

Ewa Klugmann-Radziemska, Piotr Ostrowski, Witold M. Lewandowski, Michał Ryms
Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Gdańsk

Aspekty ekologiczne i ekonomiczne recyklingu krzemowych ogniw i modułów fotowoltaicznych

Wprowadzenie

Udział modułów fotowoltaicznych (PV) wykorzystywanych na całym świecie (również w Europie) do produkcji energii elektrycznej, w ostatnich latach wzrasta bardzo dynamicznie. W roku 2007 rynek europejski zanotował wzrost ilości zainstalowanych systemów PV w stosunku do roku 2006 na poziomie 87% (2157 MW zainstalowanej mocy). Początki produkcji na skalę komercyjną sięgają lat 80. XX

wieku. Producenci udzielają na nie 20–30-letniej gwarancji, a po tym okresie pojawia się problem ze zużytymi modułami PV. Przywiduje się, że w Europie w roku 2010 ilość zużytych modułów wyniesie 290 ton, a do roku 2040 zwiększy się do 33 500 ton [3]. Wzrost ilości produkowanych i instalowanych modułów PV rodzi jednocześnie problem zagospodarowania wyeksploatowanych oraz uszkodzonych urządzeń.

Recykling odpadów krzemowych w przemyśle fotowoltaicznym

Wytworzone w latach 80. ub. wieku moduły PV należy poddać recyklingowi w bieżącej dekadzie, co wiąże się z koniecznością opracowania przyjaznej dla środowiska i ekonomicznie opłacalnej technologii recyklingu wszystkich użytych do ich produkcji materiałów. Możliwy jest również do zagospodarowania odpad powstający na każdym etapie produkcyjnym procesu wytwarzania mono- i polikrystalicznych ogniw i modułów PV (rysunek 1).

Podstawowymi metodami wytwarzania bloków monokrystalicznych są: metoda Czochralskiego oraz metoda topienia strefowego (ang.: *float zone*). Produkcja krzemu polikrystalicznego wymaga z kolei stosowania metod ukierunkowanej krystalizacji i odlewania w formy (ang.: *block casting*). Odpad krzemowy, powstający podczas wytwarzania materiału wyjściowego dla prze-



Rys. 1. Wytwarzanie mono- i polikrystalicznych krzemowych ogniw fotowoltaicznych [2]

mysłu fotowoltaicznego oraz elektronicznego opisanymi powyżej metodami, może być ponownie wykorzystany do produkcji urządzeń fotowoltaicznych. Możliwy jest odzysk i recykling krzemu odpadowego, pochodzącego m.in. z resztek pozostałych w tyglu oraz skrawków z części górnej, dolnej i bocznej bloku krzemowego – co schematycznie przedstawiono na rysunku 2a. W przeszłości monokrystaliczne moduły fotowoltaiczne wytwarzano z ogniw okrągłych. Obecnie – ze względu na możliwości lepszego upakowania ogniw PV na powierzchni modułu – wykonuje się je wyłącznie z ogniw w kształcie kwadratów, o wymiarach: 50 × 50 mm, 100 × 100 mm, 125 × 125 mm lub 150 × 150 mm, ze ściętymi narożami. Istnieje zatem konieczność przycięcia boków wytworzonego monokryształu, o przekroju kołowym, dożądanego kształtu. Podczas przycinania monokryształu powstaje odpad, pochodzący ze ścianek bocznych walca krzemowego, w postaci ściętych naroży (rysunek 2b).

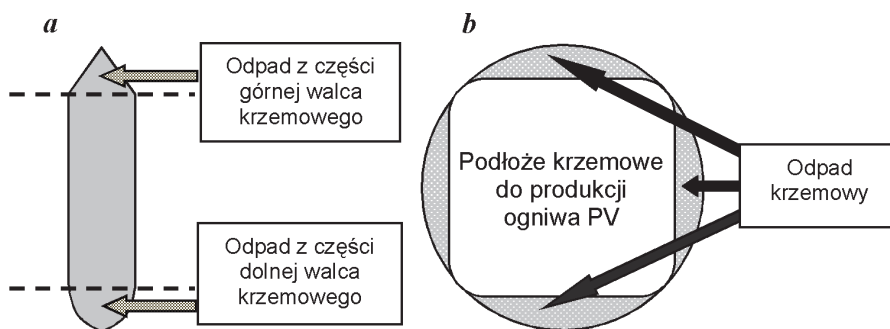
Należy także zadbać o zagospodarowanie proszku krzemowego, powstającego podczas rozcinania monokrystalicznych i polikrystalicznych bloków na płytki krzemowe (rysunek 3), gdyż podczas tej operacji powstaje jego znaczna ilość (ang.: *silicon powder – kerf*) – do 50% pierwotnej wagi bloku krzemowego.

Tak duża starta ilość odpadu wynika z faktu, iż płytki przycinane są na grubość 200–300 μm przy użyciu pił diamentowych lub drutów wolframowych o zbliżonej grubości. Z uzyskanych płytek krzemowych w dalszej części wytwarza się ogniwa PV, poddając je procesowi domieszkania – najczęściej fosforem lub borem. Możliwy jest także odzysk krzemu z uszkodzonych modułów PV wykonanych z mono- i polikrystalicznych ogniw krzemowych, jednak wymaga on zastosowania dodatkowej obróbki termicznej, co wiąże się większym wydatkiem energetycznym. Ponadto przy recyklingu modułów PV, oprócz krzemu możliwe jest odzyskanie aluminium, miedzi, szkła, a także tworzyw

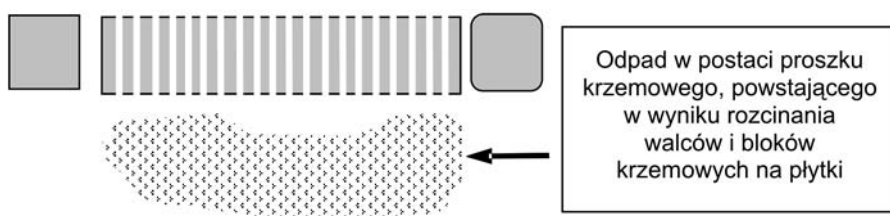
sztucznych. Procentowy odzysk materiałów w recyklingu modułów PV przedstawiono w tabelicy 1.

Możliwy do osiągnięcia wysoki stopień recyklingu może być realizowany przez odzysk szkła, metali oraz krzemu, co może korzystnie wpłynąć na energo- i materiałochłonność przy produkcji nowych modułów. Na rysunku 4 w sposób schematyczny przedstawiono obieg elementów i materiałów wielokrotnie przetwarzanych.

Recykling zużytych i wyeksploatowanych ogniw i modułów PV, jako kompleksowa metoda ochrony środowiska naturalnego, powinien być tak prowadzony, by maksymalizować wykorzystania tych samych materiałów (surowców wtórnych) w produkcji kolejnych (nowych) urządzeń, uwzględniając przy tym minimalizację nakładów na ich przetworzenie.



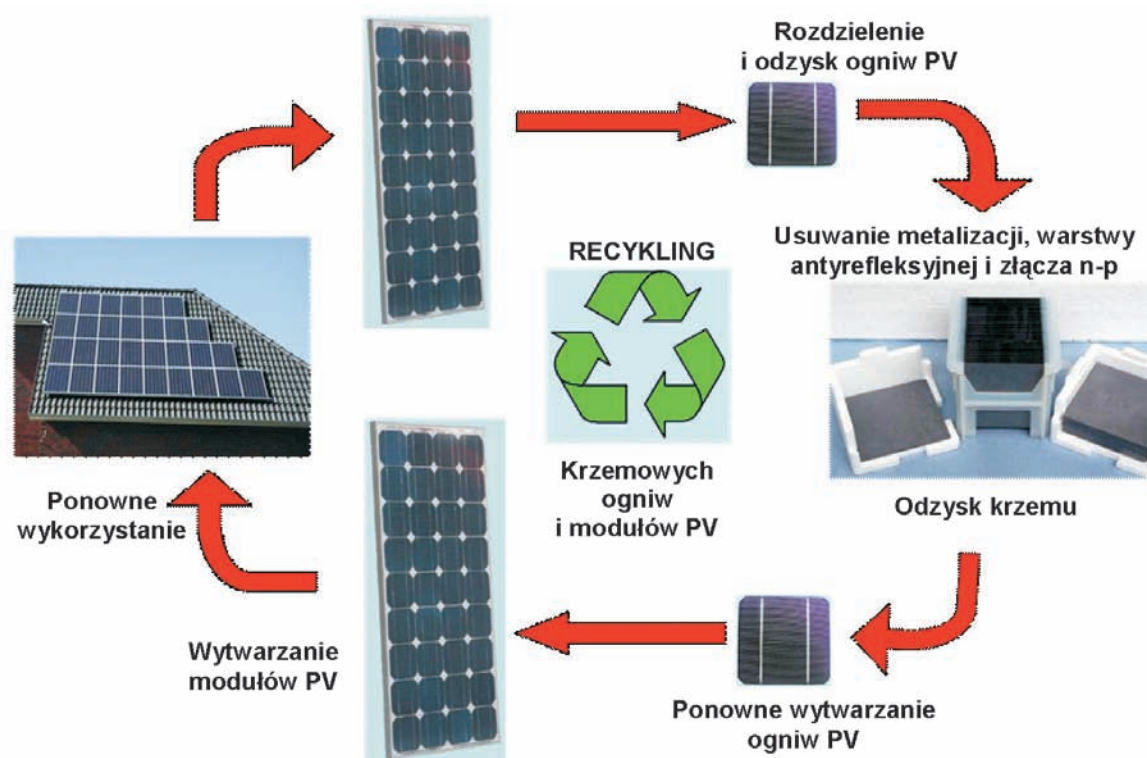
Rys. 2. Odpad krzemowy powstającego przy produkcji płytek Si z monokrystalicznych bloków, wytwarzanych metodą Czochralskiego



Rys. 3. Proszek krzemowy, powstający podczas rozcinania monokrystalicznych walców i polikrystalicznych bloków na płytki

Tabela 1. Odzysk materiałów w recyklingu krzemowych modułów PV [1]

Material	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	–



Rys. 4. Recykling ogniw i modułów PV z krystalicznego krzemu

Technologia recyklingu ogniw i modułów fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu

Trudnym problemem jest obecnie opracowanie optymalnej technologii oraz oszacowanie kosztów inwestycyjnych instalacji do recyklingu. Zagadnienie to jest szczególnie interesujące ze względu na ograniczoną podaż czystego krzemu do produkcji ogniw PV i – co za tym idzie – konieczność jego odzyskiwania. Prowadzenie recyklingu zużytych lub uszkodzonych krzemowych modułów i ogniw PV wymaga zastosowania dwóch zasadniczych etapów:

I – separacji ogniw PV

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

II – oczyszczania powierzchni ogniw PV

Na tym etapie oddzielone z modułów PV ogniwa poddaje się procesowi oczyszczenia, podczas którego usuwane zostają warstwy niepożądane (antyrefleksyjna, metalizacja przednia i tylna oraz złącze p-n). Usuwanie poszczególnych warstw musi przebiegać w taki sposób, aby możliwe było odzyskanie podłoża krzemowego, nadającego się do ponownego zastosowania. Z uwagi na fakt, iż producenci modułów PV stosują ogniwa krzemowe wyprodukowane w różnej technologii, różnią się one między sobą. Różnorodność ta dotyczy zarówno modułów PV wykonanych z ogniw polikrystalicznych, jak i monokrystalicznych.

Różnice uwidaczniają się zwłaszcza dla kontaktów elektrycznych. Producenci ogniw wykonują metalizację z zastosowaniem past Al, Ag lub przy jednoczesnym użyciu Al/Ag [4, 5, 7].

Proces recyklingu krzemowych ogniw PV musi obejmować etap usuwania metalizacji tylnej i przedniej. Najwłaściwszym podejściem jest dążenie do opracowania uniwersalnych mieszanin trawiących, będących w stanie usuwać z ogniw poszczególne warstwy, w tym: metalizację, warstwę ARC i złącze p-n. Możliwe jest opracowanie uniwersalnej mieszaniny trawiącej dla krzemowych ogniw, na których wykonano metalizację przy użyciu Ag. Dla tych ogniw można zastosować pojedynczy etap trawienia w środowisku kwasowym.

Gdy mamy do czynienia z metalizacją mieszaną Ag/Al nie można zastosować jednej mieszaniny. Kontakty srebrne można usunąć w środowisku kwasowym, natomiast te wykonane z użyciem glinu – w środowisku zasadowym. Zatem proces chemiczny recyklingu krzemowych ogniw fotowoltaicznych realizować należy poprzez działanie na nie roztworami kwasowymi i zasadowymi – co wymusza stosowanie dwóch następujących po sobie procesów roztwarzania, z zastosowaniem pomiędzy tymi procesami płukania.

Aspekty ekologiczne recyklingu krzemowych ogniw i modułów fotowoltaicznych

Pierwotnym źródłem krzemu jest dwutlenek krzemu SiO₂, występujący w postaci skały kwarcytowej lub piasku kwarcowego, z którego wytwarza się materiał do produkcji układów scalonych i ogniw PV. Krzem do zastosowań fotowoltaicznych (*solar grade silicon*) jest materiałem pośrednim pomiędzy krzemem używanym do zastosowań elektronicznych (*electronic grade silicon*), a krzemem metalurgicznym (*metallurgical grade silicon*).

Dynamiczny wzrost produkcji ogniw i modułów fotowoltaicznych wymaga dostarczania coraz większej ilości

surowców pierwotnych. Opracowanie efektywnych metod umożliwiających skuteczne zagospodarowanie powstających na każdym etapie produkcji odpadów pozwala na odzysk surowców wtórnych. Powoduje to korzyści ekologiczne, ekonomiczne oraz poprawia bilans surowcowo-materiałowy, umożliwiając oszczędności energetyczne w odniesieniu do materiałów wytwarzanych z surowców pierwotnych, a także umożliwia pokrycie części ciągle zwiększającego się zapotrzebowania na krzem – przy jednoczesnej oszczędności surowca pierwotnego.

Analiza kosztów recyklingu odpadu krzemowego

Krzem jest obecnie najczęściej używanym materiałem do produkcji urządzeń fotowoltaicznych, będących w stanie w sposób bezpośredni przetwarzać energię promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Problemem są jednak nadal wysokie koszty wytwarzania krzemu o odpowiedniej dla zastosowań w przemyśle fotowoltaicznym czystości. Wzrost zapotrzebowania na krzem prowadzi do wzrostu cen tego surowca oraz powoduje zmniejszenie jego dostępności na rynku światowym. Innymi słowy, podstawowym czynnikiem ograniczającym szersze wykorzystanie systemów PV przez indywidualnych odbiorców jest koszt ogniw i modułów PV. Koszt wytworzenia krzemowego ogniwa o mocy 1 W_p związany jest przede wszystkim z ceną bazowego materiału krzemowego i nakładami poniesionymi na etapie wytworzenia ogniw PV; ponadto należy tutaj uwzględnić koszty hermetyzacji i montażu modułów.

Wprowadzenie recyklingu zużytych ogniw PV – poprzez odzysk materiału bazowego w postaci płytek krzemowych i ich ponowne zawrócenie do etapu produkcyjnego – może przyczynić się do obniżenia kosztów materiałowych, co powinno skutkować obniżeniem kosztów produkcji.

Z ekonomicznych warunków opłacalności zagospodarowania surowców wtórnych wynika, iż najlepsze wskaźniki uzyskuje się dla procesów prowadzonych na dużą skalę. Dla recyklingu krzemowych modułów PV oznacza to, iż nie powinien on być prowadzony w sposób rozproszony, ale scentralizowany. Niesie to ze sobą konieczność zaplanowania i zorganizowania odpowiedniej

infrastruktury, tj. miejsc zbiórki i składowania zużytych modułów PV, a następnie ich transportu do miejsca, w którym zostaną przetworzone.

W zależności od tego, na jakim etapie technologicznym wprowadzamy recykling, różne będą operacje jednostkowe, jakie należy zastosować w celu odzysku materiałów wtórnych. Zmienny zatem będzie stopień skomplikowania niezbędnych procesów, ich czasochłonność, wydajność, koszt oraz oddziaływanie na środowisko, a także jakość odzyskanych materiałów. W tabelicy 2 przedstawiono skumulowane zapotrzebowanie energetyczne odzyskiwanego materiału w odniesieniu do krzemu fotowoltaicznego oraz oszczędności powstające w przypadku zastosowania odzysku odpadów krzemowych i ich ponownego wykorzystania w sektorze fotowoltaicznym.

Tabela 2. Skumulowane zapotrzebowanie energetyczne *Cumulative Energy Demand – CED* [2]

Rodzaj odpadu krzemowego	CED [MJ-Eq/tonę]	Wartość [%]	Oszczędności [%]
Odpad z tygła	7,957	1,92	98,08
Przetworzenie wierzchołków i den	28,676	6,91	93,09
Przetworzenie skrawków	29,489	7,11	92,89
Przetworzenie połamanych płytek	1,966	0,47	99,53
Przetworzenie połamanych płytek (częściowo przetworzonych)	2,968	0,72	99,28
Przetworzenie połamanych ogniw	73,527	17,72	82,28
Przetop krzemu	245,536	59,16	40,84
Krzem fotowoltaiczny	415,023	100,00	0

Z powyższego zestawienia wynika, iż największych oszczędności energetycznych spodziewać należy się w przypadku prowadzenia recyklingu dla:

- połamanych płytek krzemowych,
- połamanych płytek krzemowych, na których wykonano wstępne procesy technologiczne,
- odpadu z tygla,

- przetworzenia wierzchołków i spodów z walców krzemowych oraz skrawków bocznych.

Najbardziej energochłonny jest proces przetapiania krzemu i tu oszczędności są najmniejsze.

Wnioski

Podczas procesów wytwórczych powstaje znaczna ilość odpadu krzemowego. W dobie znacznego zapotrzebowania na krzem i dynamicznego rozwoju przemysłu fotowoltaicznego, powstający w następujących po sobie procesach produkcyjnych odpad krzemowy należy odzyskiwać i powtórnie wykorzystać. Z kolei dla uszkodzonych i wyeksploatowanych modułów PV, składowanych obecnie na wysypiskach komunalnych, rozwiązaniem alternatywnym jest poddanie ich procesowi recyklingu. Wprowadzenie recyklingu w odniesieniu do krzemowych modułów fo-

towoltaicznych korzystnie wpłynie na obieg materiałów, które nadają się do wielokrotnego przetwarzania. Prowadzenie recyklingu ogniw i modułów PV z krystalicznego krzemu wymaga dostarczania odczynników chemicznych, wody oraz energii elektrycznej, ponadto podczas recyklingu występuje emisja substancji szkodliwych do atmosfery. Oddziaływania te w chwili obecnej nie zostały określone i wymagają szczególnej uwagi, jednakże recykling zużytych krzemowych ogniw PV powinien być traktowany jako jedna z dróg prowadzących do zmniejszenia materiałochłonności.

Artykuł nadesłano do Redakcji 18.02.2010 r. Przyjęto do druku 27.04.2010 r.

Recenzent: doc. dr inż. Andrzej Froński

Literatura

- [1] Appleyard D.: *Light Cycle: Recycling PV Materials*. Renewable Energy Word Magazine, Vol. 4, 2009.
- [2] 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.
- [3] Müller A., Wambach K., Alsema E.: *Life Cycle Analysis of a Solar Module Recycling Process*. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, Spain 2005.
- [4] Panek P., Lipiński M., Beltowska-Lehman E., Drabczyk K., Ciach R.: *Industrial technology of multicrystalline silicon solar cells*. Opto-elektronics review 11(4), 269–275, 2003.
- [5] Phylipsen G.J.M., Alsema E.A.: *Environmental life-cycle assessment of multicrystalline silicon solar cell module*. Report N^o. 95057, September 1995.
- [6] Planning & Installing Photovoltaic systems, A guide for installers, architects and engineers, EATHSCAN 2008.
- [7] 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.



Dr hab. Ewa KLUGMANN-RADZIEMSKA – prof. nadzw. Politechniki Gdańskiej; autor/współautor 137 prac naukowych (8 monografii, 2 patentów i 3 zgłoszeń pat.). Prodziekan do spraw Rozwoju Wydz. Chem. Polit. Gdańskiej. Kierownik Katedry Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego. Prowadzi badania dotyczące odnawialnych źródeł energii, recyklingu materiałowego i wymiany ciepła.



Mgr inż. Piotr OSTROWSKI – doktorant na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Autor lub współautor: 2 publikacji z Listy Filadelfijskiej, 12 publikacji z listy MNiSW, 14 referatów konferencyjnych, rozdziału w monografii oraz zgłoszenia patentowego. Stypendysta prestiżowego projektu InnoDoktorant – I edycja. Zainteresowania: ekonoenergetyka, OZE, fotowoltaika.



Prof. Witold M. Lewandowski – ukończył Wydział Chemiczny i B.M. Politechniki Gdańskiej. Przewodniczący Rady Programowej Fundacji Poszanowania Energii w Gdańsku, członek Sekcji Termodynamiki Komitetu Termodyn. i Spalania PAN i Polskiego Towarzystwa Pomp Ciepła. Autor: 8 książek, 73 publikacji, 20 patentów, 111 referatów i 115 opracowań przemysłowych.



Mgr inż. Michał RYMS – ukończył studia na Wydziale Fizyki Techn. i Matem. Stosow. Politechniki Gdańskiej. Obecnie doktorant na Wydz. Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Stypendysta programu InnoDoktorant – II edycja. Autor: 3 rozdz. w książkach, 20 publik. i referatów, 2 prac badawczych zleconych i 1 zgłoszenia patentowego. Zainteresowania – głównie alternatywne źródła energii.