

Sposób i urządzenie do odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób i urządzenie do kontrolowanego i automatycznego odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych (PV), mające zastosowanie w odzyskiwaniu podłoża krzemowego i innych materiałów składowych komercyjnych ogniw PV. Z powierzchni zużytego krzemowego ogniwa PV usuwana zostaje metalizacja przednia i tylna, warstwa antyrefleksyjna ARC oraz złącze półprzewodnikowe n- p.

Dużym problemem są zużyte ogniwa fotowoltaiczne, zwłaszcza starszego typu, które zawierają stosunkowo grubą warstwę krzemu, cennego do ponownego zastosowania. W tym celu opracowano sposób i urządzenie do kontrolowanego i automatycznego odzysku materiałów z takich zużytych krzemowych ogniw fotowoltaicznych.

Sposób do odzysku materiałów z krzemowych ogniw fotowoltaicznych według wynalazku, charakteryzuje się tym, że zużyte krzemowe ogniwo w pierwszej kolejności poddaje się oczyszczeniu działaniem rozpuszczalnika, korzystnie w wannie ultradźwiękowej. Rozpuszczalnikiem może być metanol, aceton lub toluen. Następnie usuwa się metalizację przednią i tylną działając na ogniwo 30-40% roztworem zasady potasowej lub sodowej, w temperaturze 20-80 °C w czasie nie dłuższym niż 5 minut. W kolejnym etapie zużyte ogniwo płucze się, korzystnie w wodzie dejonizowanej, i następnie ogniwo poddaje się obróbce chemicznej w roztworze kwasowym, czyli mieszaninie trawiącej na bazie kwasu fluorowego i korzystnie zawierającej kwas azotowy, w temperaturze 20-80°C, w czasie od kilku sekund do 15 min. Mieszaniną trawiącą może być kwas azotowy, fluorowodór, kwas octowy oraz woda bromowa, korzystnie 250 ml kwasu azotowego 65%, 150 ml fluorowodoru 40%, 150 ml kwasu octowego 99,5 % oraz dodatek 3 ml wody bromowej, w temperaturze 40°C i w czasie 9 sekund. Mieszaniną może być też kwas azotowy, fluorowodór, woda oraz azotan srebra, korzystnie w proporcjach 20 ml kwasu azotowego 65%, 40 ml fluorowodoru 40%, 40 ml wody oraz 2 g azotanu srebra, w temperaturze 40°C i w czasie 25

sekund. Mieszaninę trawiącą może stanowić kwas azotowy, fluorowodór, kwas octowy, korzystnie 250 ml kwasu azotowego 65%, 150 ml fluorowodoru 40%, 150 ml kwasu octowego 99,5 %, w temperaturze 40°C i w czasie 15 sekund. Innym wariantem mieszaniny trawiącej może być fluorowodór, nadtlenek wodoru, woda, korzystnie w ilościach 10 ml fluorowodoru 40%, 10 ml nadtlenu wodoru 30 %, czyli perhydrolu, 40 ml wody w temperaturze 40°C i w czasie 15 minut. Zużyte krzemowe ogniwo można poddać również działaniu mieszaniny trawiącej, którą stanowi kwas fluorokrzemowy, kwas azotowy, kwas octowy, korzystnie w proporcjach 20 ml kwasu fluorokrzemowego 40%, 20 ml kwasu azotowego 65%, 20 ml kwasu octowego 99,5 %, w temperaturze 40°C i w czasie 450 sekund. Zastosowano również mieszaninę składającą się z kwasu azotowego, kwasu octowego, fluorowodoru oraz z dodatkiem jodku potasu, korzystnie 300 ml kwasu azotowego 65%, 1500 ml kwasu octowego 99,5 %, 50 ml fluorowodoru 40 % oraz 12,5 g jodku potasu, w temperaturze 40°C i w czasie 10 minut. Mieszaniną trawiącą może być również roztwór kwasu azotowego, fluorowodoru, wody z dodatkiem azotanu miedzi, korzystnie 20 ml kwasu azotowego 65%, 40 ml fluorowodoru 40 %, 40 ml wody oraz 2 g azotanu miedzi, w temperaturze 40°C i w czasie 2 minut.

W kolejnym etapie sposobu według wynalazku, płucze się odzyskane podłoże, korzystnie w wodzie dejonizowanej i poddaje suszeniu, korzystnie w strumieniu gorącego powietrza.

Urządzenie do odzysku materiałów z krzemowych ogniw fotowoltaicznych według wynalazku, 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, dalej zbiornik z wodą dejonizowaną, zbiornik z roztworem mieszaniny trawiącej na bazie kwasu fluorowego i korzystnie zawierającej kwas azotowy, która jest zamknięta pokrywą

z podłączoną chłodnicą zwrotną. Na końcu umieszczony jest zbiornik z wodą dejonizowaną i kolejno suszarka a zamknięta przestrzeń robocza ma w górnej części zamontowany wyciąg zaś w bocznej wejście dla obsługi.

Istotą prezentowanego wynalazku jest możliwość prowadzenia automatycznego procesu obróbki chemicznej zużytych ogniw krzemowych. Parametry kontrolowane to: czas roztwarzania, temperatura oraz stężenie stosowanych roztworów trawiących. Pomiar stężenia roztworów trawiących realizowany jest dla roztworu jednoskładnikowego za pomocą konduktometru, natomiast dla mieszanin wieloskładnikowych (trójskładnikowych) za wykorzystaniem metody ultradźwiękowej. Wynalazek pozwala na realizację procesu zarówno dla krzemowych ogniw PV na których wykonano metalizację Al lub Ag lub ich kombinację Al i Ag. Prowadzenie procesu jest możliwe w odmiennej regulowanej temperaturze różnej dla środowiska kwasowego jak i zasadowego. Sposób według wynalazku umożliwia realizację obróbki chemicznej zużytych, uszkodzonych, połamanych oraz wyeksploatowanych krzemowych ogniw PV dla typu: polikrystalicznego i monokrystalicznego. Urządzenie umożliwia automatyczne i kontrolowane odzyskiwanie materiałów ze zużytych i uszkodzonych ogniw PV zarówno dla kilkunastu jak i kilkuset takich elementów jednocześnie.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia półautomatyczną instalację odzysku materiałów konstrukcyjnych krzemowych ogniw fotowoltaicznych w widoku ogólnym, gdzie 1 - to przenośnik taśmowy, 2 - kasety z krzemowymi ogniwami fotowoltaicznymi, 3 - pulpit kontrolno – sterujący, 4 - osłona ochronna, 5 - manipulator, 6 - wyciąg, 7 - kasety w chwytaku manipulatora, 8 - wejście dla obsługi, 9 - kasety z odzyskanym materiałem krzemowymi, 10 - izolowana przestrzeń robocza, 11 – chwytak manipulatora, fig. 2 przedstawia półautomatyczną instalację odzysku materiałów konstrukcyjnych krzemowych ogniw fotowoltaicznych w widoku z góry, gdzie 10 – to zamknięta przestrzeń robocza, 12 - wanna ultradźwiękowa z rozpuszczalnikiem, 13 – zbiornik z

roztworem zasadowym KOH, 14 - zbiornik z wodą dejonizowaną, 15 –
zbiornik z roztworem kwaśnym (mieszaniną trójskładnikowa trawiącą), 16 -
zbiornik z wodą dejonizowaną, 17 – suszarka, fig. 3 przedstawia półautomatyczną
instalację recyklingu krzemowych ogniw fotowoltaicznych – sposób
5 doprowadzenia mediów chemicznych i energetycznych, gdzie 18 – to strumień
roztworu kwaśnego, 19 - woda dejonizowana, 20 - roztwór zasadowy, 21 –
rozpuszczalnik, którym może być metanol, aceton albo toluen a 22 – to zasilanie
płyt grzejnych, fig. 4 przedstawia zamknięcie hydrauliczne zbiorników trawiących
- 15 przy użyciu 23 – siłownika hydraulicznego i zabezpieczenie przed utratą
10 rozgrzanego czynnika poprzez parowanie - z zastosowaniem zamknięcia
hydraulicznego – pokrywy - 24 oraz chłodnicy zwrotnej – 25 zaś 26 – to
przewody giętkie doprowadzające i odprowadzające czynnik chłodzący a 27 – to
izolacja termiczna zbiornika.

Realizację wynalazku prezentują poniższe przykłady wykonania.

15 P r z y k ł a d 1 Urządzenie do odzysku materiałów krzemowych z ogniw
fotowoltaicznych.

Urządzenie do odzysku materiałów krzemowych z ogniw
fotowoltaicznych posiada kasetę 2 ze zużytym krzemowym ogniwem
umieszczoną na przenośniku taśmowym 1 kończącym się w zamkniętej
20 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
25 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.

30 Odzysk materiałów krzemowych rozpoczyna się od transportu
załadowanych do kasety 2, zużytych krzemowych ogniw PV. Za pośrednictwem

przenośnika taśmowego 1 kasetą 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.

- 5 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
- 10 roztworze kwasowym (mieszanina trójskładnikowa). Proces realizowany jest w temperaturze 40°C. Proces w wyniku którego zostaje usunięta warstwa antyrefleksyjna, metalizacja srebrna oraz złącze n- p realizowany jest przykładowo w temperaturze 50°C. Następnie tak odzyskane podłoże krzemowe przenoszone jest do zbiornika 16, gdzie jest płukane w wodzie dejonizowanej. W
- 15 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.

- P r z y k ł a d 2 Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny kwasowej HNO_3 : HF : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Br}_2$.
- 20

- Zużyte krzemowe ogniwo w pierwszej kolejności poddaje się oczyszczeniu działaniem 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.
- 25

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.

P r z y k ł a d 3 Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniwo fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$.

5 Zużyte krzemowe ogniwo w pierw 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.

10 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.

15 Następnie płucze się odzyskane podłoże w wodzie dejonizowanej i poddaje suszeniu w strumieniu gorącego powietrza.

P r z y k ł a d 4 Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniwo fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH}$.

20 Zużyte krzemowe ogniwo w pierw 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.

25 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.

P r z y k ł a d 5 Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniwo fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$.

Zużyte krzemowe ogniwo w pierw 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
5 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
10 poddaje suszeniu w strumieniu gorącego powietrza.

P r z y k ł a d 6 Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniwo fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny $H_2SiF_6 : HNO_3 : CH_3COOH$.

Zużyte krzemowe ogniwo w pierw poddaje się oczyszczeniu działaniem rozpuszczalnika metanolu w wannie ultradźwiękowej, następnie usuwa się
15 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 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.

P r z y k ł a d 7 Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniwo fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny $HNO_3 : CH_3COOH : HF + KJ$.

Zużyte krzemowe ogniwo w pierw poddaje się oczyszczeniu działaniem rozpuszczalnika metanolu w wannie ultradźwiękowej, następnie usuwa się
25 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%, 1500 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.

- 5 Następnie płucze się odzyskane podłoże w wodzie dejonizowanej i poddaje suszeniu w strumieniu gorącego powietrza.

P r z y k ł a d 8 Sposób odzysku materiałów krzemowych z ogniwo fotowoltaicznych z zastosowaniem mieszaniny $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{NO}_3)$.

- 10 Zużyte krzemowe ogniwo wpiery 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.

- 15 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.