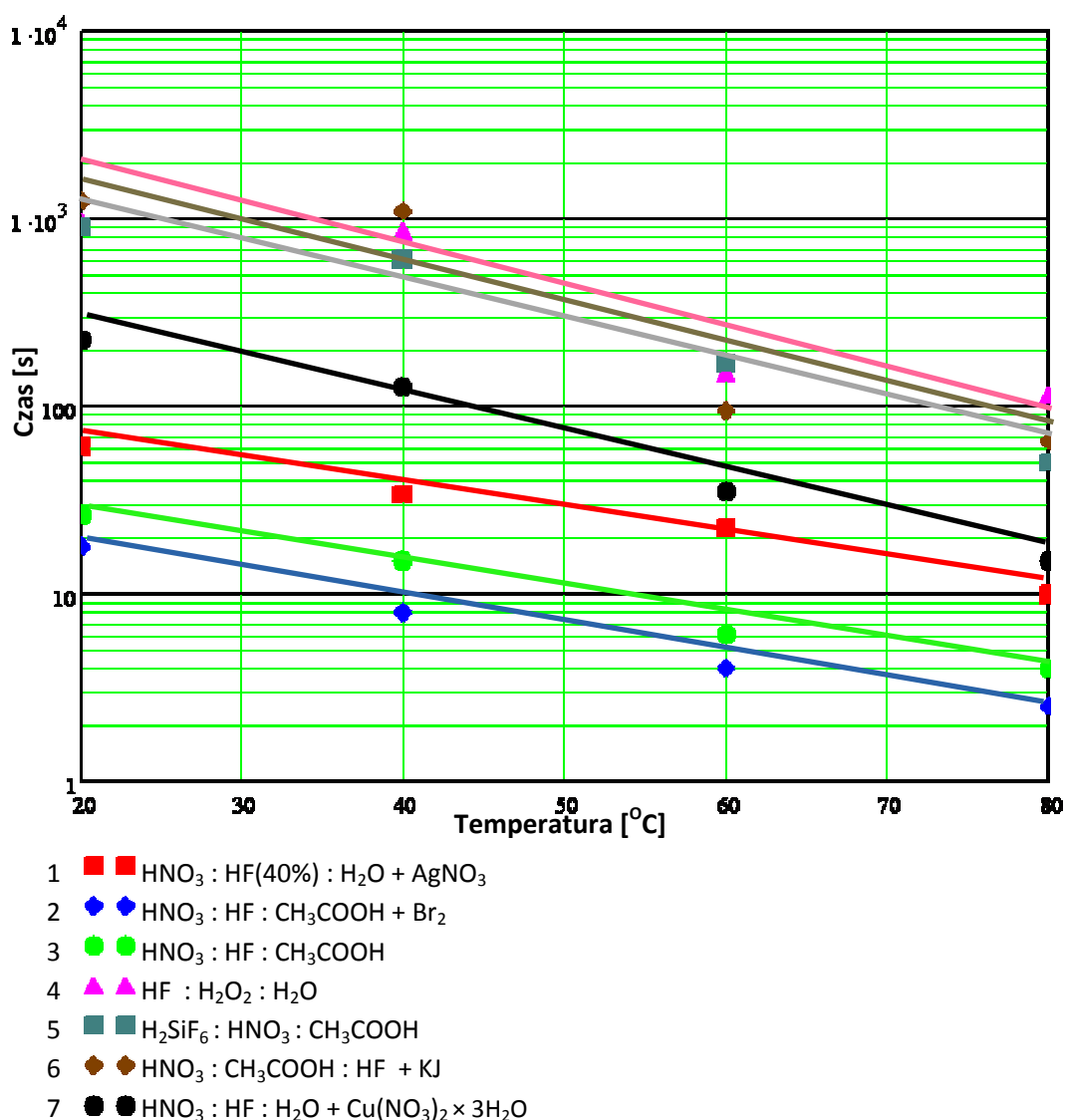
W kolejnej próbie zastosowano nieorganiczny związek chemiczny, sól potasową kwasu jodowodorowego. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 5. 59.



Rys. 5. 59. Szybkości usuwania warstwy ARC, metalizacji Ag oraz złącza p- n dla mieszaniny: HNO_3 : CH_3COOH : HF, zawierającej KJ (opracowanie własne)

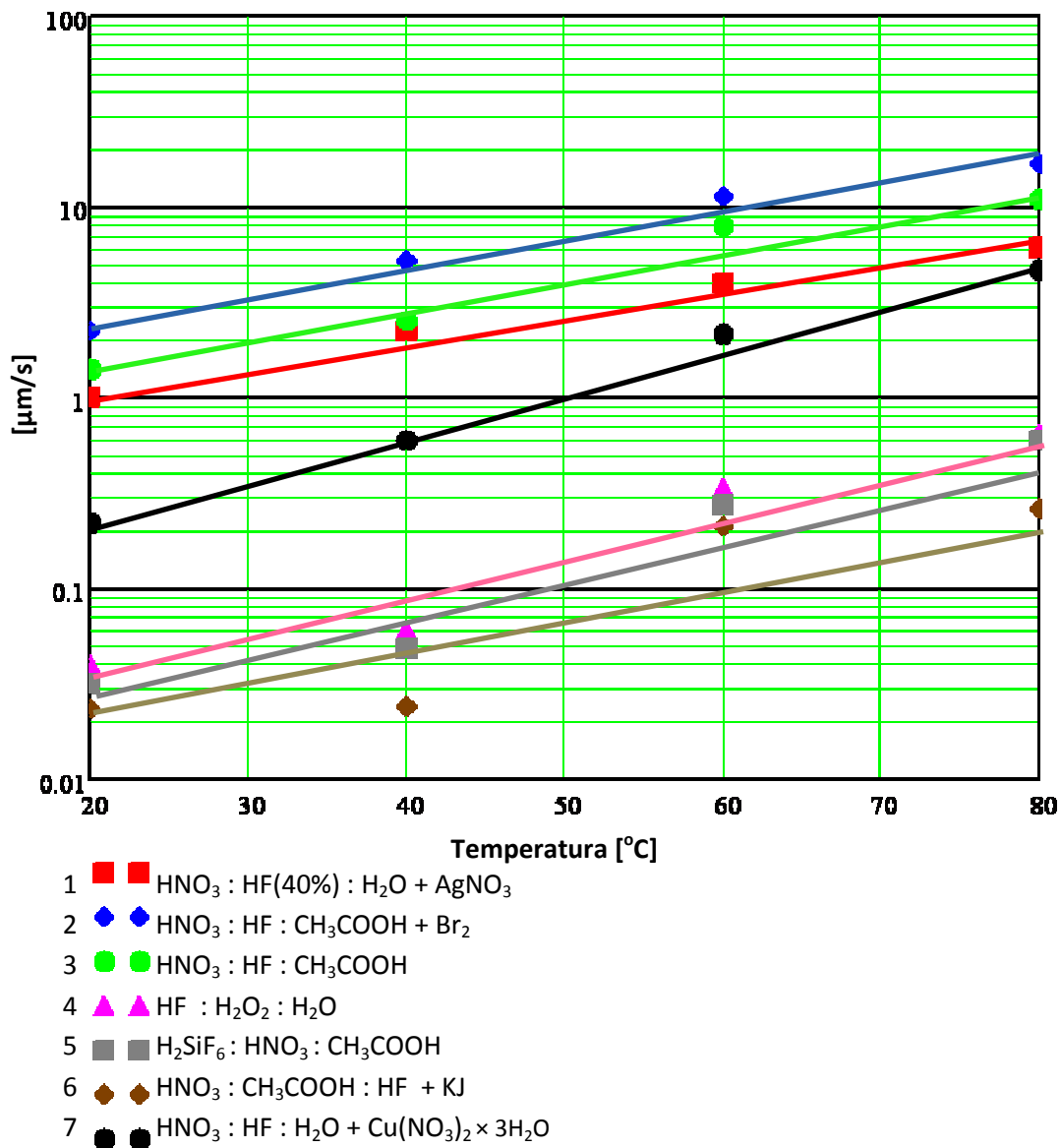
5.12.10. Omówienie otrzymanych wyników usuwania warstwy ARC, metalizacji Ag oraz złącza p- n krzemowych ogniw PV w mieszaninach trójskładnikowych

Na rys. 5. 60 zestawiono wyniki badań dla wszystkich użytych podczas badań typów mieszanin, stosowanych w procesie odzyskiwania krzemowego podłoża bazowego, jako kryterium odniesienia przyjęto czas trawienia procesu.



Rys. 5. 60. Zestawienie szybkości usuwania warstw z ogniwa PV dla stosowanych kompozycji trawiących (opracowanie własne)

Z analizy prezentowanego wykresu wynika, iż najbardziej wydajną mieszaniną jest kompozycja: HNO₃: HF: CH₃COOH+ Br₂. Na rys. 5. 61 przedstawiono zestawienie otrzymanych w procesie odzyskiwania krzemowego podłoża bazowego wyników dla stosowanych kompozycji trawiących, jako kryterium odniesienia przyjęto szybkość usuwania warstw z krzemowych ogniów PV.



Rys. 5. 61. Zależność szybkości roztwarzania warstwy ARC, metalizacji Ag oraz złącza p- n z ogniwa PV od temperatury dla stosowanych mieszanin [64]

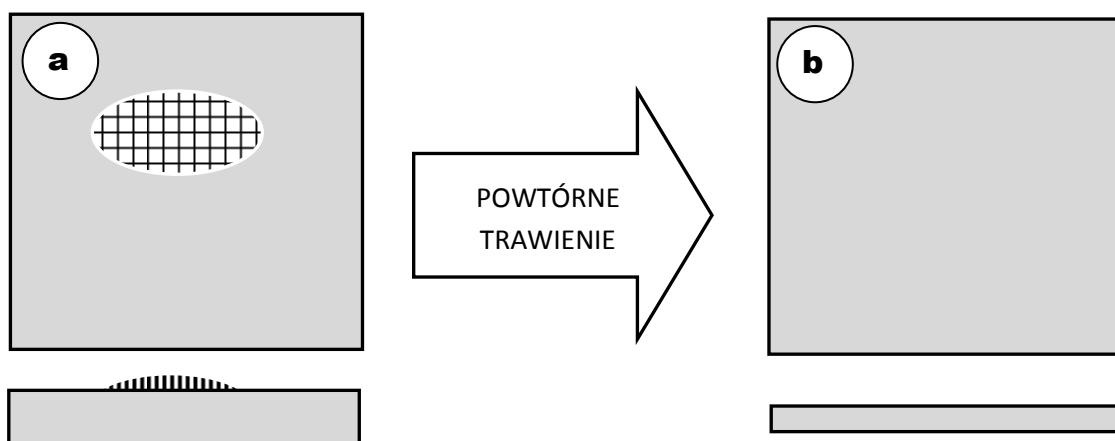
W trakcie trawienia optymalizowano stężenie roztworów trawiących, kontrolowano temperaturę i czas trawienia. Mierzono także zmianę grubości płytek poprzez ich pomiar przed i po trawieniu. Koniecznym było także monitorowanie zmian rezystancji powierzchniowej poprzez stosowanie pomiarów ostrzowych, jak i oceny powierzchni odzyskanego krzemowego podłoża bazowego ze zużytych ogniw PV z zastosowaniem mikroskopu do badań metalograficznych.

⁶⁴ E. Klugmann-Radziemska, P.Ostrowski, *CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS A METHOD OF RECOVERING PURE SILICON FROM PHOTOVOLTAIC MODULES*, Renewable Energy 2010, 35, p. 1751÷1759.

Proces trawienia ogniw PV, prowadzący do odzysku krzemowego podłoża bazowego, należy prowadzić w odpowiednich do tego celu przystosowanych kasetach trawiących, zwłaszcza w przypadku poziomego ułożenia ogniw PV. Nieumiejętne zanurzenie ogniw PV w roztworze trawiącym może powodować powstawanie pęcherzy powietrznych pod spodnią ich powierzchnią, utrudniając proces odzyskiwania podłoża. Efekt niewłaściwego zanurzenia ogniw PV w roztworze trawiącym przedstawiono na rys. 5. 62.



Rys. 5.62. Efekt niewłaściwego umieszczenia ogniw PV w roztworze trawiącym [65]



Rys. 5. 63. Nadmierne zmniejszenie grubości odzyskiwanego podłoża w wyniku konieczności zastosowania ponownej obróbki chemicznej (opracowanie własne)

Powstała wada (rys. 5. 63a) uniemożliwia zastosowanie tak odzyskanego podłoża w procesie produkcji nowego ogniw PV, konieczne jest powtórzenie procesu chemicznego. Konieczność powtórzenia procesu chemicznego powoduje dalsze zmniejszenie grubości odzyskiwanego podłoża (rys. 5. 63b). Krzem jest materiałem kruchym, a w procesie produkcyjnym wymagany jest kontakt narzędzi z jego powierzchnią, zwłaszcza w procesie formowania metalizacji. Nacisk powierzchniowy wywierany przez narzędzia, mające kontakt z podłożem krzemowym zależy od zaawansowania technicznego. Zalecane jest, by grubość podłoża nie była

⁶⁵ Zdjęcie wykonano podczas realizacji badań.

mniejsza niż 100 [μm]. W przypadku, gdy defekt powstaje tylko po jednej stronie, powtórna obróbka chemiczna może być realizowana tylko na tej stronie, gdzie występuje defekt. Powierzchnię bez defektów należy zamaskować substancją odporną na działanie stosowanych mieszanin, co ograniczy zmniejszenie grubości.

5.13. Szybkość trawienia

Szybkość trawienia, przedstawiona w funkcji temperatury na rys. 5. 61 określano, mierząc czas trawienia oraz zmniejszenie grubości podłoża (głębokość wytrawienia). Szybkość trawienia krzemu można wyrazić wzorem:

$$U_{hkl} = \frac{g_{hkl}}{t} [\mu\text{m/s}] \quad (9)$$

gdzie:

U_{hkl} - szybkość trawienia płaszczyzny krystalograficznej;

g_{hkl} - głębokość wytrawienia;

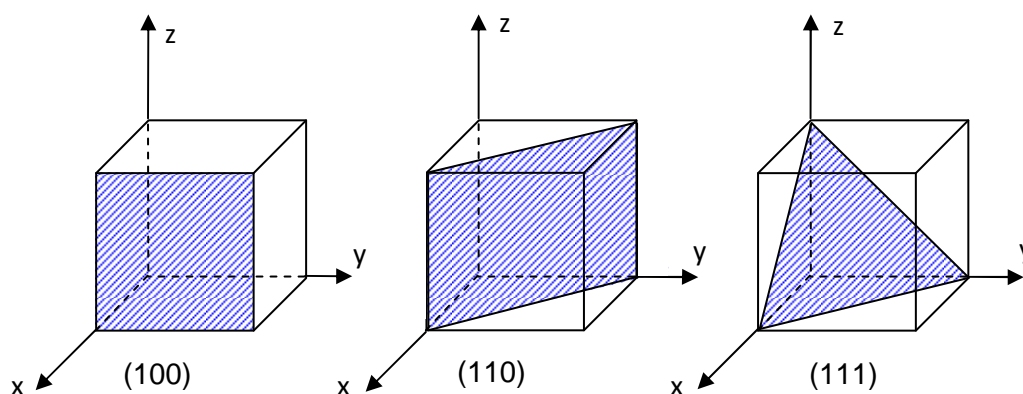
t – czas trawienia.

W zależności od rozpatrywanej płaszczyzny krystalograficznej (rys. 5. 64) poszczególne prędkości wynoszą:

$$U_{100} = \frac{g_{100}}{t}, \quad U_{110} = \frac{g_{110}}{t} \quad \text{lub} \quad U_{111} = \frac{g_{111}}{t} \quad (10)$$

$U_{100}, U_{110}, U_{111}$ - szybkość trawienia płaszczyzn (100), (110) lub (111);

$g_{100}, g_{110}, g_{111}$ - głębokość wytrawienia w kierunku krystalograficznym (100), (110) lub (111).



Rys. 5. 64. Rozpatrywane płaszczyzny krystalograficzne Si [49]

5.13.1. Pomiary grubości

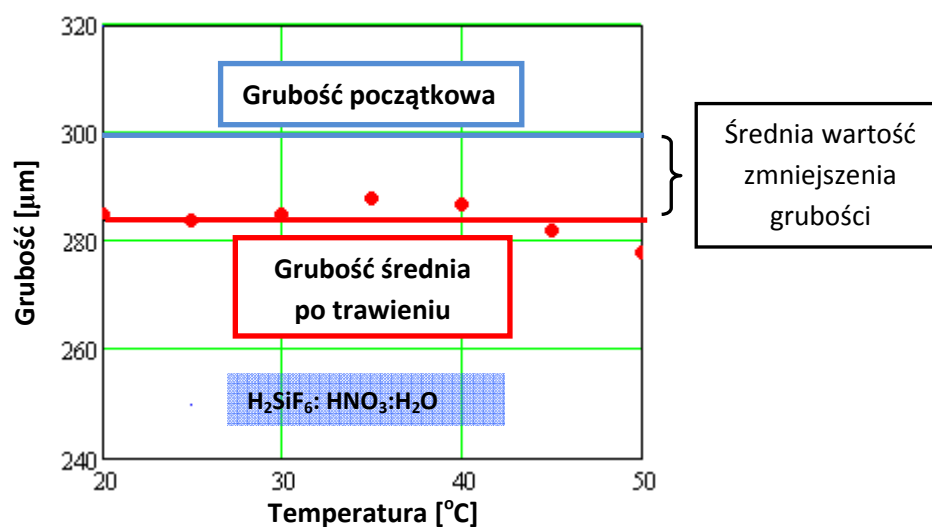
Pomiar zmniejszenia grubości trawionych ogniw można realizować przy użyciu śruby mikrometrycznej lub czujnika zegarowego (rys. 5. 65).



Rys. 5. 65. Pomiar grubości ogniw PV z wykorzystaniem: a – śruby mikrometrycznej, b – czujnika zegarowego [66]

Nie można w ten sposób określić wielkości ubytku krzemu w odniesieniu do strony przedniej czy tylnej z osobna. Zmniejszenie grubości nie musi być takie samo na każdą stronę. Można przypuszczać, że w niektórych warunkach jedna ze stron (górną lub dolną) może być trawiona szybciej. Jak wspomniano wyżej, proces trawienia należy prowadzić tylko do momentu usunięcia niepożądanych warstw. Na rys. 5. 66 przedstawiono wyniki pomiarów grubości płytek po trawieniu w mieszaninie H_2SiF_6 : HNO_3 : H_2O w funkcji temperatury.

⁶⁶ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.



Rys. 5. 66. Uzyskane grubości płytek po trawieniu w funkcji temperatury [67]

5.13.2. Omówienie otrzymanych wyników pomiaru grubości

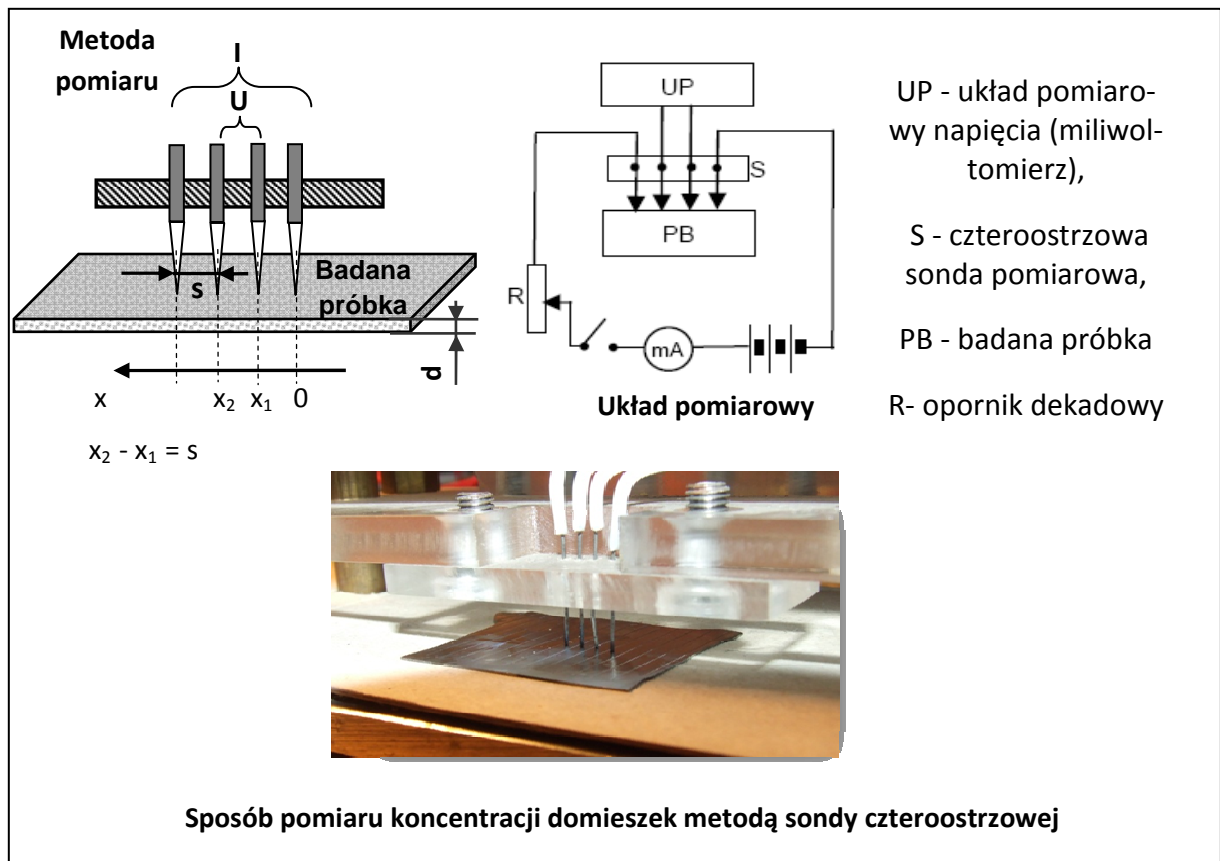
Zważywszy na wymaganą dokładność pomiaru grubości odzyskiwanego podłoża krzemowego wskazane jest stosowanie czujnika zegarowego, którego dokładność jest o jeden rząd wielkości większa (działka elementarna wynosi 0,001 [mm]) w odniesieniu do śruby mikrometrycznej, której dokładność wynosi 0,01 [mm]. Zmniejszenie grubości trawionych płytek wyniosło średnio 6% grubości początkowej.

5.13.3. Pomiary rezystancji powierzchniowej krzemowego podłoża bazowego

Proces usuwania złącza p- n prowadzono do momentu usunięcia warstwy dyfuzyjnej; kontrolą przeprowadzono z użyciem sondy czteroostrzowej (rys. 5. 67), wyznaczając rezystancję powierzchniową R_s [Ω/\square] (ohm na kwadrat). Rezystywność materiału półprzewodnikowego, będąca jednoznaczną funkcją koncentracji domieszek, jest jednym z podstawowych parametrów, charakteryzujących podłoża krzemowe i pozwala na określenie:

- koncentracji domieszek w podłożu;
- jednorodności powierzchniowej koncentracji domieszek;
- głębokości złącza i rozkładu koncentracji domieszek w warstwach domieszkowania.

⁶⁷ Radziemska Ewa, Ostrowski Piotr, Seramak Tomasz, CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS A MAIN STAGE OF PV MODULES RECYCLING, Ecological Chemistry and Engineering S, Vol. 16, No. 3, 2009, s. 379÷387 : 10 rys., 1 tab. - Bibliogr. 2 poz. - ISSN 1898-6196.



Rys. 5. 67. Pomiar rezystancji powierzchniowej odzyskiwanego krzemowego podłoża bazowego metodą sondą czterostrzowej (opracowanie własne)

Dla przewodnika rozpatrywanego trój- wymiarowo rezystancja, określana jest z zależności:

$$R = \frac{U}{I} [\Omega] = \rho \cdot \frac{L}{A} = \rho \cdot \frac{L}{W \cdot d} = R_s \cdot \frac{L}{W} \quad (11)$$

gdzie:

- ρ - rezystywność [$\Omega \cdot m$],
- L- długość [m],
- A- przekrój [m^2],
- W- szerokość [m],
- d- grubość [m].

$$R_s = \frac{\rho}{d} [\Omega] \quad (12)$$

Rezystancja powierzchniowa R_s [Ω/\square] jest wielkością używaną dla układu dwu- wymiarowego (za jaki uważa się przewodnik cienkowarstwowy). Jednostką R_s jest Ohm, używa się jednak [Ω/\square], ponieważ R_s określa oporność w ohmach dla przewodnika o przekroju, kwadratowym niezależnie od wymiarów tego kwadratu.

Dla próbek o dużej grubości $d \gg s$:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \Rightarrow dR = \rho \cdot \frac{dl}{A} \Rightarrow R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left[-\frac{1}{x} \right]_{x_1}^{x_2} = \frac{1}{2s} \cdot \frac{\rho}{2\pi} \quad (13)$$

dla bardzo cienkich warstw ($d \ll s$):

$$A = 2 \cdot \pi \cdot x \cdot l \quad (14)$$

i wówczas:

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x d} = \int_s^{2s} \frac{\rho}{2\pi d} \frac{dx}{x} = \frac{\rho}{2\pi d} \ln x \Big|_s^{2s} = \frac{\rho}{2\pi d} \cdot \ln 2 \quad (15)$$

Zatem: rezystywność próbki o grubości d określa się na podstawie wzoru:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{U}{I} \right) \Rightarrow \rho = K \cdot \frac{U}{I} \cdot d \quad [\Omega \cdot m] \quad (16)$$

gdzie: K - współczynnik korekcyjny, związany z geometrią płytki i głowicy pomiarowej. Dla płytki o nieskończonych wymiarach wartość ta wynosi:

$$K = \frac{\pi}{\ln 2} = 4,53 \quad (17)$$

Natomiast rezystancję powierzchniową wyznacza się z zależności:

$$R_s = \frac{\rho}{d} = K \frac{U}{I} \quad [\Omega/\square] \quad (18)$$

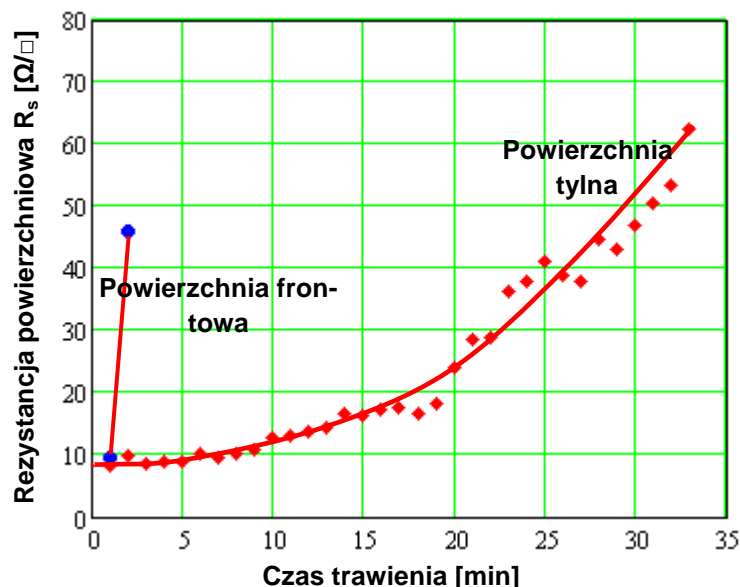
przy czym zależność ta jest spełniona, jeżeli mierzona płytka jest dostatecznie cienka i dla:

$$\frac{d}{s} < 0,5 \quad (19)$$

gdzie:

s - odległość między ostrzami sondy (zwykle około 1[mm])

błąd nie przekracza 0,26% [82]. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 5. 68.



Rys. 5. 68. Zmiana rezystancji powierzchniowej R_s w zależności od czasu trawienia [⁶⁸]

W układzie pomiarowym z rys 5. 67 (str. 119) zastosowano cztery ostrza, z których dwa skrajne doprowadzają prąd, natomiast środkowe służą do pomiaru napięcia w punktach styku z powierzchnią materiału półprzewodnikowego. Nominalna odległość między ostrzami wynosi zwykle 0,5÷1,5 [mm]. Ostrza należy ustawić tak, by leżały na jednej prostej. Podczas pomiaru rezystancji powierzchniowej metodą sondy czteropunktowej wymagane jest zapewnienie omowego styku ostrzy z badaną próbką. Ostrza powinny być wykonane z materiału zapewniającego dobry styk z powierzchnią krzemu i mieć odpowiedni docisk, jednak nie może on być zbyt duży, by nie powodować uszkodzenia powierzchni mierzonego podłoża.

5.14. Badania mikroskopowe struktury powierzchni odzyskanego podłoża krzemowego

Badania mikroskopowe struktury powierzchni odzyskanego podłoża krzemowego z uszkodzonych ogniw PV prowadzono we współpracy z Wydziałem Mechanicznym Politechniki Gdańskiej. Do wykonania badań wykorzystano mikroskop optyczny Leica Reichert MEF4M (rys. 5. 69), który jest odwróconym mikroskopem metalograficznym do badań w dziedzinie inżynierii materiałowej. Mikroskop posiada:

- uniwersalny system oświetlenia umożliwiający łatwą zmianę metody obserwacji: w świetle jasnym, ciemnym i spolaryzowanym,
- wbudowany system rejestracji fotograficznej z lustrzanką małoobrazkową i kamerą dużego formatu 4" ×5" oraz przystawkę do automatyki ekspozycji,

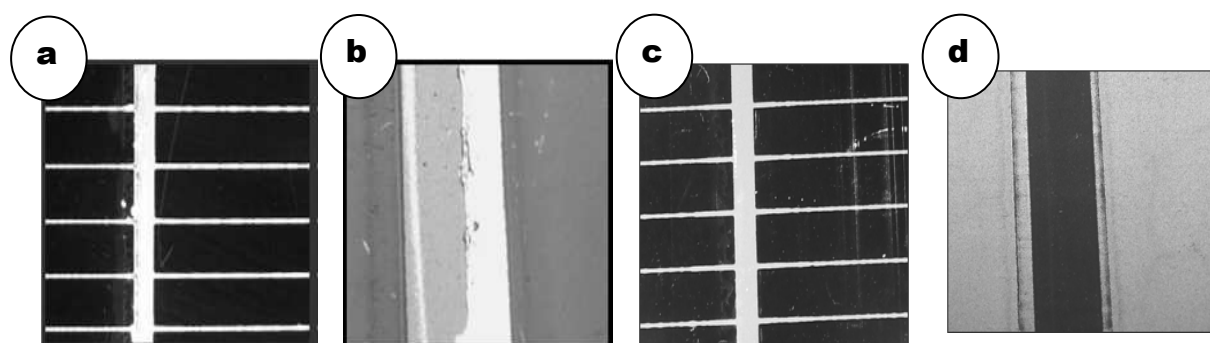
⁶⁸ E. Klugmann-Radziemska, P. Ostrowski, *CHEMICAL TREATMENT OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS A METHOD OF RECOVERING PURE SILICON FROM PHOTOVOLTAIC MODULES*, Renewable Energy 2010, 35, p. 1751÷1759.

- moduł "dual reflex" z podziałem światła i wyjściem na kamerę CCD dla uzyskiwania i analizy obrazów cyfrowych (system analizy obrazu MultiScan®),
- zakres powiększeń 25× – 1875×,
- okulary 10x o szerokim polu obserwacji,
- obiektywy Plan Fluor: 2,5×; 10×; 20×; 50×; 100×,
- wewnętrzny zmiennik powiększeń: 1×; 1,25×; 1,88×.



Rys. 5. 69. Mikroskop optyczny Leica Reichert MEF4M [69]

Po wytrawieniu uzyskane próbki umieszczono pod mikroskopem, celem wykonania szczegółowej obserwacji powierzchni trawionej. Dla porównania obserwowano ogniwa mono- i polikrystaliczne, uzyskane wyniki przedstawiono poniżej. Metalizację wykonaną z aluminium usunięto przez trawienie monokrystalicznego ogniwa PV w roztworze KOH na rys. 5. 70 przedstawiono efekt działania wodorotlenku potasu na ogniwo fotowoltaiczne.

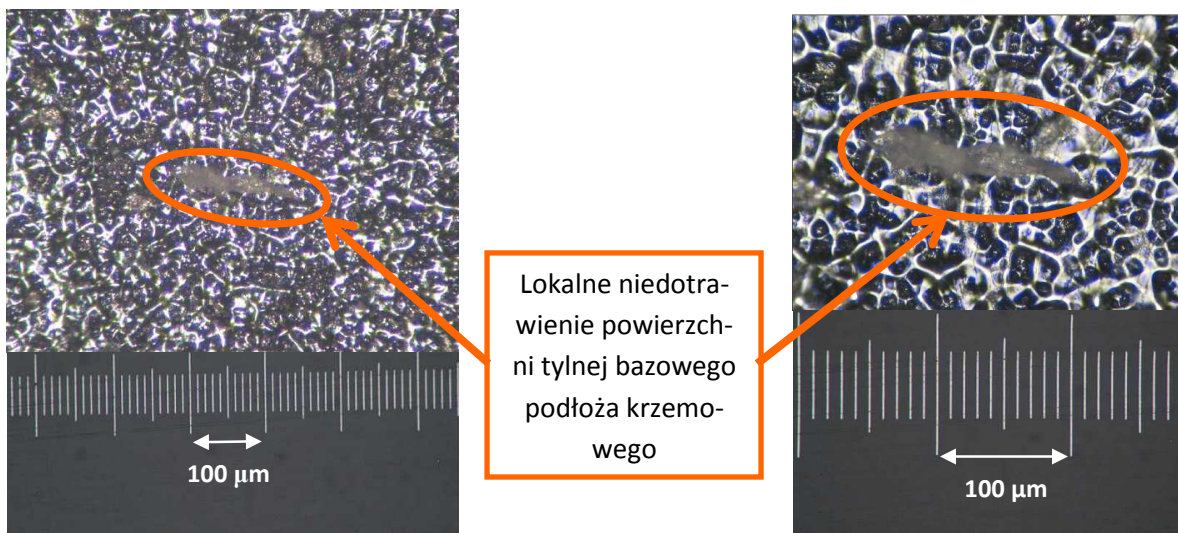


Rys. 5. 70. Krzemowe ogniwo monokrystaliczne: a, b -widok przed trawieniem; c, d - widok ogniwa monokrystalicznego po trawieniu w KOH – usunięto metalizację przednią i tylną [70]

Na rys. 5. 71 przedstawiono przykładowe niedokładności trawienia, obserwowane pod mikroskopem Leica Reichert MEF4M, które mogą wynikać z niedokładności oczyszczenia powierzchni przed trawieniem.

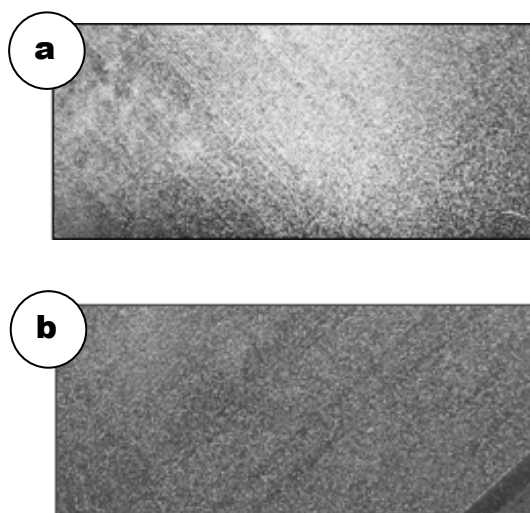
⁶⁹ Zdjęcia wykonano w Katedrze Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny Politechnika Gdańska, podczas realizacji badań.

⁷⁰ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.



Rys. 5. 71. Widok niedotrawionych miejsc na powierzchni tylnej ogniwa [⁷¹]

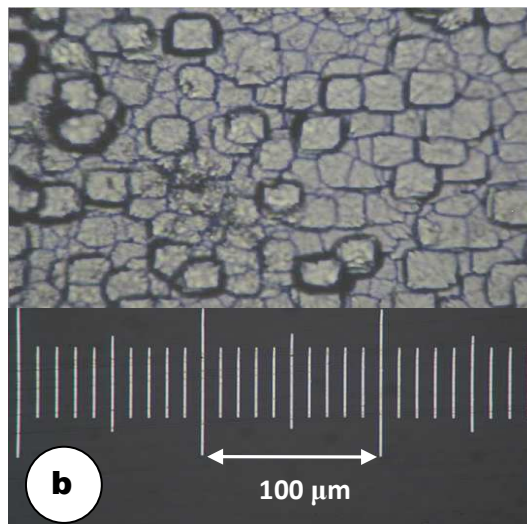
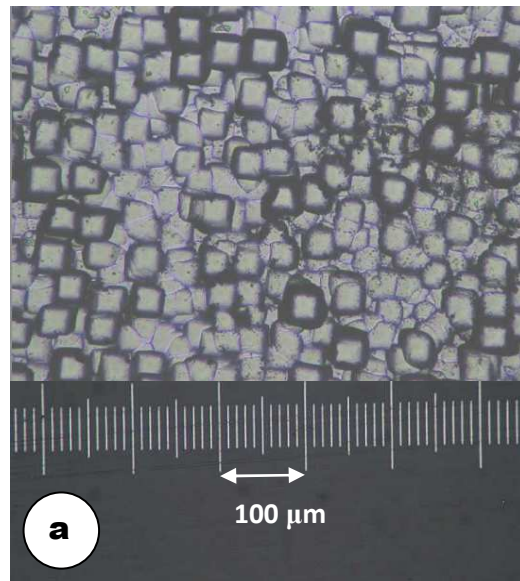
Rysunek 5. 72 przedstawia widok powierzchni monokrystalicznego ogniwa PV po trawieniu w mieszaninie HF: CH₃COOH: HNO₃, obserwowane nieuzbrojonym okiem. Natomiast (rys. 5. 73) przedstawia obraz powierzchni frontowej i tylnej monokrystalicznego ogniwa PV po trawieniu w mieszaninie HF: CH₃COOH: HNO₃, obserwowanych pod mikroskopem.



Rys. 5. 72. Widok po wytrawieniu w mieszaninie HF: CH₃COOH: HNO₃:
a-powierzchnia przednia, b – powierzchnia tylna [⁷²]

⁷¹ E. Radziemska, T. Seramak, P. Ostrowski, *PURE SILICON RECOVERING FROM PHOTOVOLTAIC MODULES*, Advances in Materials Science 2008, Vol. 8/4, pp. 28÷34.

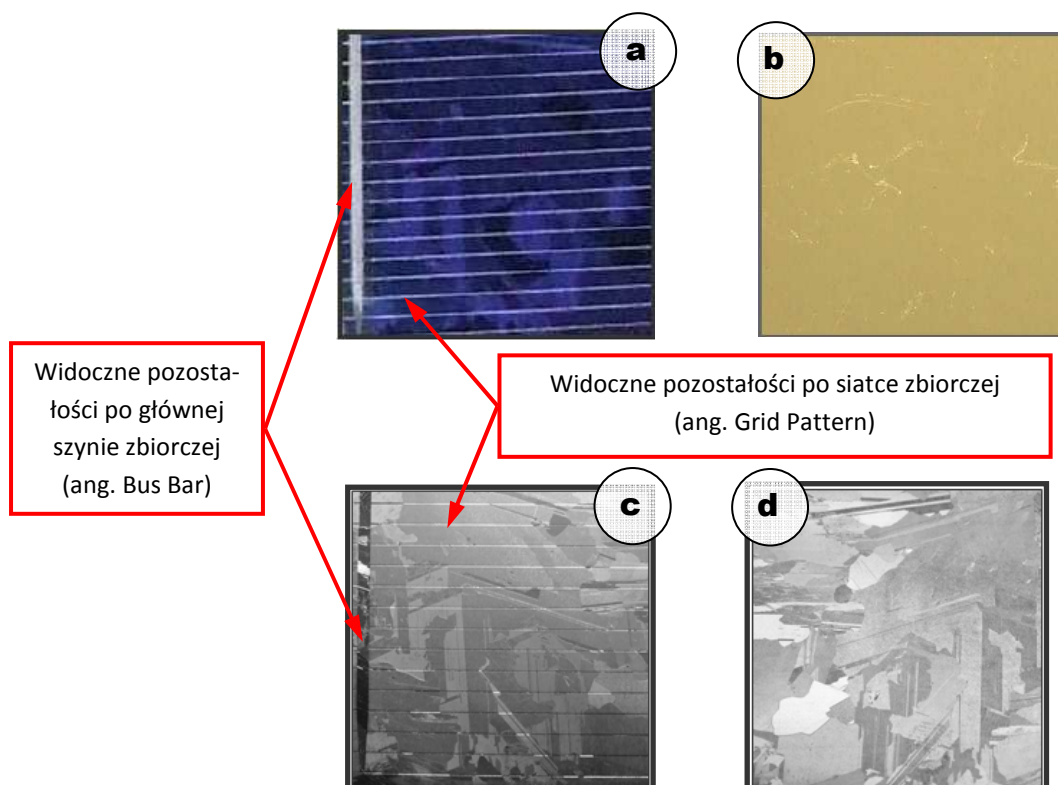
⁷² Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.



Rys. 5. 73. Widok mikrostruktury po trawieniu w mieszaninie HF: CH₃COOH:HNO₃:
a-powierzchnia przednia, b – powierzchnia tylna [⁷³]

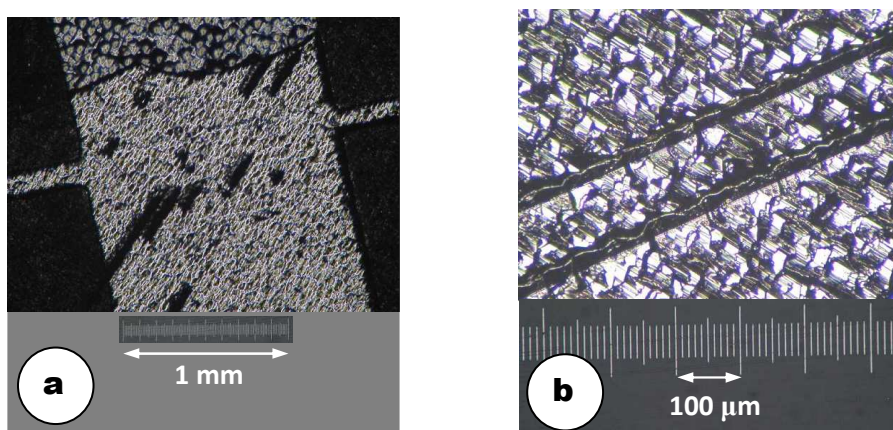
Widok powierzchni polikrystalicznego fotoogniwa krzemowego, otrzymanych po przeprowadzonym procesie trawienia w KOH, a następnie w mieszaninie HF: CH₃COOH: HNO₃ przedstawiono na rys. 5. 74.

⁷³ E. Radziemska, T. Seramak, P. Ostrowski, *PURE SILICON RECOVERING FROM PHOTOVOLTAIC MODULES*, Advances in Materials Science 2008, Vol. 8/4, pp. 28÷34.



Rys. 5. 74. Widok ogniwa polikrystalicznego przed trawieniem a –powierzchnia przednia, b – powierzchnia tylna oraz po wytrawieniu c – powierzchnia przednia, d – powierzchnia tylna (opracowanie własne)

Na rys. 5. 74b widoczna jest powierzchnia przednia z charakterystycznymi pozostałościami po kontaktach przednich, w postaci grubszej szyny zbiorczej i dochodzących do niej prostopadłych linii, zdjęcie mikroskopowe tego defektu przedstawiono na rys. 5. 75.



Rys. 5. 75. Struktura powierzchni po trawieniu, obserwowana pod mikroskopem metalograficznym; a - powierzchnia przednia, powiększenie 25 \times , b – powierzchnia tylna, powiększenie 100 \times (widoczne rysy) [74]

⁷⁴ E. Radziemska, T. Seramak, P. Ostrowski, *PURE SILICON RECOVERING FROM PHOTOVOLTAIC MODULES*, Advances in Materials Science 2008, Vol. 8/4, pp. 28÷34.

5.14.1. Omówienie otrzymanych wyników przeprowadzonych badań mikroskopowych

Badania mikroskopowe umożliwiają dokładną kontrolę uzyskanych po trawieniu powierzchni. Widoczne pod mikroskopem niedokładności na powierzchniach przednich i tylnych płytek krzemowych uzyskanych z mono- i polikrystalicznych krzemowych ogniw fotowoltaicznych mogą wynikać z niedokładności przygotowania próbek przed trawieniem. Płytki z tego rodzaju defektami nie powinny być używane do produkcji ogniw PV ze względu na to, że każdy z defektów będzie obniżał sprawność konwersji fotowoltaicznej. Należy dążyć do opracowania takiego sposobu przygotowania próbek, aby otrzymane płytki, stanowiące w następnej kolejności podłoże do produkcji ogniw PV nie posiadały żadnych defektów, co można uzyskać poprzez zastosowanie kilkakrotnie powtarzanego płukania ultradźwiękowego w rozpuszczalnikach organicznych.

5.15. Określenie parametrów krzemowego podłoża bazowego odzyskanego z ogniwa PV

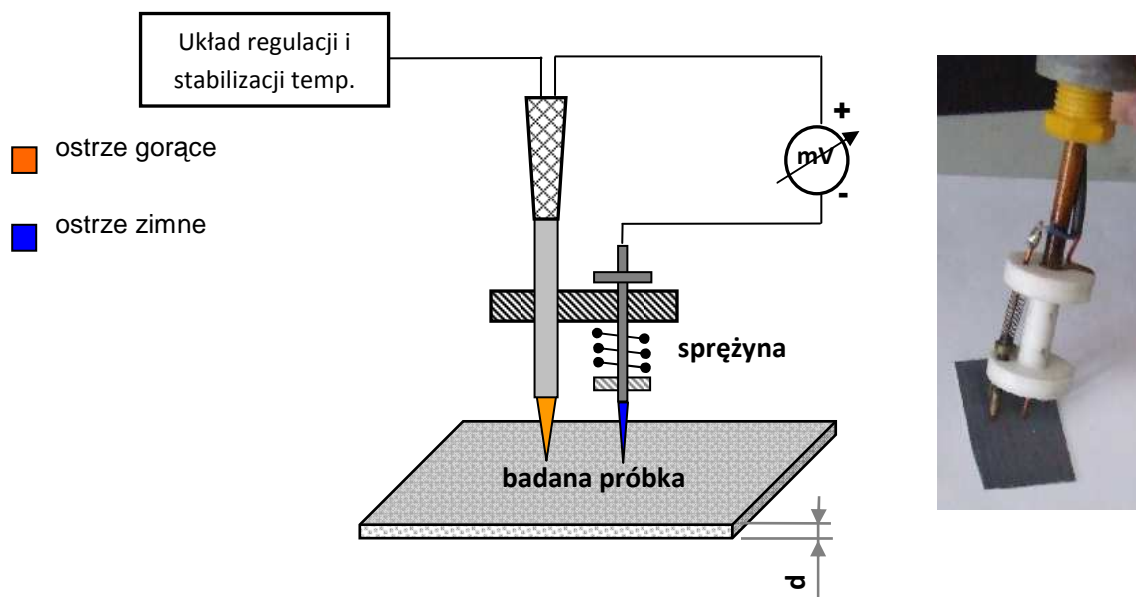
Po wykonaniu serii prób stwierdzono iż wszystkie zaproponowane kombinacje mieszanin nadają się do procesu chemicznego prowadzącego do odzyskania podłoża krzemowego z wyeksploatowanych ogniw PV. W zależności od rodzaju mieszaniny proces recyklingu przebiega z różną szybkością, co wpływa na wydajność procesu. Ponadto stosowanie różnych dodatków wpływa na czasochłonność przygotowania mieszanin oraz na ich koszty. Proces recyklingu zużytych ogniw PV z krystalicznego krzemu prowadzono w temperaturze z zakresu $20 \div 80$ [°C]. Poniżej zaprezentowano parametry fizyczne dla trzech wybranych próbek (tabela 5.9).

Tabela 5.9. Parametry fizyczne wybranych mono- i polikrystalicznych ogniw PV przed trawieniem (opracowanie własne)

Typ ogniwa	Wymiar próbek [mm]	Grubość początkowa [μm]	Typ metalizacji	
			przednia	tylna
1 polikrystaliczne	50x50	325-330	Ag	Ag (siatka)
2 monokrystaliczne	50x50	320	Ag	Ag (jednolita)
3 polikrystaliczne	50x50	325-330	Ag	Ag (siatka)

Próbki od 1 do 3 zostały poddane działaniu mieszaniny; HNO_3 : HF : CH_3COOH z dodatkiem wody bromowej. Wybór mieszaniny HNO_3 : HF : CH_3COOH + Br_2 z pośród siedmiu prezentowanych podyktowany był tym, iż dla tej kompozycji proces chemicznego oczyszczania powierzchni ogniw PV osiąga największą wydajność). Usunięcie ze zużytego krzemowego ogniwa PV warstwy ARC, metalizacji przedniej i tylnej można obserwować nieuzbrojonym okiem lub pod mikroskopem optycznym.

Natomiast w celu potwierdzenia usunięcia złącza p- n, a także poprawnego określenia jakości powierzchni odzyskanego podłoża krzemowego wymagane jest zastosowania dodatkowych badań do których należało m in.: określenie rezystywności i typu przewodnictwa odzyskanego podłoża bazowego. Typ przewodnictwa odzyskanego podłoża krzemowego określono za pomocą sondy termicznej (rys. 5. 76). Po przyłożeniu do powierzchni półprzewodnika dwóch ostrzy sondy o różnej temperaturze z biegunowości napięcia termoelektrycznego można określić typ przewodnictwa badanej próbki.



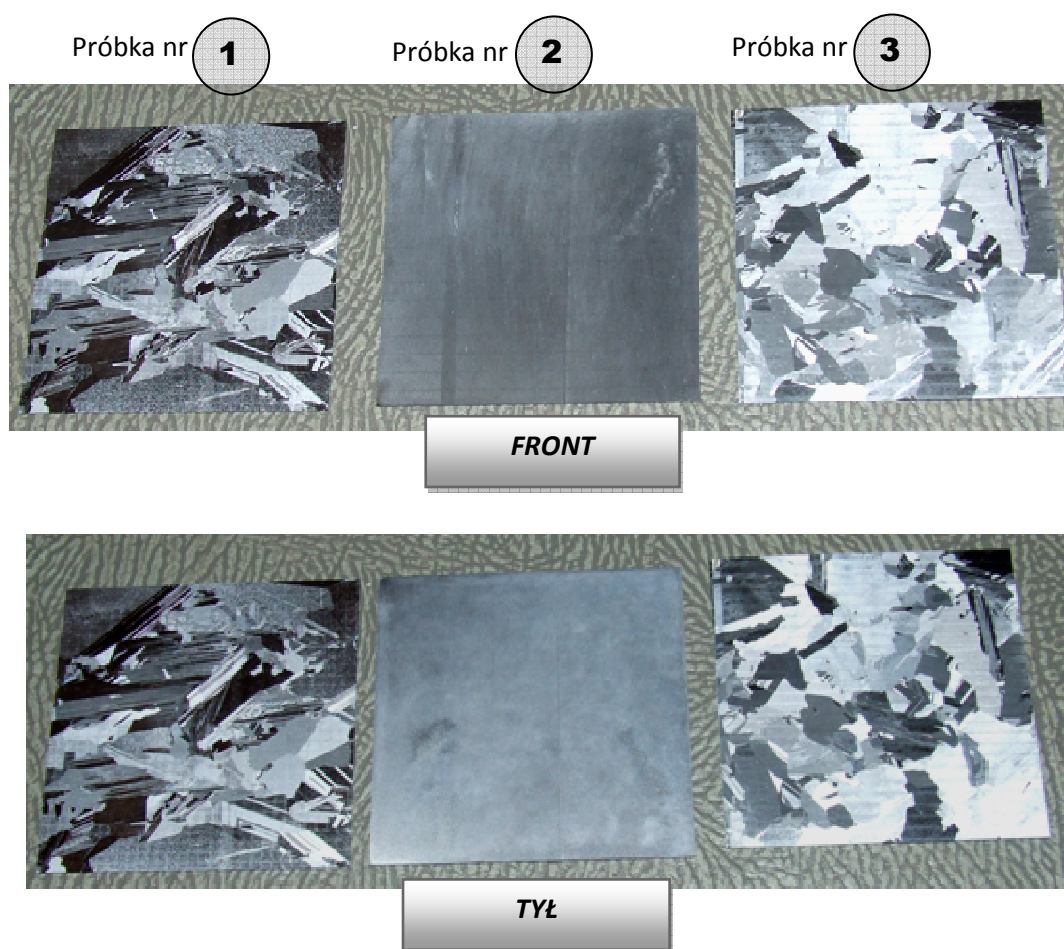
Rys. 5. 76. Sposób pomiaru z zastosowaniem sondy gorącej [75]

W wyniku zastosowania sondy gorącej, w próbce powstaje różnica temperatury. W miejscu o wyższej temperaturze nośniki ładunku będą miały większą energię kinetyczną i będą dyfundować w kierunku części chłodniejszej. Równocześnie w tym miejscu generowana będzie większa ilość nośników ładunku. W wyniku tego pomiędzy ostrzami sondy powstaje różnica potencjałów. Jeżeli badany półprzewodnik jest **typu n**, ostrze gorące ładuje się dodatnio, ponieważ traci część elektronów, a ostrze zimne, do której część elektronów dyfunduje, ładuje się ujemnie. W półprzewodniku **typu p** gorące ostrze ładuje się ujemnie, a zimne dodatnio. Temperaturę, czas procesu i zmniejszenie grubości podłoża bazowego określono po procesie trawienia. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 5. 10.

⁷⁵ Radziemska Ewa, Lipiński Marek, Ostrowski Piotr, RE-USE OF PHOTOVOLTAIC CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS– TECHNOLOGICAL POSSIBILITIES, Heat Transfer and Renewable Sources of Energy: HTRSE-2008 : proceedings of the XIIth International Symposium, 2008, s. 187÷194: 13 rys., 1 tab. - Bibliogr. 4 poz. ISBN 978-83-7457-055-8.

Tabela 5.10. Rezystywność i przewodnictwo odzyskanego krzemowego podłoża bazowego dla wybranych próbek po trawieniu (opracowanie własne)

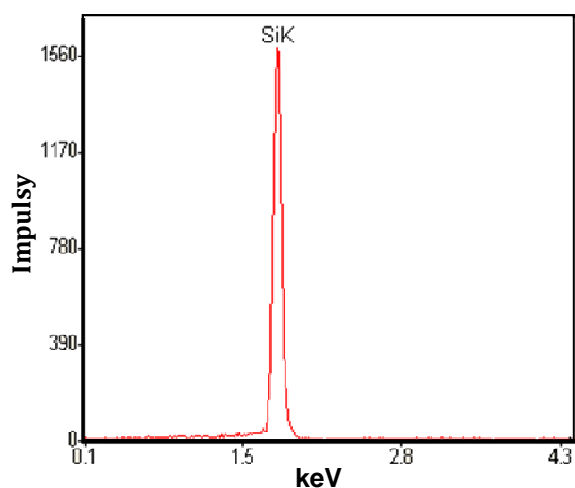
Nr próbki	Grubość końcowa [μm]	Temperatura procesu $^{\circ}\text{C}$	Czas procesu sek	Rezystywność [$\Omega\cdot\text{m}$]	Typ przewodnictwa	Widok
1poli	290÷295	70	10	$1 \cdot 10^{-2}$	dziurowe (p)	rys. 5. 77-1
2mono	220	80	12	$6,3 \cdot 10^{-3}$	dziurowe (p)	rys. 5. 77-2
3poli	300	80	5	$1,45 \cdot 10^{-2}$	dziurowe (p)	rys. 5. 77-3



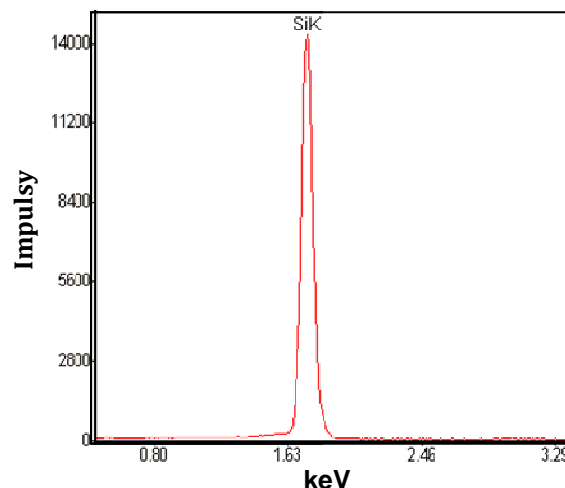
Rys. 5. 77. Widok podłoża krzemowym odzyskanym z ogniw PV po trawieniu [⁷⁶]

Po procesie trawienia próbki poddano ponownie badaniu z użyciem spektrometru EDS. Uzyskane widma przedstawiono na rys. 5. 78 i 5. 79.

⁷⁶ Zdjęcia wykonano w trakcie realizacji badań.

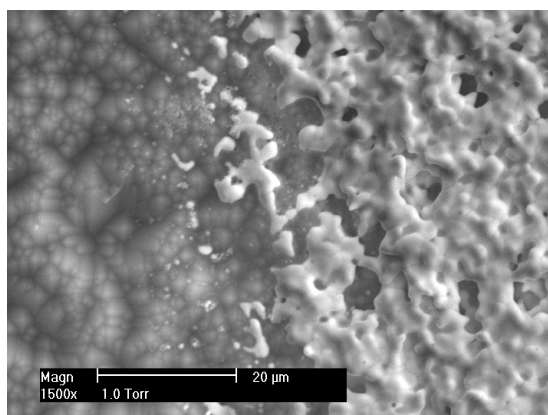


Rys. 5. 78. Przednia część płytki po trawieniu [⁷⁷]

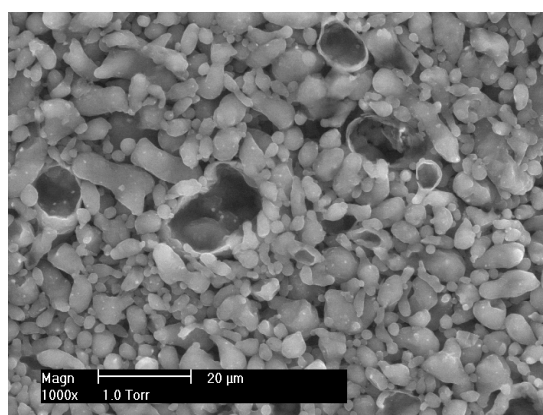


Rys. 5. 79. Tylna część płytki po trawieniu [⁷⁸]

Analiza uzyskanych widm wskazuje, że z ogniwa PV usunięto całkowicie metalizację w postaci przedniej i tylnej elektrody- na rys. 5. 78 i 5. 79 widoczny jest jedynie pik, pochodzący od materiału bazowego. Porównanie widm uzyskanych dla ogniw PV przed trawieniem (rys. 5.22 i 5.23, str. 84) oraz po trawieniu (rys. 5. 78 i 5. 79) jednoznacznie wskazuje na przydatność zaproponowanego sposobu odzyskiwania krzemu ze zużytych ogniw PV, w opracowanym i zastosowanym procesie chemicznym. Wykonano również badania mikrostruktury krzemowego ogniwa PV przed trawieniem (rys 5. 80 i 5. 81) oraz po zastosowaniu opracowanego procesu chemicznego (rys. 5. 82).



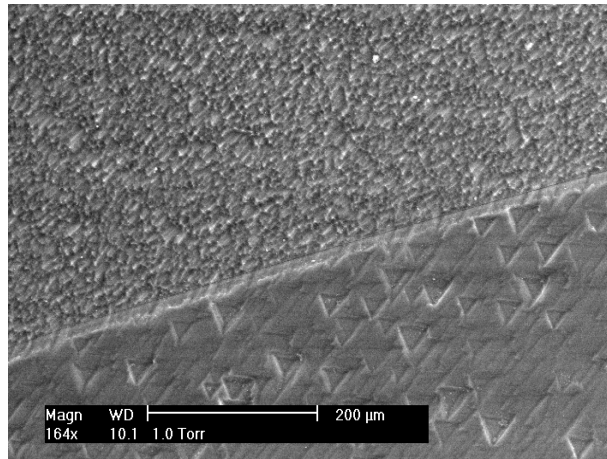
Rys. 5. 80. Mikrostruktura- metalizacja tylna - widoczna granica będąca kombinacją warstwy Al oraz Ag, SEM



Rys. 5. 81. Mikrostruktura- metalizacja przednia- widoczna warstwa Ag, SEM

⁷⁷ E. Klugmann- Radziemska, P. Ostrowski, K. Drabczyk, P. Panek, M. Szkodo, *EXPERIMENTAL VALIDATION OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS RECYCLING BY THERMAL AND CHEMICAL METHODS*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.07.025– w druku.

⁷⁸ Jak wyżej.



Rys. 5. 82. Widok mikrostruktury polikrystalicznego bazowego podłoża krzemowe- odzyskanego z wieloletnio eksploatowanego ogniwa PV [79], SEM

Badania mikrostruktur wykonano przy użyciu środowiskowego elektronowego mikroskopu skaningowego (*ang. Environmental Scanning Electron Microscope*) Philips- FEI XL 30 ESEM (rys. 5. 83), wyposażonym w wolframowe działo elektronowe i trzy tryby pracy :

- wysokiej próżni dla preparatów przewodzących,
- niskiej próżni dla preparatów nieprzewodzących,
- środowiskowy (ESEM) w atmosferze gazów lub pary wodnej dla próbek nawodnionych i wilgotnych, co eliminuje potrzebę przygotowania preparatów.



Rys. 5. 83 .Widok mikroskopu elektronowego skaningowego [80]

5.15.1. Omówienie badań przeprowadzonych na odzyskanych podłożu krzemowym

Jak wynika z przeprowadzonych badań, odzyskane podłoża ze zużytych ogniw z krystalicznego krzemu nie zawiera żadnych widocznych wtrąceń metalicznych, a uzyskana powierzchnia

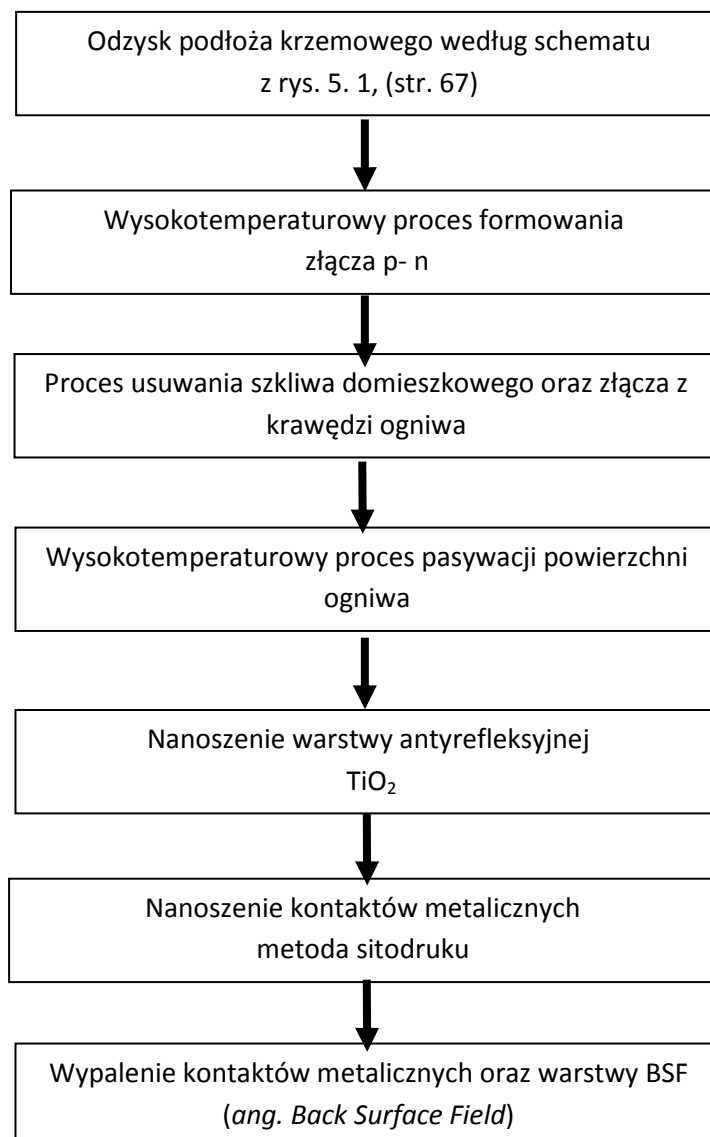
⁷⁹ E. Klugmann- Radziemska, P. Ostrowski, K. Drabczyk, P. Panek, M. Szkodo, *EXPERIMENTAL VALIDATION OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS RECYCLING BY THERMAL AND CHEMICAL METHODS*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, doi: 10.1016/j.solmat. 2010.07.025 – w druku.

⁸⁰ www.studiujnapg.pl/content/view/81/39/.

jest jednorodna. Stwierdzono, że odzyskane płytki kwalifikują się do dalszego procesu- można na ich bazie wykonać nowe ogniwa fotowoltaiczne z zastosowaniem standardowego procesu wytwarzania ogniw słonecznych.

5.16. Technologia wytwarzania fotowoltaicznych ogniw krzemowych z zastosowaniem podłoża krzemowego odzyskanego z ogniwa PV

Fotowoltaiczne ogniwa krzemowe wytworzono na bazie odzyskanego podłoża krzemowego we współpracy z Instytutem Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Kozach. Schemat przedstawiający poszczególne etapy technologiczne realizowane w LF IMIM PAN wraz z zaznaczeniem etapu odzysku podłoża krzemowego przedstawiono na rys. 5. 84.



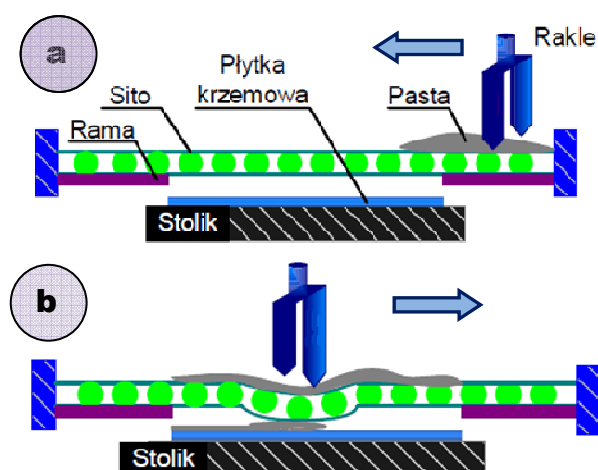
Rys. 5. 84. Kolejność operacji technologicznych prowadzących do wytworzenia nowego ogniwa PV na bazie odzyskanego podłoża krzemowego z wieloletnio eksploatowanego ogniwa PV (opracowanie własne)

Warstwy metaliczne w ogniwie powinny mieć omowe kontakty z krzemem, a także dobra przyczepność do powierzchni krzemu i dobre własności lutownicze [22]. Na rys. 5. 85 przedstawiono półautomatyczną sitodrukarkę służącą do wykonywania kontaktów elektrycznych na ogniwie PV.



Rys. 5. 85. Półautomatyczna sitodrukarka [81]

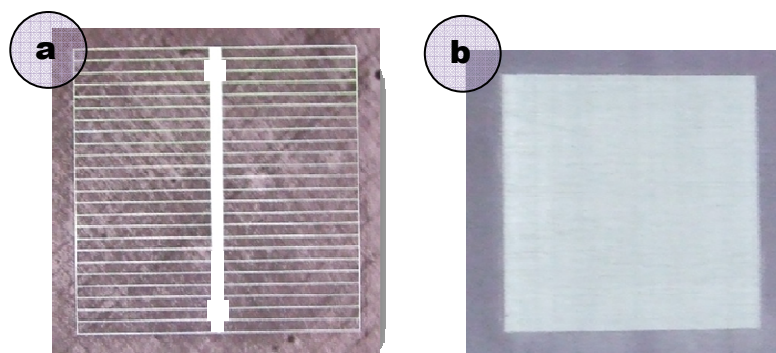
Na rys. 5. 86 zobrazowano sposób nanoszenia kontaktów z użyciem półautomatycznej sitodrukarki. Na przednią część ogniwa metodą sitodruku nadrukowuje się elektrody przednie o odpowiednim kształcie tak, by powierzchnia, na którą padają fotony była możliwie jak największa. Z tego względu elektroda przednia powinna stanowić nie więcej niż 5÷10% powierzchni roboczej całego ogniwa. Wykonuje się ją zwykle poprzez nałożenie odpowiedniej warstwy z pasty na bazie srebra. Elektrode tylną stanowi zazwyczaj warstwa aluminiowa i z reguły pokrywa ona całą powierzchnię tylną ogniwa.



Rys. 5. 86. Sposób nanoszenia kontaktów metodą sitodruku:
a- rozprządzenie pasty, b- docisk pasty [22]

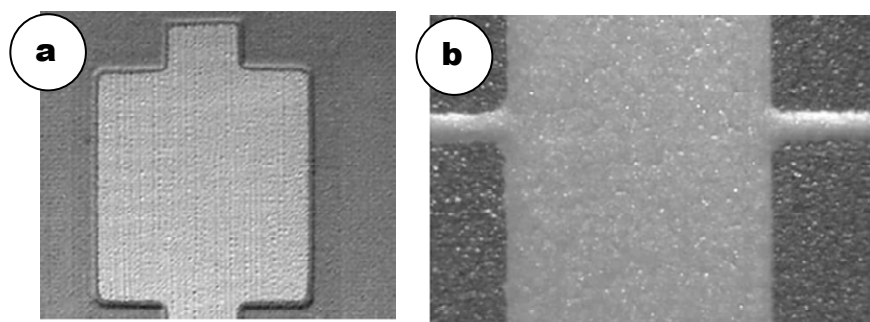
⁸¹ Zdjęcia wykonano w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach, podczas wykonywania badań.

Naniesioną na powierzchnię krzemu metodą sitodruku pastę alumiiniową wypala się w temperaturze 700÷800 [°C] w piecu do metalizacji. Najważniejszym parametrem charakteryzującym jakość wykonanej metalizacji jest rezystancja szeregową ogniwa. Składa się na nią głównie rezystancja kontaktów oraz rezystancja bazy. Podczas projektowania ogniwa zmierza się do uzyskania możliwie jak najmniejszej wartości tej rezystancji. W ostatnim czasie pojawiły się opracowania [67], prezentujące możliwości zastosowania nanoproszków metali, a zwłaszcza nanosrebra, jako dodatku do srebrowych past przewodzących, co umożliwia obniżenie temperatury spiekania do 250÷300 [°C]. Poniżej na rys. 5. 87 przedstawiono przykładowy wygląd sita, do formowania kontaktów tylnych i przednich na ogniwie fotowoltaicznym.



Rys. 5. 87. Przykłady wykorzystywanych sit w procesie wykonywania kontaktów a- frontalnych i b- tylnych [82]

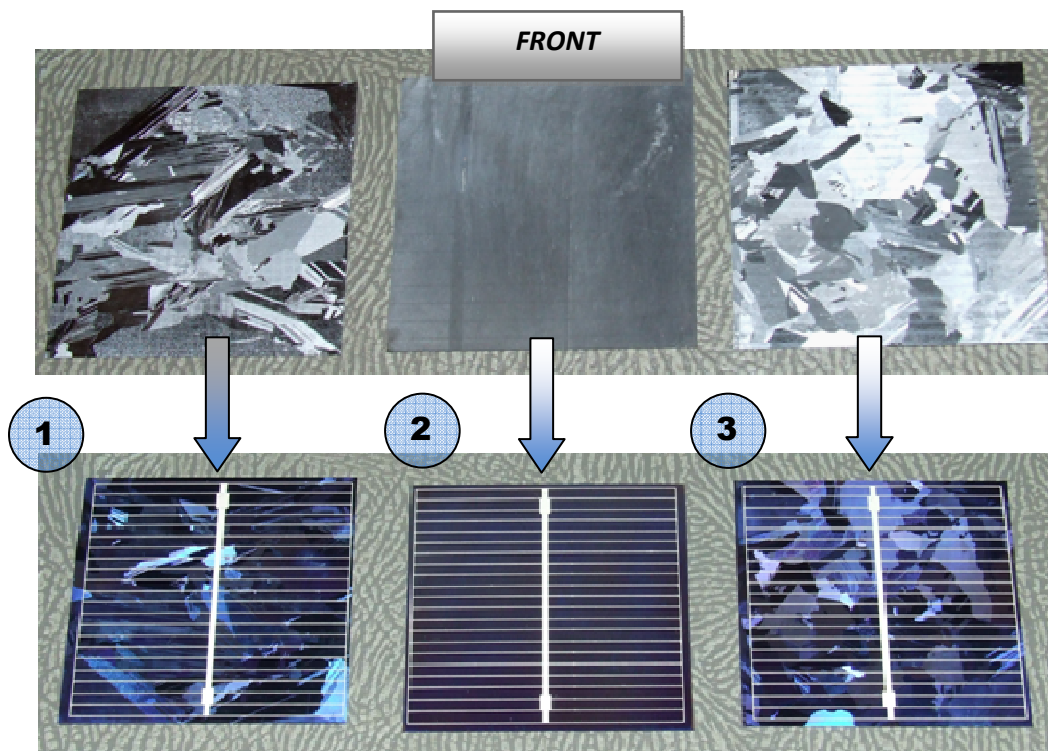
Kształty elektrody krzemowego ogniwa fotowoltaicznego nie są jednoznacznie określone, z reguły spotyka się kształty symetryczne z jednym lub dwoma grubszymi kontaktami (magistralami) zbiorczymi, do których dochodzą obustronnie znacznie węższe ścieżki (tzw. palce). Na rys. 5. 88 przedstawiono kształt kontaktów przednich i tylnych nadrukowanych na ogniwie PV.



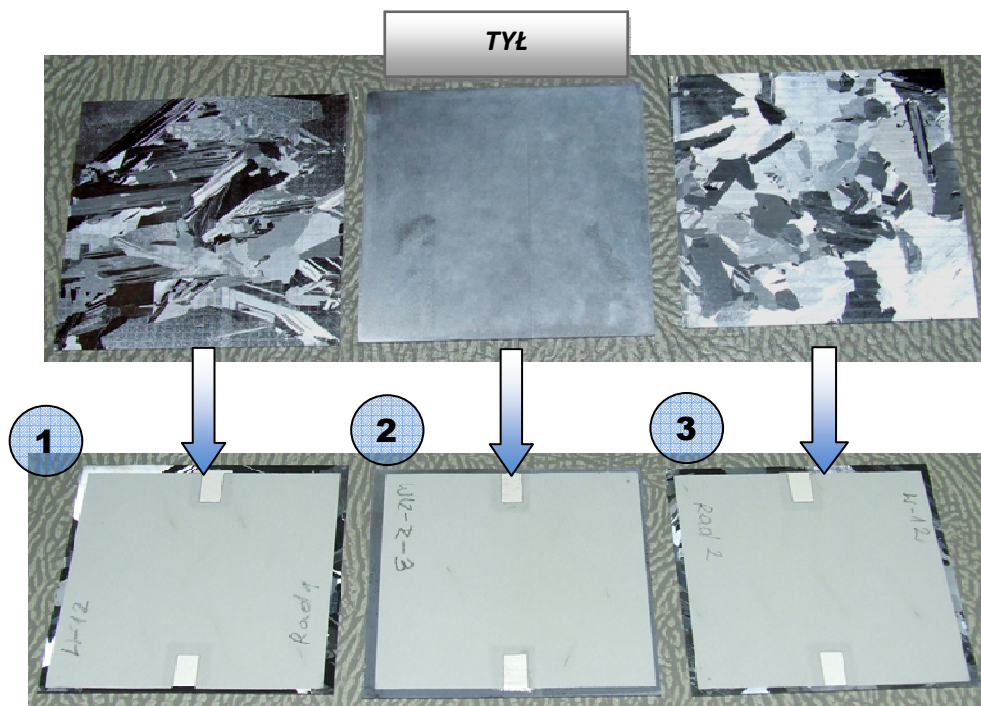
Rys. 5. 88. Widok kontaktów nadrukowanych na ogniwie PV: a- kontakt tylni, b- kontakt przedni [119]

Po zastosowaniu kolejno operacji technologicznych przedstawionych na rys. 5. 84 otrzymano nowe ogniwa PV, wytworzone na bazie odzyskanego podłoża krzemowego (rys. 5. 89 i 5. 90).

⁸² Zdjęcia wykonano w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach, podczas wykonywania badań.



Rys. 5. 89. Widok ogniw PV wykonanych na podłożu krzemowym, odzyskanych z ogniw PV- powierzchnia przednia (numery ogniw PV odpowiadają numerom próbek opisanych w punkcie 5.15) [⁸³]



Rys. 5. 90. Widok ogniw PV wykonanych na podłożu krzemowym, odzyskanych z ogniw PV – powierzchnia tylna [⁸⁴]

⁸³ Zdjęcia wykonane podczas realizacji badań.

⁸⁴ Jak wyżej.

Wytworzone ogniwa PV, przedstawione na rys. 5. 89 i 5. 90, poddano pomiarom charakterystyk napięciowo- prądowych na stanowisku zaprezentowanym na rys. 5. 91.



Rys. 5. 91. Stanowisko do pomiaru parametru ogniwa PV [85]

Pomiary wykonano dla warunków standardowych (STC- Standard Test Conditions) tj. przy natężeniu promieniowania $E= 100 \text{ [mW/cm}^2\text{]}$, i temperaturze otoczenia równej $25 \text{ [}^\circ\text{C]}$, AM 1,5 [86]. Wyznaczone charakterystyki prądowo- napięciowe ogniw PV umożliwiły określenie następujących wartości mierzonych wielkości (tabela 5. 11).

Tabela 5. 11. Parametry elektryczne ogniw PV

Oznaczenie	Jednostka	Nazwa
R_{sheet}	$[\Omega/\square]$	Rezystancja powierzchniowa
I_{sc}	[A]	Prąd zwarcia
I_{m}	[A]	Natężenie, odpowiadające punktowi maksymalnej mocy
J_{sc}	$[\text{mA/cm}^2]$	Gęstość prądu zwarcia
V_{oc}	[V]	Napięcie obwodu otwartego
V_{m}	[V]	Napięcie, odpowiadające punktowi maksymalnej mocy
R_{sh}	[k Ω]	Rezystancja równoległa
R_{s}	[m Ω]	Rezystancja szeregową
P_{m}	[W]	Moc maksymalna
FF	---	Współczynnik wypełnienia
η	[%]	Sprawność konwersji fotowoltaicznej

Współczynnik wypełnienia charakterystyki FF oblicza się ze wzoru:

$$FF = \frac{U_m \cdot I_m}{V_{oc} \cdot I_{oc}} \cdot 100\%, \quad (20)$$

natomiast sprawność konwersji fotowoltaicznej wg zależności:

⁸⁵ Zdjęcia wykonano w Laboratorium Fotowoltaicznym w Kozach podczas wykonywania badań.

⁸⁶ Wartość AM (ang. Air Mass) – tzw. atmosferyczna masa optyczna.

$$\eta = \frac{U_m \cdot I_m}{E \cdot A} \cdot 100\% \quad (21)$$

gdzie:

A- powierzchnia ogniwa PV [m²],

E- natężenie promieniowania [W/m²].

5.17. Wyznaczenie parametrów ogniw PV, wytworzonych na bazie odzyskanego podłoża Si

Na podstawie charakterystyk prądowo- napięciowych określone są parametry elektryczne ogniwa: gęstość prądu zwarciovego J_{sc} , napięcie obwodu otwartego V_{oc} , współczynnik wypełnienia FF oraz sprawność konwersji η [64]. Wartość parametrów eksploatacyjnych krzemowych ogniw PV wytworzonych na bazie odzyskanego podłoża bazowego uzyskana w wyniku pomiarów jest czynnikiem kluczowym potwierdzającym lub wykluczającym przydatność zaproponowanego sposobu recyklingu. Parametry elektryczne ogniw słonecznych wykonane na podłożu bazowym, odzyskanym z ogniw fotowoltaicznych PV zestawiono w tabeli 5. 12.

Tabela 5. 12. Uzyskane wyniki badań parametrów elektrycznych ogniw PV wytworzonych na bazie odzyskanego podłoża krzemowego odzyskanego ze zużytego ogniwa PV [87]

Nr próbki	Pow. [cm ²]	I _{sc} [mA]	V _{oc} [mV]	I _m [mA]	V _m [mV]	P _m [mW]	FF	η [%]	R _s [mΩ]	R _{sh} [Ω]
1-poli	25	749,356	583,500	723,420	449,700	325,300	0,774	13,0	18,4	33,5
2- mono	25	818,000	601,000	745,100	501,800	373,900	0,760	15,0	18,4	33,5
3- poli	25	739,600	579,600	672,800	470,200	316,300	0,738	12,7	18,4	33,5

Dla porównania w tabeli 5. 13 przedstawiono parametry elektryczne ogniw PV dla różnych typów krzemowych ogniw PV z produkcji pierwotnej.

Tabela 5. 13. Parametry elektryczne krzemowych ogniw PV z produkcji pierwotnej (zestawienie własne)

Typ ogniwa	Pow. [cm ²]	I _{sc} [mA]	V _{oc} [mV]	I _m [mA]	V _m [mV]	P _m [mW]	FF	η [%]	R _s [mΩ]	Uwagi
Poli	25	733,00	577,00	---	---	0,301	0,715	12,00	42,2	[64]
Poli	100	3095	591,67	2864,0	484,89	1389,0	0,759	13,73	5,95	[122]
Poli	100	30933	581,90	2862,3	473,50	1335,4	0,749	13,55	16,1	[74]
Mono	25	873,0	595,00	---	---	0,377	0,726	15,00	49,4	[64]
Sferyczne	75	3095	552,90	2590,0	397,60	1030,0	0,602	13,59	19,90	[122]

⁸⁷ E. Klugmann- Radziemska, P. Ostrowski, K. Drabczyk, P. Panek, M. Szkodo, *EXPERIMENTAL VALIDATION OF CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS RECYCLING BY THERMAL AND CHEMICAL METHODS*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.07.025– w druku.

Parametry elektryczne ogniwa PV wytworzonych na bazie odzyskanego podłoża krzemowego nie odbiegają od ogniw PV wytworzonych w produkcji pierwotnej.

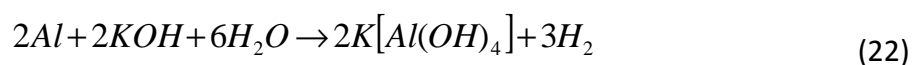
5.17.1. Omówienie otrzymanych wyników pomiarów eksploatacyjny wytworzonych ogniw PV na bazie odzyskanego podłoża krzemowego

Uzyskane wyniki potwierdzają przydatność zaproponowanej technologii odzyskiwania i ponownego zastosowania podłoża bazowego zużytych lub uszkodzonych ogniw PV z krystalicznego krzemu do produkcji nowych ogniw PV. Uzyskane wysokie wskaźniki wypełnienia charakterystyki prądowo- napięciowej FF oraz wysoka sprawności konwersji fotowoltaicznej η , w pełni potwierdzają przydatność zaproponowanych metod odzysku.

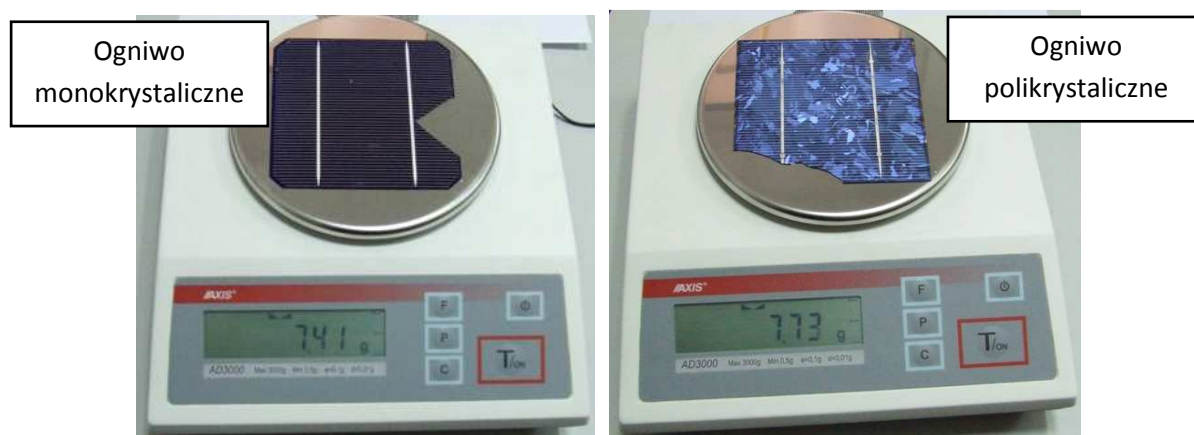
5.18. Ocena ekonomiczna recyklingu ogniw PV realizowanego w skali laboratoryjnej

5.18.1. Usuwanie metalizacji aluminiowej i srebrowej z krzemowych ogniw PV

W procesie realizowanym w warunkach laboratoryjnych płytkę krzemową o wymiarach 125[mm]×125[mm] poddano reakcji z 30% roztworem wodorotlenku potasu zgodnie z reakcją [8]:



Zgodnie z reakcją do usunięcia 53,96 [g] Al potrzeba 112 [g] KOH; ponieważ usunięto 1,147 [g] Ag, to zużyto 2,38 [g] KOH. W związku z czym użycie 30% roztworu KOH pozwala na usunięcie metalizacji Al z około 12 płytek krzemowych. Pomiar masy ogniw PV wykonano przy użyciu wag elektronicznych jak na rys. 5. 92.

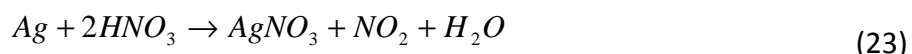


Rys. 5. 92. Pomiar masy uszkodzonych mono i polikrystalicznych ogniw PV [88]

⁸⁸ Zdjęcie wykonane podczas realizacji badań.

Podobnie jak dla KOH płytkę krzemową o wymiarach 125[mm]×125[mm] poddano reakcji z 30% roztworem wodorotlenku sodu. W wyniku reakcji nastąpił ubytek masy płytki krzemowej o wartość 1,147 [g]. W związku z czym użycie 30% roztworu NaOH pozwala na usunięcie około 1,7 [g] glinu, z około 17 płytek krzemowych.

Roztworzenie metalizacji wykonanej na ogniwie na podstawie past srebrnych możliwe jest w środowisku kwasowym. W celu usunięcia metalizacji srebrnej użyto kwas azotowy(V), zgodnie z reakcją:

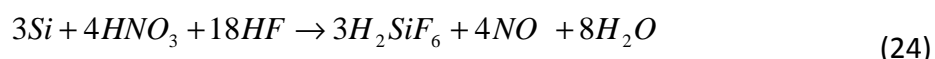


W toku przeprowadzonych badań do reakcji użyto 50 [ml] 65% HNO₃ i rozcieńczono go wodą w stosunku 1:1. Zatem stężenie kwasu wynosiło 37,9%. Zgodnie z reakcją do usunięcia 107,9 [g] Ag potrzeba 126 [g] HNO₃; ponieważ usunięto 0,222 [g] Ag, to zużyto 0,26 [g] HNO₃. Za pomocą tego roztworu można usunąć kontakt metaliczny z około 175 płytek krzemowych. Obliczenia realizowano przy założeniu że gęstość 65% kwasu azotowego $\rho = 1,40$ [g/cm³].

5.18.2. Usuwanie warstwy antyrefleksyjnej i złącza p- n z krzemowych ogniw PV

Usunięcie warstwy ARC oraz złącza p- n może być realizowane przy użyciu mieszanin trójskładnikowych w środowisku kwaśnym. W prowadzonych badaniach stosowano kilka typów mieszanin bazujących głównie na takich odczynnikach chemicznych jak: kwas fluorowodorowy, kwas fluoro-krzemowy, kwas azotowy(V), kwas octowy, nadtlenek wodoru, woda destylowana. Kwas octowy jak i woda pełnią rolę rozcieńczalnika, natomiast nadtlenek wodoru i kwas azotowy powodują utlenienie krzemu. W celu zwiększenia właściwości utleniających mieszanin trawiących stosowano dodatki: jodku potasu, azotanu srebra, azotanu miedzi, wody bromowej.

Ponieważ po trawieniu ubyło 1,26 [g] krzemu tzn., że w trakcie reakcji 11,12% krzemu z płytki krzemowej (zarówno w postaci SiO₂ jak i Si) ulega przejściu w kwas fluorokrzemowy. Reakcja sumaryczna procesu trawienia przedstawia się następująco [93]:



Kwas fluorokrzemowy rozkłada się na lotny fluorek krzemu i fluorowodór, proces ten przebiega szybciej w miarę wzrostu temperatury:



W ocenie ekonomicznej recyklingu uwzględniono głównie koszty materiałowe oraz zużycie energii elektrycznej przez elektroniczne układy termostatujące i nadkład energetyczny, związany z zasilaniem myjek ultradźwiękowych. Koszty mieszanin trawiących są różne i zależą od

ich składu. W tabeli 5. 14 podano aktualne ceny substancji stosowanych w głównym procesie recyklingu oraz rozpuszczalników używanych w procesie płukania.

Tabela 5. 14. Koszt stosowanych substancji chemicznych w procesie recyklingu krzemowych ogniów PV (opracowanie własne)

Nazwa substancji	Stężenie	Cena 100[g] lub 100 [ml] substancji [PLN]
Toluen	cz.d.a.	2,19
Aceton	cz.d.a.	2,18
Metanol	cz.d.a.	1,44
KOH	cz.d.a.	2,23
NaOH	cz.d.a.	2,18
HNO ₃	65%	2,18
HF	40%	7,54
CH ₃ COOH	99,5%	1,92
H ₂ O ₂	30%	3,17
AgNO ₃	cz.d.a.	408,70
Br ₂	cz.d.a.	129,81
Woda destylowana		0,28

Ocenę kosztów usuwania metalizacji przedstawiono w tabeli 5. 15.

Tabela 5. 15. Ocena kosztów usuwania metalizacji Al oraz Ag (opracowanie własne)

Rodzaj mieszaniny	Koszt 100 ml roztworu trawiącego	Ilość płytek po której następuje nasycenie 100 ml roztworu	Koszt usunięcia metalizacji Al	Koszt usunięcia metalizacji Ag	Koszty oczyszczenia powierzchni
KOH 30%	*	12	**	nie dotyczy	nie dotyczy
NaOH 30%	*	17	**	nie dotyczy	nie dotyczy
HNO ₃ 1:1	**	175	nie dotyczy	*	nie dotyczy
Metanol cz.d.a	**	W zależności od stanu powierzchni	nie dotyczy	nie dotyczy	*

* - bardzo niski ** - niski

Usunięcie warstwy ARC i złącza p- n odbywa się z zastosowaniem wieloskładnikowych mieszanin trawiących (tabela 5. 16).

1. 20[ml] HNO₃ (65%): 40[ml] HF(40%) : 40[ml] H₂O + 2[g] AgNO₃;
2. 250[ml] HNO₃ (65%): 150[ml] HF (40%): 150[ml] CH₃COOH (99,5%) + 3[ml] Br₂;
3. 250[ml] HNO₃ (65%): 150[ml] HF (40%): 150[ml] CH₃COOH (99,5%);
4. 10[ml] HF (40%) : 10[ml] H₂O₂ (30%) : 40[ml]p H₂O.

Tabela 5. 16. Zestawienie wybranych własności wieloskładnikowych mieszanin trawiących
(opracowanie własne)

Rodzaj mieszaniny	Koszt	Czasochłonność przygotowania	Ekologiczność	Wydajność [$\mu\text{m/s}$]
20[ml] HNO_3 (65%): 40[ml] HF(40%): 40[ml] H_2O + 2[g] AgNO_3	***	****	**	****
250[ml] HNO_3 (65%): 150[ml] HF (40%): 150[ml] CH_3COOH (99,5%) + 3[ml] Br_2	*****	****	**	*****
250[ml] HNO_3 (65%): 150[ml] HF (40%): 150[ml] CH_3COOH (99,5%)	****	***	**	*****
10[ml] HF (40%) : 10[ml] H_2O_2 (30%) : 40[ml] H_2O	*	**	****	*

* - niska ** - mała *** - umiarkowana **** - duża ***** - wysoka

W tabeli 5. 17 podano średni koszt, jaki należy ponieść w celu odzyskania płytki krzemowej ze zużytego krzemowego ogniwa PV.

Tabela 5. 17. Koszty wieloskładnikowych mieszanin trawiących (opracowanie własne)

Rodzaj mieszaniny	Cena odczynników [PLN]	Ilość odzyskanych płytek	Koszt usunięcia warstwy ARC i złącz n-p /płytkę [PLN]	Po uwzględnieniu kosztów usunięcia metalizacji Ag/Al [PLN]
20[ml] HNO_3 (65%): 40[ml] HF(40%) : 40[ml] H_2O + 2g AgNO_3	11,73	3	3,91	4,026
250[ml] HNO_3 (65%): 150[ml] HF (40%): 150[ml] CH_3COOH (99,5%)+ 3[ml] Br_2	23,53	12	1,96	2,067
250[ml] HNO_3 (65%): 150[ml] HF (40%): 150[ml] CH_3COOH (99,5%)	19,64	12	1,63	1,746
10[ml] HF (40%) : 10[ml] H_2O_2 (30%): 40[ml] H_2O	1,80	2	0,90	1,016
Średni koszt odzyskania 1 płytki Si [PLN]			2,10	2,21

Aspekt ekonomiczny powinien również uwzględniać:

- koszty pomiarowo- kontrolne, mające na celu określenie jakości odzyskanego podłoża bazowego;
- koszty utylizacji zużytych mieszanin trawiących, stosowanych na etapie oczyszczania, jak i w procesie zasadniczym recyklingu zużytych ogniw PV;

- koszty transportu zużytych modułów PV do miejsca, w którym będzie realizowany proces recyklingu;
- koszty utrzymania punktów zbiórki.

W przypadku recyklingu całych modułów PV znaczna część powyższych kosztów może być zrekompensovane innymi korzyściami np.: w postaci odzyskanej znacznej gamy cennych surowców w postaci Al, Cu, tworzyw sztucznych, szkła oraz stali, nadających się niemalże w 100% do ponownego przetworzenia. Średnie nakłady poniesione na etapie odzyskiwania krzemowego podłoża bazowego są znacznie mniejsze od średnich nakładów ponoszonych w przypadku zakupu płytek krzemowych wytwarzanych z materiałów pierwotnych. W tabeli 5. 18 przedstawiono uśrednioną cenę, jaką trzeba zapłacić za płytkę krzemową z materiałów pierwotnych.

Tabela 5. 18. Zestawienie cen nowych płytek PV od wybranych producentów (opracowanie własne)

Metoda otrzy- mywania krzemu	Średnica ogniw	Typ przewodnictwa	Domieszkowanie	Orientacja	R [Ω·cm]	Grubość [μm]	Powierzchnia	Cena [PLN/szt.]	Producent
CZ	125 mm	n	fosfor	[100]	1-20	180-200	polerowa- na	9,12	Wafer World Inc.
CZ	125 mm	p	bor	[100]	1-20	180-200	polerowa- na	9,12	Wafer World Inc.
CZ	125 mm	p	bor	[100]	1-20	325-375	polerowa- na	5,70	Wafer World Inc.
CZ	125 mm	p	bor	[100]	1-200	475-525	polerowa- na	4,56	Wafer World Inc.
FZ	6"	n	fosfor	[100]	3	300	polerowa- na	14,82	SPC
CZ	6"	p	bor	[100]	1-10	220	polerowa- na	12,85	MEMS
CZ	6"	p	bor	[110]	10-20	625±15	polerowa- na	8,55	CEMAT
CZ	6"	p	bor	[100]	0,5-100	675	polerowa- na	4,51	Prolog
Średnia cena nabycia 1 płytki Si								8,65	

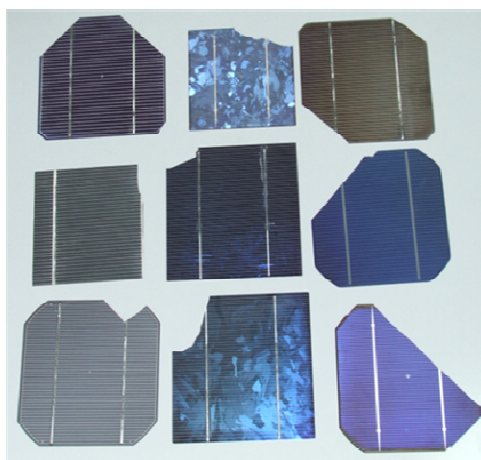
5.18.3. Omówienie wyników oceny ekonomicznej recyklingu krzemowych ogniw PV

Otrzymane płytki krzemowe stanowiące podłoże do produkcji ogniw PV, są znacznie tańsze niż te wykonane z materiałów pierwotnych [39]. Płytki krzemowe, z których wytwarza się ogniwa PV, a następnie produkuje moduł PV stanowią ponad 50% kosztów jego wytworzenia [96]. Wyniki przeprowadzonych analiz wykazały, iż dzięki zastosowaniu recyklingu materia-

łowego możliwe jest uzyskanie znacznych oszczędności, których poziom osiąga wartość 74%. Po uwzględnieniu konieczności zutilizowania zużytych mieszanin nadal możliwe jest uzyskanie znacznych oszczędności na poziomie nie mniejszym niż 48,9%. Ponadto- usuwając metalizację srebrną czy stosując dodatek w postaci AgNO_3 - możliwe jest odzyskanie ze zużytych mieszanin srebra. Podobnie wygląda sytuacja w odniesieniu do usuwania metalizacji Al. Odzysk ze zużytych mieszanin Al oraz Ag wpływa korzystnie na końcowe wartości wskaźnika ekonomicznego i w pewnym zakresie rekompensuje koszty neutralizacji zużytych mieszanin trawiących.

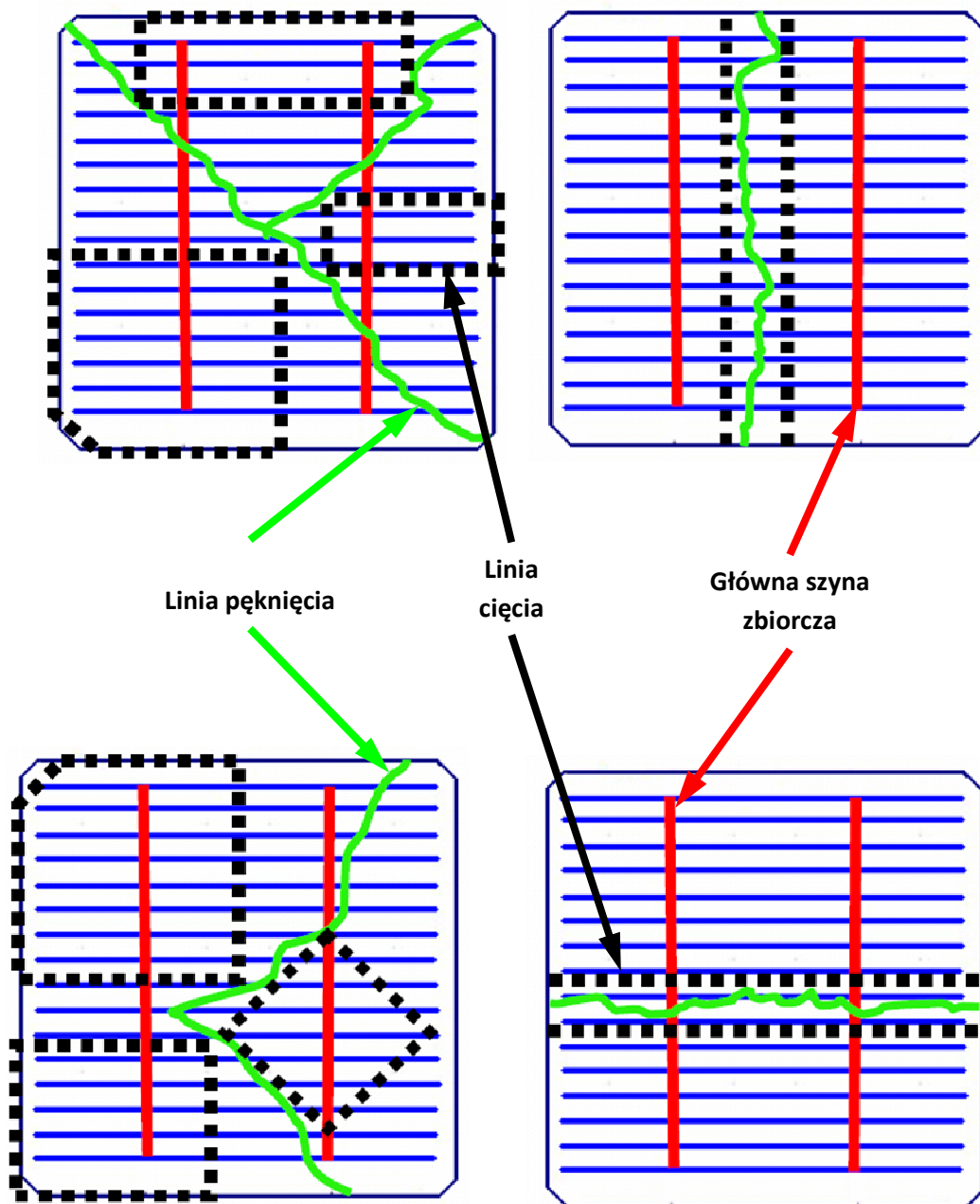
5.19. Zagospodarowanie uszkodzonych ogniw PV będących odpadem produkcyjnym

Ogniwa PV wykonuje się na podłożu krzemowym, którego grubość wynosi zwykle 200÷500 [μm], co powoduje z wysoką łamliwość płytek krzemowych [24]. Pomimo dużych reżimów podczas procesu produkcyjnego wytworzone ogniwa PV ulegają niekiedy uszkodzeniom mechanicznym w trakcie lub tuż po procesie produkcyjnym (rys. 5. 93). Z punktu widzenia jakości uszkodzone ogniwa PV są w pełni wartościowym produktem. W żadnym wypadku nie powinny być one traktowane jako odpad. Poniżej zaproponowano sposób i możliwości technologiczne wykorzystania uszkodzonych ogniw PV.



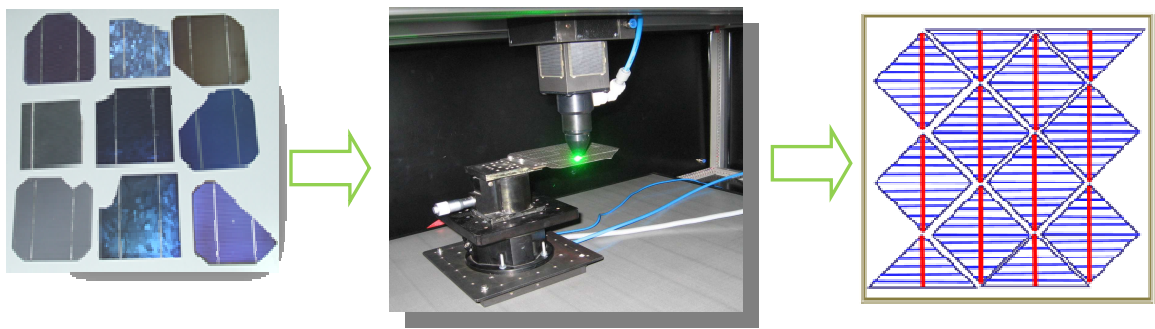
Rys. 5. 93. Przykłady uszkodzeń mechanicznych ogniw PV różnych producentów
(materiał zebrany do badań)

Prezentowane na rys. 5. 93 przykłady uszkodzeń mechanicznych uwidocznione w postaci jednokrotnych lub wielokrotnych pęknięć mogą być spowodowane przez: spiętrzenie naprężeń termicznych tuż po wykonaniu kontaktów elektrycznych lub podczas procesu montażu (łączenia ogniw PV). Wytworzone kompletne ogniwo PV spełniające wymogi jakościowe, pomimo wystąpienia na nim pęknięć można wykorzystać do budowy modułu PV. W tym celu należy z połamanego ogniw PV wyselekcjonować taki obszar na, którym znajdują się główne szyny zbiorcze (rys. 5. 94) , a następnie wyciąć ten obszar za pomocą dostępnych technik.



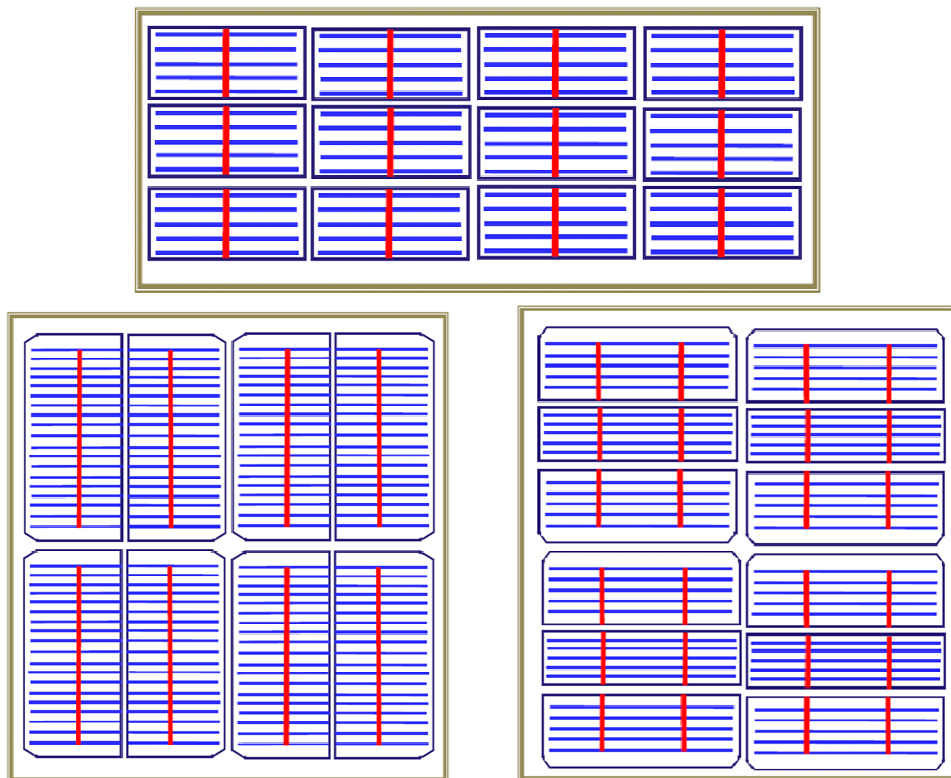
Rys. 5. 94. Przykładowe linie pęknięć powstałe na fabrycznie nowych ogniwach PV
(opracowanie własne)

Najlepszą techniką cięcia ogniw PV na skalę przemysłową jest proponowana już wcześniej technika cięcia laserowego (rys. 5. 95).



Rys. 5. 95. Sposób i możliwości technologiczne wykorzystania połajanych ogniw PV
(opracowanie własne)

Kształty uzyskanych ogniw PV zależą od charakteru przebiegu pęknięcia z tą uwagą, iż wycięta z uszkodzonego ogniwa PV powierzchnia musi zawierać główną szynę zbiorczą. Podyktowane jest to koniecznością wykonania połączeń elektrycznych między wyciętymi ogniwami. Ilość łączonych ze sobą ogniw PV zależy od mocy, jaką chcemy uzyskać na wyjściu modułu PV. Przykładowe schematy modułów PV, wykonanych z połajanych, a następnie przyciętych ogniw przedstawiono poniżej (rys. 5. 96).



Rys. 5. 96. Widok modułów PV uzyskanych, w zależności od kształtu wyciętych i połączonych ogniw PV
(opracowanie własne)

5.19.1. Zagospodarowanie połamanych krzemowych ogniw PV na etapie produkcyjnym- omówienie wyników

Wprowadzenie dodatkowej operacji w procesie produkcyjnym modułów PV, jakim jest ciecie laserowe, wiąże się z pewnymi kosztami, jednakże umożliwia odzyskanie znacznej części ogniw, które uległy uszkodzeniom mechanicznym w procesie produkcyjnym. Zważywszy na duży koszt ogniw PV odzyskiwanie fizycznie dobrych obszarów z fabrycznie nowych lecz pękniętych ogniw PV i późniejsze ich łączenie w moduły PV jest racjonalne i uzasadnione.



Rys. 5. 97. Nadmiernie rozdrobniony odpad pochodzący z uszkodzonych ogniw PV
(materiał badawczy zebrany do prób)

Z kolei z powstałego odpadu w postaci nadmiernie rozdrobnionych ogniw PV powstałych po ciecieniu laserowym, bądź uzyskanego w procesie separacji termicznej (rys. 5. 97) można wytworzyć proszek krzemowy, który również stanowi cenny materiał.

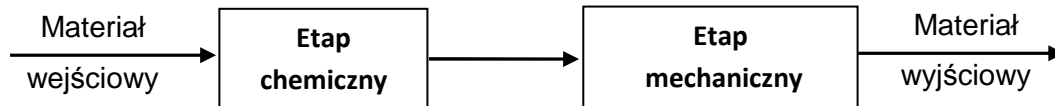
5.20. Wytworzenie proszku krzemowego

Dwa z najistotniejszych problemów do rozwiązania w technologii fotowoltaicznej to: koszt wygenerowania 1 [W_p] i okres zwrotu energii zużytej w procesie produkcji systemów PV (obecnie 1,5 do 2 lat w warunkach eksploatacji Europy Południowej- 1700 [kWh/m²/rok], 2,7÷3,5 lat dla Europy Środkowej- 1000 [kWh/m²/rok]) są wciąż aktualne. Nadal nie osiągnięto wymaganego poziomu redukcji ceny poniżej 3\$ za 1 [W_p] ze względu na wysoki koszt materiału półprzewodnikowego. Koszt ten mógłby być znacząco zredukowany jeżeli zostałyby ograniczone straty podczas cięcia lub proszek mógłby być ponownie użyty (wymaga to opracowania ekonomicznie opłacalnej technologii recyklingu proszku krzemowego).

5.20.1. Proszek krzemowy, uzyskany z uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych

Znaczący udział, który w niedalekiej przyszłości zostanie dodany do odpadu produkcyjnego w postaci proszku krzemowego, jakim jest proszek powstający przy cięciu walców i bloków krzemowych, będzie stanowił proszek krzemowy, który można uzyskać z wyeksploatowanych, zużytych czy mechanicznie uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu.

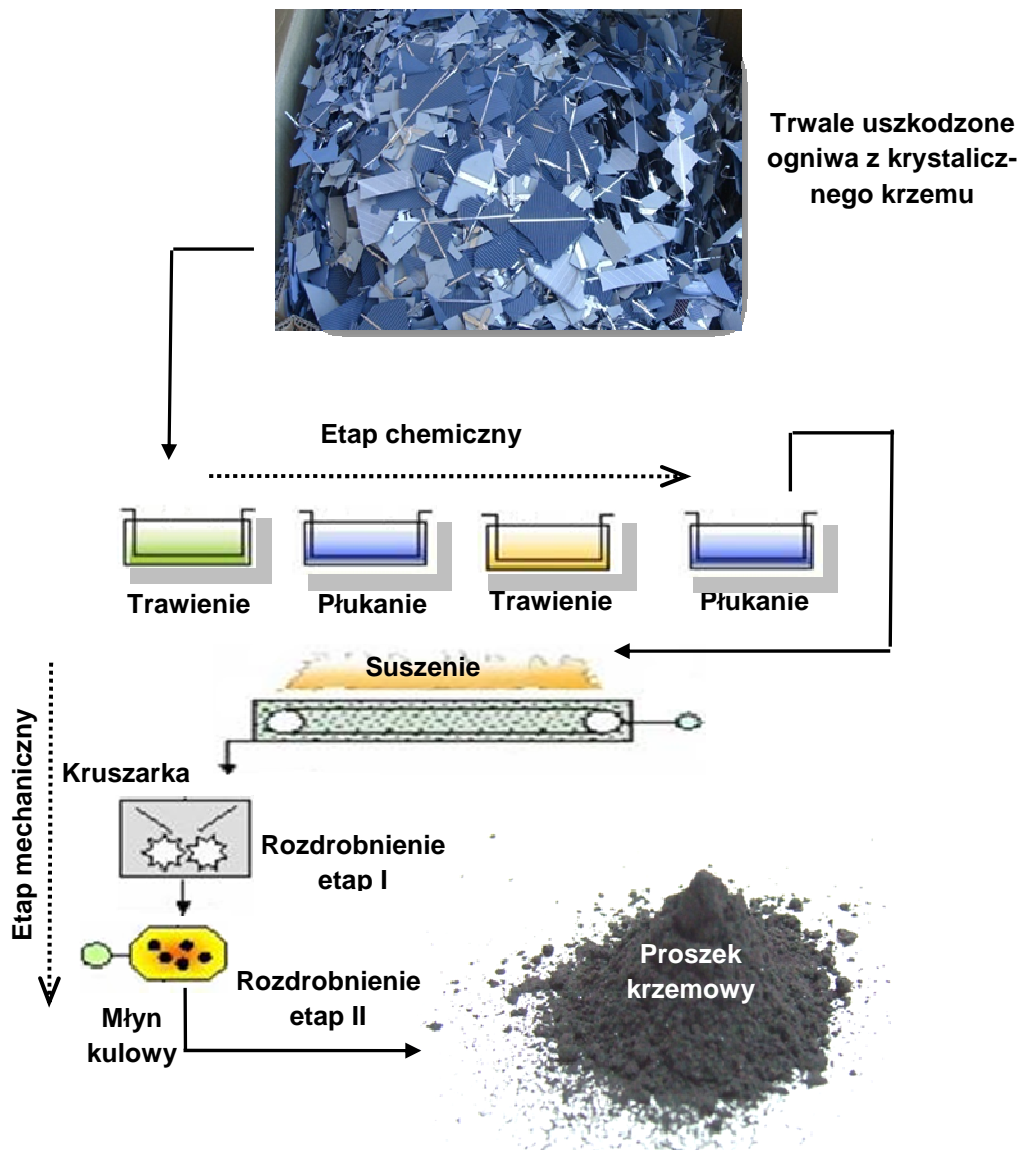
Istotne jest pracowanie skutecznych technologii wykorzystanie tak dużej ilości tego cennego materiału. Wytworzenie proszku krzemowego z uszkodzonych ogniw krzemowych jest stosunkowo proste i wymaga zastosowania odpowiednio zaplanowanych procesów chemicznych i mechanicznych (rys. 5. 98).



Rys. 5. 98. Etapy wytworzenia proszku krzemowego z odzyskanych w procesie recyklingu uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych [⁸⁹]

W ramach prowadzonych badań zbudowano stanowisko (rys. 5. 99) i wytworzono proszek krzemowy z uszkodzonych krzemowych ogniw fotowoltaicznych.

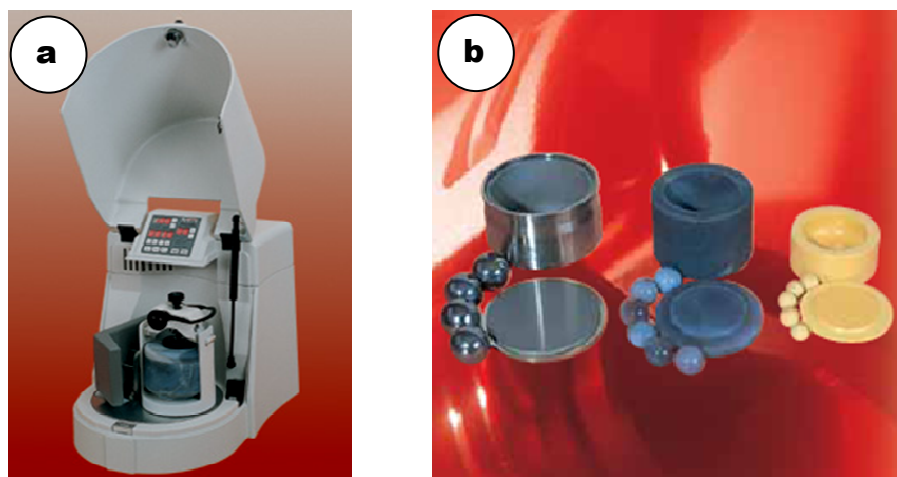
⁸⁹ E. Radziemska, P. Ostrowski, *UTILIZATION OF SILICON POWDER, RECOVERED IN THE PV CELL'S PRODUCTION AND RECYCLING PROCESSES*, Proceedings of ECOpole. Vol. 3, No. 1 (2009), s. 191÷197: 4 rys., 3 tab. - Bibliogr. 3 poz. - ISSN 1898-617X.



Rys. 5. 99. Schemat blokowy stanowisko do wytwarzania proszku krzemowego wytworzonego z uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych [⁹⁰]

Na rys. 5. 100 przedstawiono planetarny młyn kulowy PULVERISETTE 6 oraz wyposażenie dodatkowe, za pomocą którego proszek krzemowy został wytworzony.

⁹⁰ E. Radziemska, P. Ostrowski, UTILIZATION OF SILICON POWDER, RECOVERED IN THE PV CELL'S PRODUCTION AND RECYCLING PROCESSES, Proceedings of ECOpole. Vol. 3, No. 1 (2009), s. 191÷197: 4 rys., 3 tab. - Bibliogr. 3 poz. - ISSN 1898-617X.



Rys. 5. 100. Widok: a- planetarny młyn kulowy PULVERISETTE 6, b- wyposażenie dodatkowe [⁹¹]

W tabeli 5. 19 zestawiono wybrane rozmiary proszku krzemowego pochodzących z różnych źródeł z proszkiem krzemowym wytworzonym ze zużytych ogniów PV.

Tabela. 5. 19. Opad w postaci proszku krzemowego możliwy do zagospodarowania wg [4], [⁹²]

Lp.	Typ proszku krzemowego	Rozmiar cząstek [μm]
1.	Wysokiej czystości do zastosowań elektronicznych	75÷150
2.	Metalurgiczny (98,5%, nierozdrabniany)	32÷125
3.	Metalurgiczny (98,5%, rozdrabniany)	<32
4.	Proszek krzemowy (odpad po cięciu)	6÷30
5.	Ręcznie mielony, monokrystaliczny domieszkowany p+, rezystywność 1-1,2 [mΩ·cm]	75÷15, po przesianiu <38
6.	NanoSi TM	0,0005÷0,5
7.	<u>Proszek krzemowy wytworzony z uszkodzonych ogniów PV</u>	<u>2,1÷12,3</u>

⁹¹ Materiały otrzymane od firmy FRITSCH GmbH

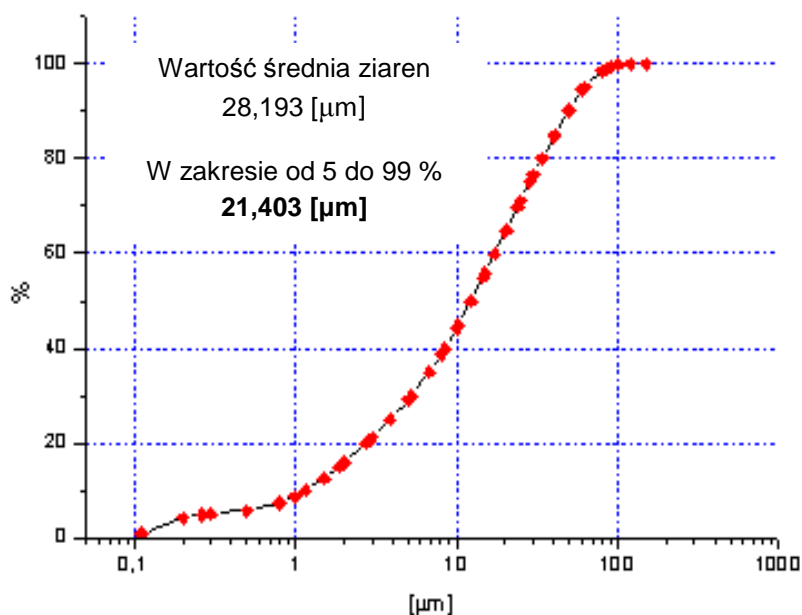
⁹² E. Radziemska, P. Ostrowski, UTILIZATION OF SILICON POWDER, RECOVERED IN THE PV CELL'S PRODUCTION AND RECYCLING PROCESSES, Proceedings of ECOpole. Vol. 3, No. 1 (2009), s. 191÷197: 4 rys., 3 tab. - Bibliogr. 3 poz. - ISSN 1898-617X.

W procesie recyklingu uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych możliwe było wytworzenie proszku krzemowego o różnym uziarnieniu (tabela 5. 20).

Tabela. 5. 20. Uzyskane wartości uziarnienia, w zależności od charakteru prowadzonego procesu [93]

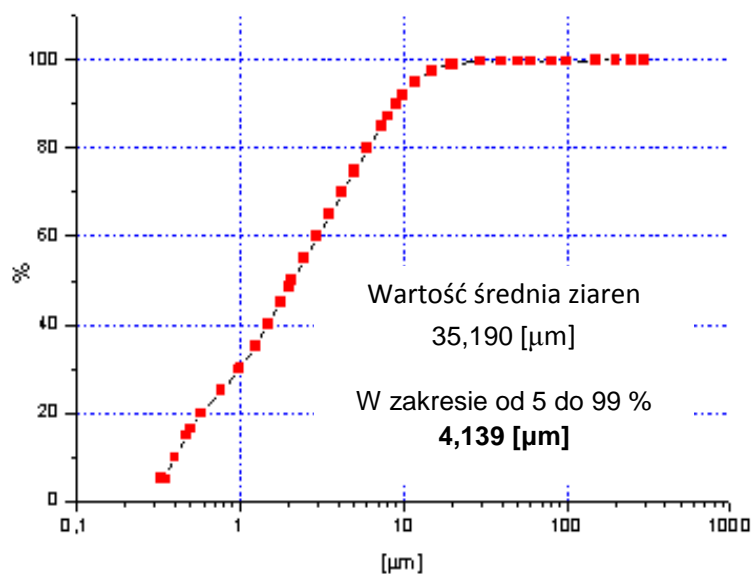
Nr. pr.	Mat.	Mas próbki [g]	Rozdrobnienie wstępne [mm]	Młyn kulowy [obr/min]	Czas prowadzenia procesu [min]		Średnica kul [mm]	Wartości uziarnienia [μm] $d_{50} < 50$
					na sucho	na mokro		
1	Płytki Si	78	3÷4	650	3	–	20	12,3
2	Płytki Si+ 50 [ml] H ₂ O	78	3÷4	650	–	15	20	4,3
						30	20	2,9
						55	20	2,1
3	Płytki Si	40	1÷4	480	40	–	10	4
							20	5,5

Poniżej (rys. 5. 101 i 5. 102) przedstawiono rozkład uziarnienia dla wybranych próbek.



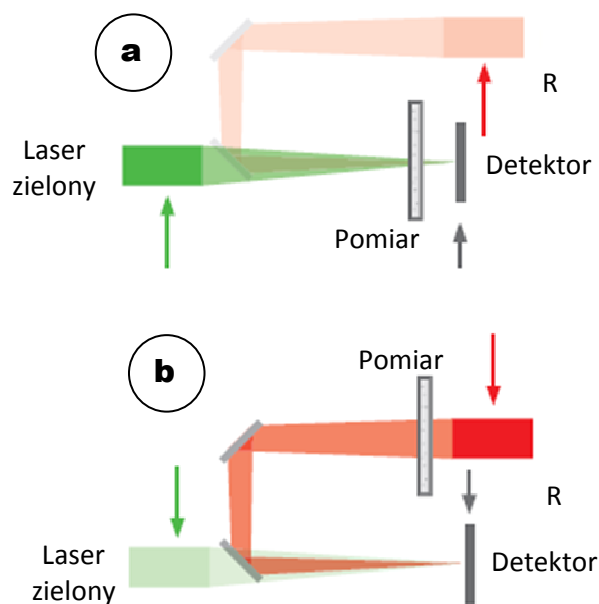
Rys. 5. 101. Rozkład uziarnienia dla próbki nr 2 - uzyskany po 3 [min] procesu prowadzonego na sucho

⁹³ E. Radziemska, P. Ostrowski, UTILIZATION OF SILICON POWDER, RECOVERED IN THE PV CELL'S PRODUCTION AND RECYCLING PROCESSES, Proceedings of ECOpole. Vol. 3, No. 1 (2009), s. 191÷197: 4 rys., 3 tab. - Bibliogr. 3 poz. - ISSN 1898-617X.



Rys. 5. 102. Rozkład uziarnienia dla próbki nr 2 - uzyskany po 55 [min] procesu prowadzono na mokro

Do pomiarów cząstek oraz ich rozkładu zastosowano Laser Particle Sizer ANALYSETTE 22 NanoTec (rys. 5. 103).



Rys. 5. 103. Laser Particle Sizer ANALYSETTE 22
a- sposób pomiaru małych cząstek, b- sposób pomiaru dla dużych cząstek [94]

Następnie uzyskany proszek poddano procesowi scalenia, w celu ułatwienia późniejszego przetwarzania.

⁹⁴ Materiały otrzymane od firmy FRITSCH GmbH.

Spośród najważniejszych właściwości proszków najistotniejszymi są:

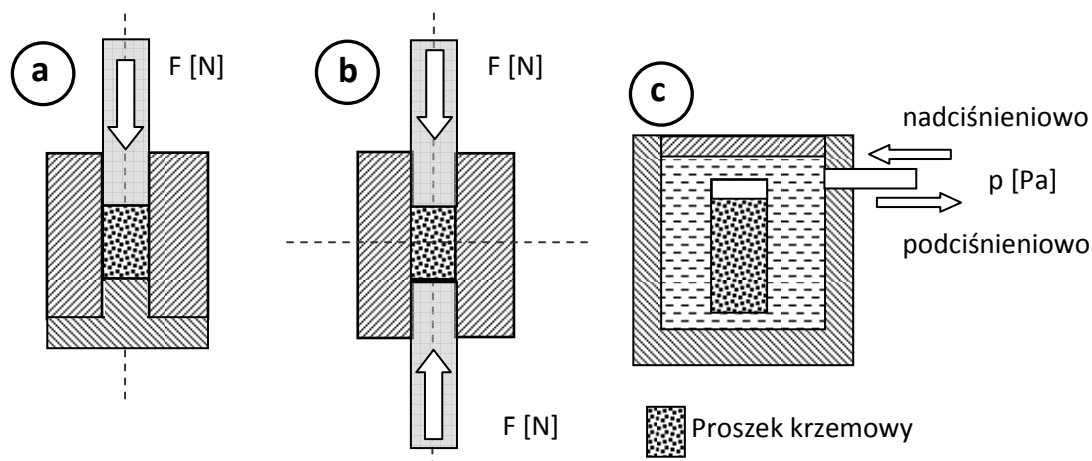
- wielkość cząstek;
- kształt cząstek;
- stan powierzchni;
- mikrostruktura;
- wartość zaadsorbowanych na powierzchni gazów;
- ilość tlenków na powierzchni.

5.21. Zagospodarowanie proszku krzemowego, wytworzonego z odzyskanych w procesie recyklingu uszkodzonych ogniw PV

Prasowanie proszków jest podstawowym procesem przekształcania proszku w tym wypadku niemetali (krzemu) w trwałą wypraskę, kształtkę. Wypraska powstaje w wyniku umieszczenia proszku w odpowiedniej formie (rys. 5. 104) i przyłożenia siły bądź ciśnienia.

5.21.1. Prasowanie proszku krzemowego w temperaturze pokojowej bez środka wiążącego

Przed prasowaniem proszek musi być płukany w 40% roztworze wodnym kwasu fluorowodorowego z etanolem (50: 50) – etanol zwiększa zwilżanie, natomiast HF usuwa tlenki. Następnym etapem jest płukanie w wodzie destylowanej i etanolu oraz filtrowanie z użyciem filtra 0,22 [μm] PTFE (polytetrafluoroetylen) i suszenie.



Rys. 5. 104. Schemat prasowania: a – jednostronnego, b – dwustronnego, c – izostatycznego [95]

Cały etap trwa najwyżej 30 [min]. Proszek ten jest pakowany do tygla ze stali nierdzewnej, polerowanego wewnątrz i umieszczany między płytami prasy hydraulicznej pod ciśnieniem 100÷1000 [MPa]. Prasowanie odbywa się przez 5 minut w temperaturze pokojowej w próżni 10^{-4} [mmHg] [4]. Jednym ze sposobów zagospodarowania proszku krzemowego jest praso-

⁹⁵ E. Radziemska, P. Ostrowski, UTILIZATION OF SILICON POWDER, RECOVERED IN THE PV CELL'S PRODUCTION AND RECYCLING PROCESSES, Proceedings of ECOpole. Vol. 3, No. 1 (2009), s. 191÷197: 4 rys., 3 tab. - Bibliogr. 3 poz. - ISSN 1898-617X.

wanie na zimno bez użycia środka wiążącego, w wyniku którego otrzymuje się wypraskę o kształcie i wymiarach, zależnych od użytej matrycy.

5.21.2. Prasowanie proszku krzemowego w podwyższonej temperaturze z wykorzystaniem środka wiążącego

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

5.21.3. Zagęszczanie proszku krzemowego, wytworzonego z uszkodzonych ogniw PV

Proszek krzemowy otrzymano w wyniku zastosowania odpowiednio opracowanego procesu chemicznego oraz mechanicznego. W procesie chemicznym następuje oczyszczenie powierzchni uszkodzonych ogniw krzemowych i wyizolowanie oczyszczonego podłoża krzemowego. Otrzymane podłoże krzemowe kierowane jest to procesów rozdrabniających (kruszar-ka- planetarny młyn kulowy). Uzyskany proszek krzemowy przeanalizowano pod kątem rozkładu wielkości cząsteczek uzyskano rozdrobnienie na poziomie 2,1÷12,3 [µm] [68]. Następnie scharakteryzowano uzyskany proszek określając:

- Gęstość nasypową, którą określono jako stosunek masy luźno zasypanego proszku do jego objętości.

$$\rho_n = \frac{m}{V_n} \left[\frac{g}{cm^3} \right], \quad (26)$$

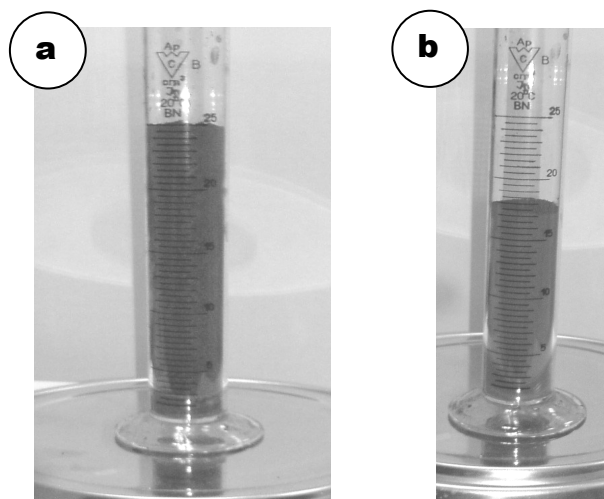
gdzie:

m- masa proszku [g];

V_n- objętość luźno nasypanego proszku [cm³].

Zależy ona od rodzaju materiału oraz od kształtu, wielkości i rozkładu cząstek oraz od wszystkich czynników, wpływających na tarcie między cząsteczkami proszku.

- Gęstość nasypową z usadem, którą uzyskano przez stosowanie wibracji (rys. 5. 105).



Rys. 5. 105. Wyznaczenie gęstości nasypowej i gęstości nasypowej z usadem:
 a – cylinder wypełniony proszkiem krzemowym do objętości 25 cm³, b – usad proszku krzemowego w cylindrze miarowym [⁹⁶]

Wartość gęstość nasypową z usadem wyznaczono na podstawie zależności:

$$\rho_u = \frac{m}{V_u} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (27)$$

gdzie:

V_u – objętość proszku poddanego utrząsaniu aż do momentu uzyskania stałej objętości [cm³].

W tabeli 5. 21 przedstawiono wyliczone wartości średnie gęstości nasypowej ρ_n i gęstości nasypowej z usadem ρ_u dla proszku krzemowego wytworzonego z odzyskanych w procesie recyklingu uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych.

Tabela. 5. 21. Zestawienie uzyskanych wartości gęstości dla trzech próbek proszku krzemowego [⁹⁷]

Nr próby	$\rho_n \left[\frac{g}{cm^3} \right]$	$\rho_u \left[\frac{g}{cm^3} \right]$	$\frac{\rho_u}{\rho_n} *$
1	0,61784	0,8826	1,42852
2	0,5978	0,9057	1,51505
3	0,6212	0,8875	1,42868
Wartość średnia	0,61228	0,891933	1,45674

* - im bliższy jedności jest stosunek gęstości nasypowej z usadem do gęstości nasypowej bez usadu, tym łatwiej kontrolować powtarzalność

⁹⁶ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.

⁹⁷ E. Radziemska, P. Ostrowski, UTILIZATION OF SILICON POWDER, RECOVERED IN THE PV CELL'S PRODUCTION AND RECYCLING PROCESSES, Proceedings of ECOpole. Vol. 3, No. 1 (2009), s. 191÷197: 4 rys., 3 tab. - Bibliogr. 3 poz. - ISSN 1898-617X.

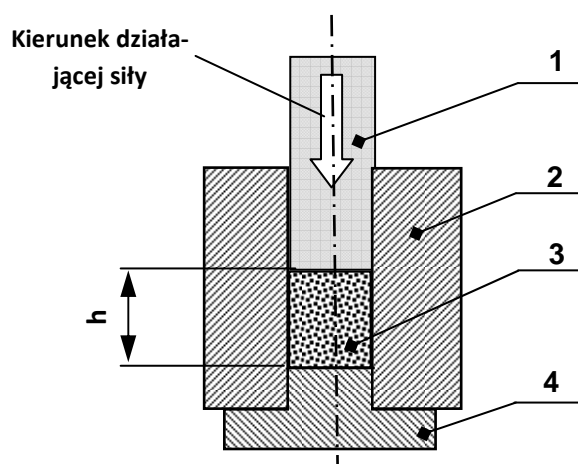
W celu zagęszczenia otrzymanego proszku krzemowego zastosowano prasowanie jednoosiowe jednostronne.

Uzyskany proszek krzemowy wytworzony z uszkodzonych ogniw PV (rys. 5. 106) poddano procesowi zagęszczenia, zastosowano prasowanie na zimno, w matrycy o kształcie cylindrycznym bez środka wiążącego.



Rys. 5. 106. Wytworzony proszek krzemowy [⁹⁸]

W celu zagęszczenia otrzymanego proszek umieszczono w formie (rys. 5. 107), a następnie przyłożono zmieniającą się w czasie siłę nacisku działającą w osi stempla od jego górnej strony.



Rys. 5. 107. Forma do prasowania proszku krzemowego
1 – stempel główny, 2 – matryca, 3 – zagęszczany proszek krzemowy, 4 – stempel dolny
(opracowanie własne)

Stopień sprasowania proszku krzemowego zależy od ciśnienia prasowania, które określa wzór:

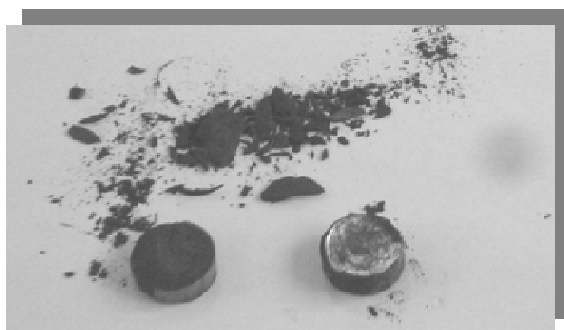
$$p = \frac{F}{A} [MPa] \quad (28)$$

gdzie:

F – wartość działającej siły stempla [N];
A – pole powierzchni stempla górnego [mm²].

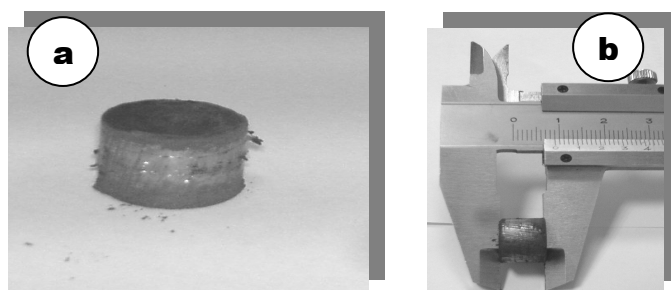
⁹⁸ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.

Pozytywny efekt prasowania proszku krzemowego zależy od wielu czynników, a w szczególności od własności reologicznych zagęszczanego proszku. Na rys. 5. 108 pokazano przykład niekorzystnego rozwarstwienia próbki po wyjęciu z matrycy.



Rys. 5. 108. Rozwarstwienie prasowanej próbki [⁹⁹]

Uzyskanie trwałej kształtki (wypraski) z sypkiego proszku uzależnione jest od wilgotności oraz kształtu, średnicy zagęszczanych ziaren oraz sposobu ułożenia cząstek (regularny luźny, piramidalny, tetradendryczny itp.). W celu poprawienia prasowalności możliwe jest wprowadzenia środka wiążącego, który jednak może wpłynąć niekorzystnie na czystość materiału finalnego. Na rys. 5. 109a i 5.109b przedstawiono uzyskaną próbkę oraz sposób pomiaru wielkości geometrycznych, celem wyznaczenia gęstości uzyskanej wypraski. Przed przystąpieniem do zagęszczania proszku przygotowano odpowiednią ilość wsadu, odmierzając go na wadze analitycznej. Po uzyskaniu wypraski poddano ją kolejnemu ważeniu z dokładnością 0,02 [g].



Rys. 5. 109. Widok: a - uzyskanej wypraski, b - pomiary wielkości geometrycznych wytworzonej pastylki [¹⁰⁰]

Gęstość pozorną próbki po sprasowaniu określono wg wzoru:

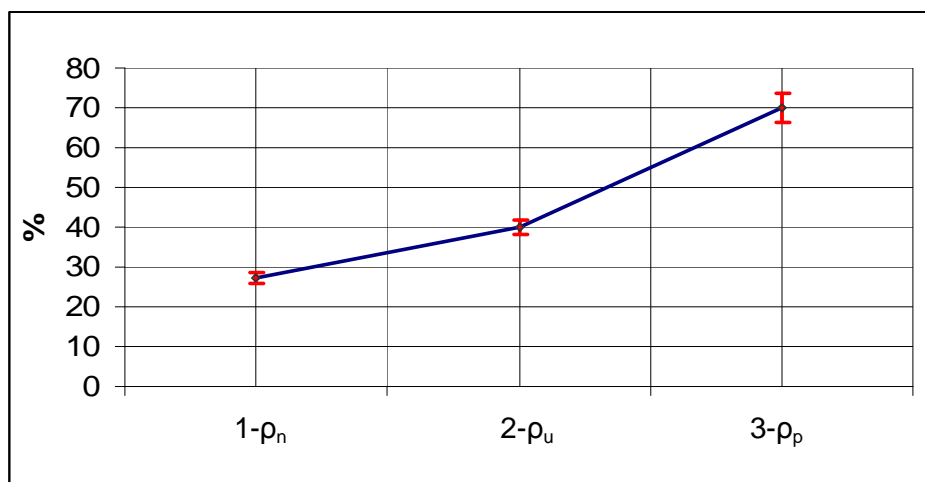
$$\rho_p = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d^2 \cdot h} = 1561,14 \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (29)$$

gdzie: ρ_p – gęstość pozorną [kg/m³];
 m – masa wypraski [kg];
 d – średnica wypraski (m);
 h – wysokość wypraski (m).

⁹⁹ Zdjęcia wykonano podczas realizacji badań.

¹⁰⁰ Jak wyżej.

Próbka (rys. 5. 109b) posiadała następujące wymiary: wysokość $h = 12$ [mm] oraz średnicę $d = 9$ [mm], a jej masa $m = 1,589$ [g]. Przy zastosowanym ciśnieniu uzyskano 70 % zagęszczenia proszku krzemowego w stosunku do materiału rodzimego. Na rys. 5. 110 przedstawiono wykres zmiany gęstości proszku krzemowego, w stosunku do materiału rodzimego w funkcji ciśnienia. Punkt 1 na rys. 5. 110 odpowiada wartości gęstości nasypowej ρ_n bez usadu, punkt 2- gęstości nasypowej z usadem ρ_u oraz punkt 3- gęstości uzyskanej wypraski ρ_p po zagęszczeniu przy użyciu prasy.



Rys. 5. 110. Procentowa zmiana gęstości proszku krzemowego, w stosunku do materiału rodzimego z zaznaczeniem 5-cio procentowej zmiany wartości ($\pm 2,5\%$)
(opracowanie własne)

Scalenie proszku krzemowego, wytworzonego z uszkodzonych ogniów PV z krystalicznego krzemu wpływa korzystnie na możliwości jego transportu, ogranicza starty w wyniku pylenia, jak i przygotowanie do procesów dalszego jego przetwarzania i wykorzystania jako materiału, stanowiącego dodatek w procesach metalurgicznych.

5.21.4. Omówienie wyników prób wytwarzania proszku krzemowego

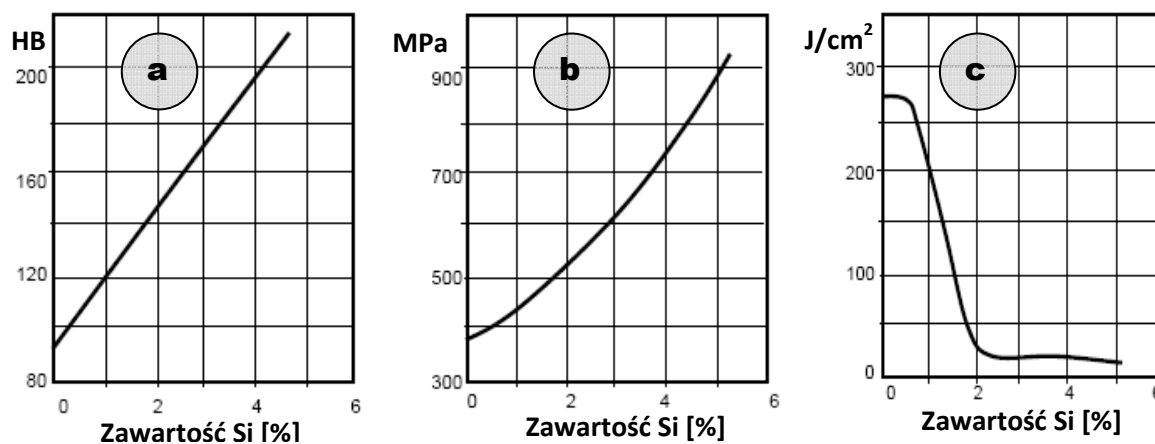
W wyniku przeprowadzonych prób wytworzono proszki krzemowe, który można zastosować jako dodatek (pierwiastek stopowy). Stale stopowe są stopami żelaza z węglem i celowo wprowadzonymi innymi pierwiastkami, zwanymi dodatkami stopowymi, których zawartość przekracza umowne ilości, przyjęte dla domieszek w stalach węglowych. Udział domieszek nie powoduje wyraźnego wpływu na właściwości stali, natomiast wyższa zawartość pierwiastka, określanego mianem dodatku stopowego, skutecznie wpływa na właściwości, niezależnie od tego, czy są to tysięczne części procenta, czy kilkadziesiąt procent.

Celem wprowadzenia dodatku stopowego może być:

- uzyskanie określonych właściwości wytrzymałościowych,
- nadanie specjalnych właściwości chemicznych lub fizycznych,

- podwyższenie hartowności,
- poprawienie efektów obróbki cieplnej,
- poprawienie właściwości technologicznych.

Najczęściej stosowanymi dodatkami stopowymi w stalach konstrukcyjnych są: Mn, Si, Cr, Ni, Mo, rzadziej V, W, Ti, Al, Nb. Udział poszczególnego pierwiastka stopowego nie przekracza 2÷3%, przy ograniczonej zawartości węgla od około 0,1 do 0,5%, wynikającej z potrzeby zachowania dobrej ciągliwości stali przy jej wystarczającej wytrzymałości. Tylko stale o wymaganych specjalnych właściwościach, jak np.: wysoka granica sprężystości w stalach sprężynowych bądź duża twardość i odporność na ścieranie w stalach na łożyska toczne, mają wyższą zawartość węgla, ale nie przekracza ona 1%. Dodatki stopowe, rozpuszczając się w ferrycie, tworzą roztwór różno węzłowy, zwany ferrytem stopowym. Ferryt umacnia się silnie pod wpływem pierwiastków o odmiennych sieciach przestrzennych niż żelazo α , np.: Mn, Si, Ni (rys. 5. 111a). Pierwiastki o strukturach izomorficznych z żelazem α , jak: Cr, W, Mo, utwardzają je znacznie słabiej. Podobny jest wpływ tych pierwiastków na wytrzymałość na rozciąganie (rys. 5. 111b). Krzem silnie zmniejsza udarność ferrytu, podobnie jak wolfram, molibden oraz mangan (przy zawartości ponad 1,5%) oraz chrom (przy zawartości ponad 3%) (rys. 5. 111c).



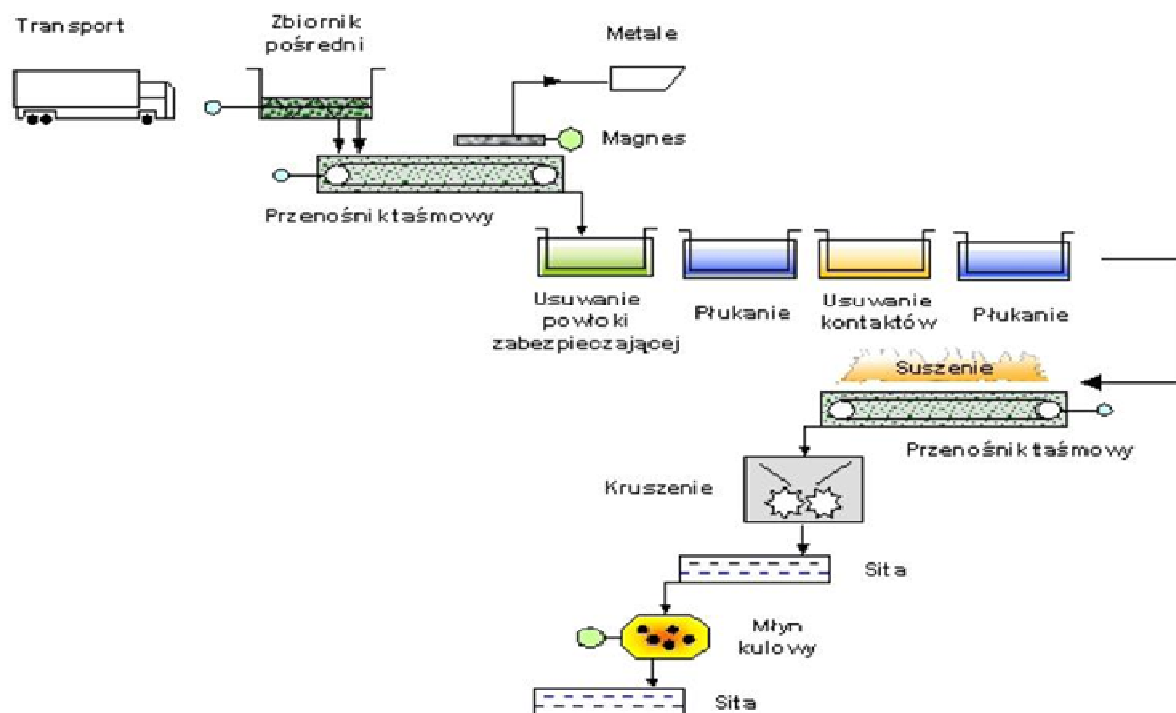
Rys. 5. 111. Wpływ zawartości krzemu na właściwości mechaniczne ferrytu: a -twardość, b -wytrzymałość na rozciąganie, c -udarność [47]

Otrzymany w wyniku procesu recyklingu ogniw i modułów PV proszek krzemowy może być zatem z powodzeniem zastosowany jako dodatek stopowy.

6. Koncepcja półautomatycznej instalacji recyklingu krzemowych ogniw PV

6.1. Projekt koncepcyjny instalacji recyklingu

Poniżej (rys. 6. 1) przedstawiono schematycznie opracowany projekt półautomatycznej instalacji recyklingu krzemowych modułów słonecznych w skali laboratoryjnej. Głównym celem projektowanej półautomatycznej instalacji będzie realizacja etapu chemicznego recyklingu ogniw z mono- i polikrystalicznego krzemu. Instalacja ta umożliwi odzysk pojedynczych sprawnych płytek krzemowych, a w przypadku trwale uszkodzonych ogniw PV – odzysk materiału bazowego (wysoko- czystego krzemu). Projektowana instalacja jest przystosowana do wykorzystania w warunkach laboratoryjnych.



Rys. 6. 1. Koncepcja planowanej linii technologicznej do odzysku krzemu wysokiej czystości ^[101]

Recykling zużytych ogniw PV polega na zastosowaniu mikroobróbki chemicznej, w której ze zużytego ogniwa PV usunięte zostają odpowiednio:

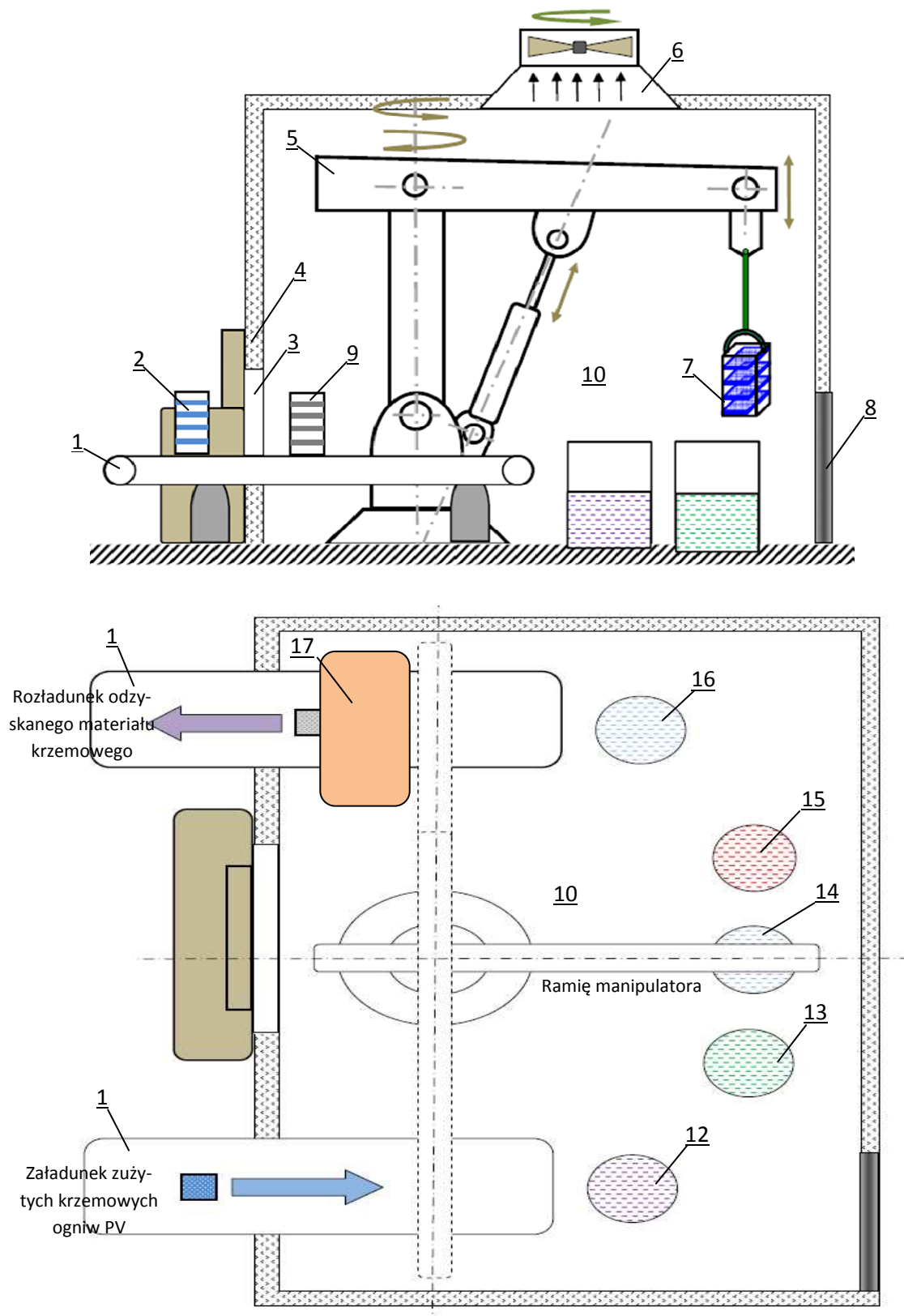
¹⁰¹ Radziemska Ewa, Ostrowski Piotr, *RECYCLING AND REUSE TREATMENT OF PHOTOVOLTAIC SYSTEMS*, Proceedings of ECOpole, Society of Ecological Chemistry and Engineering. Vol. 2, nr 1 (2008), s. 237÷242: 7 rys., 2 tab. - Bibliogr. 8 poz. - ISSN 1898-617X.

- warstwa antyrefleksyjna;
- metalizacja przednia i tylna;
- złącze p- n.

Proces prowadzony jest z wykorzystaniem następującej grupy trójskładnikowych mieszanin roztwarzających:

1. HNO_3 : HF: $\text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$;
2. HNO_3 : HF: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Br}_2$;
3. HNO_3 : HF: CH_3COOH ;
4. HF : H_2O_2 : H_2O ;
5. H_2SiF_6 : HNO_3 : CH_3COOH ;
6. HNO_3 : CH_3COOH : HF + KJ;
7. HNO_3 : HF: $\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$.

Obróbka chemiczna prowadzona jest w temperaturze z zakresu $60 \div 80$ [$^{\circ}\text{C}$], w czasie nie przekraczającym kilku minut. Automatyzacja procesów recyklingu krzemowych ogniw PV może być przeprowadzona w zakresie obróbki chemicznej, nie jest wykluczone także wprowadzenie rozwiązań automatycznych w odniesieniu do obróbki termicznej (delaminacji modułów PV), przy zastosowaniu pieców specjalnej konstrukcji. Automatyzacja jednakże może objąć swym zakresem jedynie te czynności, które wcześniej zostaną zmechanizowane. Na rys. 6. 2 oraz 6. 3 przedstawiono koncepcję półautomatycznej instalacji do recyklingu krzemowych ogniw fotowoltaicznych z przeznaczeniem do realizacji mikroobróbki chemicznej. Zaletą prezentowanej instalacji jest możliwość prowadzenia automatycznego procesu obróbki chemicznej zużytych ogniw krzemowych, jednakże załadunek i wyładunek ogniw fotowoltaicznych i odzyskanych płytek krzemowych odbywa się ręcznie. Parametry kontrolowane to przede wszystkim: czas roztwarzania, temperatura oraz stężenie stosowanych roztworów trawiących. Pomiar stężenia roztworów trawiących realizowany jest dla mieszaniny jedno składnikowej za pomocą konduktometru, natomiast dla mieszanin wieloskładnikowych (trójskładnikowych) za pomocą metody ultradźwiękowej (rys. 6. 5). Zamknięcie hydrauliczne kuwet trawiących, zabezpieczające przed nadmierną utratą rozgrzanego czynnika poprzez parowanie z zastosowaniem chłodnicy odprowadzającej ciepło, przedstawionej na rys. 6. 4. Prezentowany projekt urządzenia do odzysku materiałów z krzemowych ogniw fotowoltaicznych, charakteryzuje się tym, że kasetę zawierającą zużyte krzemowe ogniwo jest umieszczona na przenośniku taśmowym, kończącym się w zamkniętej przestrzeni roboczej, gdzie znajduje się manipulator, z ruchomym ramieniem zakończonym chwytakiem do kasety. Na powierzchni dolnej przestrzeni roboczej znajdują się kolejno ustawione wanna ultradźwiękowa z rozpuszczalnikiem, zbiornik z roztworem zasady, zbiornik z wodą dejonizowaną, zbiornik z roztworem mieszaniny trawiącej na bazie kwasu fluorowego, zawierającej kwas azotowy, która jest zamknięta pokrywą z podłączoną chłodnicą zwrotną. Na końcu umieszczony jest kolejny zbiornik z wodą dejonizowaną i suszarka, a zamknięta przestrzeń robocza ma w górnej części zamontowany wyciąg, zaś w bocznej ścianie znajduje się wejście dla obsługi.



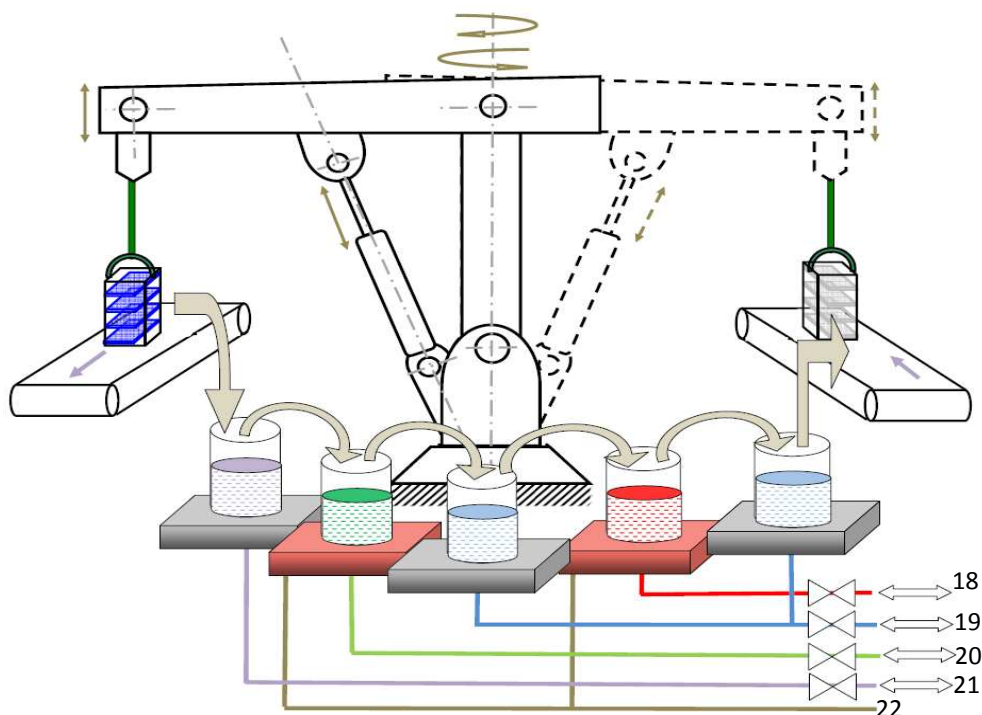
Rys. 6. 2. Instalacja do odzysku materiałów z krzemowych ogniw PV- widok główny i widok z góry ^[102]

¹⁰² E. Radziemska, P. Ostrowski, Kozera Franciszek, SPOSÓB I URZĄDZENIE DO KONTROLOWANEGO I AUTOMATYCZNEGO ODZYSKU MATERIAŁÓW Z KRZEMOWYCH OGNIW FOTOWOLTAIKZNYCH. Zgłoszenie patentowe nr P 389528 A1 z dnia 10.11.2009.

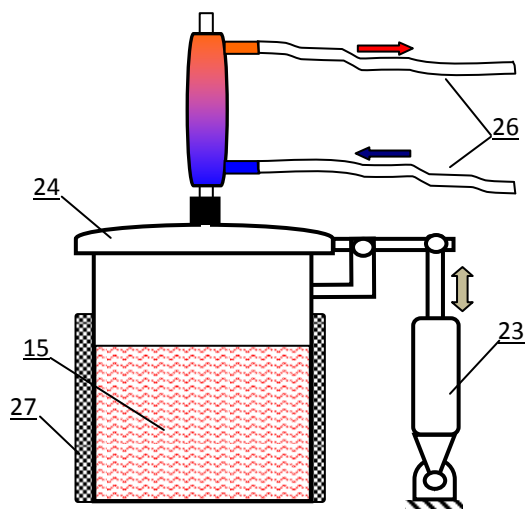
6.1.1. Opis instalacji do odzysku materiałów ze zużytych krzemowych ogniw PV

Urządzenie do odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych posiada kasetę (2) ze zużytym krzemowym ogniwem umieszczoną na przenośniku taśmowym (1) kończącym się w zamkniętej przestrzeni roboczej (10). W przestrzeni roboczej (10) znajduje się manipulator (5) z ruchomym ramieniem zakończonym chwytakiem (11) do kasety (2). W powierzchni dolnej przestrzeni roboczej (10) są umieszczone kolejno: wanna ultradźwiękowa (12) z rozpuszczalnikiem, zbiornik (13) z roztworem zasady, dalej zbiornik (14) z wodą dejonizowaną, zbiornik (15) z roztworem mieszaniny trawiącej na bazie kwasu fluorowego, która jest zamknięta pokrywą (24) z podłączoną chłodnicą zwrotną (25). Na końcu umieszczony jest zbiornik (16) z wodą dejonizowaną, a następnie suszarka (17). Zamknięta przestrzeń robocza (10) ma w górnej części zamontowany wyciąg (6), a w bocznej wejście dla obsługi (8).

Odzysk materiałów krzemowych rozpoczyna się od transportu załadowanych do kasety (2), zużytych krzemowych ogniw PV. Za pośrednictwem przenośnika taśmowego (1) kasetę ze zużytymi ogniwami PV wprowadzana jest do zamkniętej przestrzeni roboczej (10). Następnie ogniwa PV za pośrednictwem chwytaka manipulatora zostają przeniesione i zanurzone w wannie ultradźwiękowej (12), wypełnionej rozpuszczalnikiem celem ich oczyszczenia. Następnie manipulator przenosi opłukane ogniwa do zbiornika (13), gdzie następuje usuwanie metalizacji Al. Następnie po trawieniu w roztworze KOH, w temperaturze 40 [°C] o stężeniu 30% ogniwa są płukane w wodzie dejonizowanej w zbiorniku (14). W kroku kolejnym manipulator przenosi ogniwa PV z pozbawioną metalizacją Al do zbiornika (15), gdzie ma miejsce kolejna obróbka chemiczna w roztworze kwasowym (mieszanina trójskładnikowa). Proces realizowany jest w (10) temperaturze 40 [°C]. Proces, w wyniku którego zostaje usunięta warstwa antyrefleksyjna, metalizacja srebrna oraz złącze p- n, realizowany jest przykładowo w temperaturze 50 [°C]. Następnie tak odzyskane podłoże krzemowe przenoszone jest do zbiornika (16), gdzie jest płukane w wodzie dejonizowanej. W etapie ostatnim ramię manipulatora (5) przenosi opłukane płytki na przenośnik taśmowy (1), za pomocą którego odzyskany materiał opuszcza przestrzeń roboczą (10) i podlega jednoczesnemu suszeniu w strumieniu gorącego powietrza (rys. 6. 2÷6. 4).



Rys. 6. 3. Półautomatyczna instalacja recyklingu krzemowych ogniw fotowoltaicznych – sposób doprowadzenia mediów chemicznych i energetycznych [¹⁰³]



Rys. 6. 4. Zamknięcie hydrauliczne kuwet trawiących (zabezpieczające przed nadmierną utratą rozgrzanego czynnika (parowanie)- z zastosowaniem chłdnicy odprowadzającej ciepło [¹⁰⁴]

Urządzenie pozwala na realizację procesu dla krzemowych ogniw PV, na których wykonano metalizację Al lub Ag lub ich kombinację Al i Ag. Prowadzenie procesu jest możliwe w regulowanej temperaturze, różnej dla środowiska kwasowego jak i zasadowego. Prezentowana instalacja umożliwi realizację obróbki chemicznej zużytych, uszkodzonych, połamanych oraz wyeksploatowanych krzemowych ogniw PV dla typu: polikrystalicznego i monokrystalicznego.

¹⁰³. E. Radziemska, P. Ostrowski, Kozera Franciszek, SPOSÓB I URZĄDZENIE DO KONTROLOWANEGO I AUTOMATYCZNEGO ODZYSKU MATERIAŁÓW Z KRZEMOWYCH OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH. Zgłoszenie patentowe nr P 389528 A1 z dnia 10.11.2009.

¹⁰⁴ Jak wyżej.

go. Urządzenie umożliwia automatyczne i kontrolowane odzyskiwanie materiałów ze zużytych i uszkodzonych ogniw PV zarówno dla kilkunastu jak i kilkuset takich elementów jednocześnie.

6.2. Przykłady realizacji procesu recyklingu zużytych krzemowych ogniw PV

Poniżej przedstawiono przykłady odzysku materiałów konstrukcyjnych z krzemowych ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem opracowanej instalacji.

6.2.1. Przykład 1- HNO_3 : HF : CH_3COOH + Br_2

Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny kwasowej HNO_3 : HF : CH_3COOH + Br_2 . Zużyte krzemowe ogniwo najpierw poddaje się oczyszczeniu przez działanie rozpuszczalnika metanolu w wannie ultradźwiękowej, następnie usuwa się metalizację przednią i tylną, działając na ogniwo 30% roztworem wodnym zasady potasowej KOH w temperaturze 60 [°C] w czasie 3 minut. Kolejno zużyte ogniwo płucze się w wodzie dejonizowanej. W dalszym etapie ogniwo poddaje się obróbce chemicznej w roztworze kwasowym 250 [ml] kwasu azotowego 65%, 150 [ml] fluorowodoru 40%, 150 [ml] kwasu octowego 99,5% oraz z dodatkiem utleniacza 3 [ml] wody bromowej, w temperaturze 40 [°C] i w czasie 9 sekund. Następnie płucze się odzyskane podłoże w wodzie dejonizowanej i poddaje suszeniu w strumieniu gorącego powietrza.

6.2.2. Przykład 2- HNO_3 : HF : H_2O + AgNO_3

Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny HNO_3 : HF : H_2O + AgNO_3 . Zużyte krzemowe ogniwo najpierw poddaje się oczyszczeniu działaniem rozpuszczalnika acetonu w wannie ultradźwiękowej, następnie usuwa się metalizację przednią i tylną działając na ogniwo 35% roztworem wodnym zasady potasowej KOH w temperaturze 60 [°C] w czasie 2 minut. Kolejno zużyte ogniwo płucze się w wodzie dejonizowanej. W dalszym etapie ogniwo poddaje się obróbce chemicznej w roztworze kwasowym 20 [ml] kwasu azotowego 65%, 40 [ml] fluorowodoru 40%, 40 [ml] wody oraz z dodatkiem soli 2 [g] azotanu srebra, w temperaturze 40 [°C] i w czasie 25 sekund. Następnie płucze się odzyskane podłoże w wodzie dejonizowanej i poddaje suszeniu w strumieniu gorącego powietrza.

6.2.3. Przykład 3- HNO_3 : HF : CH_3COOH

Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny HNO_3 : HF : CH_3COOH . Zużyte krzemowe ogniwo najpierw poddaje się oczyszczeniu działaniem rozpuszczalnika toluenu w wannie ultradźwiękowej, następnie usuwa się metalizację przednią i tylną działając na ogniwo 30% roztworem wodnym zasady potasowej KOH w

temperaturze 70 [°C] w czasie 2 minut. Kolejno zużyte ogniwo płucze się w wodzie dejonizowanej. W dalszym etapie ogniwo poddaje się obróbce chemicznej w roztworze kwasowym 250 [ml] kwasu azotowego 65%, 150 [ml] fluorowodoru 40%, 150 [ml] kwasu octowego 99,5%, w temperaturze 40°C i w czasie 15 sekund. Następnie płucze się odzyskane podłoże w wodzie dejonizowanej i poddaje suszeniu w strumieniu gorącego powietrza.

6.2.4. Przykład 4- HF: H₂O₂: H₂O

Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny HF: H₂O₂: H₂O. Zużyte krzemowe ogniwo najpierw poddaje się oczyszczeniu działaniem rozpuszczalnika metanolu w wannie ultradźwiękowej, następnie usuwa się metalizację przednią i tylną działając na ogniwo 30 % roztworem wodnym zasady sodowej NaOH w temperaturze 80 [°C] w czasie 2 minut. Kolejno zużyte ogniwo płucze się w wodzie dejonizowanej. W dalszym etapie ogniwo poddaje się obróbce chemicznej w roztworze kwasowym 10 [ml] fluorowodoru 40%, 10 [ml] perhydrolu, 40 [ml] wody w temperaturze 40 [°C] i w czasie 15 minut. Następnie płucze się odzyskane podłoże w wodzie dejonizowanej i poddaje suszeniu w strumieniu gorącego powietrza.

6.2.5. Przykład 5- H₂SiF₆: HNO₃: CH₃COOH

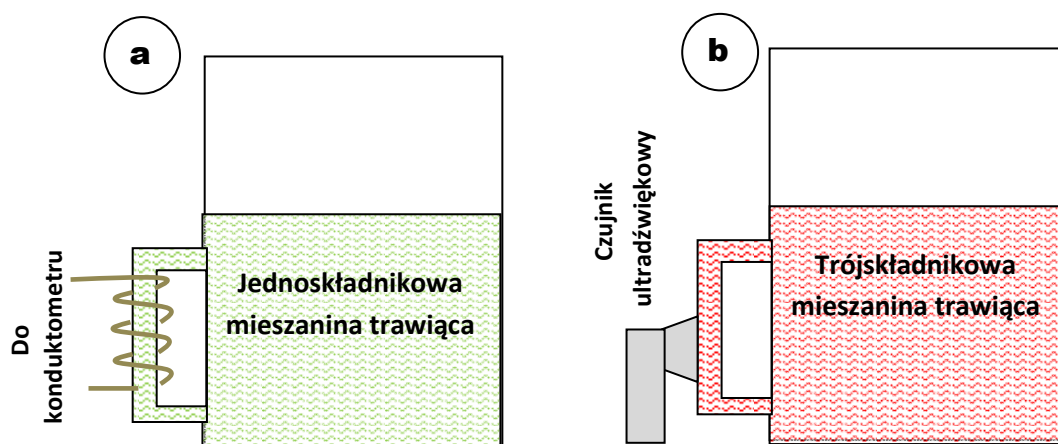
Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny H₂SiF₆: HNO₃: CH₃COOH. Zużyte krzemowe ogniwo najpierw poddaje się oczyszczeniu działaniem rozpuszczalnika metanolu w wannie ultradźwiękowej, następnie usuwa się metalizację przednią i tylną działając na ogniwo 30 % roztworem wodnym zasady sodowej NaOH w temperaturze 60 °C w czasie 3 minut. Kolejno zużyte ogniwo płucze się w wodzie dejonizowanej. W dalszym etapie ogniwo poddaje się obróbce chemicznej w roztworze kwasowym 20 [ml] kwasu fluorokrzemowego 40%, 20 [ml] kwasu azotowego 65%, 20 [ml] kwasu octowego 99,5 %, w temperaturze 40 [°C] i w czasie 7,5 minuty. Następnie płucze się odzyskane podłoże w wodzie dejonizowanej i poddaje suszeniu w strumieniu gorącego powietrza.

6.2.6. Przykład 6- HNO₃: CH₃COOH: HF+ KJ

Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny HNO₃: CH₃COOH: HF+ KJ. Zużyte krzemowe ogniwo najpierw poddaje się oczyszczeniu działaniem rozpuszczalnika metanolu w wannie ultradźwiękowej, następnie usuwa się metalizację przednią i tylną działając na ogniwo 30% roztworem wodnym zasady sodowej NaOH w temperaturze 70 [°C] w czasie 2,5 minuty. Kolejno zużyte ogniwo płucze się w wodzie dejonizowanej. W dalszym etapie ogniwo poddaje się obróbce chemicznej w roztworze kwasowym 300 [ml] kwasu azotowego 65%, 150 [ml] kwasu octowego 99,5 %, 50 [ml] fluorowodoru 40% oraz z dodatkiem soli 12,5 [g] jodku potasu, w temperaturze 40 [°C] i w czasie 10 minut. Następnie płucze się odzyskane podłoże w wodzie dejonizowanej i poddaje suszeniu w strumieniu gorącego powietrza.

6.2.7. Przykład 7- HNO_3 : HF : H_2O + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$

Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny HNO_3 : HF : H_2O + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$. Zużyte krzemowe ogniwo najpierw poddaje się oczyszczeniu działaniem rozpuszczalnika acetonu w wannie ultradźwiękowej, następnie usuwa się metalizację przednią i tylną działając na ogniwo 40 % roztworem wodnym zasady sodowej NaOH w temperaturze 60 [°C] w czasie 2 minut. Kolejno zużyte ogniwo płucze się w wodzie dejonizowanej. W dalszym etapie ogniwo poddaje się obróbce chemicznej w roztworze kwasowym 20 [ml] kwasu azotowego 65%, 40 [ml] fluorowodoru 40%, 40 [ml] wody oraz z dodatkiem soli 2 [g] azotanu miedzi, w temperaturze 40 [°C] i w czasie 2 minut. Następnie płucze się odzyskane podłoże w wodzie dejonizowanej i poddaje suszeniu w strumieniu gorącego powietrza. Pomiar stężenia roztworów trawiących realizowany jest dla roztworu jednoskładnikowego za pomocą konduktometru (rys. 6. 5a), natomiast dla mieszanin wieloskładnikowych (trójskładnikowych) za wykorzystaniem metody ultradźwiękowej (rys. 6. 5b).



Rys. 6. 5. Pomiar stężenia roztworu trawiącego:
a- jednoskładnikowego za pomocą konduktometru,
b- wieloskładnikowych metodą ultradźwiękowej [¹⁰⁵]

¹⁰⁵ E. Radziemska, P. Ostrowski, Kozera Franciszek, SPOSÓB I URZĄDZENIE DO KONTROLOWANEGO I AUTOMATYCZNEGO ODZYSKU MATERIAŁÓW Z KRZEMOWYCH OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH. Zgłoszenie patentowe nr P 389528 A1 z dnia 10.11.2009.

6.3. Dalsze perspektywy rozwoju technologii zagospodarowania i recyklingu zużytych ogniw i modułów PV

Dalsze kierunki badań w zakresie recyklingu zużytych ogniw i modułów PV nie mogą ograniczać się jedynie do ogniw i modułów PV wykonanych na bazie krzemu. Konieczne jest opracowanie technologii recyklingu dla urządzeń fotowoltaicznych wykonanych z takich materiałów półprzewodnikowych jak: GaAs, CdTe, CIS. Od niedawna rozważane są możliwości wytwarzania ogniw PV z materiałów organicznych czy tworzyw sztucznych. W odniesieniu do nowo powstających rozwiązań innowacyjnych należy również proponować metody zagospodarowania odpadów dla urządzeń, będących w stanie przetwarzać w sposób bezpośrednia energię promieniowania słonecznego na energię elektryczną należy stosować narzędzi oceny cyklu życia LCA (*ang. Life Cycle Analysis*), obejmującą wszystkie fazy istnienia rozpatrywanego obiektu technicznego.

W odniesieniu do modułów PV wśród producentów obserwuje się tendencję do zmniejszania grubości ogniw krzemowych. Znaczny spadek grubości podłoża krzemowego w przyszłości może spowodować, iż niemożliwe będzie ich odzyskiwanie na zasadzie wielokrotnego przetwarzania- recykulacji. Wytwarzanie coraz cieńszych ogniw PV może powodować ich nadmierne pękanie, zwłaszcza na etapie produkcji jak i procesu hermetyzacji (laminacji). Z tego względu należy rozwijać kierunki i sposoby związane z możliwością racjonalnego zagospodarowania i ponownego przetwarzania proszków krzemowych, uzyskiwanych z połamanych ogniw PV. W dalszych pracach należy uwzględnić możliwość produkcji nowych ogniw PV z przetopionego proszku krzemowego, wytworzonego ze zużytych ogniw PV. Wskazane jest także przeprowadzenie prób wytworzenia ogniw PV metodami spiekania odzyskanego proszku krzemowego. Wytworzone w ten sposób nowe ogniwo PV może okazać się mniej kosztowne w odniesieniu do ogniwa PV wytworzonego z proszku krzemowego, który poddany został procesowi ponownego przetopienia. Procesy metalurgiczne są znacznie bardziej energochłonne niż wytwarzanie spieków. Podstawowym kryterium (oprócz wskaźników ekonomicznych i ekologicznych) decydującym o charakterze procesu produkcyjnego powinna być jakość, wynikająca z uzyskanych wartości parametrów elektrycznych.

Ponadto prowadzenie recyklingu na skalę przemysłową wymaga zautomatyzowania tych procesów, które wykonywane są w sposób zmechanizowany, a zmechanizowanie tych, które wykonywane są ręcznie, co niesie szereg korzyści, zarówno ekonomicznych, jak i ekologicznych.

7. Podsumowanie i wnioski

Fotowoltaika jest szybko rozwijającą się dziedziną; wzrost ilości instalowanych modułów PV na świecie utrzymuje się na poziomie 40% rocznie. Pierwsze instalacje PV powstały na przełomie lat 90- tych XX wieku. Można przypuszczać, że od roku 2020 na świecie nastąpi wzrost ilości powstających odpadów w postaci zużytych modułów PV. Związane jest to z coraz powszechniejszą tendencją stosowania tego typu rozwiązań w sektorze energetyki rozproszonej. W roku 2009 także w Polsce rozpoczęły działalność firmy zajmujące się montażem i sprzedażą na rynek krajowy w skalę przemysłową modułów PV. Czas eksploatacji modułów PV wynosi 25 lat, po tym okresie stają się one odpadami. Istnieje uzasadniona konieczność opracowania metod recyklingu modułów PV, w przeciwnym razie jedynym sposobem postępowania będzie ich składowanie na wysypiskach. W chwili obecnej brak jest jakiegokolwiek strategii postępowania z odpadami pochodzącymi z sektora fotowoltaicznego, brak jest także informacji co do faktycznej ilości i rodzaju tego typu odpadów już trafiających i zalegających na krajowych składowiskach odpadów. Ponadto w przepisach prawnych nie ma odrębnej ustawy, traktującej o zasadach postępowania z tego typu odpadami. Nie ma także żadnej kontroli importu i eksploatacji tego typu odpadów. Brak uwarunkowań prawnych, jak i rozwiązań technologicznych skłania do opracowania skutecznych, ekonomicznych i proekologicznych metod recyklingu zużytych modułów PV. Wykonane w ramach badań próby separacji ogniw PV z uszkodzonych i zużytych modułów PV, a następnie usuwania kolejnych warstw z ogniw PV w celu odzyskania czystego podłoża krzemowego, na bazie którego możliwe jest wytworzenie nowych ogniw o dobrych parametrach wykazały, iż recykling modułów PV jest możliwy. W wyniku przeprowadzonych prób możliwe stało się zarówno wyseparowanie ogniw z modułu PV, jak i usunięcie niepożądanych warstw. Stwierdzono, że: separacja ogniw z uszkodzonych modułów PV z zastosowaniem odczynników chemicznych jest nieekonomiczna, znacznie lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie procesów termicznych; zastosowanie techniki laserowej na etapie usuwania warstw z ogniw PV w porównaniu z obróbką chemiczną jest niekorzystne.

Optymalnym rozwiązaniem jest stosowanie obróbki termicznej do separacji ogniw z modułów PV oraz obróbki chemicznej do usuwania metalizacji, kontaktów, warstwy ARC i złącza p-n z ogniw PV. Szereg przeprowadzonych prób umożliwiło określenie optymalnych parametrów prowadzonych etapów recyklingu krzemowych modułów i ogniw PV. Zaproponowana koncepcja półautomatycznej instalacji recyklingu krzemowych ogniw PV, umożliwia realizację recyklingu w skali półprzemysłowej. Celowość budowy prezentowanej instalacji potwierdzona została wysokimi parametrami ogniw PV, wytworzonych ma podłożu krzemowym, odzyskanym z wyeksploatowanych modułów PV.

8. Streszczenie

8.1. Streszczenie w języku polskim

W pracy przedstawiono opracowaną technologię kompleksowego recyklingu wyeksploatowanych, zużytych lub uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych (PV) z krystalicznego krzemu. Opracowano szereg technik i procesów technologicznych, odmiennych dla etapu delaminacji (separacji) i oczyszczania. Przedstawiono opracowane koncepcje, metody badawcze oraz rezultaty badań nad recyklingiem krzemowych ogniw i modułów fotowoltaicznych. Zaproponowano kolejność i rodzaj stosowanych etapów. Opracowano termiczny sposób delaminacji wyeksploatowanych komercyjnych modułów PV, umożliwiający rozdział materiałowy. Zoptymalizowano technologię trawienia wadliwych lub zużytych ogniw krzemowych, prowadzącą do odzysku krzemowego podłoża bazowego. Opracowano kilka typów mieszanin trawiących, różniących się składem chemicznym, zawierających różne typy utleniaczy. Na odzyskanym z ogniw PV mono- i polikrystalicznym bazowym podłożu krzemowym wytworzono nowe ogniwa PV, które mogą pracować przez kolejne 20÷30 lat. Wyznaczono parametry elektryczne otrzymanych ogniw PV okazały się nie gorsze, w porównaniu do ogniw wytworzonych z materiałów pierwotnych. Przeprowadzono analizę techniczno-ekonomiczną recyklingu ogniw i modułów PV. Zaproponowano technikę cięcia laserowego dla ogniw PV, które uległy drobnym złamaniom, pęknięciom lub wyszczerbieniom na etapie produkcyjnym. Dla nadmiernie rozdrobnionych ogniw PV opracowano sposób produkcji proszku krzemowego. Zaprezentowana w końcowej części pracy półautomatyczna instalacja umożliwia realizację recyklingu w skali laboratoryjnej. Wdrożenie opracowanych rozwiązań w skali przemysłowej pozwala obniżyć koszty produkcji, głównie dzięki oszczędności nakładów energetycznych, które przekładają na mniejszą dewastację środowiska naturalnego oraz zmniejszają materiałochłonność. Ponadto wdrożenie systemu recyklingu modułów PV zmniejszy, a w dalszej kolejności wyeliminuje znaczne ilości wyeksploatowanych urządzeń PV, zalegających na wysypiskach odpadów. Przedstawiona koncepcja zautomatyzowanej instalacji do odzysku materiałów z krzemowych ogniw fotowoltaicznych oraz zaproponowana technologia recyklingu krzemowych ogniw i modułów PV są gotowe do komercjalizacji.

8.2. Streszczenie w języku angielskim

In the study the complete recycling process of exploited and damaged silicon photovoltaic (PV) solar cells and modules is presented. A set of various techniques and technological processes varying in delamination (separation) and cleaning method was developed. All presented ideas, research methods and results from silicon photovoltaic cells and modulus are discussed in details. The sequence and type of recycling stages of PV cells was proposed. Thermal method of delamination of exploited commercially available modules, which allows to material separation was worked out. The technology of etching defective and exploited silicon cells leading to silicon base recovery was optimized. Several new types of etching mixtures varying in chemical composition and containing different kinds of oxidation agents were presented and described. From the recovered mono- and polycrystalline silicon base the brand new PV cells were manufactured. Importantly they can serve for next 20-30 years. Their electrical parameters were also examined. The technical and economical analysis of the purposefulness of PV cells and modules recycling was conducted. The technique of laser cutting for PV cells with insignificant defects caused by manufacturing process was proposed. For PV cells excessively comminuted the installation serving to silicon powder was developed. In the final part of the study semiautomatic installation for cells recycling at laboratory scale is presented. The commercialization of presented solutions lets for costs reduction, mainly due to the fact, that recovered material does not need energetic inputs in contrast to manufacturing from the primary raw materials. The savings can be also consider as a reduction of environmental devastation and lower material consumption. Moreover, the commercialization of recycling system decreases and in consequence leads to the elimination of the number of PV devices depositing in the waste dumps. The presented conception of automatic installation for material recovery from silicon photovoltaic cells and the technology of silicon PV cells and modules recycling are prepared to the commercialization.

9. Literatura

- [1] Alsema E.A., Wild-Scholten M.J.: THE REAL ENVIRONMENTAL IMPACTS OF CRYSTAL-LINE SILICON PV MODULES AN ANALYSIS BASED ON UP-TO-DATE MANUFACTURERS DATA, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, Spain 2005.
- [2] Appleyard D.: Renewable Energy World Magazine, RECYCLING PV MATERIALS, March-April 2009, Vo 12, N. 2, p. 28÷32.
- [3] Aulich H.A., Schulze F.W.P.: SILICON FOR PV INDUSTRY: DEMAND, SUPPLY AND GROWTH PROSPECTS, 21th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Dresden, Germany 2006, p. 549÷553.
- [4] Barraclough K.G., Aloni E., Caffull, L., Canham T.: COLD COMPACTION OF SILICON POWDERS WITHOUT A BINDING AGENT, Materials Letters 2007, Vol. 61, Issue 2, p. 485÷487.
- [5] Barraclough K.G.: WASTE NOT, WANT NOT! – A CASE FOR RECYCLING SILICON WASTE POWDER KERF, KGB Consulting Ltd 2006, p.1-7.
- [6] BASIC FOTOVOLTAIC PRINCIPLES AND METHODS, Solar Energy Research Institute, Van Nostrand Reinhold Company 1984.
- [7] Berman D., Biryukov S., Faiman D.: EVA LAMINATE BROWNING AFTER 5 YEARS IN A GRID CONNECTED, MIRROR-ASSISTED, PHOTOVOLTAIC SYSTEM IN THE NEGEV DESERT: EFFECT ON MODULE EFFICIENCY. Solar Energy Material and Solar Cells Vol. 36, 1995, p. 421÷432.
- [8] Bielański A.: PODSTAWY CHEMII NIEORGANICZNEJ, PWN, Warszawa 2002.
- [9] Bohland J., Anisimov I. and Dapkus T.: ECONOMIC RECYCLING OF CdTe PHOTOVOLTAIC MODULES, 26th PVSC, Anaheim, CA 1997.
- [10] Bohland J.R., Ansimov I.I.: POSSIBILITY OF RECYCLING SILICON PV MODULES, 26th PVSC, Anaheim, CA 1997.
- [11] Bombach E., Müller A., Wanbach K., Rover I.: RECYCLING OF SOLAR CELLS AND MODULES- RECENT IMPROVEMENTS, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, Spain 2005.
- [12] Bombach E., Röver I., Müller A., Schlenker S., Wambach K., Kopecek R., Wefringhaus E.: TECHNICAL EXPERIENCE DURING THERMAL AND CHEMICAL RECYCLING OF A 23 YEAR OLD PV GENERATOR FORMERLY INSTALLED ON PELLWORM ISLAND, 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4÷8 September 2006, Dresden, Germany, p. 2048÷2053.
- [13] Burakowski T., Kubicki J., Marczak J., Napadłek W.: TECHNOLOGICZNE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA ABLACYJNEGO OCZYSZCZANIA LASEROWEGO MATERIAŁÓW. Prace Instytutu Elektrotechniki, zeszyt 228, s. 137÷146, 2006.
- [14] Burakowski T., Marczak J., Napadłek W.: ISTOTA ABLACYJNEGO CZYSZCZENIA LASEROWEGO MATERIAŁÓW. Prace Instytutu Elektrotechniki, zeszyt 228, s. 125÷135, 2006.

- [15] Canizo C. et al: INTEGRAL PROCEDURE FOR THE FABRICATION OF SOLAR CELLS ON SOLAR SILICON, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, Spain 2005.
- [16] Cieślakowski S., J.: Elementy kosztów instalacji dla wybranych energii odnawialnych, Materiały z I Międzynarodowego Sympozjum „ODNAWIALNE ŹRÓDŁA ENERGII” Radom 2005, s. 206÷212.
- [17] Cieślakowski S., J.: Problematyka oceny efektów działalności środowiskowej, Materiały z III Międzynarodowego Sympozjum „ODNAWIALNE ŹRÓDŁA ENERGII”. Radom 2007, s. 19÷34.
- [18] Ćwil M.: POZYSKIWANIE CENNYCH MATERIAŁÓW W PROCESIE RECYKLINGU PANELI FOTOWOLTAICZNYCH. Prace Przemysłowego Instytutu Elektroniki 153, s. 142÷152, 2006.
- [19] Czanderna A.W., Pern F.J.: ENCAPSULATION OF PV MODULES USING ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER AS A POTTANT: A Critical Review, Solar Energy Materials And Solar Cells, Vol. 43 (1996) p. 101÷181.
- [20] De Lia F., Castello S., Abenante L.: EFFICIENCY DEGRADATION OF c-SILICON PHOTOVOLTAIC MODULES AFTER 22-YEAR CONTINUOUS FIELD EXPOSURE, 3rd World Congress on PV Energy, Osaka, Japan 2003.
- [21] Dobrzański L. A., Drygała A., LASEROWE TEKSTURYZOWANIE POWIERZCHNI KRZEMU POLIKRYSTALICZNEGO. I Krajowa Konferencja Fotowoltaiki 9- 11 Października 2009, Krynica- Zdrój.
- [22] Dobrzański L. A., Musztyfaga M., Drugała A., Panek P., Drabczyk K., Zięba P.: WYTWARZANIE OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH Z WYKORZYSTANIEM METODY SITODRUKU. I Krajowa Konferencja Fotowoltaiki 9- 11 Października 2009, Krynica- Zdrój.
- [23] Drabczyk K., Panek P., Lipiński M., Zięba P.: OGNIWA FOTOWOLTAICZNE NA BAZIE KRZEMU KRYSTALICZNEGO W ASPEKCIE TECHNOLOGII PRZEMYSŁOWEJ. I Krajowa Konferencja Fotowoltaiki 9÷11 Października 2009, Krynica- Zdrój.
- [24] Drozdov N., Fedotov A., Mazanik A., Partyka J., Węgierek P., Żukowski P.: OGNIWA FOTOWOLTAICZNE DLA ENERGETYKI SŁONECZNEJ- ZAGADNIENIA MATERIAŁOWE. Politechnika Lubelska 2006.
- [25] Dunlop E.D., Halton D.: THE PERFORMANCE OF CRYSTALLINE SILICON PHOTOVOLTAIC SOLAR MODULES AFTER 22 YEARS OF CONTINUOUS OUTDOOR EXPOSURE, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS 2006, Vol. 14, p. 53÷64.
- [26] Dunlop E.D.: LIFETIME PERFORMANCE OF CRYSTALLINE SILICON PV MODULES, Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka Japan, 2003, p. 2927÷2930.
- [27] Dyrektywa UE 91/338/EWG- ZAKAZ WPROWADZANIA DO OBROTU WYROBÓW O ZAWARTOŚCI KADMU PRZEKRACZAJĄCEJ DOPUSZCZALNE MAKSYMUM.
- [28] Eberspacher Ch., Fthenakis V.: DISPOSAL AND RECYCLING OF END-OF-LIFE PV MODULES, 26th PVSC, Anaheim, CA 1997.

- [29] EC, DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL OF 27 JANUARY 2003 ON THE RESTRICTION OF THE USE OF CERTAIN HAZARDOUS SUBSTANCES IN ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT (RoHS), (2003).
- [30] EC, DIRECTIVE 2002/96/EC ON WASTE ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT (WEEE), final (2004).
- [31] Faust Z.: Przetworniki fotoelektryczne- zasada działania, budowa, zastosowanie. WKiŁ Warszawa 1963.
- [32] Flynn H., Bradford T.: SILICON SHORTAGE: SUPPLY CONSTRAINS LIMIT PV GROWTH UNTIL 2008, Renewable Energy World, July 2006.
- [33] Frisson L., Lieten K., Bruton T., Decleroq K., Szlufcik J., Moor H., Goris M., Benali A., Aceves O., RECENT IMPROVEMNETS IN INDUSTRIAL PV MODULE RECYCLING. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1÷5 May 2000, Glasgow, UK.
- [34] Fthenakis V. et al.: RECYCLING OF CdTe PHOTOVOLTAIC MODULES: RECOVERY OF CADMIUM AND TELLURIUM, 21th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Dresden, Germany 2006, p. 2539÷2541.
- [35] Fthenakis V., Wang W.: EMISSIONS FACTORS IN THE PRODUCTION OF MATERIALS USED IN PHOTOVOLTAICS, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, Spain 2005.
- [36] Fthenakis V.: END-OF-LIFE MANAGEMENT AND RECYCLING OF PV MODULES, Energy Policy Vol. 28, 2000, p. 1051÷1058.
- [37] Fthenakis V.: LIFE CYCLE IMPACT ANALYSIS OF CADMIUM IN CdTe PV PRODUCTION, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 8, 2004, p. 303÷334.
- [38] Fthenakis V.: PHOTOVOLTAIC MODULES DECOMMISSIONING, in: Practical Handbook of Photovoltaics. Elsevier 2003.
- [39] Galán J.E., López L., Villanueva O., Montañez J.A.: PV MODULES PERFORMANCE WITH RECOVERED CRYSTAL SILICON SOLAR CELLS, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1÷5 September 2008, Valencia, Spain, p. 3782÷3783.
- [40] Galán J.E., López L., Wambach K., Rover I.: RECOVERING OF WASTE MONOCRYSTAL SILICON SOLAR CELLS IN ORDER TO BE USED IN PV MODULES MANUFACTURING, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, Spain 2005.
- [41] Godlewski J.: WSTĘP DO ELEKTRONIKI MOLEKULARNEJ. Politechnika Gdańska 2008.
- [42] Goetzberger A., Hoffmann V.U.: PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY GENERATOR, Berlin 2005.
- [43] Gómez V., Clyncke J.: TOWARDS A TAKE BACK AND RECYCLING SYSTEM FOR PV MODULES - PV CYCLE -, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21÷25 September 2009, Hamburg, Germany, p. 2370÷2375.
- [44] Gozner R.E., et al.: A PROCESS TO RECYCLE THIN FILM PV MATERIALS, 26th PVSC, Anaheim, CA 1997.
- [45] Harper G.D J.: SOLAR ENERGY PROJECTS FOR THE EVIL GENIUS. New York 2007.
- [46] Held M.: LIFE CYCLE ASSESSMENT OF CdTe MODULE RECYCLING, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21÷25 September 2009, Hamburg, Germany, p. 2370÷2375.

- [47] Hucińska J.: METALOZNAWSTWO, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej 1995.
- [48] Jakubowicz J.: MECHANIZM ZARODKOWANIA PORÓW I ZMIAN MIKROSTRUKTURY KRZEMU W PROCESACH MOKREGO TRAWIENIA, Poznań 2006.
- [49] Jastrzębowski Z., M.: Energia słoneczna- konwersja fotowoltaiczna. PWN, W-wa 1990.
- [50] Jastrzębska G.: ODNAWIALNE ŹRÓDŁA ENERGII I POJAZDY EKOLOGICZNE. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007.
- [51] Kaji K., Yan S., Itaya K., Atomic scale etching processes of n- Si (111) in NH₄F solutions, Appl. Phys. 1995, 78, p.5727.
- [52] Katsumi K., Mineo O., Manabu T.: DEVELOPMENT OF RECYCLING AND REUSE TECHNOLOGIES FOR LARGE-AREA Cu(InGa)Se₂- BASED THIN-FILM MODULES, 3rd World Energy Congress on PV Energy, Osaka, Japan 2003.
- [53] Katsuya Y., Akimasa U., Koji O.: RESEARCH AND DEVELOPMENT ON RECYCLING AND REUSE TREATMENT TECHNOLOGIES FOR CRYSTALLINE SILICON PHOTOVOLTAIC MODULES, 3rd World Congress on PV Energy, Osaka, Japan 2003.
- [54] Kern W., Puotinen D.A.: CLEANING SOLUTIONS BASED ON HYDROGEN PEROXIDE FOR USE IN SILICON SEMICONDUCTOR TECHNOLOGY, RCA Rev. 1970, 31:p.187-206.
- [55] Klugmann-Radziemska E., Klugmann E.: OGNIWA I MODUŁY FOTOWOLTAICZNE ORAZ INNE NIEKONWENCJONALNE ŹRÓDŁA ENERGII. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko 2005.
- [56] Klugmann-Radziemska E.: EFEKTY TERMICZNE KONWERSJI ENERGII W KRZEMOWYCH OGNIWACH FOTOWOLTAICZNYCH. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej 2005.
- [57] Klugmann-Radziemska E.: Fotowoltaika w teorii i praktyce. BTC Warszawa- Legionowo 2010.
- [58] Klugmann-Radziemska E.: KOSZTY INWESTYCYJNE INSTALACJI FOTOWOLTAICZNYCH, Czysta Energia, Poznań, styczeń 2010, s 18÷19.
- [59] Klugmann-Radziemska E.: WARUNKI KLIMATYCZNE, UWARUNKOWANIA EKONOMICZNE I PRAWNE DLA MOŻLIWOŚCI SZEROKIEGO STOSOWANIA OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH W POLSCE. Konferencja Energia Odnawialna w Zastosowaniach, Jurata 30.09÷3.11.2007.
- [60] Krawczyk-Jezińska A.: CZY BRUKSELA ZABLOKUJE ROZWÓJ FOTOWOLTAIKI W EUROPIE ?, Czysta Energia, styczeń, 2010, s. 34.
- [61] Larsen K.: END- OF-LIFE PV: THEN WHAT?. Renewable Energy Focus, July/ August 2009.
- [62] Leski J.: Ogniwa fotoelektryczne. Młody technik nr. 6, 1980, s. 28÷36.
- [63] Lewandowski W., M.: Proekologiczne odnawialne źródła energii. WNT, W-wa 2006.
- [64] Lipiński M., Cichoszewski J.: TEKSTURYZOWANIE KRZEMU METODĄ TRAWIENIA CHEMICZNEGO ZE WSPOMAGANIEM METALICZNEGO KATALIZATORA. I Krajowa Konferencja Fotowoltaiki 9÷11 Października 2009, Krynica- Zdrój.
- [65] Maleczek S., Drogowski G., Panek P., Drabczyk K.: PERSPEKTYWY ZASTOSOWANIA BATERII SLONECZNYCH W SILACH ZBROJNYCH RP. I Krajowa Konferencja Fotowoltaiki 9÷11 Października 2009, Krynica- Zdrój

- [66] Minczewski J., Marczenko Z.: CHEMIA ANALITYCZNA, PWN, Warszawa 2001.
- [67] Młóżniak A., Ungier P., Jakubowska M.: NOWA GENERACJA PAST OPARTYCH O NANOPROSZKI SREBRA. I Krajowa Konferencja Fotowoltaiki 9÷11 Października 2009, Krynica- Zdrój.
- [68] Müller A., Ghosh M., Sonnenschein R., Woditsch P.: SILICON FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS. Material Science And Engineering B, Vol. 134, 2006, p. 357÷262.
- [69] Müller A., Röver I., Wambach K., Ramin- Marro D.W.: RECOVERY OF HIGH VALUE MATERIAL OF DIFFERENT PHOTOVOLTAIC TECHNOLOGIES, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3÷7 September 2007, Milan, p. 2613÷2616.
- [70] Müller A., Schlenker S., Wambach K.: RECYCLING OF SILICON, ENVIRONMENTAL FOOTPRINTS AND ECONOMICS, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1÷5 September 2008, Valencia, Spain, p. 1066÷1070.
- [71] Müller A., Wambach K., Alsema E.: LIFE CYCLE ANALYSIS OF A SOLAR MODULE RECYCLING PROCESS, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, Spain 2005.
- [72] Naoshi U., Msanobu I., Akimasa A. and Kazuko M.: RESEARCH & DEVELOPMENT ON RECYCLING TECHNOLOGY OF PHOTOVOLTAIC POWER GENERATION SYSTEMS- SOCIAL SYSTEM FOR PV RECYCLING, 3rd World Congress on PV Energy, Osaka, Japan 2003
- [73] Olchowik J.M.: CIENKIE WARSTWY W STRUKTURACH BATERII SŁONECZNYCH. Politechnika Lubelska 2004.
- [74] Panek P., Lipiński M., Beltowska- Lehman E., Drabczyk K. and Ciach R.: INDUSTRIAL TECHNOLOGY OF MULTICRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS. Opto-elektronics review, Vol. 11(4),p. 269÷275, 2003.
- [75] Patzig, S., Kroke, E., Röver, I., Wambach, K.: NOVEL MECHANISTIC CONCEPTS FOR ACIDIC WET CHEMICAL ETCHING-A ROAD TO PROCESS OPTIMIZATION, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1÷5 September 2008, Valencia, Spain, p. 1484÷1487.
- [76] Petersem K., Silicon as a mechanical material, IEF E Tran. El. Dev. ED-25, 1978, p.1241.
- [77] Phylipsen G. J. M., Alsema E. A.: ENVIRONMENTAL LIFE-CYCLE ASSESSMENT OF MULTICRYSTALLINE SILICON SOLAR CELL MODULE. Report no. 95057. September 1995.
- [78] Pietruszko S., M.: PHOTOVOLTAIC SCENCE & TECHNOLOGY IN POLAND. Directory Warsaw 2007.
- [79] Piotrowski T., Malyutenko V. K., Lipiński M., Pochrybniak C.: TECHNIKI TERMOWIZYJNE W ZASTOSOWANIU DO BADAŃ STRUKTUR I MATERIAŁÓW OGNIW SŁONECZNYCH. I Krajowa Konferencja Fotowoltaiki 9÷11 Października 2009, Krynica- Zdrój.
- [80] PLANNING & INSTALLING PHOTOVOLTAIC SYSTEMS, A guide for installers, architects and engineers, James & James USA 2008.
- [81] Pluta Z. SŁONECZNE INSTALACJE ENERGETYCZNE. Politechnika Warszawska 2007.
- [82] PROCESY TECHNOLOGICZNE W ELEKTRONICE PÓŁPRZEWODNIKOWEJ, Praca zbiorowa, WNT Warszawa 1980.
- [83] Quintana M.A., King D.L., Hosking F.M., Kratochvil J.A, Johnson R.W., Hansen B.R.: DIAGNOSTIC ANALYSIS OF SILICON PHOTOVOLTAIC MODULES AFTER 20- YEAR FILED

- EXPOSURE. 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference; Anchorage, AL 09/15/00-09/22/00.
- [84] Radziemska E.: FOTOWOLTAIKA- SPOSÓB NA BEZPIECZEŃSTWO ENERGETYCZNE, Czysta Energia, Poznań, maj 2009, s. 34÷36.
- [85] Radziemska E.: MOŻLIWOŚCI I KORZYŚCI Z LIKWIDACJI ZUŻYTYCH MODUŁÓW PV, Czysta Energia, Poznań 2007, s. 16÷17.
- [86] Radziemska E.: RECYKLING ELEMENTÓW SYSTEMÓW FOTOWOLTAICZNYCH. Recykling nr 105, 2010, s. 32÷33.
- [87] Rauei M.: LIFE CYCLE ASSESSMENT OF CdTe PV DECOMMISSIONING, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21÷25 September 2009, Hamburg, Germany, p. 3080-3083.
- [88] Realini A., Bura E., Cereghetti N., Chiaese D., Rezzonico S.: STUDY OF A 20- YEAR PV PLANT (MTBF PROJECT), 17th EPVSEC, Monaco, October 2001.
- [89] Reddy J., P.: SCIENCE & TECHNOLOGY OF PHOTOVOLTAICS. Tirupathi 2004.
- [90] Renewable Energy World Magazine, PV RECYCLING DECLARATION, January- February 2009, Vo 12, N. 1, p. 22.
- [91] Rodacki T., Kandybra A.: WYTWARZANIE ENERGII W ELEKTROWNIACH SŁONECZNYCH. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 2000.
- [92] Röver I., Knopf C., Konrad B., Wertzner K., Ramin-Marro D., Wambach K.: COMPREHENSIVE RECYCLING OF SILICON. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1÷5 September 2008, Valencia, Spain, p. 3782÷3783.
- [93] Röver I., Roewer G., Bohmhammel K., Wambach K.: REACTIVITY OF CRYSTALLINE SILICON IN THE SYSTEM HF-HNO₃-H₂O (A NOVEL STUDY), 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June 2004, Paris, France, p. 895÷898.
- [94] Rzepecki T., Trziona J., Słońce świeci dla wszystkich. Młody technik nr. 2, 1989, s. 6÷16.
- [95] Sakamoto S., Oshiro T.: DOMINANT DEGRADATION OF CRYSTALLINE SILICON PHOTOVOLTAIC MODULES MANUFACTURED IN 1990's, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain 2005.
- [96] Sánchez-Friera P., Alonso J., Guarde D., Manjon D.: DESIGN AND CONSTRUCTION OF RECYCLABLE PV MODULES WITH SIMILAR PERFORMANCE TO STANDARD MODULES, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, Spain 2005.
- [97] Sánchez-Friera P., Galán J.E., Guarde D., Manjón D.: APPLICATION OF INTELLIGENT MATERIALS TO THE DESIGN OF SOLAR MODULES FOR THEIR ACTIVE DISASSEMBLY AND THE RECYCLING AND REUSE OF THEIR COMPONENTS, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7÷11 June 2004, Paris, France, p. 2329÷2331.
- [98] Sander K., Schilling S., Reinschmidt J., Wambach K., Schlenker S., Müller A., Springer J., Fouquet D., Jelitte A., Stryi-Hipp G., Chrometzka T.: STUDY ON THE DEVELOPMENT OF A TAKE BACK AND RECOVERY SYSTEM FOR PHOTOVOLTAIC PRODUCTS. Report November 2007.
- [99] Sanetra J.: EFEKT FOTOWOLTAICZNY W ORGANICZNYCH OGNIWACH SŁONECZNYCH-WYBRANE ZAGADNIENIA. Politechnika Krakowska 2006.
- [100] Sapich G., Weimann K., Berger W., Bokányi L., Adam C.: RECOVERY OF TELLURIUM AND INDIUM FROM THIN FILM PHOTOVOLTAIC MODULES: EU-LIFE PROJECT RE-

- SOLVED, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3÷7 September 2007, Milan, p. 2517÷2518
- [101] Sarniak M. T.: PODSTAWY FOTOWOLTAIKI. Warszawa 2008.
- [102] Sharp: REUSE AND RECYCLING TECHNOLOGY FOR PHOTOVOLTAIC MODULES, http://sharp-world.com/corporate/eco/report/2004pdf/41_42.pdf
- [103] Shibasaki M., Warburg N., Eyerer P., Springer J. and Wörising K.: SENSE- SUSTAINABILITY AND RECYCLING OF THIN-FILM MODULES-ANALYSIS, DEVELOPMENT, IMPROVEMENT, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6÷10 June 2005, Barcelona, Spain.
- [104] Swatowska B., Maziarz W., Więckowski Ł.: PARAMETRY I ZASTOSOWANIE MODUŁU SŁONECZNGO NA BAZIE KRZEMOWYCH OGNIW MULTIKRYSTALICZNYCH. I Krajowa Konferencja Fotowoltaiki 9÷11 Października 2009, Krynica- Zdrój.
- [105] Swatowska B., Stapinski T.: AMORFICZNE WARSTWY UWODNIONEGO TYPU a- Si: C: H ORAZ a-Si: N: H DO ZASTOSOWAŃ W OGNIWACH SŁONECZNYCH JAKO POKRYCIA ANTYREFLEKSYJNEGO. I Krajowa Konferencja Fotowoltaiki 9÷11 Października 2009, Krynica- Zdrój.
- [106] Szumachowska M., Szumachowski A.: FOTOOGNIWA I TURBINY WIATROWE W SYSTEMACH ENERGETYCZNYCH. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
- [107] Takuya D., Izumi T., Hiroaki U., EXPERIMENTAL STUDY ON PV MODULE RECYCLING WITH ORGANIC SOLVENT METHOD, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 67, 2001, p. 397÷403.
- [108] Takuya D., Izumi T., Koichi S. and Goichi M., DEVELOPMENT OF A RECYCLABLE PV-MODULE: TRIAL MANUFACTURING AND EVALUATION, 3rd World Congress on PV Energy, Osaka, Japan 2003.
- [109] Takuya D., Izumi T., Koichi S. and Sanekazu I.: EXPERIMENTAL STUDY OF THE DOUBLE ENCAPSULATION STRUCTURE MODULE FOR RECYCLING PV-CELLS, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7÷11 June 2004, Paris, France.
- [110] Waclawek M., Ziembik Z.: ON THE POSSIBILITIES OF THE USE OF PHTHALOCYANINES IN PHOTOVOLTAIC CONVERSION, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 40 (2005), p. 1465÷1467.
- [111] Wambach K., Schlenker S., Jager- Waldau A.: A VOLUNTARY TAKE BACK SYSTEM FOR PV MODULKES IN EUROPE. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 2005
- [112] Wambach K., Schlenker S., Konrad B., Müller A., Ramin-Marro D.: PVCYCLE – THE VOLUNTARY TAKE BACK SYSTEM AND INDUSTRIAL RECYCLING OF PV MODULES, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21÷25 September 2009, Hamburg, Germany, p. 4555÷4557.
- [113] Wambach K., Schlenker S., Springer J., Konrad B, Sander K., Despotou E., Stryi-Hipp G.: PV CYCLE - ON THE WAY TO A SUSTAINABLE AND EFFICIENT CLOSED LOOP SYSTEM FOR PHOTOVOLTAICS, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3÷7 September 2007, Milan, p. 2451÷2457.

- [114] Wambach K., Schlenker S., Röver I., RECYCLING VON SOLARZELLEN UND PHOTOVOLTAIK-MODULEN. Deutsche Solar AG. Berlin 2005, Frank & Timme Verl. Für wiss. Literature, s. 119÷128.
- [115] Wambach K.: RECYCLING OF SOLAR CELLS AND PHOTOVOLTAIC MODULES, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7÷11 June 2004, Paris, France, p. 2018÷2023.
- [116] Wenham S. R., Green M. A., Watt M. E., Corkish R.: APPLIED PHOTOVOLTAICS. Centre for Advanced Silicon Photovoltaics and Photonics 2007.
- [117] Weszka J., Domański M., Bednarski H., Jarząbek B., Jurusik J., Hajduk B., Chwastek M., Cisowski J.: NOWE MATERIAŁY ORGANICZNE DLA FOTOWOLTAIKI. I Krajowa Konferencja Fotowoltaiki 9÷11 Października 2009, Krynica-Zdrój.
- [118] Wild-Scholten M.J., Wambach K., Jäger-Waldau A.: IMPLICATIONS OF EUROPEAN ENVIRONMENTAL LEGISLATION FOR PHOTOVOLTAIC SYSTEMS, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, Spain 2005.
- [119] Williams T., McVicker K., Shaikh A., Koval T., Shea S., Kinsey B., Hetzer D.: HOT MELT INK TECHNOLOGY FOR CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS. 29th IEEE PVSC Orleans 20÷24th May 2002.
- [120] Żelazny J., Ciach R.: MATERIAŁY I TECHNOLOGIE FOTOWOLTAICZNE. Fundacja Rozwoju Nauk Materiałowych, s. 1÷8, Kraków 2006.
- [121] Żmija J., Małachowski M., J., Zieliński J., Waclawek M., Ścieżka K.: Materiały organiczne w elektronice, Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia 2006, Nr 1- 2, s. 69÷81.
- [122] Znajdek K., Sibiński M.: JAPOŃSKA INNOWACJA- OGNIWA FOTOWOLTAICZNE ZE SFERYCZNYCH KRYSZTAŁKÓW Si W MINIREFLEKTORACH, Czysta Energia, Poznań, luty 2010, s. 20÷21.

Wykaz Norm

- [123] PN- 81/C- 89034- Tworzywa sztuczne. Oznaczanie cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu.
- [124] PN- ISO 868: 1998- Tworzywa sztuczne i ebonit- Oznaczanie twardości metodą Shore'a.
- [125] PN- 93/C- 04206- Guma. Oznaczanie twardości przez wgniecenie przy użyciu kieszonkowych twardościomierzy.
- [126] PN- 92/C- 89425- Tworzywa sztuczne. Oznaczanie temperatury topnienia polimerów semikrystalicznych.

10. Dorobek naukowy

Poniżej przedstawiono dorobek naukowy za okres 2006÷2010.

Artykuły w czasopiśmie wyróżnionym w JCR (ang. Journal Citation Reports)

1. E. Klugmann- Radziemska, **P. Ostrowski**, K. Drabczyk, P. Panek, M. Szkodo, Experimental validation of crystalline silicon solar cells recycling by thermal and chemical methods, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.07.025- w druku.
2. Klugmann-Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules, *Renewable Energy*, Vol. 35, Issue 8, 2010, s. 1751÷1759: 17 rys. - Bibliogr. 6 poz., ISSN 0960-1481.

Artykuły w czasopiśmie indeksowanym Master Journal List

3. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Seramak Tomasz, Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a main stage of PV modules recycling, *Ecological Chemistry and Engineering S, Chemia i Inżynieria Ekologiczna S*. Vol. 16, No. 3, 2009, s. 379÷387: 10 rys., 1 tab. - Bibliogr. 2 poz. - ISSN 1898-6196.

Artykuły w czasopismach recenzowanych i innych wydawnictwach ciągłych

1. E. Radziemska, **P. Ostrowski**, A. Cenian, M. Sawczak.: Obróbka chemiczna, termiczna oraz laserowa w recyklingu ogniw i modułów fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu. *Society of Ecological Chemistry and Engineering, Proceedings of ECOpole 2010*, Vol. 4, No. 1, s. 181÷185.
2. E. Radziemska, **P. Ostrowski**, H. Janik, K. Leszkowski, P. Sielicki.: Badania właściwości fizykochemicznych kopolimeru EVA pod kątem recyklingu modułów fotowoltaicznych. *Society of Ecological Chemistry and Engineering, Proceedings of ECOpole 2010*, Vol. 4, No. 1, s. 187÷192.
3. E. Radziemska, **P. Ostrowski**, W. M. Lewandowski, M. Ryms.: Optymalizacja temperatury, stężeń i typów roztworów usuwających metalizację z fotowoltaicznych ogniw krzemowych w recyklingu modułów PV. *Society of Ecological Chemistry and Engineering, Proceedings of ECOpole 2009*, Vol. 3, No. 2, s. 495÷500.
4. Ewa Radziemska, **Piotr Ostrowski**, Witold M. Lewandowski, Michał Ryms, Aspekty ekologiczne i ekonomiczne recyklingu krzemowych ogniw i modułów fotowoltaicznych- efektywne wykorzystanie zasobów energetycznych; red. Józef Raczkowski, Kraków: Wydawnictwo Instytutu Nafty i Gaz, Vol. 6, 2010, s. 481÷485: 4 rys., 2 tab. - bibliogr. 7 poz. ISSN 0867-8871.
5. **Ostrowski Piotr**, *Recovery and re-use of photovoltaic solar cells from crystalline silicon*, 13th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers:

"Advances in Chemical and Mechanical Engineering", Gdansk, 20th÷22nd May 2010, ed. C. Fijało. Gdańsk: GUT, 2010, s. 292÷300: 4 rys., 9 wykr. - Bibliogr. 9 poz. - ISBN 978-83-88578-42-4.

6. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Zagospodarowanie proszku krzemowego, wytworzonego z odzyskanych w procesie recyklingu uszkodzonych ogniw modułów fotowoltaicznych, (Utilization of silicon powder, recovered in the PV cell's production and recycling processes), Proceedings of ECOpole, Vol. 3, No. 1 (2009), s. 191÷197: 4 rys., 3 tab. - Bibliogr. 3 poz. ISSN 1898-617X.
7. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Lewandowski Witold M., Ryms Michał, Aspekty ekologiczne i ekonomiczne recyklingu krzemowych ogniw i modułów fotowoltaicznych: efektywne wykorzystanie zasobów energetycznych, Prace Instytutu Nafty i Gazu., 2009, nr 162, s. 258÷262: 3 rys., 1 tab. - Bibliogr. 3 poz. ISSN 0209-0724 Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna : Efektywność Energetyczna 2009, Kraków, 21÷23 września 2009.
8. Lewandowski Witold M., Ryms Michał, Kołosa Radosław, Kubski Piotr, **Ostrowski Piotr**, Wpływ wariantów termodynamicznych układów ORC i systemów trigeneracyjnych na poprawę ich sprawności, Prace Instytutu Nafty i Gazu, nr 162, 2009, s. 102÷107: 5 rys., 3 tab., Bibliogr. 4 poz. ISSN 0209-0724, Międzynarodowa Konferencja Naukowo- Techniczna Efektywność Energetyczna, Kraków, 21÷23 września 2009.
9. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Recykling krzemu w przemyśle fotowoltaicznym, Ekologia i Technika, Ecology and Technology R. 17, nr. 2 (2009), s. 47÷52: 11 rys., 1 tab., Bibliogr. 9 poz., ISSN 1230-462X.
10. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Polek-Pasternak Katarzyna, Badania rozkładu temperatury na powierzchni oświetlonego i obciążonego modułu fotowoltaicznego, Temperature distribution on the surface of illuminated and loaded solar cell module, Proceedings of ECOpole.- Vol. 2, No. 2 (2008), s. 461÷466: 5 rys., 1 tab., Bibliogr. 4 poz., ISSN 1898-617X.
11. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Seramak Tomasz, Obróbka chemiczna krzemowych ogniw słonecznych jako najważniejszy etap w recyklingu modułów fotowoltaicznych, (Chemical treatment of the crystalline silicon solar cells as the main stage of PV modules recycling) Proceedings of ECOpole, Vol. 2, No. 2 (2008), s. 467÷472: 8 rys., Bibliogr. 2 poz., ISSN 1898-617X
12. Radziemska Ewa, Seramak Tomasz, **Ostrowski Piotr**, Pure silicon recovering from photovoltaic module; Advances in Materials Science, Vol. 8, nr 4 (2008), s. 28÷34: 7 rys., Bibliogr. 7 poz., ISBN 1730-2439 (Odzyskiwanie czystego krzemu z modułów fotowoltaicznych).
13. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Recykling i ponowne użycie elementów systemów fotowoltaicznych, (Recycling and reuse treatment of photovoltaic systems) Proceedings of ECOpole, Society of Ecological Chemistry and Engineering, Vol. 2, nr 1 (2008), s. 237÷242: 7 rys., 2 tab., Bibliogr. 8 poz., ISSN 1898-617X.

14. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Photovoltaic energy systems- recycling or utilization?, Heat Transfer and Renewable Sources of Energy: HTRSE-2008: Proceedings of the XIIIth International Symposium, Międzyzdroje, Poland, September 11÷14, 2008, eds: J. Mikielewicz, W. Nowak, A.A. Stachel, Polish Academy of Science Committee of Thermodynamics and Combustion ; Szczecin University of Technology, Department of Heat Engineering ; Dolna Odra Power Plant Complex, Joint Stock Company. Wydaw. Uczeln. Politech. Szczec., 2008, s. 195÷202: 6 rys., 1 tab. - Bibliogr. 6 poz., ISBN 978-83-7457-055-8 (Energetyczne systemy fotowoltaiczne - recykling czy utylizacja?).
15. Radziemska Ewa, Lipiński Marek, **Ostrowski Piotr**, Re-use of photovoltaic crystalline silicon solar cells– technological possibilities, Heat Transfer and Renewable Sources of Energy: HTRSE-2008: Proceedings of the XIIIth International Symposium, [Międzyzdroje, Poland, September 11-14, 2008], eds: J. Mikielewicz, W. Nowak, A.A. Stachel, Polish Academy of Science Committee of Thermodynamics and Combustion; Szczecin University of Technology Department of Heat Engineering ; Dolna Odra Power Plant Complex, Joint Stock Company. Wydaw. Uczeln. Politechnika Szczecińska 2008, s. 187÷194: 13 rys., 1 tab.- Bibliogr. 4 poz. ISBN 978-83-7457-055-8. Technologiczne możliwości powtórnego użycia krzemowych ogniw fotowoltaicznych.
16. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Analiza cyklu życia modułu słonecznego i jego wpływ na środowisko, Life cycle analysis of a solar module and its ecological impact, Ekologia i Technika, Ecology and Technology. T. 15, nr 3 (2007), s. 95÷97: 4 rys., 1 tab. Bibliogr. 7 poz. ISSN 1230-462X.

Zgłoszenia patentowe

1. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Kozera Franciszek, Sposób i urządzenie do kontrolowanego i automatycznego odzysku materiałów z krzemowych ogniw fotowoltaicznych. Zgłoszenie patentowe nr P 389528 A1 z dnia 10.11.2009

Rozdziały, artykuły w książkach, dziełach zbiorowych, podręcznikach

1. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Meler Piotr, Ciunel Krzysztof, Strategia wykorzystania zasobów energetycznych w Polsce ze szczególnym uwzględnieniem źródeł odnawialnych, Planowanie i zarządzanie w energetyce: Odnawialne źródła energii. Cz. II red. P. Borowski; M. Powałka - Warszawa: Wydaw. SGGW, 2009, s. 98÷110: 9 rys., 1 tab., Bibliogr. 10 poz., ISBN 978-83-7583-123-8

Komunikaty, abstrakty, postery

1. **Ostrowski Piotr**, Procesy chemiczne i termiczne w recyklingu ogniw i modułów PV z krystalicznego krzemu, Jubileusz Politechniki Gdańskiej 2010: Seminarium Politechnika Gdańska: uniwersytet przedsiębiorczy XXI wieku, Gdańsk 24÷25 maja 2010, Politechnika Gdańska. Gdańsk 2010, s. 39.

2. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Janik Helena, Leszkowski Krzysztof, Sielicki Przemysław, The research of physicochemical properties of EVA copolymer for recycling of photovoltaic module W :Central European Conference ECOpole'09: [Chemical Substances in Environment], Piechowice 14÷17.10.2009. Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej. Opole: Opole University, 2009, s. 61.
3. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Lewandowski Witold M., Ryms Michał, Optimization of temperature, concentrations and types of solutions, prepared for silicon photovoltaic solar cells metallization removing in the process of PV modules recycling, Central European Conference ECOpole'09 : [Chemical Substances in Environment], Piechowice 14÷17.10.2009.- Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej. Opole University, s. 61.
4. Lewandowski Witold M., Radziemska Ewa, Ryms Michał, **Ostrowski Piotr**, Modern methods of thermochemical biomass conversion into gas, liquid and solid fuels, Central European Conference ECOpole'09: [Chemical Substances in Environment], [Dokument elektroniczny], Piechowice 14÷17.10.2009.- Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej. Opole University, 2009, s. 49.
5. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Cenian Adam, Sawczak Mirosław, Chemical, thermal and laser treatment in recycling of photovoltaic solar cells and modules from crystalline silicon, Central European Conference ECOpole'09: [Chemical Substances in Environment], Piechowice 14÷17.10.2009.- Dane tekstowe, [Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej]. Opole University, 2009, s. 60.
6. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Ciunel Krzysztof, Meler Piotr, Strategia wykorzystania zasobów energetycznych w Polsce ze szczególnym uwzględnieniem źródeł odnawialnych, Strategy for utilizing energetic resources in Poland with particular attention on renewable energy sources, Międzynarodowa Konferencja Naukowa: Zarządzanie w energetyce, Warszawa, 24 września 2009, red. P. Borowski; Z. Majewski; M. Powałka. Warszawa: Wyd. SGGW, 2009, s. 39. ISBN 978-83-7583-122-1.
7. **Ostrowski Piotr**, Procesy chemiczne i termiczne oraz obróbka laserowa w recyklingu ogniw i modułów fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej: materiały, Gdańsk, 21÷22.09.2009, red. A. Kołodziejczyk, s. 22. ISBN 978-83-928986-0-3.
8. **Ostrowski Piotr**, Recykling fotowoltaicznych ogniw krzemowych, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej: Gdańsk, 24-25.09.2007, red. A. Kołodziejczyk, s. 19. ISBN 978-83-925754-0-5.
9. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Reuse of the silicon waste powder obtained from the production processes and solar cell recycling, Central European Conference ECOpole'08, Piechowice, 23-25.10.2008. Zagospodarowanie proszku krzemowego, uzyskanego w procesach produkcji i recyklingu uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych.
10. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Polek-Pasternak Katarzyna, Temperature distribution on the surface of illuminated and loaded solar cell module, Central European

Conference ECOpole'08, Piechowice, 23÷25.10.2008. (Badania rozkładu temperatury na powierzchni oświetlonego i obciążonego modułu fotowoltaicznego).

11. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Seramak Tomasz, Chemical treatment of the crystalline silicon solar cells as the main stage of PV modules recycling, Central European Conference ECOpole'08, Piechowice, 23÷25.10.2008. (Obróbka chemiczna krzemowych ogniw słonecznych jako najważniejszy etap w recyklingu modułów fotowoltaicznych).
12. Radziemska Ewa, **Ostrowski Piotr**, Recycling and reuse treatment of photovoltaic systems W: Central European Conference ECOpole'07, Jamrozowa Polana, 17÷20.10. (Recykling i ponowne użycie systemów fotowoltaicznych).
13. **Ostrowski Piotr**, Procesy chemiczne w recyklingu ogniw i modułów fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej: materiały, Gdańsk, 22÷23.09.2008, red. A. Kotodziejczyk, s. 19: 1 rys. - ISBN 978-83-925754-0-5.

Materiały pomocnicze: instrukcje, ćwiczenia, zadania

1. Radziemska Ewa, Meler Piotr, **Ostrowski Piotr**, Ciunel Krzysztof, Laboratorium niekonwencjonalnych źródeł energii, VII Bałtycki Festiwal Nauki, Gdańsk, 28÷31 maja 2009, Politechnika Gdańska, s. 37: Pokaz laboratoryjny w czasie trwania Festiwalu. - ISBN 978-83-7531-132-7.
2. Radziemska Ewa, Meler Piotr, Ciunel Krzysztof, **Ostrowski Piotr**, Interaktywne laboratorium ekologiczne- zrób sobie biopaliwo, VII Bałtycki Festiwal Nauki, Gdańsk, 28÷31 maja 2009, Politechnika Gdańska, s. 37: Pokaz laboratoryjny w czasie trwania Festiwalu. ISBN 978-83-7531-132-7.

Udział w imprezach popularyzujących naukę

- VIII Bałtycki Festiwal Nauki 27÷30 maja 2010, prezentacja Laboratorium Proekologicznych Źródeł Energii, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.
- 5 Targi TECHNICON INNOWACJE 2009- sposób odzyskiwania materiałów w procesie recyklingu krzemowych ogniw fotowoltaicznych (prezentacja).
- VII Bałtycki Festiwal Nauki 28÷31 maja, 2009, prezentacja; Interaktywne Laboratorium ekologiczne- zrób sobie biopaliwo. Politechnika Gdańska.
- 4 Targi Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji TECHNICON- INNOWACJE, Gdańsk 21÷23 października 2008- prezentacja; Fotowoltaiczny system nadążny.
- VI Bałtycki Festiwal Nauki 29 maja÷01 czerwca 2008, prezentacja; Laboratorium Proekologicznych Źródeł Energii, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.
- 3 Targi Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji TECHNICON- INNOWACJE, Gdańsk 2007. Prezentacja; System przetwarzający w sposób bezpośredni energię promieniowania słoneczną na energię elektryczną.

- Targi innowacji- Politechnika dla gospodarki innowacyjnej. Prezentacja wytwórni biopaliwa z oleju rzepakowego. Politechnika Gdańska, Gdańsk 2006.

Osiągnięcia dydaktyczne

Realizacji zajęć dydaktycznych (ćwiczenia, projekt, laboratoria) dla studentów Biotechnologii, Technologii Chemicznej, Technologii Ochrony Środowiska, Technologii Konwersji Energii: z przedmiotów: Podstaw Maszynoznawstwa Chemicznego, Maszynoznawstwa Chemicznego i Grafiki Inżynierskiej, Aparatury Chemicznej i Biotechnologicznej, Aparatury Przemysłu Chemicznego, Laboratorium Odnawialnych Źródeł Energii realizowanych na Politechnice Gdańskiej, a także zajęcia „Pracownia Konstruktorska” realizowane w ramach studium podyplomowego „Technika” na Uniwersytecie Gdańskim oraz zajęć z młodzieżą gimnazjalną i licealną, w ramach programów i konkursów realizowanych przez Fundację Poszanowania Energii w Gdańsku. Opiekun dwóch prac dyplomowych z zakresu fotowoltaiki.

Wyróżnienia i nagrody

- Stypendium naukowe za osiągnięcia naukowe na studiach doktoranckich Politechniki Gdańskiej ze środków Projektu „Rozwój Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w Zakresie Nowoczesnych Technologii” (projekt POKL.04.01.01-00-368/09)
- II nagroda za plakat: "Chemical, thermal and laser treatment in recycling of photovoltaic solar cells and modules from crystalline silicon" przyznana przez jury w składzie prof. Elena Masarovičová (Uniwersytet Comeniusa Bratislava, SK), prof. Bohumil Vybiral (Uniwersytet w Hradec Králové, Hradec Králové, CZ) oraz prof. Witold Waclawek (Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole) na środkowoeuropejskiej Konferencji Naukowej ECOpole 2009.
- Stypendium naukowe "InnoDoktorant- stypendia dla doktorantów, I edycja" Gdańsk, grudzień 2008. Projekt realizowany w ramach priorytetu VIII Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, działania 8.2, poddziałania 8.2.2 „Regionalne Strategie Innowacji” ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, budżetu państwa oraz budżetu Samorządu Województwa Pomorskiego.
- Medal i wyróżnienie w konkursie INNOWACJE na 4. Targach Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji TECHNICON– INNOWACJE, Gdańsk 21÷23 października 2008 za: „Fotowoltaiczny system nadążny”, Twórcy: Ewa Radziemska, Piotr Meler, **Piotr Ostrowski**.