



Agnieszka MARTYŁA
Centrum Zaawansowanych
Technologii Uniwersytetu
im. Adma Mickiewicza, Poznań
agnieszka.martyla@amu.edu.pl



Daria PAKUŁA
Centrum Zaawansowanych
Technologii Uniwersytetu
im. Adma Mickiewicza, Poznań



Robert E. PRZEKOP
Centrum Zaawansowanych
Technologii Uniwersytetu
im. Adma Mickiewicza, Poznań

Panele fotowoltaiczne po eksploatacji, zbieramy, przerabiamy, odzyskujemy?

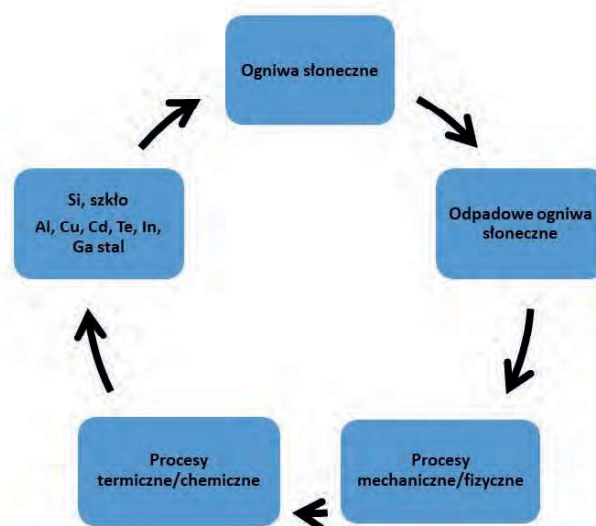
End-of-life photovoltaic panels: collection, reprocessing, recovery?

DOI: 10.15199/5.2024.1.6

W ostatnich dwóch dekadach ilość zainstalowanych paneli fotowoltaicznych opartych o technologie półprzewodnikowe wzrosła wykładniczo. W perspektywie najbliższych lat panele fotowoltaiczne staną się odpadami ze względu na koniec czasu eksploatacji. Dlatego konieczne jest już dzisiaj opracowanie skutecznych i zrównoważonych metod przetwarzania paneli fotowoltaicznych, umożliwiających recykling surowców, które wchodzi w ich skład. W niniejszym artykule przedstawiono prognozy dotyczące strumieni paneli wprowadzanych i wycofywanych z rynku oraz przegląd procesów przetwarzania paneli fotowoltaicznych, ze szczególnym uwzględnieniem ogniw krzemowych. Słowa kluczowe: Panele fotowoltaiczne, odnawialne źródła energii, zielona energia, recykling, odzysk metali

A literature review, with 70 refs., covering the problem of recycling of end-of-life photovoltaic panels and its profitability. The prodn. forecasts of photovoltaic cells, their types and construction with special emphasis on monocrystalline-Si, thin-film (amorphous Si, CdTe-based, Cu-In-Ga selenide, Cu-Zn-Sn sulfide) and concentrated cells were discussed. The components of photovoltaic panels and the content of key elements in them were presented. Thermal, phys. and chem. methods for the disposal of solar panels were discussed.

Keywords: Photovoltaic panels, renewable energy sources, green energy, recycling, metal recovery



Wstęp

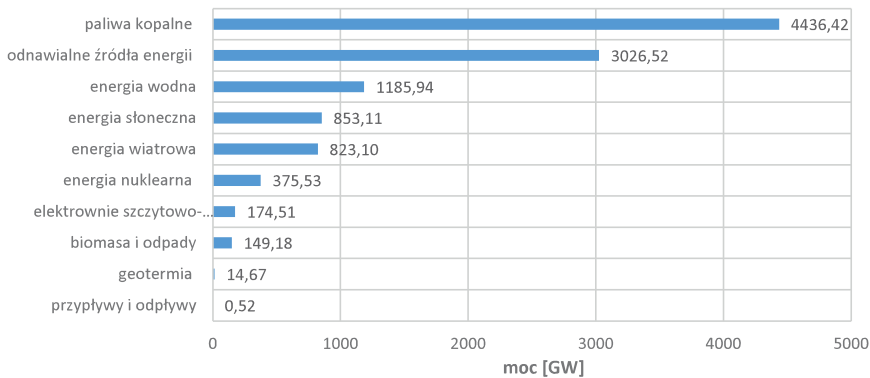
Spośród rozwiązań technologicznych opierających się na wykorzystaniu energii odnawialnej lub alternatywnych źródeł energii, energia słoneczna charakteryzuje się szczególną popularnością oraz powszechną dostępnością – rysunek 1. Dodatkowo, systemy oparte na energii fotowoltaicznej, emitują niemal zerową ilość CO₂ oraz wywierają minimalny wpływ na globalne ocieplenie [1].

Szacuje się, że w 2024 roku rynek energii fotowoltaicznej osiągnie poziom 1,76 tys. gigawatów, a do 2029 roku przewidywany jest dalszy wzrost do około 6,09 tys. gigawatów (CAGR *ang. compound annual growth rate* na poziomie 22,90% w okresie prognozy 2024-2029). Sprzyjać temu będą korzystne działania polityki rządowej, które wpłyną na obniżenie cen systemów fotowoltaicznych oraz kosztów ich instalacji, zwiększając tym samym popularność tych rozwiązań [3].

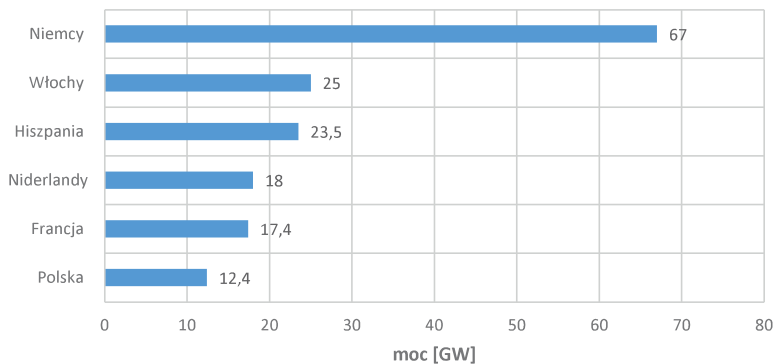
W roku 2023 moc zainstalowanych systemów fotowoltaicznych osiągnęła już poziom w gigawatach (rysunek 2) i stanowi główny obszar inwestycji w całym sektorze energetycznym. Ponadto, instalacje fotowoltaiczne wpływają również na rozwój rynku inteligentnych rozwiązań towarzyszących, takich jak magazyny energii, które mają

na celu poprawę wydajności funkcjonowania PV na rynku energetycznym, a także wzmacniają łańcuch wartości. Pod koniec pierwszego kwartału 2023 roku w Polsce funkcjonowało 3,4 tys. farm PV o łącznej mocy 3,35 GW, które stanowiły 26% całkowitej mocy zainstalowanej w sektorze fotowoltaicznym. W 2022 roku zanotowano największy wzrost mocy przekraczający 1 MW, w przypadku dużych instalacji PV, których udział na rynku fotowoltaiki będzie coraz bardziej znaczący w najbliższych latach. Na koniec pierwszego kwartału bieżącego roku całkowita moc zainstalowanych paneli fotowoltaicznych przekroczyła 13 GW, przy czym udział prosumentów wyniósł 74%, małych instalacji (50–1000 kW) 21%, a dużych farm PV 5% [4]. Moc zainstalowanych paneli fotowoltaicznych w Europie przedstawiona jest na rysunku 2.

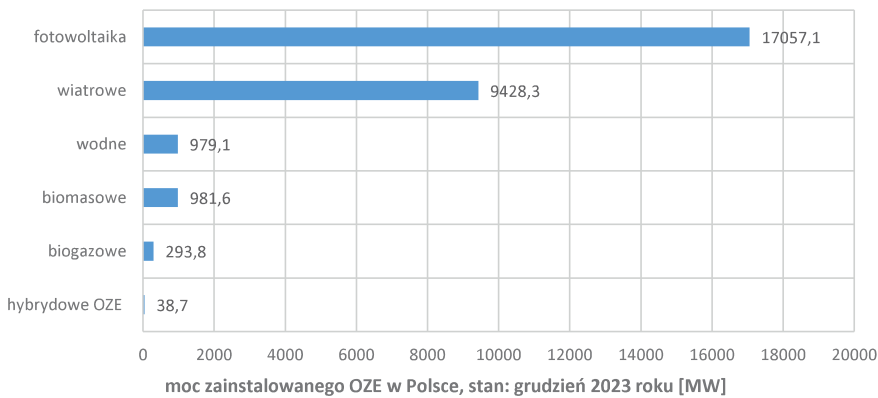
Pod koniec grudnia 2023 roku w Polsce moc zainstalowana systemów fotowoltaicznych wyniosła 17057,1 MW, z czego 1142,8 MW przypadało na elektrownie PV, a 15 914,3 MW na niezależne źródła PV. Wzrost mocy instalacji solarnych w grudniu 2023 roku wyniósł 40% w porównaniu z grudniem 2022 roku, kiedy zarejestrowano 12181,0 MW. Nowe instalacje fotowoltaiczne stanowiły 99% wszystkich nowych instalacji OZE pod względem liczby i 97% pod względem mocy. Przeciętna wielkość no-



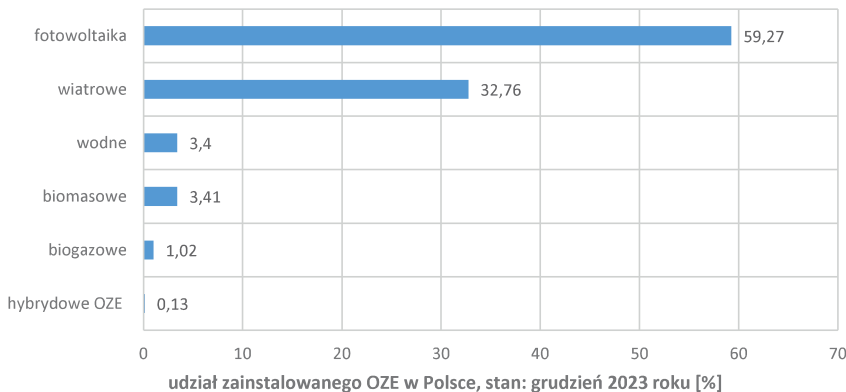
Rys. 1. Moc zainstalowanych źródeł energii elektrycznej na świecie w 2021 r. (według źródła energii) [2]



Rys. 2. Moc zainstalowanych paneli fotowoltaicznych w Europie (według krajów) [5]



Rys. 3. Moc [MW] zainstalowanego OZE w Polsce, grudzień 2023 r. [6]



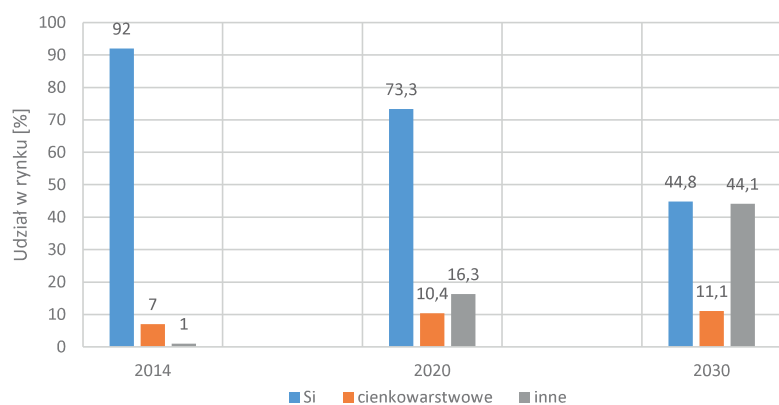
Rys. 4. Udział procentowy zainstalowanego OZE w Polsce, grudzień 2023 r. [6]

wej instalacji PV utworzonej w grudniu 2023 r. wyniosła 39,2 kW. Całkowita moc zainstalowana dla wszystkich rodzajów źródeł energii (konwencjonalnych i odnawialnych) w grudniu 2023 roku wyniosła 66 405,6 MW (rysunek 3). Odnawialne źródła energii stanowiły niemal 43% (28778,5 MW), co czyni fotowoltaikę liderem w sektorze OZE z udziałem na poziomie 59,27% (rysunek 4).

Z rosnącą liczbą instalacji fotowoltaicznych oraz postępującymi ograniczeniami związanymi z transformacją energetyczną, prognozuje się, że energia elektryczna wytwarzana przez panele fotowoltaiczne stanie się głównym globalnym źródłem energii w obecnym stuleciu [7]. Jednak wraz ze wzrostem liczby instalacji, ilość paneli słonecznych, które osiągną koniec swojego okresu eksploatacji EOL (ang. *end-of-life*), będzie stale rosła [1]. Ze względu na średni okres użytkowania paneli wynoszący 25 lat, przewiduje się, że do 2030 r. udział odpadów fotowoltaicznych w całkowitej mocy wytwórczej wyniesie od 4% do 14%, a do 2050 r. wzrośnie do ponad 80% (ok. 78 mln t). Z tego powodu utylizacja paneli fotowoltaicznych będzie coraz istotniejszym zagadnieniem środowiskowym w nadchodzących latach. Panele słoneczne stają się odpadami po zakończeniu ich użytkowania i mogą stanowić zagrożenie dla środowiska, jeśli nie zostaną odpowiednio odzyskane lub zutyliczowane. Aby zapewnić zrównoważony rozwój fotowoltaiki na dużą skalę, kluczowe jest wprowadzenie ekonomicznie opłacalnych technologii recyklingu dla rozwijającego się sektora PV. Długoterminowy zrównoważony rozwój fotowoltaiki będzie w dużej mierze zależał od skuteczności procedur recyklingu paneli fotowoltaicznych oraz zapobiegania uwalnianiu się do środowiska szkodliwych pierwiastków poprzez niewłaściwe praktyki utylizacji.

Unia Europejska (UE) włączyła odpady fotowoltaiczne do zakresu dyrektywy dotyczącej zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE) [8]. Obecnie dyrektywa (2012/19/UE) obejmuje zarządzanie zużytymi panelami fotowoltaicznymi, zarówno domowymi, jak i przemysłowymi [7,9,10], z naciskiem na odzyskiwanie i recykling materiałów. Dlatego gospodarowanie zużytymi panelami fotowoltaicznymi stanowi rozwijającą się dziedzinę, wymagającą kontynuacji badań. Zasoby naturalne wykorzystywane do produkcji paneli fotowoltaicznych kwalifikują się jako surowce pomocnicze zgodnie z obowiązującymi przepisami [11].

W artykule przedstawiono różne rodzaje paneli słonecznych dostępnych na rynku oraz metody ich przetwarzania, zwracając uwagę na brak skutecznych procesów przerobu, co może powodować nieodwracalne zanieczyszczenia środowiska przez odnawialne źródła energii.



Rys. 5. Rynek ogniw fotowoltaicznych [7,14]

Rodzaje ogniw słonecznych

Na rysunku 5 przedstawiono udziały procentowe różnych typów ogniw fotowoltaicznych na rynku wraz z prognozą na 2030 rok. Panele wyprodukowane za pomocą technologii c-Si stanowią największy udział. Technologie cienkowarstwowe, w tym te oparte na CdTe lub

CIGS, zajmują drugie miejsce pod względem wielkości udziału na rynku [12,13].

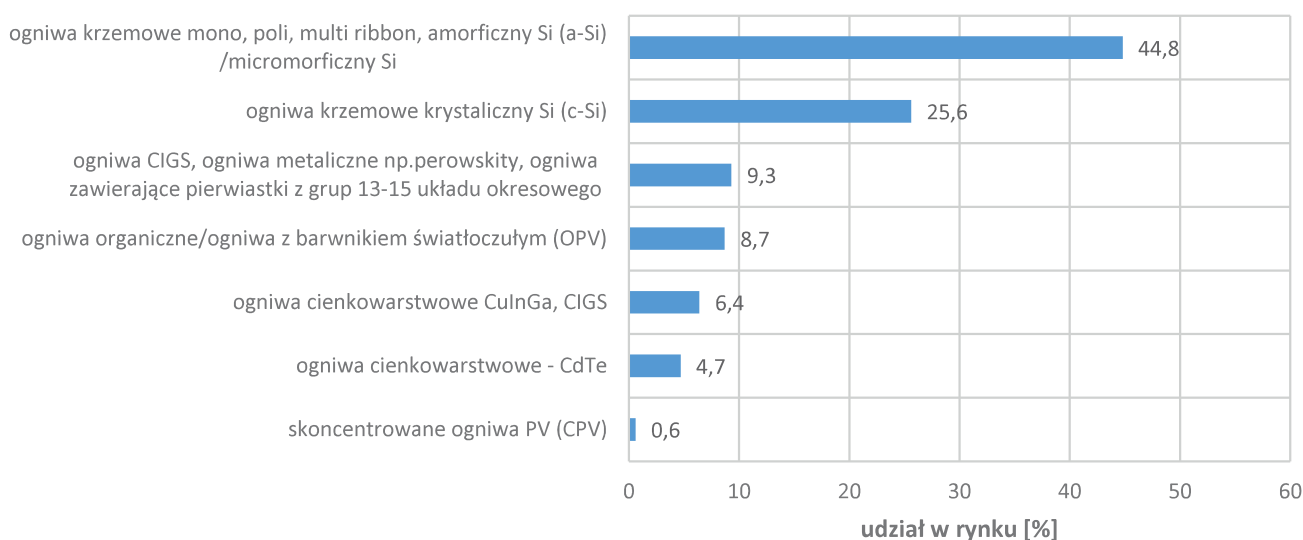
Według danych Statista [15] przewiduje się, że do 2030 roku technologia krzemowa będzie dominującym rodzajem w ogniwach fotowoltaicznych (rysunek 6). Na drugim miejscu znajduje się technologia oparta na krzemowych krystalicznych ogniwach słonecznych (c-Si).

Na rynku dostępne są różne rodzaje ogniw fotowoltaicznych, które oparte są na zróżnicowanych komponentach chemicznych. Efektywność oraz charakterystyka związane z materiałami wykorzystywanymi w procesie produkcji. W tabeli 1 zostały przedstawione kluczowe typy paneli fotowoltaicznych wraz z ich opisem.

W zależności od typu paneli fotowoltaicznych wymagają one zróżnicowanych procesów recyklingu i przerobu, co wynika z ich złożonej struktury i różnych składów. Poniżej przedstawiono krótkie charakterystyki poszczególnych typów ogniw fotowoltaicznych, które wpływają na metody ich odzyskiwania i przetwarzania.

Tabela 1. Rodzaje ogniw fotowoltaicznych [16,17]

Rodzaj ogniw fotowoltaicznych	Wydajność [%]	Zalety	Wady
Monokrystaliczne ogniwa krzemowe (mono-Si)	20-25	Wysoka wydajność, długi czas pracy, optymalne do komercyjnego wykorzystania	Wysoki koszt
Polikrystaliczne ogniwa krzemowe (p-Si)	15-20	Niski koszt	Wrażliwe na działanie wysokich temperatur, krótka żywotność, nieznacznie niższa wydajność
Cienkowarstwowe, amorficzne ogniwa krzemowe (a-Si)	7-13	Relatywnie niskie koszty otrzymywania, prosty proces otrzymywania, elastyczność	Krótki czas życia oraz krótszy okres gwarancji
CdTe	19	Łatwość produkcji, wysoki współczynnik absorpcji	Pierwiastki rzadkie, toksyczność
CIGS	20	Wysoka wydajność w trudnych lub specyficznych warunkach, elastyczność zastosowań w budownictwie	Pierwiastki rzadkie
Skoncentrowane ogniwa PV (CVP)	41	Bardzo wysoka wydajność i efektywność	Do osiągnięcia wysokich wartości efektywności konieczne jest zastosowanie trackerów oraz systemów chłodzenia



Rys. 6. Prognozowany udział ogniw fotowoltaicznych w 2030 r., według technologii [15]

Ogniwa krzemowe

Krystaliczny krzem jest najbardziej rozpowszechnionym materiałem do produkcji ogniw fotowoltaicznych. Ten półprzewodnik jest jednym z najobficiej występujących zasobów na Ziemi, nie wykazuje toksyczności i można go łatwo domieszkować (np. fosforem i borem) w celu utworzenia złącza typu p. Ogniwa fotowoltaiczne wykonane z krzemu krystalicznego są najpopularniejszymi na rynku i charakteryzują się najwyższą wydajnością konwersji energii.

Standardowe ogniwa krzemowe są produkowane za pomocą jednego z dwóch rodzajów substratów krzemowych z domieszką boru (typu p): monokrystalicznego i polikrystalicznego. Monokrystaliczne ogniwa fotowoltaiczne są otrzymywane z podłoża krzemowych wyciętych z kolumn wyhodowanych w procesie Czochralskiego. Jest to drogi materiał, ale charakteryzujący się wysoką wydajnością (25%) [18]. Z kolei polikrystaliczne ogniwa fotowoltaiczne są wykonane z kwadratowych podłoży krzemowych uzyskanych z polikrystalicznych wlewków wyhodowanych w tyglach kwarcowych. Ich produkcja jest tańsza niż w przypadku ogniw monokrystalicznych, ale cechują się one niższą efektywnością (20,4%) [19].

Struktura konwencjonalnego monokrystaliczno-krzemowego ogniwa fotowoltaicznego składa się z teksturowanej powierzchni pokrytej powłoką antyrefleksyjną (ARC – ang. *antireflecting coating*) wykonanej z tlenku tytanu (TiO_x) lub uwodornionego azotku krzemu ($SiN_x:H$), co ma na celu zmniejszenie strat odbicia światła [20, 21].



Rys. 7. a) Panel słoneczny (EVA – ang. *ethylene vinyl acetate*); b) krystaliczne ogniwo krzemowe (c-Si)

Cienkowarstwowe ogniwa fotowoltaiczne

Technologie cienkowarstwowe cieszą się szczególnie dużym zainteresowaniem ze względu na niższe koszty, elastyczność oraz sprawność na poziomie 20% [23]. Cienkowarstwowe ogniwa fotowoltaiczne wytwarzane są poprzez osadzanie jednej lub więcej cienkich warstw materiału fotowoltaicznego na podłożu. Zakres grubości tych warstw jest szeroki i obejmuje od kilku nanometrów do kilkudziesięciu mikrometrów. Istnieje wiele metod osadzania różnych materiałów fotowoltaicznych na podłożach. Krzem amorficzny (a-Si), tellurek kadmu (CdTe), selenek indowo-galowy miedzi (CIGS) i siarczek cynkowo-cynkowy miedzi (CZTS) stanowią cztery główne technologie cienkowarstwowe.

Oprócz krzemu krystalicznego, krzem amorficzny (a-Si) jest również powszechnie stosowanym materiałem w produkcji ogniw

fotowoltaicznych, przy czym jest on tańszy i łatwiejszy w otrzymaniu. Jednak, ze względu na jego nieuporządkowaną strukturę, generowane nośniki ładunku mają większe trudności z przemieszczaniem się, co prowadzi do stosunkowo niskiej wydajności tego typu ogniwa [23]. Ogniwa te zazwyczaj są oparte na złączu p-i-n. Trzy warstwy amorficznego krzemu tj. warstwa p (domieszkowana p), warstwa i (warstwa wewnętrzna niedomieszkowana) i warstwa n (domieszkowana n) są formowane kolejno na szkłe, które jest powszechnie stosowane jako podłoże, a osadzone są za pomocą chemicznego osadzania z fazy gazowej silanu i wodoru. Kontakt przedni jest zapewniony przez przezroczysty tlenek przewodzący (TCO), podczas gdy warstwa przewodząca (często aluminium) jest używana jako kontakt tylny (rysunek 8).

Znane są również formy pośrednie między krzemem amorficznym a krystalicznym, takie jak krzem polimorficzny [24] i krzem mikrokryształiczny (nc-Si) [25], z których zbudowane ogniwa wykazują wyższą wydajność. W rzeczywistości nc-Si i a-Si można korzystnie łączyć w cienkie warstwy, tworząc ogniwo warstwowe zwane ogniwem tandemowym, które charakteryzuje się wyższą wydajnością [26, 27].



Rys. 8. Amorficzne ogniwo krzemowe (a-Si)

Ogniwa słoneczne oparte na tellurku kadmu (CdTe) wykorzystują złącze p-n, które powstaje poprzez kontakt dwóch różnych materiałów, co określa się jako heterozłącze. Warstwa n stanowi przezroczysty półprzewodnik z szerokopasmową przerwą (siarczek kadmu: CdS), zwaną „warstwą okna”. Fotony przechodzące przez tę warstwę są następnie absorbowane przez warstwę tellurku kadmu, zwaną „absorberem”. Ogniwo jest uzupełniane przez dodanie górnego i dolnego kontaktu, gdzie przezroczysta przewodząca warstwa tlenku (TCO) stanowi przedni kontakt, a metale lub pasta węglowa z miedzią pełni rolę tylnego kontaktu. Najpopularniejszą strukturę ogniwa CdTe przedstawiono na rysunku 9. Warstwa jest osadzana na szklanym „superstracie”, który pozwala na przenikanie światła słonecznego. Ogniwa z tellurku kadmu charakteryzują się prostą konstrukcją, łatwością produkcji i osiągają sprawność na poziomie 19,6% [28]. Jednak główną wadą tej technologii cienkowarstwowej, która jak dotąd jest jedynym materiałem cienkowarstwowym konkurującym z krzemem krystalicznym pod względem kosztów i wydajności, jest to, że kadm jest śmiertelną trucizną, co wymaga dużej ostrożności w trakcie kontaktu z tym pierwiastkiem, a szczególną uwagę należy zwrócić na jego recykling. Ponadto, tellur jest metalem niezwykle rzadkim w skorupie ziemskiej. Dlatego też, ogniwa CdTe nie mają

potencjału w rozwiązaniu kwestii zastąpienia paliw kopalnych w perspektywie długoterminowej.

warstw, takich jak CdTe, CZTS składa się wyłącznie z powszechnie dostępnych i nietoksycznych pierwiastków [29].



Rys. 9. A) Ogniwo CdTe, B) Ogniwo CIGS

Siarcezek miedziowo-cynkowo-cynowy (CZTS) jest czwartorzędowym związkami półprzewodnikowym, który przyciąga duże zainteresowanie w kontekście ogniw słonecznych, zwłaszcza w obliczu przewidywanego deficytu indu. CZTS ma korzystne właściwości optyczne i elektroniczne zbliżone do CIGS, dzięki czemu dobrze nadaje się do stosowania jako cienkowarstwowa warstwa absorbera ogniw słonecznych. W przeciwieństwie do CIGS i innych cienkich

Skoncentrowane ogniwa fotowoltaiczne

Skoncentrowane ogniwa fotowoltaiczne generują energię elektryczną podobnie jak konwencjonalne systemy fotowoltaiczne. Te wielozłączowe typy paneli słonecznych charakteryzują się współczynnikiem sprawności do 41%, który jest jak dotąd najwyższy wśród wszystkich dotychczasowych systemów fotowoltaicznych. Nazwa tych ogniw CVP jest związana z tym, co czyni je tak wydajnymi w porównaniu z innymi typami paneli słonecznych: zakrzywione powierzchnie lustrzane, soczewki. Efektywność tych paneli słonecznych CVP jest osiągana jedynie wtedy, gdy są one skierowane w stronę słońca pod idealnym kątem. Aby osiągnąć tak wysokie wskaźniki wydajności, konieczny jest odpowiedni tracker, odpowiedzialny za ustawienie solarów pod odpowiednim kątem w stosunku do słońca [30].

Zawartość ogniw

Do standardowych komponentów ogniw fotowoltaicznych należą m.in. szkło hartowane, ogniwo, rama Al, EVA, skrzynka przyłączeniowa. Główne składniki komponentów zostały przedstawione w tabeli 2.

Odpadowe ogniwa fotowoltaiczne stanowią cenne źródło wielu pierwiastków. Analiza literaturowa pozwoliła zidentyfikować kluczowe pierwiastki obecne w odpadowych ogniwach fotowoltaicznych oraz określić ich zawartość (tabela 3).

Tabela 2. Komponenty ogniwa fotowoltaicznego [7]

Komponent	Główny składnik
Szkło hartowane	Szkło
Ogniwo	Si, Cd, Te, Se, Ga, Mo, In itd.
EVA	(C ₂ H ₄) _x (C ₄ H ₆ O ₂) _y ; polimer
Tył	TPT, TPE, itp.
Rama Al	97 % Al
Skrzynka przyłączeniowa	Cu, tworzywa sztuczne, diody, kable, łączniki,
Si żel	Wysokoaktywne materiały adsorpcyjne i amorficzne materiały SiO ₂ * nH ₂ O

Metody przerobu ogniw

Większość działań związanych z przetwarzaniem i recyklingiem paneli słonecznych koncentruje się na panelach krzemowych, ze względu na ich dominującą obecność na rynku. Prace te skupiają się głównie na oddzieleniu szkła od pozostałych warstw, w których znajdują się metale [13]. Ogólnie proces przerobu ogniw fotowoltaicznych można podzielić na następujące etapy:

- obróbka fizyczna mająca na celu demontaż paneli oraz usunięcie szkła,
- rozpuszczanie EVA za pomocą rozpuszczalników organicznych,
- obróbka termiczna, procesy chemiczne oraz procesy łączone, mające na celu odzysk krzemu i innych pierwiastków.

Pierwszy etap przerobu ogniw krzemowych polega na ich demontowaniu. W tym procesie usuwana jest aluminiowa rama, a także

Tabela 3. Zawartości pierwiastków w ogniwach fotowoltaicznych w zależności od rodzaju ogniwa fotowoltaicznego [31]

Ogniwo	Zawartość metalu [mg/kg]												
	Pb	Ag	Sn	Zn	Fe	Ti	Cu	Al	Cd	Te	Ga	In	Se
Si	200 - 600	50 - 500	550 - 1200	250 - 1200	400 - 850	<50	0 - 650	10 - 100000	-	-	-	-	-
CdTe	600	-	-	200 - 1200	200 - 550	-	0 - 125	0 - 100000	200 - 750	125 - 750	-	-	-
CIGS	500	-	-	200 - 460	-	-	10 - 6500	-	0 - 10	-	100 - 150	120 - 180	180 - 250

wszystkie przyłącza i kable [32, 33]. Rama pełni rolę jako element spajający, izolujący krawędzie modułu od zewnątrz, zapewniający jednocześnie wytrzymałość mechaniczną i lekkość całej konstrukcji [13, 34, 35]. Po oddzieleniu elementu ramy od modułu możliwe jest dalsze przetwarzanie. Metody służące do dalszego przerobu można podzielić na fizyczne, termiczne, chemiczne oraz metody łączone.

Metody fizyczne

Do procesów fizycznych zalicza się kruszenie, ścieranie oraz rozpuszczanie warstwy EVA za pomocą rozpuszczalników organicznych. Obróbka fizyczna paneli krzemowych zaproponowana przez Doi i współpracowników [36] pozwala na odzyskiwanie krzemu bez uszkodzeń. Rozpuszczanie EVA za pomocą trichloroetyleny w temperaturze 80°C prowadzone było przez okres 10 dni. W przypadku braku ponownego wykorzystania rozpuszczalnika, proces ten generuje znaczną ilość lotnych organicznych odpadów, które są trudne do przetworzenia [7].

Grupa Kim i Lee [37] przeprowadziła badania dotyczące rozpuszczania EVA za pomocą różnych rozpuszczalników organicznych (trichloroetylen, o-dichlorobenzen, benzen i toluen) w połączeniu z ultradźwiękami. Wszystkie zastosowane media, z wyjątkiem o-dichlorobenzenu, spowodowały pęcznienie EVA, ale zaobserwowano również pęknięcia na powierzchni ogniw PV, co uniemożliwiało osiągnięcie satysfakcjonującego poziomu odzysku wafli krzemowych.

Berger i wspólr. [38] badali metody przerobu cienkowarstwowych paneli PV (CdTe i CIS) wykorzystując suche i mokre procesy mechaniczne, takich jak ścieranie i flotacja.

Grupa Granata przeprowadziła badania nad przetwarzaniem polikrystalicznych i amorficznych paneli krzemowych, a także paneli Cd Testosując dwie alternatywne sekwencje operacji fizycznych tj. kruszenie za pomocą dwóch kruszarek wirnikowych, po którym następowała obróbka termiczna oraz kruszenie za pomocą dwóch kruszarek wirnikowych, a następnie kruszenie młotkowe [39]. Analiza otrzymanych produktów za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, fluorescencji rentgenowskiej oraz analizy rozkładu wielkości ziaren wykazała, że dla wszystkich rodzajów badanych modułów fotowoltaicznych, połączony proces kruszenia wirnikowego z kruszeniem młotkowym był najlepszą opcją odzyskiwania szkła.

Według Zhanga [40], w Chinach zużyte moduły fotowoltaiczne są oddzielane i poddawane przerobowi za pomocą obróbki ścierniej w warunkach kriogenicznej separacji elektrostatycznej. Jednakże odzyskany krzem w takim procesie nie spełnia odpowiednich standardów czystości, co uniemożliwia jego wykorzystanie do produkcyjnych płytek.

Obróbka fizyczna, która obejmuje kruszenie i ścieranie, jest korzystna z powodu swojej niskiej ceny i możliwości bezpośredniego odzysku szkła, jednak nie zapewnia recyklingu materiałów o wysokiej wartości (np. metali), co wymaga bardziej skomplikowanych procesów. Ponadto, kruszenie i ścieranie generują hałas oraz wytwarzają duże ilości szkodliwego pyłu [7].

Metody termiczne i chemiczne

Metody termiczne

Obróbka termiczna ma na celu rozwarstwienie ogniw i wykorzystuje wysokiej temperatury do rozkładu warstwy EVA, co umożliwia późniejsze mechaniczne oddzielenie szkła od krzemu [41]. Frisson i wsp. [42] wprowadzili cały panel krzemowy do pieca z przenośnikiem taśmowym, gdzie EVA ulegała rozkładowi w atmosferze azotu

w temperaturze około 450°C. Wang i in. [43] zastosowali obróbkę termiczną krzemowych modułów słonecznych w dwóch etapach ogrzewania. Pierwszy etap, w temperaturze 330°C miał na celu oddzielenie Tedlaru od modułu krzemowego, a drugi w temperaturze 400°C prowadził do spalenia EVA, co umożliwiło odzyskanie szkła, układów scalonych ogniw oraz taśmy.

Doni i Dughiero [41] zaproponowali proces termiczny, w którym następuje podgrzewanie paneli Si w temperaturach niższych niż temperatura rozkładu EVA, co pozwala na łatwe usunięcie szkła. Pozostałe części mogą być dalej przetwarzane w celu odzyskania Si.

Obróbka termiczna jest bardzo skuteczna w usuwaniu EVA, co pozwala na recykling do 90% komponentów modułów PV [44]. Jednakże, procesy termiczne charakteryzują się wysokim zużyciem energii, co stanowi wyzwanie w osiągnięciu zrównoważonego procesu przeróbki [45, 7, 46]. Rozwiązaniem może być zastosowanie odzysku energii poprzez spalanie produktów degradacji termicznej, ale to z kolei wymaga drogich technologii oczyszczania gazu.

Fiandra i wspólr. [10] zastosowali obróbkę termiczną w celu odzyskania polikrystalicznego krzemu za pomocą wysokotemperaturowego pieca rurowego w atmosferze mieszaniny azotu i tlenu w różnych proporcjach. Pagnanelli i wspólr. [47] wykorzystali mechaniczne kruszenie do zredukowania szkła do frakcji >1 mm, a następnie przeprowadzili dalsze kruszenie w celu odzyskania frakcji <1 mm. Po tym etapie następowała obróbka termiczna w atmosferze, aby odzyskać frakcję szkła i metalu, gdzie temperatura procesu wynosiła 650°C przez okres jednej godziny. Na drodze tego procesu, odzyskano 91% szkła.

Orac i wspólr. [48] zastosowali wstępną obróbkę termiczną, po której prowadzono ługowanie kwasem w celu odzyskania miedzi i cyny ze zużytych płytek drukowanych. Shin i in. [1] poddali recyklingowi multikrystaliczne płytki Si, które zostały pokryte pastą kwasu fosforowego, a następnie ogrzewane przez 2 min w pięciu różnych temperaturach w zakresie od 320°C do 400°C. Odzyskane w ten sposób płytki zostały z powodzeniem wykorzystane do produkcji paneli słonecznych, a wydajność ogniw okazała się podobna do oryginalnego produktu.

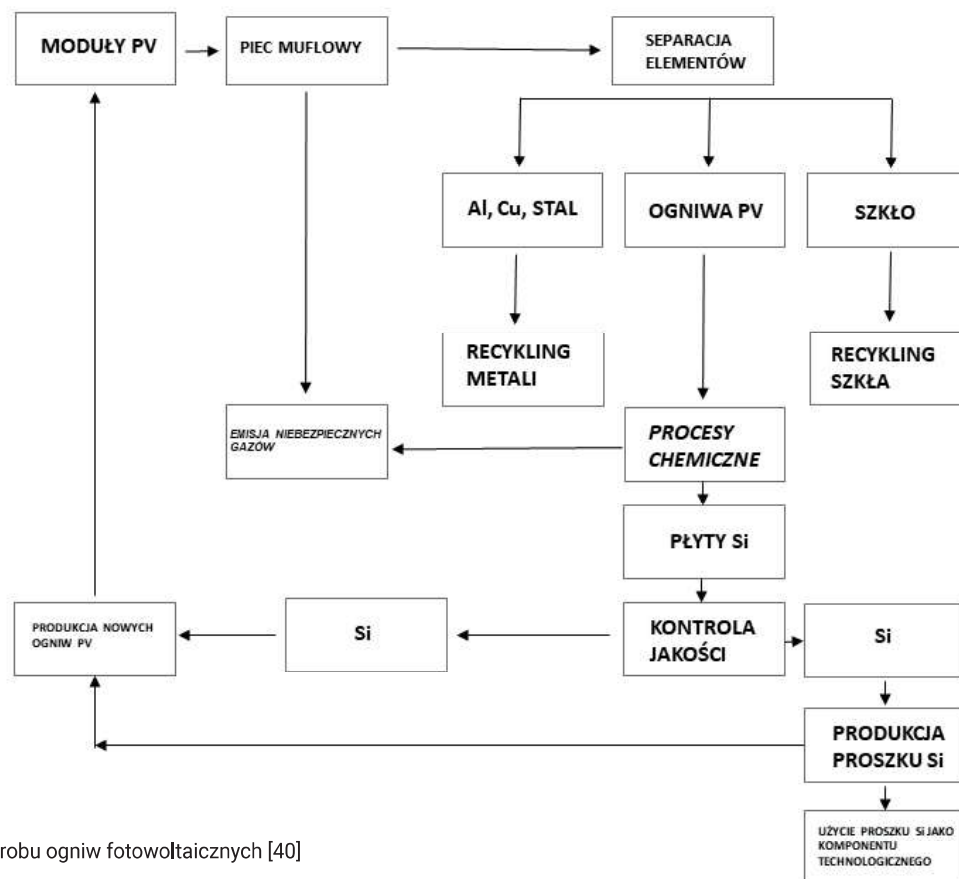
Schemat procesu termicznego przedstawiono na rysunku 10 [40].

Metody chemiczne

Procesy chemiczne są głównie ukierunkowane na odzyskanie frakcji metalicznej i wiążą się z wyższymi kosztami w porównaniu z procesami fizycznymi, jednak stają się ekonomiczne, gdy prowadzony jest odzysk wartościowych metali. Na przykład obróbka cienkowarstwowych modułów jest opłacalna ze względu na wartość odzyskanych rzadkich pierwiastków [44]. W tym kontekście przeprowadzono wiele prac nad rozwojem procesów chemicznych do odzyskiwania Ag, Al oraz płytek Si. Klugmann-Radziemska i Ostrowski [49] zaproponowali proces obejmujący obróbkę termiczną i chemiczną w celu odzyskania krzemu. Do ekstrakcji srebra zastosowano HNO₃, a do usuwania powłok glinowych KOH. Do usunięcia warstwy antyrefleksyjnej wykorzystano HNO₃, HF, CH₃COOH oraz Br.

W badaniach przeprowadzonych przez Shin i wspólr. [1] wytworzono panele niezawierające ołowiu, wykorzystując płytki pochodzące z recyklingu. Cały panel z nałożoną pastą trawiącą zawierającą H₃PO₄ umieszczono w piecu w temperaturze 480°C, co pozwoliło na usunięcie warstwy antyrefleksyjnej. Następnie płytkę krzemową zanurzono kolejno w roztworach HNO₃ i KOH w celu ekstrakcji srebra i glinu.

W pracy opublikowanej przez Dias i in. [33] zaprezentowano proces ekstrakcji srebra z paneli fotowoltaicznych typu krzemowego. Po



Rys. 10. Proces przerobu ogniw fotowoltaicznych [40]

usunięciu ramy, panele zostały poddane rozdrobnieniu i przesianiu w celu uzyskania frakcji $>0,5$ mm oraz $<0,5$ mm. Następnie drobniejsza frakcja została poddana procesowi ługowania za pomocą 64-proc. kwasu azotowego i dodatku NaCl, co pozwoliło na uzyskanie AgCl. Proces ten umożliwił odzysk 94% srebra zawartego w modułach.

Palitzsch i Loser [50, 51] opracowali metodę odzyskiwania Al i Ag z odpadowych paneli krzemowych. W swoich eksperymentach zastosowali roztwór chlorku glinu, co spowodowało powstanie chlorku poliglinu, który stosowany jest w przemyśle papierniczym oraz przy oczyszczaniu ścieków. Odzysk srebra możliwy był poprzez wykorzystanie kwasu azotowego (HNO_3).

Yi i in. [52] przedstawili w swoim artykule metodę usuwania srebra z paneli fotowoltaicznych opartych na krzemie za pomocą kwasu azotowego, a następnie glinu i azotu za pomocą 3M roztworu wodorotlenku sodu. Po tych procesach przeprowadzono wytopianie w temperaturze 1520°C z $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$, co umożliwiło eliminację pozostałych zanieczyszczeń i uzyskanie krzemu o czystości przekraczającej 99,998%.

W procesie zaproponowanym przez Junga i współpr. [53], obróbka cieplna paneli typu Si przeprowadzane w temperaturach do 480°C , ma na celu rozdzielanie warstwy szkła oraz EVA-y od ogniw słonecznych. Ag, Al, Cu i Pb rozpuszczają się w kwasie azotowym w temperaturze pokojowej, przy czym Cu ekstrahuje się za pomocą LIX84-I. Do roztworu dodaje się kwas solny w celu wytrącenia AgCl, który poddawany jest dalszym procesom oczyszczania. Pozostały roztwór zawierający ołów traktuje się wodorotlenkiem sodu, tworząc $\text{Pb}(\text{OH})_2$, który następnie jest filtrowany i oczyszczany. Płytkę krzemową pozbawioną metali poddaje się działaniu kwasu fosforowego i wodorotlenku potasu w celu usunięcia zanieczyszczeń SiN_x i Al.

W badaniu przeprowadzonym przez Kuroiwy i współpr. [54], german został odzyskany z proszku określanego przez autorów jako odpad pochodzący z paneli słonecznych. Proszek składający się głównie z SiO_2 i GeO_2 został umieszczony w roztworze alkalicznym, a następnie dodano katecholu, co spowodowało utworzenie się kompleksu germanu z katecholem. Kompleks ten został zatężony za pomocą układu membran i eluowany roztworem kwasu. Następnie katechol tworzący kompleks z germanem został usunięty poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikiem przy użyciu tlenku trioktylofosfiny. Stosunek rozpuszczonego germanu do krzemianu w roztworze zasadowym wynosił początkowo 0,023, a na koniec procesu wzrósł do 0,89.

Celem recyklingu paneli CdTe jest głównie odzysk kadmu i telluru. Fthenakis i Wang [55] przeprowadzili optymalizację procesu odzyskiwania Cd i Te z paneli CdTe, stosując ługowanie kwasem siarkowym i nadtlaniem wodoru w temperaturze pokojowej, a następnie oddzielając Cd i Te za pomocą żywicy kationowymiennej. W innym badaniu tych samych autorów, testy wsadowe z użyciem żywicy pozwoliły usunąć około 91% Cd i 21% Te, podczas gdy eksperymenty z dwoma kolumnami połączonymi przyniosły rezultaty, w których usunięcie kadmu wyniosło ponad $>99,99\%$. Dodatkowo, uzyskano poprawę odzysku Te z roztworu, stosując węglan sodu i siarczan sodu [56].

Różni autorzy proponowali procesy ekstrakcji metali rzadkich, takich jak In, Ga i Se, z paneli CIGS po ługowaniu kwasem. W ramach projektu SENSE, Padoan i współpr. [59] przeprowadzili ekstrakcję ciecz-ciecz za pomocą D2EHPA w celu oddzielenia In i Mo od roztworu ługującego. Następnie metale In i Mo zostały wyekstrahowane z fazy organicznej za pomocą kwasu solnego, poddane wytrącaniu i przesączeniu. Selen odzyskano z substancji nieorganicznej przez redukcję i wytrącanie Na_2SO_3 , a gal z roztworu nieorganicznego przez

dodanie wodorotlenku sodu. Powstały wodorotlenek można dalej oczyszczać metodą elektrolityczną lub przez krystalizację [57, 58]. Inna kolejność sekwencji ekstrakcji została zaproponowana przez Dattilo [59]. Pierwszym etapem było usunięcie selenu, następnie Cu, a ostatecznie oddzielono In i Ga [58].

Gustafsson i współpr. [60] zaproponowali metodę odzysku selenu z paneli CIGS poprzez utlenianie ich przez godzinę w temperaturze 800°C. W wyniku tego procesu tworzy się gazowy ditlenek selenu, który można zebrać, a następnie zredukować do wysokiej czystości selenu. W pozostałości występują tlenki miedzi, indy i galu. Inny artykuł tej samej grupy badawczej opisuje proces separacji tych metali poprzez wysokotemperaturowe chlorowanie za pomocą chlorku amonu [61], co prowadzi do utworzenia lotnych chlorków metali. W proponowanej procedurze chlorowania, pozostałość otrzymaną po oddzieleniu selenu wprowadza się do pieca (260°C dla galu, 340°C dla indy), gdzie w atmosferze azotu następuje sublimacja produktów. Proces ten umożliwia uzyskanie dobrej separacji Ga i Cu, jednak zawartość odzyskanych Ga i Cu jest mniejsza niż zakładano.

Procesy mieszane

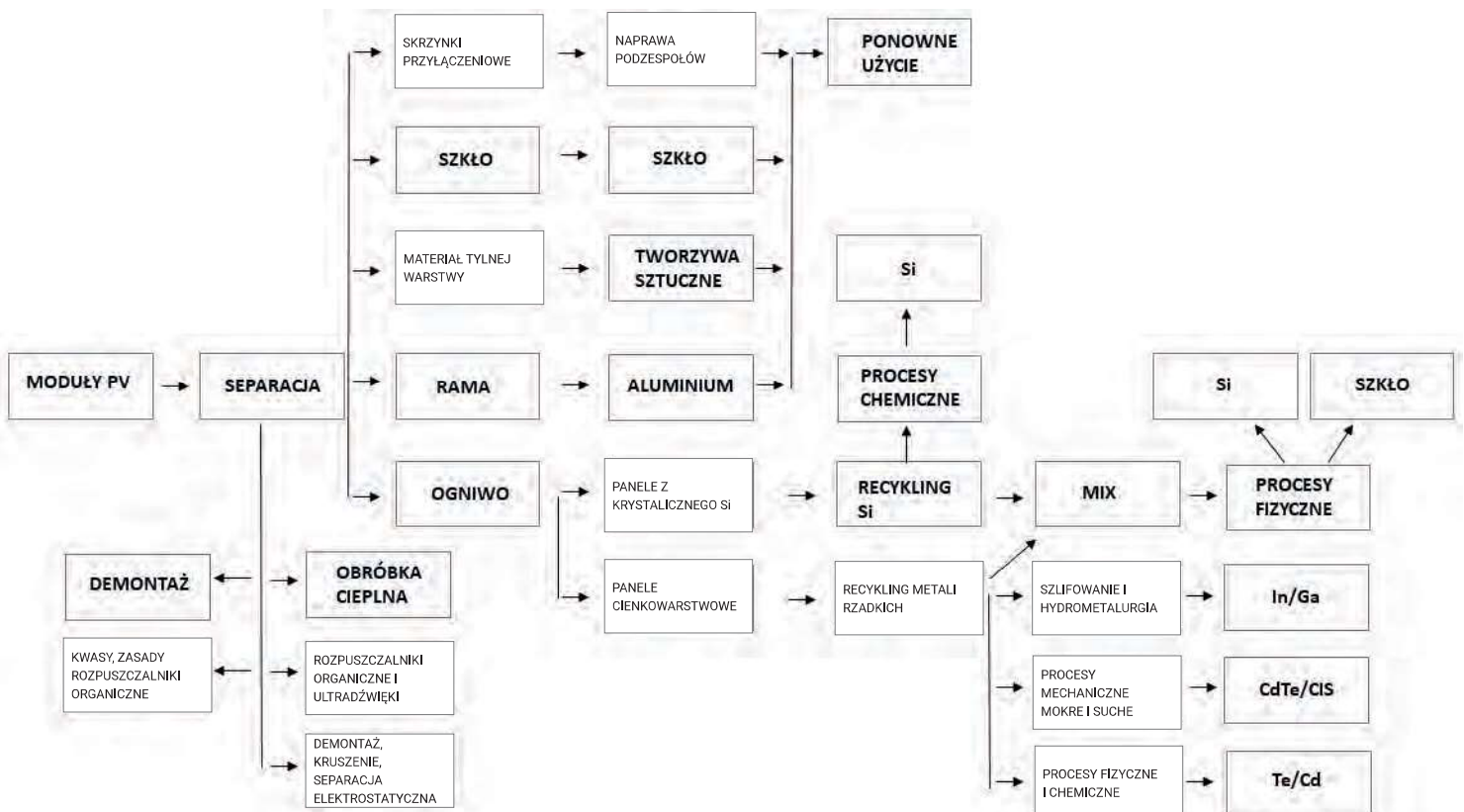
W badaniach naukowych przeprowadzono optymalizację przetwarzania paneli fotowoltaicznych poprzez zastosowanie kombinacji różnych rodzajów obróbki. Pagnanelli i współpr. [47] poddali działaniu różne typy paneli fotowoltaicznych, stosując metodę obejmującą proces fizycznej obróbki (potrójne kruszenie i obróbka cieplna) oraz chemiczną obróbkę. W wyniku potrójnego kruszenia uzyskano trzy różne frakcje: frakcję pośrednią odzyskaną jako szkło, grubą frakcję składającą się głównie z fragmentów ogniw Si, szkła sklejanego z EVA oraz drobniejszą frakcję złożoną z proszku szklanego i metali. Grubą frakcję poddano obróbce termicznej przez godzinę w temperaturze 650°C w celu oddzielenia EVA od

szkła. Następnie drobniejszy materiał poddano 3-godzinnej obróbce chemicznej z wykorzystaniem H₂SO₄ i H₂O₂ w temperaturze 60°C, co spowodowało rozpuszczenie metali i umożliwiło uzyskanie dodatkowej frakcji szklanej. Całkowity proces pozwolił odzyskać 91% poddanych obróbce paneli.

Savvilitidou i współpr. [62] przyczynili się do szczegółowego scharakteryzowania składu różnych paneli fotowoltaicznych. W swoich badaniach testowali kąpiele kwasowe w celu odzyskania czystych składników do dalszego wykorzystania. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów, stwierdzili, że zastosowanie kwasu siarkowego przez jedną godzinę i kwasu mlekowego przez cztery dni było wystarczające do osiągnięcia delaminacji odpowiednio paneli Si-a i CIGS. Autorzy zauważyli również, że temperatura i mieszanie nie odegrały istotnej roli w procesie rozwarstwienia panelu.

Kang i współpr. [63] zaproponowali obróbkę rozpuszczalnikiem zintegrowaną z obróbką zarówno termiczną, jak i chemiczną. W pierwszym etapie odzyskali szkło z modułów krzemowych, rozpuszczając EVA w toluenie, a pozostałości EVA poddali procesowi termicznemu rozkładowi w temperaturze 600°C. Finalnie frakcje metaliczne zostały usunięte przez trawienie kwasami, co pozwoliło na odzyskanie czystego krzemu. Kushiya i in. [64] prowadzili proces recyklingu paneli CIGS, w ramach którego panel bez ramy aluminiowej i puszki przyłączeniowej został podgrzany do temperatury poniżej 250°C w celu usunięcia EVA. Następnie panel poddawano działaniu roztworu kwasu octowego, aby usunąć pozostałości EVA, a absorber na bazie CIGS został zebrany w postaci proszku metodą mechanicznego ścierania. Ostatni etap obejmował rozpuszczenia warstwy Mo kwasem azotowym, aby odzyskać szkło.

Huang i wsp. [65] przeprowadzili kompleksową obróbkę paneli krzemowych, w której po mechanicznym usunięciu ramy aluminiowej i skrzynki przyłączeniowej nastąpiło spalanie polimerów, umożliwiając odzyskanie szkła. Następnie oddzielone panele ługowano kwasem



Rys. 11. Proces przerobu ogniw fotowoltaicznych [7] – procesy mieszane

azotowym w celu rozpuszczenia Ag, Pb, Cu i Sn, które zostały odzyskane kolejno przez procesy elektrolityczne. Krzem został odzyskany za pomocą procesu trawienia. Autorzy podkreślają, że użyte środki chemiczne można zneutralizować tworząc NaNO_3 , który może być zastosowany jako nawóz, natomiast polimery mogą być wykorzystane jako źródło ciepła w procesach spalania w obecności odpowiednich filtrów.

Większość prac dotyczących przetwarzania odpadowych paneli fotowoltaicznych obejmuje techniki łączone, gdzie można w nich wyodrębnić elementy wspólne, co przedstawiono na Rysunku 11.

Firmy prowadzące przerób paneli PV

Wielu badaczy skupiło się na testowaniu różnorodnych metod przerobu ogniw fotowoltaicznych, prowadząc liczne eksperymenty laboratoryjne, które mają na celu optymalizację tych procesów. Prace opierają się nie tylko na zrozumieniu fundamentalnych mechanizmów przetwarzania, ale także znalezieniu praktycznych zastosowań w przemyśle fotowoltaicznym. Komercyjne wykorzystanie metod odzysku materiałów z ogniw fotowoltaicznych można znaleźć w firmach takich jak:

- **First Solar US Company** (ogniwa CdTe) stosuje łączone procesy mechaniczne i chemiczne. Po etapie kruszenia frakcja stała jest rozdzielana na szkło i materiały laminowane za pomocą sit wibracyjnych. Następnie przemylana jest wodą w celu usunięcia pozostałości folii w tej frakcji, podczas gdy laminat jest poddawany utylizacji zgodnie z odpowiednimi procedurami [66]. Proces usuwania folii odbywa się wewnątrz stalowego bębna, gdzie kwas i nadtlenek wodoru są dodawane podczas powolnego obracania. Metale obecne w ciekłej frakcji są wytrącane w kilku etapach. Skuteczność procesów chemicznych jest zwiększona dzięki mechanicznej obróbce wstępnej, która poprawia kontakt powierzchni panelu ze środkiem chemicznym. Jednakże taka obróbka powoduje emisję toksycznych gazów i cieczy, co wymaga zastosowania środków kontrolujących przyjaznych dla środowiska [67].

- **Deutsche Solar** firma związana z grupą Solar World, prowadzi operacje odzyskiwania, które mają na celu odzyskanie krzemu jako surowca. Proces składa się z obróbki cieplnej, po której następuje obróbka chemiczna. Stałe pozostałości (szkło i aluminium) są ręcznie demontowane i przekazywane do obróbki chemicznej. Obróbka cieplna jest prowadzona w piecu, w temperaturze 600°C , gdzie następuje spalanie EVA oraz tedlaru. Wydzielające się gazy są poddawane określonemu procesowi redukcji, a płytki fotowoltaiczne są traktowane sekwencyjnie i selektywnie przez kwasy (kwas azotowy, kwas siarkowy, kwas octowy) [68]. Proces ten umożliwia ponowne wykorzystanie wafli krzemowych, jednak wymaga znacznych ilości energii [69].

- W firmie **Nike** panele fotowoltaiczne wycofane z eksploatacji są poddawane wstępnej obróbce, w ramach której usuwane są kable i skrzynki przyłączeniowe. Kolejny etap to rozdrabnianie za pomocą podwójnego mielenia, do uzyskania rozmiaru 20 mm, po czym następuje oddzielenie części żelaznych i nieżelaznych (aluminiowych). Frakcja wolna od materiału magnetycznego i aluminiowego jest przesiewana w celu oddzielenia krzemu, szkła, tworzyw sztucznych i innych metali. Szkło jest rafinowane w celu oddzielenia od zanieczyszczeń za pomocą stołu wstrząsowego [70]. Wszystkie opisane procesy rozpoczynają się od etapu obróbki mechanicznej, który zasadniczo polega na zmniejszeniu wymiarów panelu poprzez szlifowanie. W tym procesie występuje tylko obróbka mechaniczna. Ten rodzaj podejścia jest interesujący z ekonomicznego punktu

widzenia. Jednak czystość, a co za tym idzie wartość ekonomiczna uzyskanego produktu jest niższa niż w przypadku obróbki chemicznej. W przypadku zaostrzenia przepisów dotyczących toksycznych związków w ZSEE, obróbka mechaniczna będzie niewystarczająca i nastąpi konieczność zmodyfikowania procesu [67].

Podsumowanie

Zwiększająca się ilość paneli fotowoltaicznych już za kilka lat generować będzie odpady, wymagające właściwego przerobu i recyklingu. Istnieją cztery główne rodzaje metod, które można zastosować w celu tego przetworzenia tj.: fizyczne, chemiczne, termiczne oraz metody połączone. Metody fizyczne i mechaniczne pozwalają na separację poszczególnych elementów, ale generują znaczne ilości pyłu zawierającego szkło, który jest toksyczny, a jego wytworzeniu towarzyszy hałas oraz emisja szkodliwych gazów. Do ponownego wykorzystania wafli krzemowych konieczne jest długotrwałe poddawanie ich działaniu rozpuszczalników, co generuje duże ilości odpadów organicznych, które są trudne do przetworzenia. Z kolei metody termiczne wydzielają toksyczne gazy i zużywają znaczne ilości energii. Obróbka chemiczna, zazwyczaj przeprowadzana po procesach fizycznych lub termicznych polega na zastosowaniu chemikaliów. Chociaż stosowane odczynniki nie są kosztowne, generują powstawanie dużych ilości odpadów płynnych. Wszystkie te czynniki przyczyniają się do zmniejszenia opłacalności procesów przerobu paneli fotowoltaicznych, a w praktyce dodatkowe koszty i niekorzystne skutki dla środowiska mogą przeważać nad korzyściami gospodarczymi i środowiskowymi wynikającymi z odzyskiwania metali.

Prof. UAM dr hab. Robert PRZEKOP jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień doktora habilitowanego uzyskał na Politechnice Poznańskiej w 2020 roku. Specjalizuje się w chemii materiałowej, katalizie heterogenicznej, biopaliwach.

W latach 2008-2010 zajmował stanowisko Wicedyrektora ds. Innowacji i Rozwoju Technologicznego w BGW WPH Sp. z o.o. W latach 2012-2014 Technolog w Poznańskim Parku Naukowo-Technologicznym Fundacji UAM. Od 2011 roku Profesor w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM. Od 2010 roku jest recenzentem w programach Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, autor ponad 300 ekspertyz i ocen na zlecenie tej agencji, głównie w obszarze badań stosowanych w przedsiębiorstwach i jednostkach naukowych.

Od roku 2019 przewodniczący panelu nauki Wielkopolskiej Platformy Wodorowej. Od roku 2022 członek Rady Koordynacyjnej ds. Gospodarki Wodorowej przy Ministerstwie Klimatu, przewodniczący Panelu Nauki w Platformie Wodorowej Urzędu Marszałkowskiego Województwa Wielkopolskiego. Członek Zarządu Głównego Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Warszawie.

Laureat programu LIDER (NCBiR) na UAM. W latach 2018-2019 przygotował i brał udział w przygotowaniu szeregu wniosków projektowych, m.in. w ramach działania - RPWP.01.01.00 (WRPO) POIR.02.03.02 (PARP), POIR.01.01.01 (NCBiR) POIR.04.04.00 (FNP) oraz wniosku w programie OPUS (NCN). W latach 2014-2020 brał udział w pracach w zespole przygotowującym do fazy operacyjnej i w fazie operacyjnej projektu Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii.

Jest promotorem oraz promotorem pomocniczym w 7 przewodach doktorskich, był promotorem 20 prac licencjackich, inżynierskich i prac magisterskich. Jest autorem i współautorem 150 publikacji oraz 15 zgłoszeń patentowych. Jego zespół zrealizował w latach 2018-2021 ponad 200 prac badawczych i ekspertyz dla przemysłu (w tym największych przedsiębiorstw chemicznych w kraju – PKN ORLEN, GRUPA AZOTY, CIECH).
e-mail: rprzekop@amu.edu.pl

Dr Agnieszka MARTYŁA jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Zawodowo związana z chemią materiałową, charakterystyką fizykochemiczną, katalizą, chemicznymi źródłami prądu. Zawodowo, w latach poprzednich IMN CLAIo w Poznaniu, obecnie pracuje w Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

W trakcie swojej pracy zawodowej realizowała i kierowała pracami wykonywanymi w ramach projektów finansowanych przez NCN, NCBR, czy ze środków unijnych, a także pracami badawczo-rozwojowymi, ekspertyzami i opracowaniami tematycznymi realizowanymi dla ministerstw oraz przemysłu, w tym dla największych przedsiębiorstw chemicznych w kraju: Grupa Azoty, KGHM, PKN ORLEN poruszającymi problematykę materiałów stosowanych w chemicznych i alternatywnych źródłach prądu, a także oczyszczania roztworów produkcyjnych, otrzymywania nowych materiałów wielofunkcyjnych, opracowywania założeń produkcyjnych.

Jest autorem i współautorem szeregu publikacji o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Członek SITPChem oraz Platformy Wodorowej przy Urzędzie Marszałkowskim Województwa Wielkopolskiego.

Zainteresowania naukowe: nośniki energii, wodór, materiały katalityczne, ogniwa paliwowe, fotowoltaika, paliwa alternatywne.

e-mail: agnieszka.martyla@amu.edu.pl

Mgr Daria PAKUŁA – uzbyskała tytuł magistra w 2019 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza UAM (kierunek: chemia materiałowa). Obecnie doktorantka w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych (nauki chemiczne). Pracę doktorską wykonuje w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM oraz w Laboratorium Procesów Technologicznych UAM, gdzie zajmuje się otrzymywaniem nowych pochodnych silseskwoksanowych wraz z opracowaniem ich właściwości aplikacyjnych w materiałach. Od 2017 roku należy do Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego (Oddział w Poznaniu). Jest autorem lub współautorem szeregu publikacji o zasięgu krajowym i międzynarodowym. e-mail: darpak@amu.edu.pl

Literatura

- [1] Shin J., Park J., Park N. A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2017, 162, 1-6.
- [2] <https://www.statista.com/statistics/267358/world-installed-power-capacity,04-03-2024>.
- [3] <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/solar-photovoltaic-market,04-0-2024>.
- [4] <https://www.ore.waw.pl/o-are/aktualnosci/rynek-fotowoltaiki-w-polsce-nowy-raport-instytutu-energetyki-odnawialnej,04-03-2024>.
- [5] <https://solar-distribution.baywa-re.pl/pl/blog/2023/09/fotowoltaika-w-polsce-i-reszcie-europy/,04-03-2024>.
- [6] <https://www.rynekelektryczny.pl/moc-zainstalowana-fotowoltaiki-w-polsce/,04-03-2024>.
- [7] Xu Y., Li J., Tan Q., Peters A. L., Yang C. Global status of recycling wastesolar panels: A review. *Waste management* 2018, 75, 450-458.
- [8] D'Adamo I., Milliacca M., Rosa P. Economic feasibility for recycling of waste crystalline silicon photovoltaic modules, *International Journal of Photoenergy* 2017, 4184676, 6 pages.
- [9] Mahmoudi S., Huda N., Alavi Z., Islam M.T., Behnia M. End-of-life photovoltaic modules: A systematic quantitative literature review, *Resources, Conservation and Recycling* 2019, 146, 1-16.
- [10] Fiandra V., Sannino L., Andreozzi C., Corcelli F., Graditi G. Silicon photovoltaic modules at end-of-life: Removal of polymeric layers and separation of materials, *Waste Management* 2019, 87, 97-107.
- [11] EUPV Technology Platform, A Strategic Research Agenda for Photovoltaic Solar Energy Technology, 2007 (Technology).
- [12] Smith Y. R., Bogust P. Review of Solar Silicon Recycling, *TMS : Energy Technology* 2018, 463-470.
- [13] Dias P., Veit H. Emerging Photovoltaic Materials: Silicon & Beyond, chapter 3, *Recycling Crystalline Silicon Photovoltaic Modules*, Book Editor(s): Santosh K. Kurinec, Wiley Online Library, 2018.
- [14] Sica D., Malandrino O., Supino S., Testa M., Lucchetti M. C., Management of end-of-life photovoltaic panels as a step towards a circular economy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018, 82(3) 2934-2945.
- [15] <https://www.statista.com/statistics/492755/solar-pv-panels-market-share-projection-by-cell-technology-globally/,04-03-2024>.
- [16] <https://www.greenmatch.co.uk/blog/2015/09/types-of-solar-panels,04-03-2024>.
- [17] Karzazi Y., Arbouch I. Inorganic photovoltaic cells: Operating principles, technologies and efficiencies, *Review. J. Mater. Environ. Sci.* 2014, 5(5), 1505-1515.
- [18] Thao J., Wang A. H., Green M. A. 24.5% Efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 1999, 7, 471-474.
- [19] Schultz O., Glunz S., W., Willeke G. P. Multicrystalline silicon cells exceeding 20% efficiency, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 2004, 12, 553-558.
- [20] Aberle A. G., Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2001, 65, 239-248.
- [21] Duerinckx F., Szlufcik J. Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2002, 72, 231-24.
- [22] Jackson P., Hariskos D. New world record efficiency for Cu(In,Ga) Se2 thin-film solar cells beyond 20%, *Progress Photovoltaic* 2011, 19, 894-897.
- [23] Benagli S., Borrello D., High-efficiency amorphous silicon devices on LPCVD-ZNO TCO prepared in industrial KAI-M R&D reactor, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, September 2009.
- [24] Roca P. i Cabarrocas P., Fontcuberta i Morral A., Poissant Y., Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films, *Thin Solid Films* 2002, 403-404, 39-46.
- [25] Vetterl O., Finger F., Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2000, 62, 97-108.
- [26] Pearce J. M., Podraza N., Collins R. W., Jones K. M., Wronski C. R. Optimization of open circuit voltage in amorphous silicon solar cells with mixed-phase (amorphous + nanocrystalline) p-type contacts of low nanocrystalline content, *J. Appl. Phys.* 2007, 101, 114301.
- [27] Soohyun K., Chung J. W. Remarkable progress in thin-film silicon solar cells using high-efficiency triple-junction technology, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2013, 119, 26-35.
- [28] Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Solar cell efficiency tables (version 42), *Progress in Photovoltaics: Research and Application* 2013, 21, 827-837.
- [29] Wang W., Winkler M. T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T. K., Zhu Y., Mitzi D. B., Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Advanced Energy Materials* 2013, DOI: 10.1002/aenm.201301465 .
- [30] <https://www.statista.com/statistics/492755/solar-pv-panels-market-share-projection-by-cell-technology-globally/, 04-03-2024>.
- [31] Padoan F. C. S. M., Altamari P., Pagnanelli F. Review Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development *Solar energy* 2019, 177, 746-761.
- [32] Savvilitidou V., Antoniou A., Gidarakos E. Toxicity assessment and feasible recycling process for amorphous silicon and CIS waste photovoltaic panels, *Waste Management* 2017, 59, 394-402.
- [33] Dias P., Javimczik S., Benevit M., Veit H., Bernardes A. M. Recycling WEEE: extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules, *Waste Management* 2016, 57, 220-225.
- [34] Dias P., Schmidt L., Gomes L. B., Bettanin A., Veit H., Bernardes A. M. Recycling waste crystalline silicon photovoltaic modules by electrostatic separation, *J. Sustain. Metall.* 2018, 4(2), 176-186.
- [35] Pern J., Module Encapsulation Materials, Processing and Testing (Presentation) (No. NREL/PR-520-44666), National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), 2008.
- [36] Doi T., Tsuda I., Unagida H., Murata A., Sakuta K., Kurokawa K. Experimental study on PV module recycling with organic solvent method, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2001, 67, 397-403.
- [37] Xu Y., Li J., Tan Q., Peters A. L., Yang C., Global status of recycling waste solar panels: a review. *Waste Management* 2018, 75, 450-458.
- [38] Berger W., Simon F., Weimann K., Alsema E. A. A novel approach for the recycling of thin film photovoltaic modules. *Resour. Conserv. Recycl.* 2010, 54, 711-718.
- [39] Granata, G., Pagnanelli, F., Moscardini, E., Havlik, T., Toro, L. Recycling of photovoltaic panels by physical operations. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 2014, 123, 239-248.
- [40] Zhang J., Lv F., Ma L., Yang L. The status and trends of crystalline silicon PV module recycling treatment methods in Europe and China. *Advanced Materials Research* 2013, 724-725, 200-204.
- [41] Doni A., Dughiero F. Electrothermal heating process applied to c-Si PV recycling. In: 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2012, 757-762.
- [42] Frisson L., Lieten K., Bruton T., Declercq K., Szlufcik J., De Moor H., Goris M., Benali, A., Aceves O. Recent improvements in industrial PV module recycling. In: 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK, 2000.

- [43] Wang T., Hsiao J., Du C. Recycling of materials from silicon base solar cell module. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2355–2358, 2012.
- [44] Nieland S., Neuhaus U., Pfaff T. New approaches for component recycling of crystalline solar modules. In: Electronics Goes Green, Berlin, Germany, 2012.
- [45] Tao J., Yu S. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. Sol. Energy. Mat. Sol. C 2015, 141, 108–124.
- [46] Marwede M., Berger W., Schlummer M., Mäurer A., Reller A. Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste – current feasible processes. Renew. Energy. 2013, 55, 220.
- [47] Pagnanelli F., Moscardini E., Granata G., Abo Atia T., Altimari P., Havlik T., Toron L. Physical and chemical treatment of end of life panels: An integrated automatic approach viable for different photovoltaic technologies. Waste Management 2017, 59, 422–431.
- [48] Orac D., Havlik T., Maul A., Berwanger M. Acidic leaching of copper and tin from used consumer equipment, J. Min. Metall. B: Metallurgy 2015, 51(2), 153–161.
- [49] Klugmann-Radziemska E., Ostrowski P. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules. Renew. Energy. 2010, 35, 1751–1759.
- [50] Palitzsch W., Loser U., 2011a. A new and intelligent de-metalization step of broken silicon cells and silicon cell production waste in the recycling procedure of crystalline Si modules. 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 3269–3270, 2011.
- [51] Palitzsch W., Loser U., 2011b. Economic PV waste recycling solutions – results from R&D and practice. 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 628–631, 2011.
- [52] Yi Y.K., Kim H.S., Tran T., Hong S.K., Kim M.J. Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules. J. Air Waste Manage. Assoc. 2014, 64, 797–807.
- [53] Jung B., Park J., Seo D., Park, N. Sustainable system for raw-metal recovery from crystalline silicon solar panels: from noble-metal extraction to lead removal. ACS Sustain. Chem. Eng. 2016, 4, 4079–4083
- [54] Kuroiwa K., Ohura S., Morisada S., Ohto K., Kawakita H., Matsuo Y., Fukuda D. Recovery of germanium from waste solar panels using ion-exchange membrane and solvent extraction. Miner. Eng. 2014, 55, 181–185.
- [55] Fthenakis V.M., Wang W. Extraction and separation of Cd and Te from cadmium telluride photovoltaic manufacturing scrap. Prog. Photovolt. Res. Appl. 2006, 4, 363–371.
- [56] Wang W., Fthenakis V. Kinetics study on separation of cadmium from tellurium in acidic solution media using ion-exchange resins. J. Hazard. Mater. 2005, B125, 80–88.
- [57] SENSE, 2008. LCA Analysis: University of Stuttgart, Wuerth Solar GmbH, Free Energy Europe SA, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung, Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., Ambiente Italia srl Fundacion Gaiker.
- [58] Marwede M., Berger W., Schlummer M., Mäurer A., Reller A. Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste – current feasible processes. Renew. Energy. 2013, 55, 220–229.
- [59] Dattilo M. Cl(G)S PV modules: recycling technology status. In: 2nd International Conference on PV Module Recycling, Madrid, Spain, 2011.
- [60] Gustafsson A.M.K., Foreman M.R.St.J., Ekberg C. Recycling of high purity selenium from CIGS solar cell waste materials. Waste Management 2014, 34, 1775–1782.
- [61] Gustafsson A.M.K., Steenari B., Ekberg C. Recycling of CIGS solar cell waste materials: separation of copper, indium, and gallium by high-temperature chlorination reaction with ammonium chloride. Sep. Sci. Technol. 2015, 50, 2415–2425.
- [62] Savvilitidou V., Antoniou A., Gidarakos E. Toxicity assessment and feasible recycling process for amorphous silicon and CIS waste photovoltaic panels. Waste Management 2017, 59, 394–402.
- [63] Kang S., Yoo S., Lee J., Boo B., Ryu H. Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. Renew. Energy. 2012, 47, 152–159.
- [64] Kushiya K., Ohshita M., Tanaka M. Development of recycling and reuse technologies for large-area Cu(1nGa)Se₂-based thin-film modules. In: 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, pp. 1892–1895, 2003.
- [65] Huang W., Shin W.J., Wang L., Sun W., Tao M. Strategy and technology to recycle wafer-silicon solar modules. Sol. Energy 2017, 144, 22–31.
- [66] First Solar, 2018. First Solar Recycling Brochure. < www.firstsolar.com > (accessed in 02/10/2018).
- [67] International Energy Agency (IEA), 2018. End-of-Life Management of Photovoltaic Panels: Trends in PV Module Recycling Technologies.
- [68] Bombach E., Wambach K., Müller A., Röver I. Recycling of solar cells and modules – recent improvements. In: 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 2005.
- [69] Müller A., Wambach K., Alsema E. Life cycle analysis of a solar module recycling process. In: 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 2005.
- [70] Nike, Recupero apparecchiature elettriche ed elettroniche, 2018.



Przemysł Chemiczny jest najstarszym polskim, branżowym czasopismem, wydawanym od 1917 r. Miesięcznik od 1964 r. jest notowany na tzw. liście filadelfijskiej najlepszych naukowych pism świata (IF za 2022 r. wynosi 0,500).

Miesięcznik adresowany jest do **menedżerów krajowego przemysłu chemicznego, inżynierów i technologów w przemyśle, projektantów w biurach projektowych oraz pracowników naukowych w instytutach naukowo-badawczych i na wyższych uczelniach oraz studentów chemii.**

Wszystkie publikowane prace poddawane są recenzji. Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego przyznaje autorom opublikowanych prac **70 pkt za każdy artykuł.**