

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI
Instytut Energetyki Ciepłej

Recykling jako etap życia paneli fotowoltaicznych

inż. Robert Kuna, 91731

Promotor: dr hab. inż. Rafał Ślefarski

Poznań 2022

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE

WSTĘP	2
1. BUDOWA PANELI FOTOWOLTAICZNYCH	5
1.1. Ogniwa fotowoltaiczne monokrystaliczne.....	5
1.2. Ogniwa polikrystaliczne.....	7
1.3. Ogniwa II generacji (CDTE, CIGS, ASI).....	8
1.4. Ogniwa III generacji.....	8
1.5. Konstrukcja paneli fotowoltaicznych.....	10
2. RECYKLING PANELI FOTOWOLTAICZNYCH	12
2.1. Proces recyklingu.....	12
2.2. Przemysłowe technologie recyklingu PV.....	13
3. PIROLIZA MATERIAŁÓW	16
3.1. Proces pirolizy.....	16
3.2. Budowa reaktorów do procesu pirolizy	21
4. BADANIA PROCESU PIROLIZY SUROWCÓW Z RECYKLINGU PV	25
4.1. Przygotowanie próbek	25
4.2. Stanowisko do eksperymentu pirolizy	26
4.3. Przebieg eksperymentu pirolizy	28
4.4. Analiza wyników	31
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	38
7. LITERATURA	40
8. SPIS TABEL I RYSUNKÓW	41

Streszczenie

Niniejsza praca dyplomowa przedstawia rodzaje ogniw fotowoltaicznych dostępnych aktualnie na rynku jak i tych w fazach testów oraz budowę paneli fotowoltaicznych składających się z pojedynczych ogniw. Od strony ochrony środowiska zwrócono uwagę na problem z ilością wyeksploatowanych lub uszkodzonych paneli, których ilość stopniowo narasta, a z którym póki co niewiele się dzieje. Obecnie ilość firm które specjalizują się w przetwarzaniu tego typu surowców wtórnych oraz dostępnych technologii jest bardzo mało.

Głównym celem tego opracowania jest przedstawienie możliwości przetwarzania specyficznego typu odpadów elektronicznych jakim są panele, na poszczególne surowce składowe. Następnym krokiem w obróbce pozyskanych materiałów jest poddanie ich procesowi termicznego przetworzenia (pirolizy) i uzyskaniu paliw zdolnych do wytworzenia energii. Piroliza jest właśnie elementem badawczym pracy dyplomowej, a analiza jej wyników pozwoli oszacować opłacalność tego kierunku obróbki wtórnej paneli fotowoltaicznych.

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów pirolizy na dwóch próbkach różnych materiałów pozyskanych z uszkodzonego panelu fotowoltaicznego wskazują, że uzyskany syngaz może stanowić paliwo o stosunkowo wysokiej kaloryczności - około 20 MJ/m^3 . Dodatkowo uzyskany karbonizat stanowi materiał który znajdzie powtórne zastosowanie w przemyśle. Sam proces pirolizy przebiegał bezpiecznie i w stabilnych warunkach, nie odnotowano żadnych sytuacji niebezpiecznych.

Abstract

This diploma thesis presents the types of photovoltaic cells currently available on the market as well as those in test phases and the construction of photovoltaic panels consisting of individual cells.

From the point of view of environmental protection, attention was drawn to the problem of the number of worn out or damaged panels, the number of which is gradually increasing, and with which little is happening so far. Currently, the number of companies that specialize in the processing of this type of secondary raw materials and available technologies is very small. The main purpose of this study is to present the possibility of processing a specific type of electronic waste, such as panels, into individual raw materials. The next step in the processing of the obtained materials is to subject them to thermal processing (pyrolysis) and obtain fuels capable of generating energy.

Pyrolysis is the research element of the diploma thesis, and the analysis of its results will allow to estimate the profitability of this direction of secondary processing of photovoltaic panels.

Wstęp

W roku 2022, gdy powstaje to opracowanie, widok ogromnych farm fotowoltaicznych pokrywających łąki i pola nikogo nie zaskakuje. Co raz więcej gospodarstw domowych również wyposażonych jest w indywidualne zestawy paneli fotowoltaicznych. Jesteśmy świadkami gwałtownego wzrostu udziału fotowoltaiki w produkcji energii elektrycznej zarówno w Europie jak i na całym świecie.

Niestety każdy medal ma dwie strony i tak jak teraz zachłystujemy się tanią energią pochodzącą z odnawialnych źródeł energii, to za kilkanaście lat pozostaniemy z gigantyczną ilością elektro-złomu, który dziś jest panelem fotowoltaicznym. Szacunkowy czas przydatności paneli fotowoltaicznych do użytkowania określa się na 25 lat. Po tym czasie ich sprawność spadnie na tyle, że nie będzie się opłacało już z nich korzystać. Technologia fotowoltaiczna wciąż się rozwija, można więc być przekonany, że za dekadę czy dwie skonstruujemy panele jeszcze bardziej wydajne, jeszcze tańsze w produkcji, jeszcze lepsze. Dlatego też nikt nie będzie miał sentymentów do starej technologii która po prostu trafi na wysypisko. Przy czym, w skali świata mówimy tutaj o około 5 milionach ton zużytych paneli fotowoltaicznych do roku 2050.

Naturalnym wydaje się, że zużyte panele fotowoltaiczne powinny zostać podane recyklingowi jako ich ostatni etap życia. Aktualnie popularne panele zbudowane są z wafli krzemowych połączonych taśmami, całość zamknięta jest w aluminiowej ramce z szybą od frontu. Obecnie większość elementów z których zbudowany jest panel już odzyskiwać. Technologia recyklingu rozwija się równie szybko co technologie produkcji, więc jest to zacięta rywalizacja, która docelowo przyniesie korzyści dla naszej planety.

Przyjmuje się wczesne lata 90'te na początek ery paneli fotowoltaicznych, która z czeluści laboratoriów zawitała do powszechnego użytkowania. Technologia wytwarzania ogniw słonecznych stała się na tyle dostępna, że na skalę przemysłową rozpoczęła się produkcja paneli wytwarzających czystą energię odnawialną. Z uwagi na właściwości krzemu, sprawność przemiany energii ze słońca na elektryczność spada z każdym rokiem. Dochodzi do tego degradacja powierzchni szklanej lub kompozytowej stanowiącej front panelu oraz zwyczajne mechaniczne zużycia się konstrukcji wystawionej cały czas na zmienne warunki atmosferyczne. Biorąc pod uwagę powyższe fakty, żywotność paneli fotowoltaicznych wytwarzanych w technologii krzemowej szacuje się na 25 lat. W zależności od aktualnych warunków ekonomicznych, zwrot z inwestycji w panele fotowoltaiczne trwa od 5-7 lat, więc jeszcze kolejne 20 lat instalacja będzie przynosiła użytkownikowi darmową energię elektryczną. Okres 25 lat jest więc czasem w zupełności wystarczającym do tego, by w pełni wykorzystać potencjał instalacji fotowoltaicznej.

Popularność energetyki odnawialnej bazującej na panelach fotowoltaicznych rośnie lawinowo. Pod koniec 2021 r. zainstalowane na całym świecie panele fotowoltaiczne wytwarzają łącznie ponad 190GW energii elektrycznej [1].

Zgodnie z założeniami planu International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) udział tego źródła energii powinien osiągnąć poziom 69% do końca 2050 roku. [2]

Należy zaznaczyć, że technologia wytwarzania ogniw słonecznych składających się docelowo na konstrukcję panelu fotowoltaicznego cały czas się rozwija, dzięki czemu proces ten jest co raz bardziej ekologiczny i mniej kosztowny. Pojawiają się też nowe pomysły i prototypy ogniw słonecznych bazujące zamiast na krzemie to np. na komórkach organicznych. [3]

Od momentu w którym panele fotowoltaiczne stały się dostępne i popularne minęło już około 20 lat, między innymi z tego powodu na składowiskach odpadów pojawiają się pierwsze zużyte panele. Oczywiście samo zesterzenie się paneli nie jest jedynym powodem wycofania z użytkowania. Panele narażone są na niekorzystne warunki atmosferyczne i mogą być uszkodzone w wyniku silnych wiatrów, gradobicia, czy też po prostu w akcie wandalizmu lub innej klęski żywiołowej.

Szacuje się, że na chwilę obecną wolumen paneli fotowoltaicznych wycofanych z użytkowania to 250-300 tysięcy ton rocznie. Wartość ta będzie rosła lawinowo i do roku 2050 może osiągnąć niebotyczną wartość 6 milionów ton [4]. Z uwagi na powyższe, przemysł recyklingu paneli fotowoltaicznych będzie rozwijał się również w szybkim tempie.

Jeną z metod jest składowanie odpadów. Jednak samo składowanie zużytych paneli bez ich recyklingu stanowi duży problem dla środowiska naturalnego. Urządzenia zawierają w sobie szkodliwe metale ciężkie jak np. cyna lub ołów ale też cenne surowce jak miedź, aluminium czy srebro, które mogą być wykorzystane ponownie. Kolejnym aspektem jest gabaryt paneli – zasadniczo są to płaskie prostopadłościowe tafle. Potencjalnie łatwe w magazynowaniu, niemniej poddane nawet wstępnemu przetworzeniu mechanicznemu i rozdzieleniu na poszczególne frakcje, można je składować w formie znacznie przyjaźniejszej dalszemu recyklingowi. Stąd Unia Europejska od 2012 nakłada na producentów paneli fotowoltaicznych obowiązek zagospodarowania odpadów po okresie ich użytkowania. Stanowi o tym dyrektywa WEEE 2012/19/EU [5]. Przepisy te pozwalają objąć odpowiedzialnością za dalszy los urządzenia samego producenta.

Zgoła odmienna jest sytuacja w innych wysokorozwiniętych krajach. W Japonii na przykład po okresie gwałtownego wzrostu liczby zainstalowanych paneli fotowoltaicznych, dopiero w 2017 roku Japońskie Stowarzyszenie Energetyki Fotowoltaicznej (JPEA) przedstawiło dobrowolne wytyczne dotyczące utylizacji urządzeń wytwarzających energię elektryczną ze słońca po zakończeniu ich funkcjonowania. [6] Rząd Japonii zdecydowanie zaleca przemysłowi stosowanie się do tych wytycznych, powstałych na podstawie konsultacji z producentami i dystrybutorami paneli fotowoltaicznych. Co ciekawe, w wielu krajach gdzie technologia produkcji i użytkowania paneli fotowoltaicznych rozwija się bardzo szybko, nie ma w ogóle przepisów prawnych dotyczących utylizacji składników instalacji. Na przykład w Chinach, Australii czy w Indiach wycofane z użytkowania panele fotowoltaiczne traktowane są ogólnie jako odpady niebezpieczne i są przetwarzane zgodnie z wytycznymi dotyczącymi tego typu asortymentu. Odrębnym przypadkiem są Stany Zjednoczone, z uwagi na podział terytorialno-prawny, zużyte panele fotowoltaiczne traktowane

są w różny sposób w zależności od stanu do którego trafiły. Ustawa „Senate Bill 489” [7] w Kalifornii klasyfikuje panele fotowoltaiczne jako odpady uniwersalne, dzięki czemu nie podlegają one restrykcyjnym przepisom dotyczącym choćby transportu do punktów recyklingu. Nie zmienia to faktu, że nadal traktowane są jako odpady niebezpieczne.

Można odnieść wrażenie, że z powodu póki co małej skali problemu, odpady związane z panelami fotowoltaicznymi traktowane są jako mało istotne. Wynika to z faktu, że na dzień dzisiejszy faktycznie nie są to znaczące ilości, niemniej patrząc bardziej perspektywnie, za kolejne 20 lat ludzkość stanie przed znacznie większym problemem i to dosłownie znacznie większym ilościowo problemem. Na chwilę obecna panele fotowoltaiczne stanowią ułamek wolumenu przetwarzanych elektro-śmieci, z tego też powodu nie jest opłacalne budowanie wyspecjalizowanych zakładów przemysłowych zajmujących się tylko i wyłącznie tego typu asortymentem. Patrząc jednak przyszłościowo, pewne jest, że dzisiejsze inwestycje w technologii recyklingu paneli fotowoltaicznych będą miały ogromną stopę zwrotu za kilka lub kilkanaście lat. Jest to z pewnością nisza rynkowa, którą warto wypełnić póki jest to nowość.

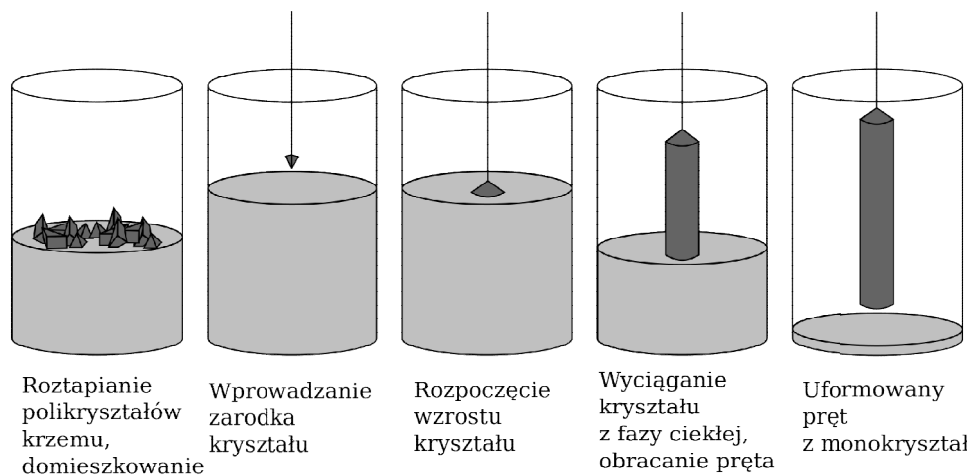
Zagadnienie recyklingu paneli fotowoltaicznych jest o tyle interesujące, że wraz z rozwojem technologii wytwarzania urządzeń musi rozwijać się proces ich przyszłego recyklingu. Aktualnie zdecydowana większość paneli to zestawy połączonych ogniw krzemowych – czy to monokrystalicznych czy polikrystalicznych, ale nadal jest to krzem. Trwają aktualnie prace na przykład nad technologiami organicznymi i perowskitowymi. Za kilka lat być może tego typu ogniwa trafią do nowoczesnych paneli, lub też pokryją nasze okna, czy też dachy. Za kolejne kilkanaście lat i te ogniwa będą musiały zakończyć swój żywot i zostaną poddane recyklingowi.

Należy zastanowić się też nad aspektami ekonomicznymi recyklingu paneli fotowoltaicznych składających się z ogniw krzemowych. W bardzo dużym uproszczeniu krzem to piasek, piasku na planecie jest aż nadto, więc po co go jeszcze odzyskiwać ze zużytych paneli fotowoltaicznych? Na chwilę obecną recyklingowi poddaje się tylko około 10% całego wolumenu zużytych paneli fotowoltaicznych, reszta jest składowana w mniej lub bardziej przetworzonej formie. Jednym z powodów jest ekonomia – nakład energii włożony w recykling przewyższa wartość uzyskaną ze zdobytych surowców. Drugi powód to wspomniane wcześniej niejednolite przepisy prawne, a wręcz ich brak w niektórych krajach. Jeśli więc nie ma obowiązku recyklingu, to te niebezpieczne odpady są po prostu składowane na wysypiskach. Sytuacja ekonomiczna może się jednak zmienić, być może ludzkość pozyska nowe, tanie źródła energii (choćby fuzja jądrowa) i wówczas recykling stanie się bardziej opłacalny. Niemniej w procesie recyklingu nie odzyskujemy jedynie krzemu, panele fotowoltaiczne to ogromna ilość szkła, tworzywa sztucznego, czy też cennych metali jak chociażby miedź czy aluminium.

1. Budowa paneli fotowoltaicznych

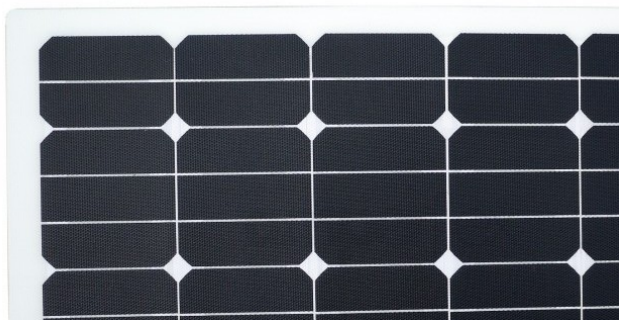
1.1 Ogniwa fotowoltaiczne monokrystaliczne

Około 90% obecnego rynku paneli fotowoltaicznych stanowią konstrukcje oparte o ogniwa krzemowe polikrystaliczne i monokrystaliczne. Te drugie cechują się większą wydajnością energetyczną. Obecnie najpopularniejszy typ ogniw, zwane też grubowarstwowymi z uwagi na grubość płytek krzemowych mieszczącą się w zakresie 0,1 – 0,3 mm. Posiadają najwyższą sprawność energetyczną sięgającą 22 % oraz długą żywotność – sięgającą 25 lat. Wykonuje się je poprzez “wyhodowanie” ogromnego kryształu krzemu. W procesie tym, zwanym metodą Czochralskiego, wokół zarodka kryształu w postaci pręta wyrastają nowe struktury krystaliczne. Schemat powstania monokryształu pokazano na rysunku 1.



Rys. 1 Technologia produkcji monokryształu – metoda Czochralskiego.

Produkcja monokryształu krzemu odbywa się w wysokiej temperaturze, a dla uzyskania jednorodnego rozkładu, pręt stale się obraca. Po uzyskaniu monokryształu krzemu w formie walca, jest on laserowo cięty na wafle grubości około 0,2 mm. Analogiczną metodą, przez zmianę domieszek, uzyskuje się płytki typu N i typu P. Całe ogniwo fotowoltaiczne monokrystaliczne składa się z dwóch płytek (P-N) połączonych ze sobą. Jako, że powierzchnia krzemu jest połyskliwa i odbija od siebie światło słoneczne, na jego powierzchnię nanosi się cienką warstwę lakieru przeciwodblaskowego. W kolejnym etapie procesu produkcji nanosi się elektrody w formie cienkich pasków folii aluminiowej. Tak wykonana “kanapka” zabezpieczana jest warstwą folii organicznej EVA dla uzyskania hermetyczności i odporności na warunki atmosferyczne. Dzięki tym zabiegom, żywotność paneli fotowoltaicznych sięga 25 lat. Zdjęcie panelu monokrystalicznego oraz ogniwa pokazano na rysunku 2.



Rys. 2 Panel fotowoltaiczny monokrystaliczny oraz ogniwo.

Obecnie na rynku znajduje się bardzo szeroki wybór paneli fotowoltaicznych, w wyniku tego potencjalny inwestor staje przed problemem wnikliwej analizy i doboru urządzeń odpowiednich do swoich potrzeb i oczekiwań od instalacji.

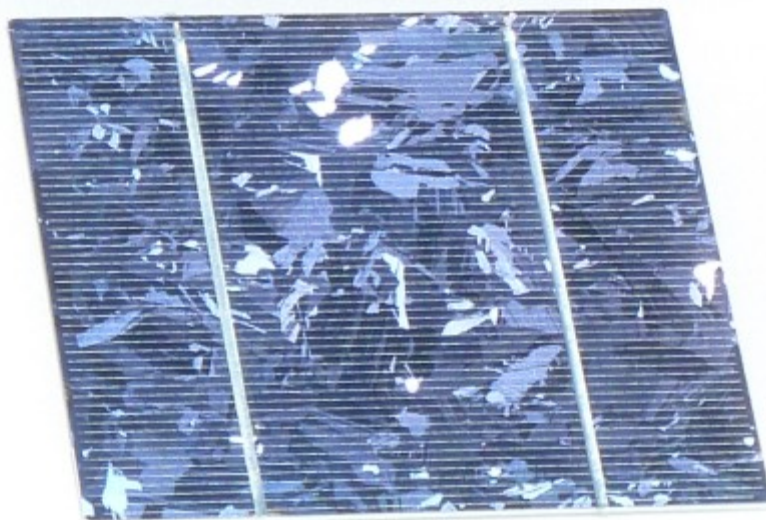
W tabeli 1 znajdują się najważniejsze parametry paneli fotowoltaicznych różnych producentów. Dane pochodzą z kart katalogowych dostępnych w Internecie.

Tabela 1. Parametry paneli monokrystalicznych.

Parametr\model	Canadian Solar 430MS	Phono Solar PS400M4	JA SOLAR JAM60S20	EGING PV EG-280
Moc maksymalna [W]	430	400	365	280
Napięcie maks. [V]	40,3	38,06	33,96	39,01
Prąd maks. [A]	10,68	11,01	10,75	9,01
Sprawność panelu [%]	19,5	19,98	19,6	---
Temperatura pracy [°C]	Od -40 do +85	Od -40 do +85	Od -40 do +85	---
Klasa IP	---	IP68	IP68	---
Waga [kg]	24,9	23,0	20,2	17,3
Typ złącza	T4	Cable 4mm ²	MC4	MC4
Struktura	Monokrystaliczna	Monokrystaliczna	Monokrystaliczna	Monokrystaliczna

1.2 Ogniwa polikrystaliczne

Ogniwa polikrystaliczne stanowią tańszą alternatywę dla ogniw monokrystalicznych. Składają się z mniejszych płytek krzemowych o nieregularnej strukturze krystalicznej. W procesie produkcji, drobne płytki stapiane są w wysokiej temperaturze w prostokątnych formach. Tak uzyskane bloki cięte są na mniejsze plastry. Kolejne etapy wytwarzania ogniw są analogiczne do monokrystalicznych – nanoszone są elektrody i całość zabezpieczana jest folią antyodblaskową i folią zabezpieczającą. Zdjęcie panelu fotowoltaicznego polikrystalicznego pokazano na rysunku 3, natomiast w tabelicy 2 zestawiono podstawowe parametry pracy ogniw.



Rys. 3 – Polikrystaliczne ogniwo fotowoltaiczne.

Sprawność ogniw polikrystalicznych jest minimalnie niższa i wynosi około 15-18%, jednakże z powodu niższej ceny są one powszechnie stosowane do budowy systemów fotowoltaicznych. Poniżej zestawienie podstawowych parametrów elektrycznych i mechanicznych dla paneli polikrystalicznych różnych producentów.

Tabela 2. Parametry paneli polikrystalicznych.

Parametr\model	Volt Polska 180W	Ulica Solar UL-275P-60	SOLARMODE 20W	Brasit 90W
Moc maksymalna [w]	180	275	20	90
Napięcie maks.[V]	22,03	31,1	18,36	18,00
Prąd maks. [A]	9,8	8,85	1,09	5,36
Sprawność panelu [%]	18,2	---	12,3	17
Temperatura pracy [°C]	od-40 do +85	od-40 do +85	od-40 do +85	od-45 do +80
Klasa IP	IP63	IP68	---	---
Waga [kg]	10	18,0	2	13

Typ złącza	MC4	Cable 4mm ²	Cable 5m	MC4
Struktura	Polikrystaliczna	Polikrystaliczna	Polikrystaliczna	Polikrystaliczna

1.3 Ogniwa II generacji (CDTE, CIGS, ASI)

Ogniwa II generacji zwane też ogniwami cienkowarstwowymi. Do ich budowy używa się również półprzewodników typu P i N, jednakże nie na bazie krzemu, tylko na bazie tellurku kadmu (CDTE), krzemu amorficznego (ASI) lub mieszaniny miedzi, indu, galu i selenu (CIGS). Proces produkcji polega na napyłaniu bądź naparowywaniu substancji na płytkę bazową, w wyniku czego otrzymuje się warstwy o grubościach 0,001 – 0,08mm. Dzięki znacznej redukcji używanego materiału półprzewodnikowego, ogniwa te są bardzo tanie w produkcji, jednak ich sprawności wynoszą tylko 10% (ASI i CIGS) oraz około 15% wykonane z półprzewodnikowego tellurku kadmu CdTe.

1.4 Ogniwa III generacji

Ogniwa III generacji stanowią rozwiązania nowatorskie, wciąż badane i rozwijane. Ogniwa takie nie posiadają typowego złącza P-N, a energia w nich uzyskiwana jest dzięki procesom np. przemian organicznych. Przykładem ogniw trzeciej generacji są barwnikowe ogniwa słoneczne. [8] Ogniwa te zwane są ogniwami Gratzela od nazwiska profesora prowadzącego badania nad tą technologią. Pełna nazwa to DSSC (ang. Dye sensitizes solar cells). Zasada działania, podobnie jak w ogniwach krzemowych opiera się na rozdzieleniu ładunku na granicy dwóch materiałów o różnym stopniu przewodnictwa, przy czym w ogniwach barwnikowych zamiast krzemu został użyty barwnik organiczny naniesiony na warstwę tlenków metali. Wydajność takich ogniw jest na poziomie tylko 13%, wydawać by się mogło że ich zastosowanie nie ma uzasadnienia ekonomicznego, jednakże sytuacja jest inna, ponieważ ogniwa DSSC są znacznie tańsze w produkcji.

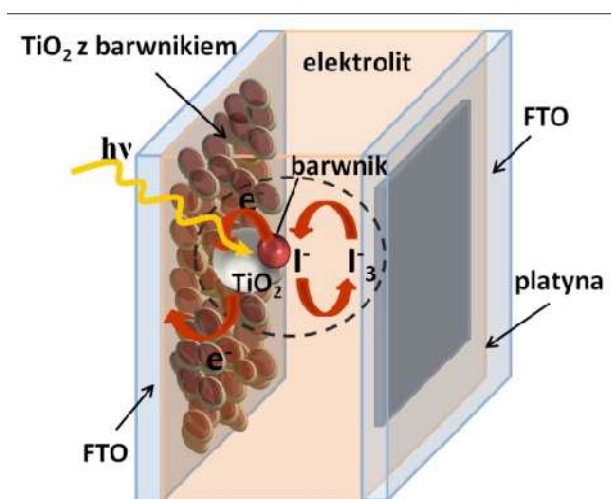
Recykling zużytych paneli fotowoltaicznych zbudowanych z ogniw DSSC przewidywany jest po około 10 latach pracy, przy czym z uwagi na sposób budowy i użyte materiały, sam proces recyklingu musi być do nich przystosowany. Główne zalety ogniw barwnikowych to:

- niski koszt produkcji dzięki zastosowaniu ogólnodostępnych i tanich surowców a także przez fakt, że proces wytwarzania nie wymaga zachowania wysokich standardów czystości (tzw. Clean Room),
- dobry stosunek jakości do ceny. Barwniki stosowane w ogniwach skutecznie transformują energię fotonów na energię elektryczną. Pomimo niższej wydajności od ogniw krzemowych, to właśnie ogniwa DSSC wykazują wyższy współczynnik fotokonwersji w stosunku do ceny,
- zdolność do wydajnej pracy przy niskim poziomie oświetlenia oraz przy świetle rozproszonym pod różnymi kątami,
- większa żywotność, ogniwa DSSC nie ulegają degradacji jak to jest w przypadku ogniw krzemowych, od intensywnego nasłonecznienia,

- wytrzymałość mechaniczna, dzięki swojej budowie ogniwa barwnikowe mogą być wykonane na elastycznym podłożu, są odporne na warunki atmosferyczne, nie są tak kruche jak ogniwa krzemowe.
- mniejszy ślad węglowy podczas produkcji ogniw DSSC. Typowy proces produkcyjny ogniw barwnikowych emituje ok. 7 g CO₂/kWh, a co ważne, podczas eksploatacji emisja jest zerowa.
- krótki okres zwrotu energii zużytej do wytworzenia ogniw barwnikowych wynoszący około 0,3 roku, gdy dla ogniw krzemowych jest to okres rzędu 2 lat.
- przezroczystość i możliwość dostosowania koloru, to jedna z ciekawych cech tego typu ogniw. Otwiera to przed producentami bardzo wiele możliwości, chociażby takich jak wytwarzanie ogniw w formie liści, kwiatów czy też np. witraży, osłon zaciemniających.

Główną wadą ogniw DSSC jest konieczność zastosowania elektrolitu, który jest nośnikiem jonów w strukturze ogniwa. Elektrolit ten jest wrażliwy na różnice temperatur, gdy jest ona niska, powoduje zwiększenie gęstości substancji, co przenosi się na mniejszą ruchliwość jonów i tym samym mniejszą sprawność wytwarzania energii. Wysoka temperatura natomiast powoduje rozszerzanie się objętości elektrolitu, co może doprowadzić do utraty szczelności konstrukcji i jego wycieku. Konieczne jest zatem ograniczenie maksymalnej temperatury pracy ogniw barwnikowych.

Konstrukcyjnie ogniwo barwnikowe, w przeciwieństwie do ogniw krzemowych stanowiących diodę, posiada strukturę warstwową. Stanowi układ fotochemiczny z elektrolitem pełniącym rolę substancji transportującej. Porowata warstwa tlenkowa o grubości kilku mikrometrów jest naniesiona na przezroczyste i półprzewodzące szkło pokryte cienką warstwą tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO). Do powierzchni warstwy tlenkowej mocowane są molekuly barwnika, którym są najczęściej związki rutenu, osmu, miedzi, irydu i żelaza. Elektrolit wypełniający przestrzeń międzyelektrodową to bezwodny rozpuszczalnik z parą redoksową. Budowa ogniwa DSSC przedstawiona została na rysunku 4.



Rys.4 Budowa barwnikowego ogniwa słonecznego.

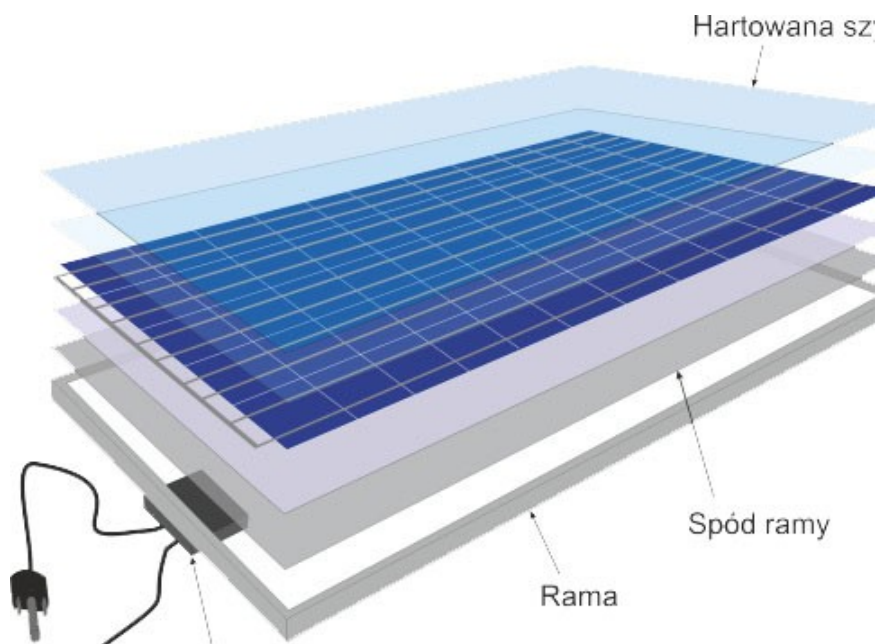
Ogniwa DSSC, podobnie jak inne ogniwa fotowoltaiczne, stanowią źródło energii elektrycznej uzyskanej na drodze konwersji promieniowania słonecznego. Dzięki zastosowaniu różnych barwników oraz past tlenkowych, możliwe jest wytworzenie urządzeń, które spełniają funkcje użytkowe, ale też estetyczne. Dzięki zastosowaniu półprzezroczystych elektrod tlenkowych można zbudować ogniwa, które częściowo przepuszcza promieniowanie słoneczne i mogą pełnić funkcję powierzchni przyciemniającej. Wykorzystanie zaś różnego koloru barwników pozwala na zmianę wyglądu ogniwa, co znalazło zastosowanie m.in. w konstrukcji ozdobnych lamp, witraży, podręcznego sprzętu codziennego użytku (Rys.5).



Rys. 5 Półprzezroczyste ogniwo barwnikowe, ozdobna lampa, torba z ładowarką.

1.5 Konstrukcja paneli fotowoltaicznych

Typowy panel fotowoltaiczny składa się z 36 ogniw połączonych ze sobą szeregowo. Konstrukcja tego typu podyktowana jest wymaganym napięciem na wyjściu z panelu. Przykładowo każde ogniwo generuje napięcie około 1,5V, więc przy połączeniu 36 sztuk szeregowo uzyskane napięcie wyjściowe wynosi 54 V. W praktyce są to napięcia rzędu 45-48V. Konstrukcja mechaniczna panelu fotowoltaicznego przedstawiona jest na rysunku 6.



Rys. 6 Budowa panelu fotowoltaicznego.

Typowy panel fotowoltaiczny składa się, z następujących warstw:

- szkła (75%),
- kleju (2%),
- ogniwa fotowoltaicznego (krzem 5%),
- połączenia elektrycznego (miedź, cyna 3%),
- spoiny (2%),
- tylnej płyty bazowej (polimer 5%).

Całość konstrukcji otoczona jest aluminiową ramą (8%) usztywniającą i umożliwiającą montaż panelu do konstrukcji nośnej. Podane w nawiasach wartości procentowe stanowią procent masy całkowitej panelu.

Tabela 3. Rozkład masy składników typowego panelu fotowoltaicznego

Element	Materiał	Ciężar [kg]
Front panelu	Szkło	17,25
Rama	aluminium	1,84
Ogniwa	Krzem	1,15
Przyłącza	Miedź	0,69
Płyta nośna	Polimer	1,15
Kleje, wypełniacze	Różne	0,92

Typowy panel fotowoltaiczny o mocy np. 400W waży około 20-25 kg w zależności od producenta, konstrukcji i użytych materiałów. Przykładowy rozkład masy poszczególnych składników panelu fotowoltaicznego znajduje się w tabeli 3. Został tutaj wzięty pod uwagę panel monokrystaliczny firmy Phono Solar, model PS400M4 o ciężarze całkowitym 23 kg. Przyjmując, że do recyklingu trafia zużyta lub zniszczona wichurą instalacja solarna o mocy 3,6 kWp otrzymujemy 8 paneli fotowoltaicznych, z których każdy waży 22,5 kg. W tabeli zebrane zostały ilości surowców wtórnych oraz ilość wsadu do procesu pirolizy.

Tabela 4. Surowce wtórne odzyskane z instalacji solarnej.

Element	Materiał	Ciężar [kg]	Przeznaczenie
Front panelu	Szkło	135	recykling
Rama	Aluminium	14,4	
Przylączy	Miedź	5,4	
Ogniwa	Krzem	9,0	Piroliza
Płyta nośna	Polimer	9,0	
Kleje, wypełniacze	Tworzywa sztuczne	7,2	

Jak widać, odzyskane surowce wtórne to ponad 150 kg materiału ,który łatwo zostanie zastosowany jako wsad w hucie szkła, lub przetwórstwie metali. Piroliza z pozostałych tworzyw zamieni je na paliwo i wypełniacz stosowany w różnych gałęziach przemysłu - karbonizat.

2. Recykling paneli fotowoltaicznych

2.1 Proces recyklingu

Proces recyklingu paneli fotowoltaicznych złożonych z ogniw bazujących na krzemie monokrystalicznym lub polikrystalicznym został opisany w 2007 roku przez PV CYCLE [9]. Dokumentacja ta jest dostępna komercyjnie do użycia przemysłowego. W wielkim skrócie, proces ten składa się z kilku prostych etapów:

- oddzielenie aluminiowej ramy
- odcięcie puszek połączeniowych
- mechaniczne rozdrobnienie samego panelu fotowoltaicznego

Uzyskane w ten sposób frakcje są segregowane, z czego najbardziej efektywny jest proces odzyskania aluminium i miedzi z oddzielonych wcześniej ram i puszek. Więcej problemów przysparza dalsza obróbka rozdrobnionej masy będącej wcześniej panelem fotowoltaicznym. Tutaj można zastosować metody podobne do przetwarzania szkła, czyli dalsze mielenie, obróbkę cieplną, poddanie działaniu

substancji chemicznych. Należy zaznaczyć że proces ten jest mało efektywny, uzyskuje się bowiem maksymalnie 80% surowców pierwotnie użytych do produkcji panelu. Prowadzone są też badania [10] nad innymi metodami recyklingu, jedną z nich jest separacja warstw paneli fotowoltaicznych dla uzyskania lepszej segregacji surowców, lub też odzyskiwanie sprawnych elementów paneli, które można dalej użyć do produkcji kolejnych urządzeń. Szacuje się, że maksymalny odzysk surowców może osiągnąć pułap 95%.

Jakkolwiek duży byłby wolumen odzyskanych surowców w procesie recyklingu paneli fotowoltaicznych to zawsze będzie to wartość dodana dla naszej planety. Należy pamiętać, że każda ilość np. ołowiu, który trafi z powrotem w proces technologiczny zamiast do gleby jest na wagę złota. Firmy produkujące panele fotowoltaiczne inwestują też w badania nad recyklingiem ich wyrobów. Liderami tej branży są np. Sharp Solar, Pilkington, czy Siemens.

Producentom paneli fotowoltaicznych zależy na tym, aby ich produkty w przyszłości były łatwe w przetwarzaniu na surowce bazowe. Przynosi to zarówno korzyści ekonomiczne jak i wizerunkowe. Konkurencja na rynku paneli fotowoltaicznych wciąż rośnie, więc argumentacja że dane produkty są bardziej proekologiczne od innych z pewnością wpłynie na wybory świadomych klientów.

Dyrektywa Unii Europejskiej (WEEE) [5] ustanawia cele dla przedsiębiorstw zajmujących się recyklingiem paneli fotowoltaicznych. Głównym założeniem jest zwiększenie wolumenu recyklingu kosztem wolumenu tylko i wyłącznie składowanemu na wysypiskach. Optymalnym celem jest przetworzenie w procesie recyklingu około 65% masy całego produktu. Przy czym prowadzone są badania nad rozwojem tych technologii i doprowadzeniem do recyklingu 80% masy paneli fotowoltaicznych. W przypadku paneli fotowoltaicznych osiągnięcie wysokiego współczynnika recyklingu jest potencjalnie łatwe do osiągnięcia z uwagi na ich budowę. Ogromna większość masy to łatwo przetwarzane szkło i metal, głównie aluminium.

Istotne jest zwrócenie uwagi producentom paneli fotowoltaicznych na fakt, że ich produkt za kilkanaście lat zostanie poddany procesowi recyklingu. Sam proces produkcji można już teraz zoptymalizować pod kątem przyszłego przetwarzania.

2.2 Przemysłowe technologie recyklingu PV

Obecne technologie recyklingu pozwalają odzyskać około 90-95% surowców użytych do produkcji paneli fotowoltaicznych. W praktyce największy udział odzyskiwanych materiałów to szkło - blisko 95%, aluminium - do 100% oraz 80-90% krzemu z ogniw fotowoltaicznych [11].

Niemniej procesy przetwarzania zużytych paneli to dziedzina stosunkowo młoda, wciąż rozwijana lecz mozolna i skomplikowana. Największym problemem z którym borykają się firmy zajmujące się recyklingiem fotowoltaiki to fizyczne rozdzielenie warstw z których składają się panele. Podczas ich produkcji, w celu zapewnienia maksymalnej odporności na warunki atmosferyczne i wytrzymałości mechanicznej, poszczególne warstwy paneli są trwale sklepane. Taki proces technologiczny

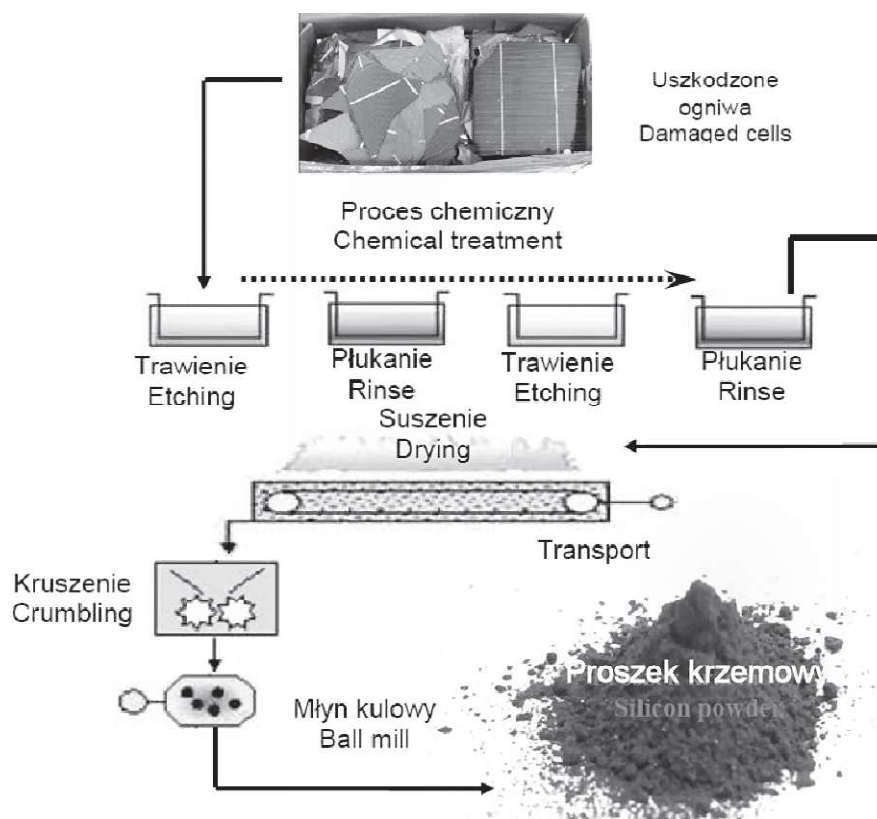
wytwarzania zapewnia do 20 - 25 lat trwałości, niemniej jest bardzo uciążliwy pod względem recyklingu.

W zależności od sposobu recyklingu paneli fotowoltaicznych obejmuje on mechaniczną, chemiczną i termiczną obróbkę pozyskanych surowców. Wykorzystywane metody muszą być oczywiście dopasowane do konkretnej technologii produkcji modułów.

Na chwilę obecną ogromna część rynku paneli fotowoltaicznych to te zbudowane na ogniwach monokrystalicznych lub polikrystalicznych. Można przyjąć, że panele o większych mocach, stosowane do budowy farm fotowoltaicznych lub przydomowych instalacji prosumenckich to panele monokrystaliczne, natomiast polikrystaliczne mają większy udział np. w pojazdach, sprzęcie pływających, przyczepach kempingowych itp. W przypadku recyklingu paneli fotowoltaicznych zbudowanych z ogniw monokrystalicznych, proces recyklingu polega na mechanicznym oddzieleniu aluminiowej ramy i przyłączy elektrycznych. Pozostała część, czyli wielowarstwowa „kanapka” składająca się z warstw tworzyw sztucznych, szkła, kleju i ogniw fotowoltaicznych zostaje zmielona. Kolejnym krokiem procesu jest przesiewanie uzyskanej mieszaniny aby uzyskać poszczególne frakcje takie jak: szkło, tworzywa, metal. W ten sposób można odzyskać nawet do 95% surowców.

Inna metoda recyklingu, stosowana do paneli wszelkiego rodzaju wygląda podobnie - pierwszy krok to mechaniczne oddzielenie elementów konstrukcyjnych i przyłączy elektrycznych. Przy czym tutaj kolejnym krokiem nie jest rozdrabnianie, lecz uzyskany materiał w całości poddaje się działaniu wysokiej temperatury - około 500 °C. W wyniku procesu wygrzewania można oddzielić tworzywa sztuczne od zbudowanych z krzemu ogniw fotowoltaicznych. Takie ogniwa po poddaniu obróbce chemicznej nadają się do powtórnego wykorzystania i można odzyskać ich właściwości prądotwórcze.

Jedną z metod recyklingu ogniw fotowoltaicznych, po ich wcześniejszym oddzieleniu od warstw tworzyw sztucznych i szkła, jest wytworzenie z nich proszku krzemowego i jego dalsza obróbka. Wymaga to zastosowania odpowiednio dobranych procesów mechanicznych i chemicznych. Schemat najważniejszych procesów odzyskiwania krzemu z ogniw fotowoltaicznych przedstawiono poniżej. [12]



Rys. 7 Wytwarzanie proszku krzemowego z uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych.

Fragmety ogniw fotowoltaicznych uszkodzone mechanicznie, lub stanowiące odpad z procesu recyklingu są przetapiane na tzw. wafle krzemowe lub służą jako dodatek podczas wytapiania tychże wafli z pierwotnego surowca. W przypadku recyklingu paneli cienkowarstwowych, cały wsad w pierwszym kroku trafia do młynów i zostaje zmieniony na drobne frakcje, o wielkości cząstki około 4-5 mm. W tym procesie odzyskuje się około 90% szkła, reszta surowców trafia do oczyszczenia i dalszej obróbki chemicznej lub termicznej.

Przemysł recyklingu paneli fotowoltaicznych dopiero się rozwija, na dzień dzisiejszy na całym świecie jest tylko około 100 tego typu zakładów. Większość usytuowana jest w Stanach Zjednoczonych i Chinach, w mniejszym stopniu również w Wielkiej Brytanii, Niemczech czy w Japonii. W Europie pierwszy zakład recyklingu paneli fotowoltaicznych znajduje się Rousset we Francji i powstał w 2018 roku. [11] Inwestycja powstała we współpracy z operatorem energetycznym, firmą Veolia i ogólnokrajowego stowarzyszenia zajmującego się przetwarzaniem fotowoltaiki - PV Cycle.

Instalacja PV Cycle jest w stanie odzyskać do 95% surowców użytych do budowy paneli fotowoltaicznych. Od początku uruchomienia, w pierwszym roku, przetworzone zostało około 1300 ton zużytych paneli fotowoltaicznych, które trafiały do zakładu z całej Europy. Szacuje się, że w najbliższych latach przedsiębiorstwo będzie musiało sprostać zapotrzebowaniu na recykling fotowoltaiki na poziomie 4000 ton rocznie. Przy czym, pokryje to około 65% ogólnego

zapotrzebowania na recykling tego typu odpadów. Co istotne, przedsiębiorstwo recyklingu paneli fotowoltaicznych w Rousset zajmuje się przetwarzaniem wyłącznie paneli krystalicznych, z użyciem technologii rozdzielania mechanicznego, bez dalszej obróbki cieplnej. Można więc uznać, że jest to zakład który mechanicznie przetwarza panele fotowoltaiczne i jego produktem wyjściowym jest różnego rodzaju granulaty i metale jako surowce wtórne.

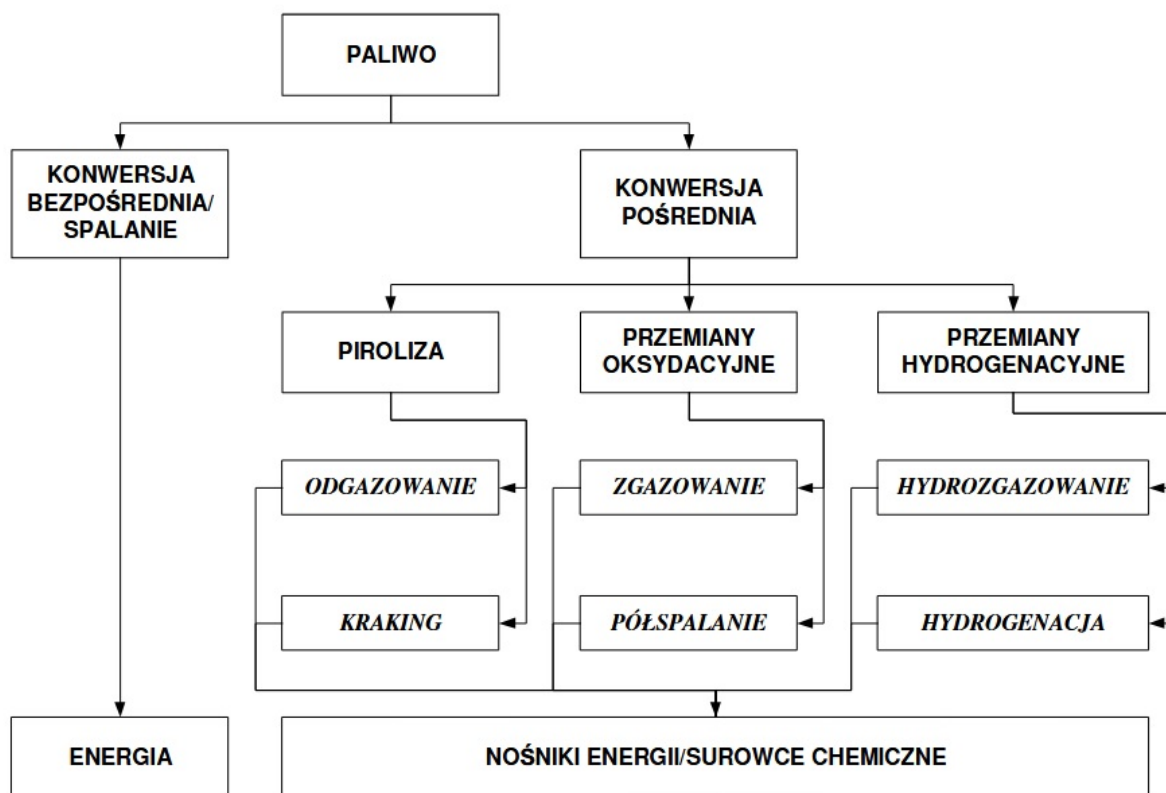
W Polsce zaczynają się pierwsze projekty inwestycyjne związane z recyklingiem paneli fotowoltaicznych. Swoją siedzibę w Toruniu posiada firma Thornmann [13], dzięki ich uprzejmości pozyskane zostały fragmenty uszkodzonych paneli do badań nad pirolizą opisanych w dalszej części. Firma zajmuje się ogólnie przetwarzaniem surowców wtórnych z nietypowych źródeł, nie jest to więc typowe składowisko złomu z segregacją metali i tworzyw. Thornmann poddaje recyklingowi takie odpady jak np. przyczepy kempingowe, łodzie, jachty, baseny, sprzęty turystyczne. Profil działalności nastawiony jest na przetwarzanie tworzyw sztucznych, głównie kompozytów, laminatów, włókien węglowych. Firma posiada kilka patentów na technologie recyklingu, a od niedawna zajmują się także przetwarzaniem łopat turbin wiatrowych i paneli fotowoltaicznych. Technologia recyklingu paneli fotowoltaicznych stosowana w polskiej firmie nie odbiega od standardów światowych. Tutaj również pierwszym krokiem jest mechaniczne oddzielenie aluminiowej ramy i przyłączy. Materiał pozyskany w ten sposób jest najłatwiejszy do ponownego użycia, zgodnie z informacjami zawartymi na stronie przedsiębiorstwa, odzyskują w ten sposób około 90% surowców. W kolejnym kroku procesu technologicznego firmy Thornmann panele fotowoltaiczne są cięte i zgniatane. Wyjątek stanowią panele zawierające całe, nieuszkodzone ogniwa fotowoltaiczne, w tym przypadku taką oddzieloną od ramy strukturę poddaje się działaniu kwasu i ponownie wzbogaca w celu przywrócenia pełnej sprawności. Ogniwa uszkodzone są mielone, przetapiane i służą do ponownego wykorzystania w nowych ogniwach fotowoltaicznych. Pozostałe elementy paneli fotowoltaicznych, czyli głównie tworzywa sztuczne, kleje i wypełniacze poddaje się utylizacji w wysokiej temperaturze, dochodzącej do 500 °C, odparowując w ten sposób części plastikowe.

3. Piroliza materiałów

3.1 Proces pirolizy

Jedną z metod odzysku energetycznego materiałów jest piroliza. Piroliza to proces przemiany (konwersji) fizykochemicznej materiałów, potencjalnie będących paliwami, której celem jest przemiana energii chemicznej wsadu w inny rodzaj energii w przypadku przemiany bezpośredniej, lub w inną formę paliwa w przypadku przemiany pośredniej. Paliwo uzyskane w reakcji przemiany pośredniej jest łatwiejsze w dalszym operowaniu. W przypadku konwersji pośredniej paliw, procesy można podzielić na kilka odrębnych:

- piroliza w której zasadniczym czynnikiem zachodzących przemian jest ciepło doprowadzane do przetwarzanego paliwa,
 - oksydacja, gdzie głównym czynnikiem przemiany paliwa jest tlen w postaci wolnej lub związanej chemicznie w innych substancjach jak dwutlenek węgla lub woda,
 - procesy hydrogenacyjne, w których wodór jest głównym czynnikiem wywołującym przemiany.
- Na rysunku 8 znajduje się schematyczny podział procesów konwersji paliw. [14]

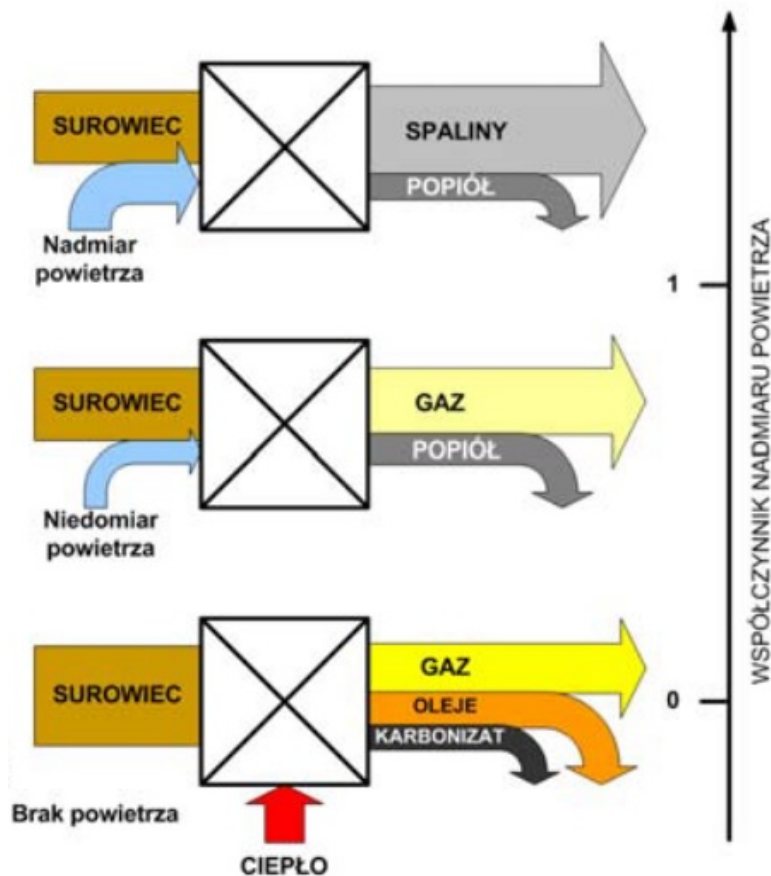


Rys. 8 Podział procesów pirolizy.

Nie bez znaczenia jest fakt, że procesy pirolizy różnego rodzaju odpadów i dalsze wykorzystanie uzyskanych paliw i surowców stanowi ważny element gospodarki o obiegu zamkniętym. Obecnie konwersja z udziałem wodoru jest dopiero na etapie badań, w związku z tym zostanie pominięta w niniejszym opracowaniu, natomiast przedstawione zostaną procesy z udziałem (lub bez) tlenu. Termiczne przekształcanie materiałów, w tym przypadku konkretnie chodzi o surowiec będący odpadem z recyklingu paneli fotowoltaicznych, można podzielić na trzy grupy:

- spalanie, podstawowym produktem jest energia
- zgazowanie, uzyskujemy gaz średnio lub niskokaloryczny
- pirolizę, w wyniku której uzyskujemy karbonizat i wysokokaloryczny gaz.

Procesy te różnią się głównie ilościowym udziałem tlenu, sposobem dostarczania energii oraz uzyskiwanymi efektami. Poniższy rysunek 9 ilustruje różnice w przetwarzaniu surowców oraz pokazuje otrzymane produkty.



Rys. 9 Podział procesów termicznego przetwarzania odpadów.

Zasadniczy proces pirolizy, jak nazwa wskazuje (jest to słowo pochodzenia greckiego składające się z „pyr” czyli ognia i „lysis” czyli rozpuszczania) polega na przemianie, rozkładu danej substancji przy pomocy doprowadzonej energii. Bardziej naukowa definicja to proces rozkładu, degradacji złożonych cząstek związków chemicznych pod wpływem dostatecznie wysokiej temperatury. Zasadniczo proces pirolizy przebiega w środowisku beztlenowym, lub przy znikomym udziale tego pierwiastka. Jest to zatem proces konwersji termicznej paliw w układzie zamkniętym, a więc bez doprowadzania z zewnątrz dodatkowych substratów, zwłaszcza tlenu, których obecność wpływa na zakres uzyskiwanych produktów przemiany.

Rozróżnia się pirolizę niskotemperaturową i wysokotemperaturową, w pierwszym przypadku mówimy o zakresie temperatur 720-970K natomiast drugi to zakres 1170-1370K. W zależności od rodzaju konwertowanego paliwa możemy rozróżnić np. koksowanie dla paliw węglowych, odgazowaniem dla substancji stałych oraz krakowaniem (krakingiem) w przypadku przetwarzania paliw płynnych.

Kolejnym kryterium różniącym procesy pirolizy jest szybkość przebiegającego procesu. Jeśli mowa o pirolizie konwencjonalnej/powolnej, cały proces zachodzi przy szybkości przyrostu temperatury poniżej 0,3K/s. Szybka piroliza występuje wówczas, gdy przyrost temperatury mieści się

w zakresie 0,3 – 170 K/s, natomiast błyskawiczna jest procesem rozkładu przy prędkości przyrostu temperatury powyżej 170K/s. [15]

Przy okazji należy wspomnieć o procesie karbonizacji, który jest zbliżonym do pirolizy ale występuje w mniejszym zakresie. Karbonizacja jest procesem wytwarzania materiału o zwiększonej w stosunku do organicznego surowca zawartości węgla, zwykle przez pirolizę, kończącym się powstaniem praktycznie czystej pozostałości węglowej, prowadzonym w temperaturach do około 1570 K. Karbonizat jest produktem karbonizacji naturalnego lub syntetycznego materiału, który nie przeszedł przez stan plastyczny podczas procesu obróbki termicznej (przez stan plastyczny przechodzi mieszanka węglowa poddawana koksowaniu). Pomimo że pojęcia karbonizacji i pirolizy nie są tożsame, to w praktyce są często zamiennie stosowane dla nazwania procesów termicznej przeróbki paliw w warunkach beztlenowych.

W praktyce przemysłowej procesy pirolitycznej termicznej przeróbki odpadów przebiegają jednak przy minimalnym udziale powietrza. Ze względów technologicznych i ekonomicznych proces nie może przebiegać w środowisku zupełnie beztlenowym. W wyniku tego zachodzi do częściowego zgazowania a nie stricte czysta pirolizy wsadu. Proces taki zwany jest także „quasi-pirolitycznym”, a właściwa piroliza beztlenowa przebiega jedynie w wewnętrznej strefie złoża przetwarzanego wsadu.

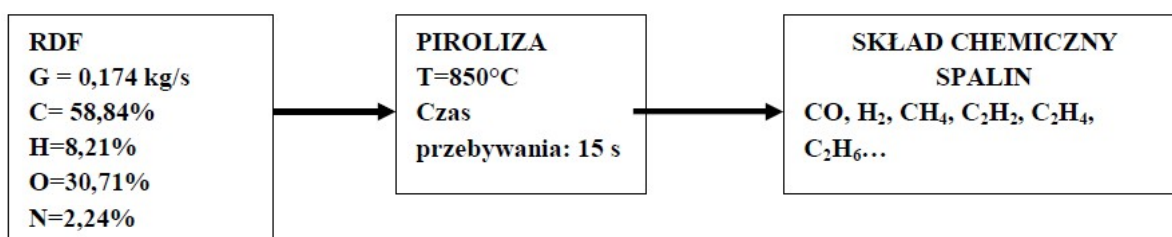
Surowce odzyskane w procesie recyklingu paneli fotowoltaicznych można traktować jako paliwo RDF (Refused Derived Fuel), czyli paliwo powstałe w skutek przekształcania odpadów. Paliwa tego typu muszą posiadać na tyle duży potencjał energetyczny, żeby opłacalne było ich używanie lub dalsze przetwarzanie. Typowymi paliwami RDF są frakcje wydzielone z odpadów komunalnych takich jak papier, tworzywa sztuczne, guma, tekstylia. [16] Charakteryzują się one wysoką wartością opałową, przeciętnie 16-18 MJ/kg a także homogenicznym rozmiarem cząstek. Wytwarzanie tego typu paliwa polega na poddaniu wyżej wymienionych frakcji odpadów komunalnych wielostopniowemu rozdrabnianiu, następnie brykietowaniu uzyskanej masy. Poniżej przykładowe zdjęcie paliwa RDF.



Rys. 10 Paliwo RDF z odpadów komunalnych.

Analogicznie do przetwarzania odpadów pochodzących z paneli fotowoltaicznych, paliwa RDF można poddawać różnym procesom mającym na celu odzyskanie z nich energii, lub bezpieczne dla środowiska naturalnego przetworzenie. Typowe procesy przetwarzania wszelkich paliw to spalanie, piroliza lub zgazowanie. Główne różnice to temperatura procesu, atmosfera oraz uzyskane produkty końcowe.

Interesującą z naukowego punktu widzenia jest komputerowa symulacja termicznej utylizacji paliwa jako alternatywa dla eksperymentu badawczego. W ramach takiej symulacji można z bardzo dużą dokładnością obliczyć skład chemiczny gazu pizolitycznego uzyskanego z paliwa RDF. W oparciu o wyznaczone palne składniki można oszacować wartość opałową syngazu. Symulacja pirolizy może być przeprowadzona np. z użyciem oprogramowania CHEMKIN-PRO, w którym do obliczeń zaimplementowano szczegółowy mechanizm chemiczny opracowany przez The CRECK Modelling Group. Mechanizm ten obejmuje dane kinetyczne 137 związków chemicznych oraz 4533 reakcje chemiczne, dane transportowe i termodynamiczne. W opracowaniu [16] przyjęty do obliczeń mechanizm chemiczny był wielokrotnie wykorzystywany przez innych badaczy, m.in. Ranzi, Frassoldati, Faravelli do modelowania kinetyki chemicznej procesów pirolizy, spalania czy gazyfikacji różnych typów biomasy. Mechanizm był walidowany wynikami faktycznie przeprowadzonych eksperymentów, dzięki czemu zwiększa się wiarygodność wyników uzyskanych z symulacji. Przyjęto założenie, że proces pirolizy przebiega w reaktorze typu PSR (Perfectly Stirred Reactor) czyli z idealnym wymieszaniem reagentów. Schemat przeprowadzonych obliczeń przedstawiono poniżej.



Rys. 11 Schemat obliczeń symulacji pirolizy paliwa RDF.

Symulacja została przeprowadzona w kilku różnych wariantach czasu trwania procesu i temperatury, jednakże zawsze była to piroliza szybka (10-20 s). Poniżej znajdują się zebrane wyniki dla symulacji w której proces trwał 15 s natomiast temperatury wynosiły odpowiednio 800, 850 i 900 °C.

Tabela 5. Wyniki symulacji pirolizy paliwa RDF.

Temperatura [°C]	800	850	900
Nazwa związku	Udział procentowy w składzie syngazu		
H ₂	13,8	16,7	20,3
CO	36,0	34,8	33,9
CH ₄	22,7	21,5	19,6
C ₂ H ₂	0,81	0,90	1,2
C ₂ H ₄	4,5	4,2	3,3
C ₂ H ₆	0,64	0,40	0,21
C ₆ H ₆	7,9	8,3	8,7
N ₂	2,2	2,2	2,1
H ₂ O	7,1	6,5	5,9
CO ₂	3,1	3,8	4,0
INNE	1,25	0,7	0,79
	Wartość opałowa syngazu		
Q syngazu [MJ/m ³]	28,6	28,6	28,3

Jak widać, ogólna kaloryczność uzyskanego syngazu jest wysoka, pozwala wykorzystywać go np. w ciepłownictwie jako dodatkowe paliwo, lub np. w przemyśle hutniczym do opalania pieców przepychowych, jako substytut dla gazu koksowniczego o niższej wartości opałowej (przeciętnie około 16,5 MJ/m³). Tego typu gaz pizolityczny może przyczynić się do zmniejszenia zużycia gazu ziemnego a tym samym do dywersyfikacji źródeł paliw i energii w gospodarce krajowej.

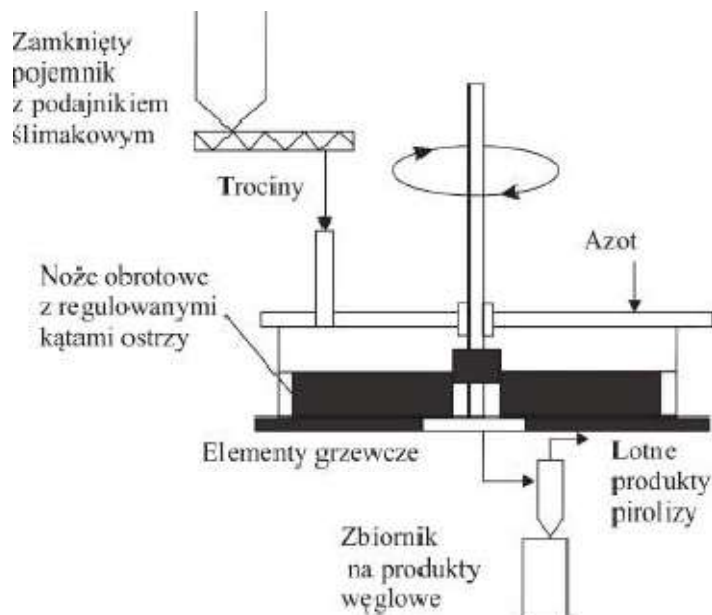
3.2 Budowa reaktorów do procesu pirolizy

Istnieje kilka rozwiązań reaktorów do przeprowadzania procesu pirolizy, które różnią się konstrukcją, zastosowaniami do danego rodzaju wsadu jak również temperaturą roboczą. Wśród nich wymienić można reaktory ablacyjne, fluidalne i przepływowe. [17]

Piroliza ablacyjna

Stosowana jest dla procesów pirolizy szybkiej przeprowadzanych w zakresie temperatur 550-600 °C. Jest tutaj wykorzystywany szeroki zakres (5 – 200 bar) ciśnienia służącego do dociskania biomasy do elementów grzejnych. Wsad przesuwany jest wzdłuż elementu grzejnego, roztopia się na nim i pozostawia warstwę oleju. Reaktory ablacyjne nie wymagają stosowania żadnego gazu nośnego, jednakże z uwagi na zastosowany ruchomy element grzejny, wymagają one częstej kontroli jego powierzchni. Stosowany wsad, najczęściej biomasa, nie musi być szczególnie przygotowywany i rozdrobniony, dopuszczalne są cząstki o wielkości do 6mm. Szybkość procesu uzależniona jest od prędkości dozowania wsadu względem ruchomej powierzchni grzewczej oraz od ciśnienia

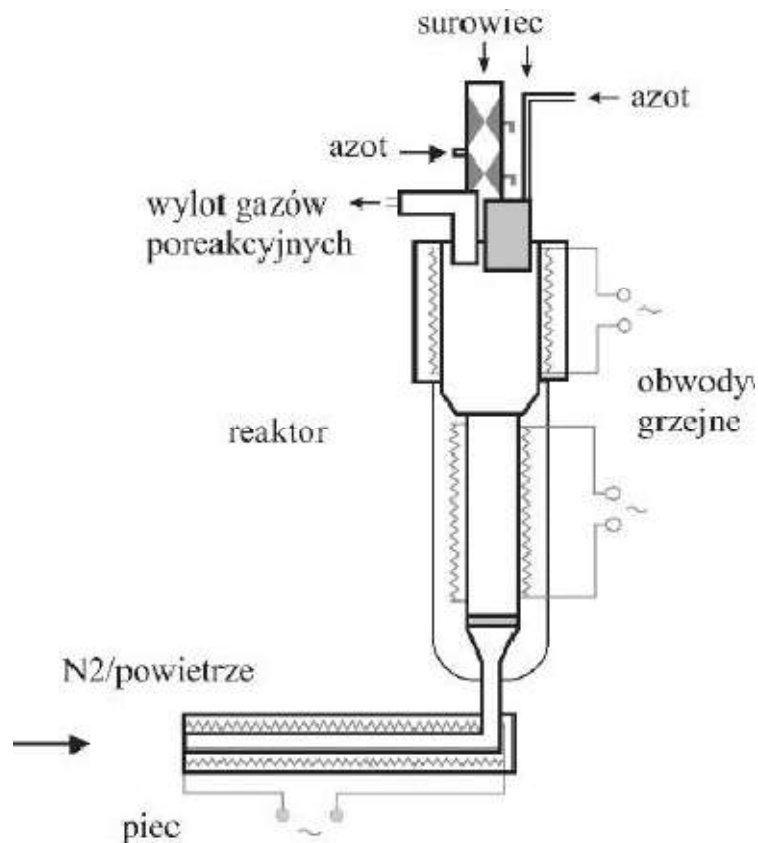
dociskającego biomasę do niej. Poniższy szkic (rys. 12) przedstawia budowę reaktora ablacyjnego z obrotowym elementem grzejnym.



Rys. 12 Reaktor ablacyjny.

Reaktor ze złożem fluidalnym

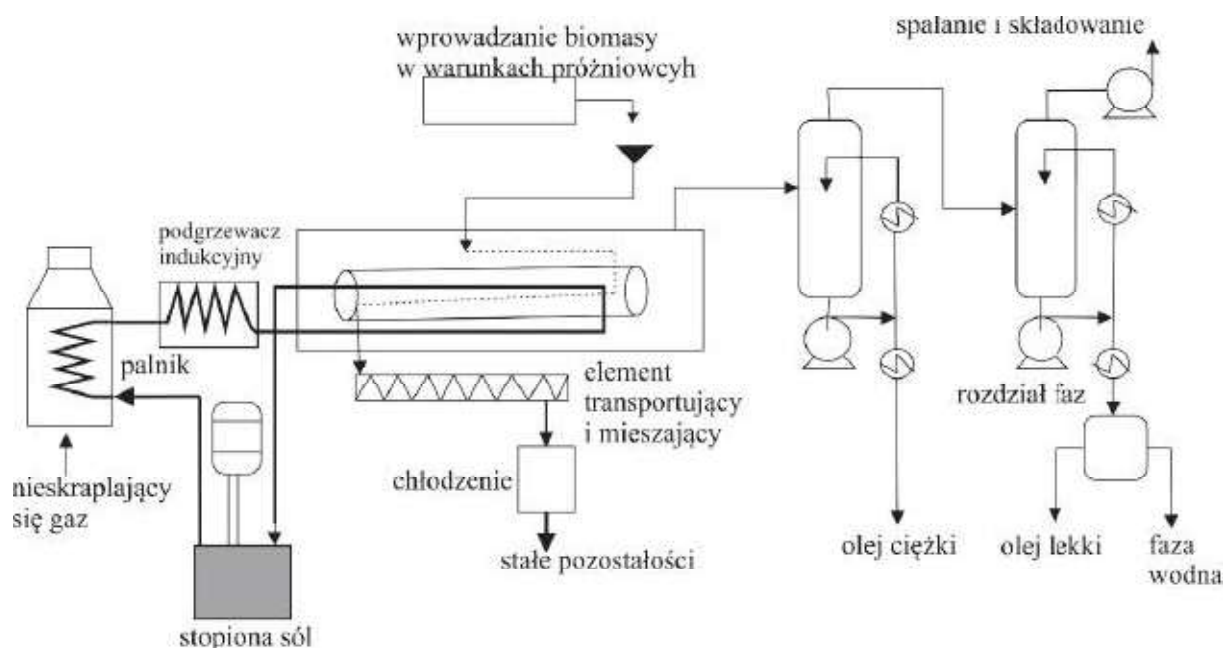
W przeciwieństwie do reaktora ablacyjnego, tutaj praktycznie nie ma ruchomych elementów. Wsad powinien być mocno rozdrobniony, dopuszcza się cząstki o średnicy do 3mm. Materiał poddawany procesowi pirolizy mieszany jest z materiałem wypełniającym, czyli najczęściej z różnymi postaciami krzemionki. Taką mieszaninę wprowadza się do kolumny reaktora, która w sposób ciągły podgrzewana jest grzałkami elektrycznymi, natomiast od spodu wdmuchiwane jest powietrze lub obojętny azot również podgrzewany. Podgrzewanie cząstek powoduje uwalnianie produktów gazowych i oparów, które mieszają się w strumieniu gazu fluidyzującego, a następnie opuszczają reaktor. Pary ulegając skropleniu zamieniają się w oleje będące wynikiem procesu pirolizy. Schemat reaktora fluidyzacyjnego znajduje się poniżej.



Rys. 13 Reaktor fluidyzacyjny.

Proces pirolizy próżniowej

Nieco bardziej skomplikowany technologicznie jest reaktor do przeprowadzania procesu pirolizy próżniowej. Nośnikiem ciepła są tutaj stopione płynne sole. Sam proces przeprowadzany jest pod ciśnieniem około 20kPa w temperaturach 480 – 520 °C. Materiał wsadowy może składać się z większych cząstek (nawet do 40mm) niż przy poprzednio opisywanych metodach. Z uwagi na konieczność wytwarzania i utrzymywania próżni, proces pirolizy przeprowadzanej w tego typu reaktorze jest kosztowny i wymaga bardziej skomplikowanych konstrukcyjnych urządzeń. Układ próżniowy składa się z dwóch połączonych ze sobą szeregowo obrotowych komór dozujących. Pomiędzy komorami znajduje się pompa ssąca utrzymująca próżnię na wymaganym poziomie. Schemat technologiczny reaktora znajduje się poniżej. Produktem procesu pirolizy w reaktorze próżniowym są głównie gazy, z których w dwóch kolumnach reakcyjnych oddzielane są poszczególne frakcje takie jak ciężki i lekki olej oraz frakcja wodna. Pozostałości procesu pirolizy są schładzane i stanowią karbonizat uzyskiwany bezpośrednio z głównej komory reakcyjnej.



Rys. 14 Schemat reaktora próżniowego procesu pirolizy biomasy.

Reaktor Auger'a

Reaktor typu Auger'a, nie wymaga stosowania gazu nośnego i pracuje stosunkowo niskiej temperaturze (400°C). Jest to reaktor zapewniający ciągły proces pirolizy. Za pomocą przenośnika ślimakowego wsad jest transportowany wewnątrz cylindrycznej rury, która jest podgrzewana. W czasie przemieszczania się wzdłuż rury, materiał poddawany procesowi pirolizy nagrzewa się do wymaganej temperatury procesu i powstają pary i gazy stanowiące rezultat pirolizy. Karbonizat zostaje oddzielony na końcu przenośnika i stanowi stałe pozostałości procesu. Po schłodzeniu i skropleniu otrzymanych par uzyskuje się olej nadający się do dalszego przetwarzania lub użycia jako paliwa.

Wymienione wyżej cztery rodzaje reaktorów posiadają szereg zalet ale też wad, poniżej zostały one zestawione w tabeli 6.

Tabela 6. Porównanie reaktorów do procesu pirolizy.

Rodzaj reaktora	Zalety	Wady
Ablacyjny	<ul style="list-style-type: none"> - wsad nie wymaga rozdrabniania - brak gazu nośnego - niska temperatura procesu 	<ul style="list-style-type: none"> - szybkość procesu zależna od czasu nagrzewania wsadu - wysoki koszt budowy - duże straty ciepła
Fluidyzacyjny	<ul style="list-style-type: none"> - prosta budowa - duża szybkość przepływu ciepła 	<ul style="list-style-type: none"> - konieczność rozdrabniania cząstek - konieczność użycia gazu nośnego
Próżniowy	<ul style="list-style-type: none"> - niższa temperatura procesu 	<ul style="list-style-type: none"> - długi czas przebywania cząstek w reaktorze

	<ul style="list-style-type: none"> - wsad nie musi być bardzo rozdrobniony - brak gazu nośnego 	<ul style="list-style-type: none"> - nie nadaje się do szybkiej pirolizy - wysoki koszt - skomplikowanie konstrukcji
Auger'a	<ul style="list-style-type: none"> - brak gazu nośnego - niska temperatura procesu - prosta konstrukcja 	<ul style="list-style-type: none"> - ruchome elementy w strefie grzejnej - ograniczony przepływ ciepła

4. Badania procesu pirolizy surowców z recyklingu paneli fotowoltaicznych

W celu weryfikacji założeń teoretycznych został przeprowadzony eksperyment pirolizy materiału pozyskanego ze zużytych paneli fotowoltaicznych. Badania zostały przeprowadzone w Laboratorium Technologii Gazowych Politechniki Poznańskiej. Materiał wsadowy do eksperymentów pochodził z firmy THORNMANN, był to fragment zużytego panelu fotowoltaicznego.

4.1 Przygotowanie próbek

Proces przygotowania próbek polegał na mechanicznym rozdrobnieniu fragmentu panelu, następnie zostało (również mechanicznie) oddzielone szkło od pozostałych elementów. W wyniku separacji mechanicznej uzyskano próbkę materiału wsadowego o wadze 4,4g.



Rys. 15 Próbka materiału pozyskanego z panelu fotowoltaicznego.

Materiał wsadowy do procesu pirolizy składał się głównie z tworzywa sztucznego stanowiącego podstawę panelu fotowoltaicznego oraz fragmentów ogniwa fotowoltaicznego. Biorąc pod uwagę fakt, że w procesie recyklingu paneli fotowoltaicznych część uzyskanych materiałów stanowią przewody połączeniowe, jako drugą próbkę do eksperymentu stanowiły rozdrobnione kawałki izolacji tychże przewodów. Miedź znajdująca się w przewodach została wcześniej mechanicznie oddzielona, tak jak ma to miejsce podczas typowego recyklingu przewodów.



Rys. 16 Próbka uzyskana z izolacji przewodów.

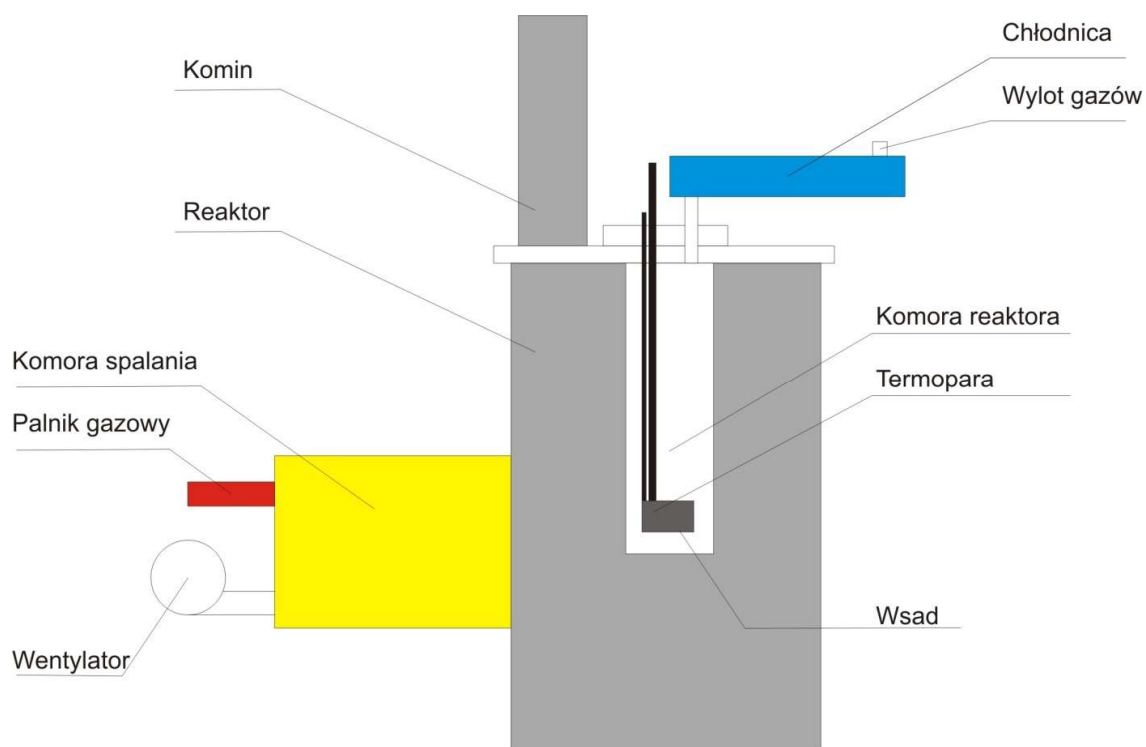
Próbka uzyskana z izolacji przewodów połączeniowych miała masę 5,7g.

4.2 Stanowisko do badań procesu pirolizy

Stanowisko laboratoryjne do przeprowadzenia eksperymentalnej pirolizy ciał stałych składa się z następujących elementów:

- reaktora w której zachodzi proces,
- chłodnicy gazów pirolitycznych,
- palnika gazowego z regulacją dawki paliwa, zewnętrzne dostarczanie paliwa;
- dmuchawy dostarczającej powietrze do procesu spalania;
- butli ciśnieniowej do pobierania gazów pirolitycznych
- analizatora spalin

Schemat stanowiska znajduje się na rysunku 17, zostały na nim zaznaczone kluczowe elementy, natomiast na rysunku 18 pokazano zdjęcie stanowiska badawczego.



Rys. 17 Schemat stanowiska do eksperymentu pirolizy.



Rys. 18 Zdjęcie stanowiska laboratoryjnego do eksperymentu pirolizy.

4.3 Przebieg eksperymentu pirolizy

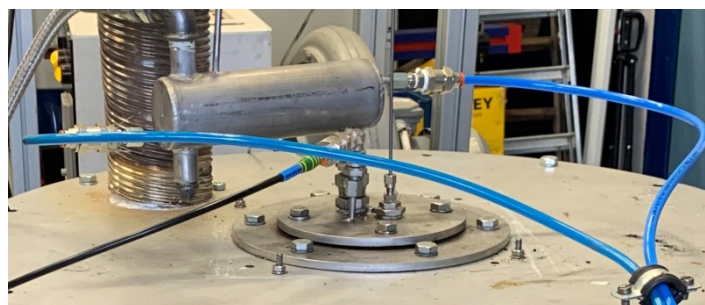
Na wstępie należy zaznaczyć, że eksperymentalny proces pirolizy można zaliczyć do pirolizy wolnej. Cały proces trwał około 2 h dla jednej próbki z czego sama piroliza to około 1,5h. Pozostałe czynności zostały wyszczególnione w dalszej części niniejszej pracy.

Pierwszym krokiem jest przygotowanie tygla reaktora (rysunek 19). Tygiel jest metalowym koszykiem z wbudowaną termoparą służącą do pomiaru temperatury procesu pirolizy. Koszyczek po dokładnym oczyszczeniu z resztek wcześniejszych eksperymentów został wypełniony próbkami – w pierwszej kolejności procesowi pirolizy poddane zostały skrawki panelu fotowoltaicznego.



Rys. 19 Tygiel zawierający badaną próbkę.

Następnie tygiel został umieszczony do komory reaktora. Proces pirolizy przebiega w środowisku beztlenowym, z tego powodu kołnierz stanowiący trzon tygla został szczelnie dokręcony do konstrukcji komory reakcyjnej.



Rys. 20 Szczelne mocowanie tygla w komorze reaktora.

Kolejnym krokiem w ramach przygotowań do eksperymentu było „przepłukanie” butli w której będzie zbierał się gaz będący efektem pirolizy. Proces ten polega na kilkukrotnym napełnieniu butli azotem pochodzącym ze zbiornika ciśnieniowego znajdującej się na wyposażeniu laboratorium. Oczyszczanie butli i układu ma na celu usunięcie wszelkich gazów pozostałych po wcześniejszych

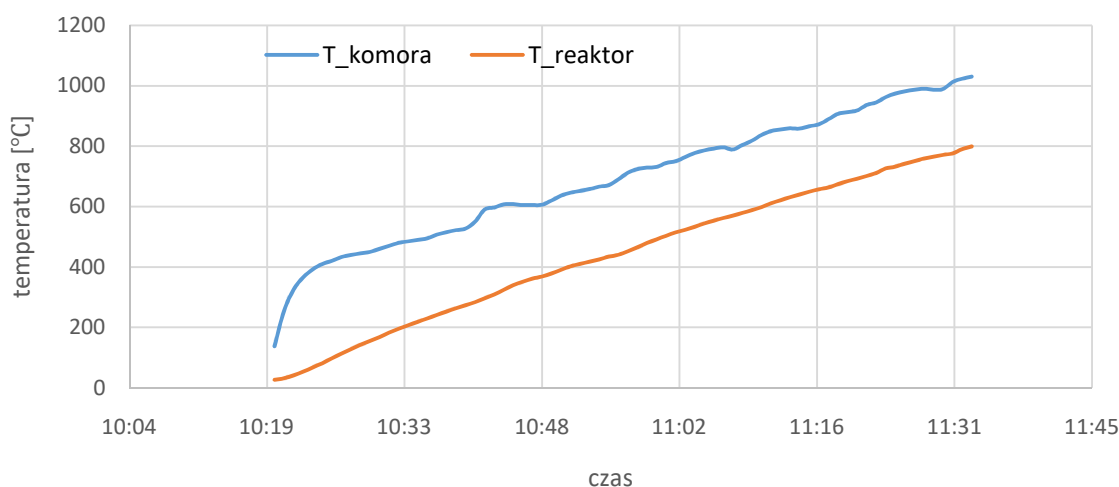
badaniach jak i powietrza atmosferycznego znajdującego się w reaktorze. Proces pirolizy powinien zachodzić w środowisku beztlenowym, azot jako gaz obojętny może stanowić swojego rodzaju wypełniacz.

Po podłączeniu wszystkich urządzeń, sprawdzeniu szczelności układu, oczyszczeniu środowiska w którym zachodzi proces można przystąpić do uruchomienia palnika. Sam proces pirolizy został przeprowadzony w taki sposób, aby zachować przyrost temperatury około 10 °C na minutę, aż do uzyskania wartości temperatury równej 800 °C. Proces przyrostu temperatury kontrolowany był manualnie. Obserwując wskazania termometru znajdującego się w reaktorze należy tak dobierać dawkę paliwa (gaz ziemny) oraz nadmuchu powietrza, aby co 60 sekund temperatura próbki wzrosła o zadany krok. Co 60 sekund wskazania temperatury palnika i próbki zapisywane są do systemu pomiarowego.

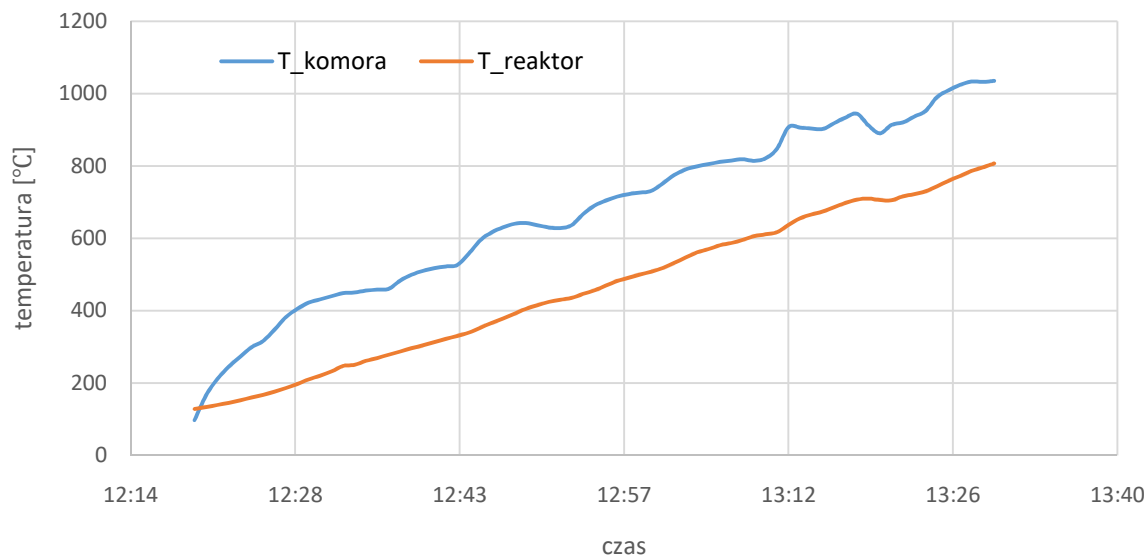


Rys. 21 Panel sterujący komorą reakcyjną.

Przebiegi temperatury wnętrza komory spalania i reaktora pirolitycznego przedstawiają wykresy rysunek 22 i 23 odpowiednio dla próbki fragmentów paneli fotowoltaicznych oraz próbek izolacji przewodów.



Rys. 22 Wykresy temperatur dla przebiegu procesu pirolizy fragmentów paneli PV.



Rys. 23 Wykresy temperatur dla przebiegu procesu pirolizy fragmentów izolacji.

Proces pirolizy trwał odpowiednio 74 minuty dla próbki fragmentów panelu fotowoltaicznego oraz 73 minuty dla próbki izolacji przewodów. Eksperyment wymagał ciągłego nadzoru w celu zapewnienia prawidłowych przyrostów temperatury i bezpieczeństwa uczestników. Zakończenie eksperymentu polegało na odcięciu zasilania w paliwo gazowe, palnik został wygaszony, natomiast przedmuch powietrza pozostawiono włączony w celu szybszego schłodzenia komory. Cały proces składał się z pirolizy dwóch próbek, tak więc między jedną a drugą należało schłodzić komorę do temperatury zbliżonej do temperatury otoczenia.

Wytworzona podczas eksperymentu mieszanina gazów została zebrana w odpowiednim zbiorniku ciśnieniowym (rysunek 24) a następnie poddana analizie za pomocą analizatora syngazu (rysunek 26).



Rys. 24 Zbiornik ciśnieniowy gazów pirolitycznych.

Zakończenie badań polegało na analizie dwóch efektów pirolizy:

- podłączenie pod zbiornik analizatora gazów, wymuszenie przepływu przez sondę pomiarową i odczytanie wyników.
- zważenie pozostałości po procesie, czyli tzw. karbonizatu w celu ustalenia różnicy masy próbki przed i po pirolizie.

4.4 Analiza wyników badań

Proces pirolizy polega głównie na zmianie stanu skupienia mieszaniny będącej wsadem do postaci gazów o wartości energetycznej, w niektórych przypadkach części płynnej (olej który również może być paliwem) oraz do części stałej – karbonizatu. Gazy pirolityczne i paliwo ciekłe mają zastosowanie w wytwarzaniu energii elektrycznej, cieplnej lub kogeneracji. Część stała, nie zawierająca już substancji cennych pod względem ekonomicznym może posłużyć jako różnego rodzaju wypełniacz w przemyśle budowlanym, konstrukcji pojazdów (zderzaki, wypełnienia), itp.

Karbonizat uzyskany w dwóch eksperymentach po zważeniu miał masę odpowiednio 1,6 g dla próbki zawierającej fragmenty panelu fotowoltaicznego i 3,0 g dla próbki izolacji przewodów połączeniowych. Wynika z tego, że w procesie pirolizy fragmentów panelu fotowoltaicznego 2,8 g materiału zmieniło swój stan skupienia w gazowy, natomiast próbka fragmentów izolacji przewodów zmniejszyła swoją masę o 2,7g. Bazując na powyższych danych pomiarowych można obliczyć stopień pirolizy będący stosunkiem masy wsadu (m_w) do masy uzyskanego karbonizatu (m_k).

$$Z = 1 - \frac{m_k}{m_w}$$

Obliczenia stopnia pirolizy dla wsadu stanowiącego fragmenty panelu fotowoltaicznego:

$$Z = 1 - \frac{1,6}{4,4} = 0,637$$

Natomiast stopień pirolizy fragmentów izolacji wynosi:

$$Z = 1 - \frac{3,0}{5,7} = 0,474$$

Jak widać, stopień pirolizy jest wyższy dla próbki fragmentów panelu fotowoltaicznego. Procentowy rozkład próbki poddanej pirolizie na frakcję stałą i gazową (kondensującą i niekondensującą) zaprezentowany został w tabeli 7.

Tabela 7. Procentowy rozkład frakcji próbki po pirolizie.

Rodzaj próbki	Udział frakcji stałej [%]	Udział frakcji gazowej i ciekłej [%]
Fragmenty panelu PV	36	64
Fragmenty izolacji przewodów	53	47

Procesowi pirolizy poddawane są eksperymentalnie różne surowce, głównie odpowiednio przygotowane odpady. Przeprowadzane są pirolizy o różnej prędkości zachodzącego procesu jak i w różnych reaktorach. Najczęściej stosowanymi wsadami są różne rodzaje biomasy, drewno w tym kora, polimery uzyskane z opakowań PET. Opracowania zawierające dane będące wynikiem eksperymentów pirolizy przedstawiają je w formie trzech uzyskiwanych frakcji: stałej, ciekłej i gazowej.

Jako że w procesie pirolizy przeprowadzonym na potrzeby niniejszej pracy frakcja ciekła nie była analizowana, do porównania jego wyników z danymi literaturowymi [18], w tym drugim przypadku zostaną zsumowane udziały frakcji stałej oraz ciekłej.

Przykładowe stopnie pirolizy dla różnych materiałów wsadowych i różnego tempa procesu przedstawia poniższa tabela.

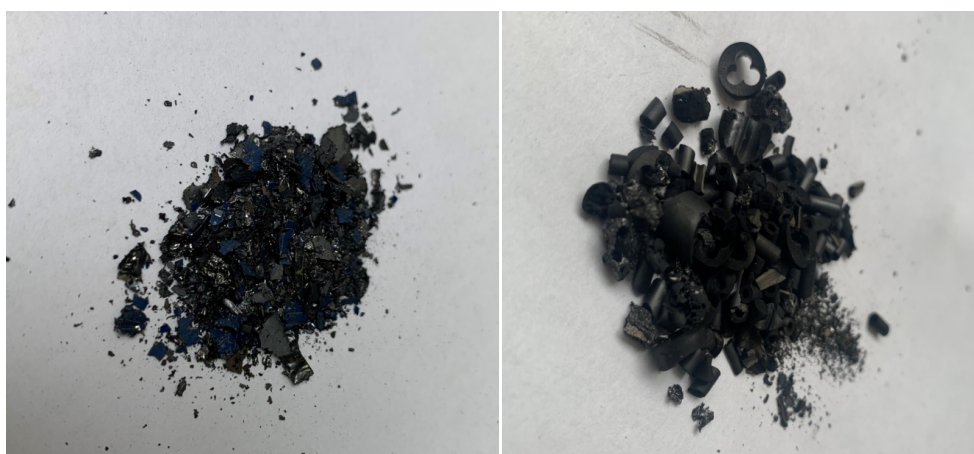
Tabela 8. Porównanie stopnia pirolizy wybranych materiałów.

Próbka wsadowa	Tempo pirolizy	Frakcja stała [%]	Frakcja ciekła [%]	Frakcja gazowa [%]
Biomasa	Wolna	39	38	23
	Szybka	21	48	31
Polipropylen	Wolna	0	78	22
Polietylen	Wolna	0	61	39
RDF (papier, plastik, tekstylia, drewno, guma)	Wolna	40	34	26
	Szybka	42	48	10

Z danych literaturowych wynika, że największe znaczenie dla uzyskanych proporcji frakcji stałych, ciekłych czy gazowych ma materiał będący wsadem do procesu. Dla przykładu tworzywa sztuczne typu polipropylen i polietylen w pirolizie przebiegającej powoli wykazują tendencje do zmiany formy skupienia do ciekłej i gazowej, nie pozostawiając jako tako cząstek stałych – czyli karbonizatu. W tym przypadku substancje będące rezultatem pirolizy mogą w całości służyć jako paliwo, nie ma natomiast możliwości dalszego wykorzystania karbonizatu. Można zauważyć że biomasa w zależności od tempa procesu pirolizy wygeneruje więcej karbonizatu im dłużej będzie poddawana wpływowi temperatury, ale kosztem mniejszej ilości wytworzonego paliwa gazowego. Można zauważyć, że mieszanka sprasowanych odpadów komunalnych zwana RDF poddana szybkiej pirolizie nie zdoła się

odpowiednio odgazować i w tym przypadku z całej objętości wytworzy tylko 10% gazów pizolitycznych.

Na tym tle procentowy udział gazów do karbonizatu w przypadku pirolizy odpadów paneli fotowoltaicznych jak również izolacji przewodów można porównać do procesu pirolizy polietylenu. Obserwuje się tutaj również duży udział gazów pirolitycznych w stosunku do frakcji stałej. W przypadku polietylenu mamy akurat zerowy udział frakcji stałej, ale spory udział frakcji ciekłej. Prowadzony eksperyment operował w bardzo małej skali, prawdziwy proces pirolizy na skalę przemysłową zawiera dodatkowe czynniki wpływające na uzyskane efekty – chociażby konieczność przemieszania złoża dla uzyskania jednolitego procesu w całej objętości wsadu. Pozostałości stałe (karbonizat) po procesie pirolizy pokazano na rysunku 25.



Rys. 25 Karbonizat – próbki paneli fotowoltaicznych oraz izolacji przewodów.

Drugim produktem procesu pirolizy jest mieszanina gazów. Dla procesu pirolizy wolnej zakłada się, że ilość gazu uzyskiwanego podczas termicznej obróbki wsadu wynosi do 30% masy wsadu. Podczas eksperymentu gaz pirolityczny był zbierany w butli ciśnieniowej wypełnionej gazem obojętnym azotem. Do analizy składu powstałego paliwa użyty został analizator VARIO LUXX firmy MRU INSTRUMENTS.



Rys. 26 Analizator gazów.

Analizator umożliwia pomiar składników takich jak: dwutlenek i tlenek węgla i metan (pomiar metodą podczerwieni), wodór (pomiar metodą badania przewodności cieplnej) oraz tlenu (cela elektrochemiczna). Urządzenie to wyposażone jest w głowicę i specjalny podgrzewany wąż w celu zapewnienia optymalnych warunków pomiaru, uniemożliwiający wykroplenie substancji smolistych. W tabeli 7 i 8 przedstawiono zestawienie wyników analizy mieszaniny gazów dla próbki paneli oraz izolacji przewodów.

Tabela 9. Analiza mieszaniny gazów pirolitycznych dla próbki paneli fotowoltaicznych

skład gazu	Wskaźnik początkowe	Wskaźnik końcowe	Skład gazu	Skład gazu pirolitycznego [%]	LHV [MJ/m ³]
CO	0	0,05	0,05	15,5	1,59
CO ₂	0,04	0,11	0,07	21,7	0
CH ₄	0,002	0,114	0,112	34,8	12,45
H ₂	-0,08	0,01	0,09	28,0	3,01
N ₂	0	99,678	0,322	Kaloryczność	17,1

Tabela 10. Analiza mieszaniny gazów pirolitycznych dla próbki izolacji przewodów

skład gazu	Wskaźnik początkowe	Wskaźnik końcowe	Skład gazu	Skład gazu pirolitycznego [%]	LHV [MJ/m ³]
CO	0	0,035	0,035	13,7	1,40
CO ₂	0,04	0,07	0,03	11,7	0
CH ₄	0,001	0,112	0,111	43,4	15,52
H ₂	-0,09	-0,01	0,08	31,3	3,37
N ₂	0	99,744	0,256	Kaloryczność	20,3

Podstawowym parametrem cechującym uzyskaną mieszaninę gazów jest ich kaloryczność. W tabelach powyżej zostały one wyszczególnione, wynoszą odpowiednio 20,3 MJ/m³ dla próbki składającej się z izolacji przewodów oraz 17,1 MJ/m³ dla fragmentów paneli fotowoltaicznych. Otrzymane wartości są dość wysokie jak na kaloryczność paliw gazowych pochodzących z procesów termicznego przetwarzania biomasy. Świadczyć to może o dużej zawartości polimerów wchodzących zarówno w skład folii i izolacji przewodów.

Ogólnie proces pirolizy materiałów uzyskanych z recyklingu zużytych paneli fotowoltaicznych ma na celu uzyskanie paliwa, głównie gazu, które może być dalej wykorzystane jako źródło energii. Dlatego istotna jest tzw. wymiennosc gazów. Gazy są wymienne względem siebie, jeżeli spalają się prawidłowo w tych samych palnikach bez potrzeby przystosowania palnika lub dysz palnikowych składających się na aparat gazowy.

Warunek wymienności gazów określa liczba Wobbego, określana wzorem:

$$Wb = \frac{Qs}{\sqrt{d_v}}$$

Gdzie d_v jest gęstością względną gazu: $d_v = \frac{\rho_g}{\rho_{pow}}$,

a ρ_g, ρ_{pow} oznaczają odpowiednio gęstość gazu i gęstość powietrza.

Obliczenie gęstości powietrza (ρ_{pow}):

Tabela 11. Dane wejściowe.

Parametr	Symbol	Wartość	Jednostka
Temperatura	T	293	K
Ciśnienie	p	1013	hPa
Masa molowa	M	0,029	$\frac{Kg}{mol}$
Stała gazowa (z tablic)	R	8,31	$\frac{J}{mol K}$

Dla $n = 1$ mola powietrza, jego masa jest równa liczbowo M, czyli $m = 0,029$ kg. Z równania stanu gazu obliczana jest objętość:

$$pV = nRT, \text{ stąd } V = \frac{nRT}{p}$$

Po podstawieniu danych równanie wygląda następująco:

$$V = \frac{1 \cdot 8,31 \cdot 293}{101300} = 0,024 \text{ m}^3$$

Następnie obliczana jest gęstość:

$$\rho_{pow} = \frac{m}{V} = \frac{0,029}{0,024} = 1,21 \frac{kg}{m^3}$$

Analogicznie do obliczenia gęstości powietrza, obliczane są gęstości poszczególnych składowych mieszaniny gazów pizolitycznych. Temperaturę i ciśnienie przyjmuje się stałe, na poziomie odpowiednio 20 °C oraz 1013 hPa. Poniżej tabelaryczne zestawiano gęstości danych składników oraz gęstości względnej w stosunku do powietrza obliczanej wzorem:

$$d_v = \frac{\rho_g}{\rho_{pow}}$$

Tabela 12. Gęstość danych składników

Składnik	Masa molowa	Gęstość (d)	Gęstość względna (d_v)
	kg/kmol	kg/m ³	-
Powietrze	28,7	1,21	1,00
Tlenek węgla (CO)	28	1,16	0,96
Dwutlenek węgla (CO ₂)	44	1,83	1,51
Metan (CH ₄)	16	0,66	0,55
Wodór (H ₂)	2	0,08	0,07
Gaz pirolityczny 1	20,03	0,83	0,69
Gaz pirolityczny 2	16,54	0,69	0,57

Gaz pirolityczny 1 i 2 to suma iloczynów udziałów molowych składników gazu i ich masy molowej dla syngazu otrzymanego z pirolizy fragmentów panelu PV oraz izolacji przewodów. Obliczenia przeprowadzane są następująco, dla przykładu dla gazu pirolitycznego 1:

Bazując na danych tabelarycznych ciepła spalania poszczególnych gazów, można obliczyć liczbę Wobbego dla nich. Wartość opałowa dla metanu wynosi 35,8 MJ/m³ więc:

$$Wb = \frac{LHV}{\sqrt{d_v}} = \frac{35,8}{\sqrt{0,55}} = 48,3$$

Dla gazu pirolitycznego 1, LHV wynosi 15,677 czyli :

$$Wb = \frac{LHV}{\sqrt{d_v}} = \frac{17,1}{\sqrt{0,69}} = 20,6$$

Analogicznie, gaz pirolityczny 2, dla którego LHV wynosi 19,090 czyli :

$$Wb = \frac{LHV}{\sqrt{d_v}} = \frac{20,6}{\sqrt{0,57}} = 27,3$$

Obliczone liczby Wobbego dla syngazów powstałych w procesie pirolizy fragmentów odpadów paneli fotowoltaicznych można porównać do innych popularnych paliw gazowych. W tabeli XX zebrane zostały liczby Wobbego oraz wartość opałowa dla różnych gazów [19] importowanych do Polski czy też w kraju wydobywanych.

Tabela 13. Parametry popularnych w Polsce paliw gazowych.

Gaz	Liczba Wobbego [MJ/m ³]	Wartość opałowa [MJ/m ³]
Gaz ziemny wysokometanowy E	52,83	35,88
Gazy z Morza Północnego – mieszanka 1	54,84	41,70
Gazy z Morza Północnego – mieszanka 2	55,03	39,64
Gaz LNG – pochodzenie : Algieria	55,85	39,92
Gaz LNG – pochodzenie : Nigeria	56,06	40,31
Gaz LNG – pochodzenie : Australia	56,67	41,37
Gaz pirolityczny 1	33,42	15,68
Gaz pirolityczny 2	40,70	19,09

Z porównania wynika, że uzyskany gaz pirolityczny zarówno z fragmentów odpadów paneli fotowoltaicznych jak i z fragmentów izolacji przewodów, pod względem wartości opałowej jest znacznie mniej wartościowy od popularnych gazów dostępnych w kraju, niemniej stanowić może uzupełnienie gazu w różnych procesach technologicznych.

Innym ważnym parametrem jest zakres palności gazów określony przez dolną i górną granicę palności. Granicę palności można obliczyć znając granice palności poszczególnych składników paliw podano w tablicy 14, natomiast dla gazu pirolitycznego obliczono według zależności:

Tabela 14. Granice palności danych składników oraz syngazu.

Składnik	Dolna granica palności	Górna granica palności
	LFL	UFL
Tlenek węgla (CO)		
Dwutlenek węgla (CO ₂)		
Metan (CH ₄)	5,3	15
Wodór (H ₂)	4	75
Gaz pirolityczny 1		
Gaz pirolityczny 2		

5. Podsumowanie i wnioski

Niniejsze opracowanie przedstawia możliwości recyklingu paneli fotowoltaicznych. Zawiera przegląd technologii wytwarzania ogniw fotowoltaicznych począwszy od popularnych na dzień dzisiejszy ogniw krzemowych, poprzez ogniwa półprzewodnikowe, skończywszy na technologiach które dopiero wychodzą z fazy laboratoryjnej – jak np. ogniwa perowskitowe, czy barwnikowe. Pierwszym etapem procesu recyklingu jest demontaż na podstawowe składniki, została więc również zaprezentowana konstrukcja typowych paneli fotowoltaicznych, składających się z wielu warstw różnych materiałów. Przedstawiono procentowy udział poszczególnych materiałów użytych do budowy typowych paneli fotowoltaicznych. Dodatkowo na podstawie danych udostępnianych przez producentów porównane zostały parametry popularnych paneli fotowoltaicznych wykonanych w technologii monokrystalicznej i polikrystalicznej. Porównanie zawiera szeroki przekrój paneli na podstawie mocy deklarowanej przez dostawcę. Przedstawione zostały aktualnie stosowane metody recyklingu fotowoltaiki, polegające głównie na mechanicznej separacji podzespołów, rozdrobnieniu części wielowarstwowych i separacji poszczególnych frakcji. Prognozy są takie, że w niedalekiej przyszłości wolumen uszkodzonych lub zużytych paneli fotowoltaicznych, które będą musiały zostać poddane recyklingowi znacznie się zwiększy. Uzyskane w procesie recyklingu paneli fotowoltaicznych surowce wtórne takie jak szkło, aluminium czy też inne metale są po pierwsze łatwe do odzyskania, a po drugie istniejące na świecie technologie ich przetwarzania są znane i stosowane od lat. Pozostałe po procesie wstępnego recyklingu surowce to głównie tworzywa sztuczne i krzemowe ogniwa fotowoltaiczne, których przetwarzanie polega na poddaniu przygotowanego wstępnie wsadu procesowi pirolizy. Proces pirolizy wymaga doprowadzenia energii cieplnej, czy to elektrycznej. W zależności od źródła tej energii, piroliza odpadów pochodzących z paneli fotowoltaicznych może być mniej lub bardziej opłacalna. Należy jednak mieć też na uwadze aspekty środowiskowe – zamiast składować odpady pochodzące z paneli fotowoltaicznych i czekać tysiąclecia aż się rozłożą, możemy je przetworzyć do końcowej postaci, czyli karbonizatu. Zyskujemy zatem w procesie paliwo o określonej wartości opałowej oraz karbonizat który możemy z powodzeniem stosować w wielu gałęziach przemysłu.

Przeprowadzone badania procesu recyklingu odpadów paneli fotowoltaicznych wskazują, że takie elementy jak izolacja przewodów połączeniowych oraz wielowarstwowa struktura samych paneli nadają się do przetworzenia w procesie pirolizy. Analiza wyników badań pozwoliła na określenie takich parametrów jak stopień pirolizy próbek oraz na wyznaczenie składu paliwa uzyskanego w procesie.

Uzyskany syngaz można zaliczyć do paliw o średniej kaloryczności, które mogą być z powodzeniem stosowane jako paliwo do zasilania kotłów lub pieców w przemysłowych procesach technologicznych.

Gaz pirolityczny uzyskany z odpadów paneli fotowoltaicznych może być również współspalany z innymi paliwami. Obliczona liczba Wobbego charakteryzująca wymiennność paliw wskazuje na to, że uzyskane gazy pirolityczne to paliwa nienormatywne, najbardziej zbliżone parametrami do gazu ziemnego grupy Lm. Gazy te posiadają w składzie 61% metanu, 32% azotu, 3% dwutlenku węgla i 1% pozostałych składników. Uzyskana kaloryczność wskazuje na podobieństwo do biogazu uzyskiwanego w procesie fermentacji biomasy pochodzenia rolniczego.

Uzyskany w jej efekcie syngaz, po przeanalizowaniu jego składu, posiada stosunkowo wysoką wartość energetyczną i z powodzeniem może być stosowany do wytwarzania energii elektrycznej, ciepłej, lub jako dodatkowe paliwo do różnych procesów technologicznych.

Analiza składu syngazu otrzymanego w procesie pirolizy wskazuje na znaczną zawartość metanu, nawet do 43%, co ma duży wpływ na jego wartość opałową. Drugim bardzo ważnym składnikiem jest wodór, który w tym przypadku występuje w ilości około 30%, co stawia proces pirolizy zużytych paneli fotowoltaicznych jako źródło wodoru, który następnie można wydzielić z mieszaniny i stosować w różnych gałęziach przemysłu, lub np. do zasilania nowoczesnych ekologicznych pojazdów.

Technologia recyklingu zużytych paneli fotowoltaicznych to dziedzina stosunkowo młoda, zwłaszcza w Polsce, niemniej rokuje nadzieje na szybki rozwój. Z pewnością przyczyni się do polepszenia jakości środowiska naturalnego, które dzięki działaniu człowieka zostało znacznie nadszarpnięte.

7. Literatura:

- [1] „PV industry grew to 191 GW In 2021 as New production - led poaradigm unfolds.” Finlay Coville, www.pv-tech.org.
- [2] „International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV): R&D findings from the 13th editio.” www.etip-pv.eu
- [3] „Organiczne ogniwa fotowoltaiczne - czy ta technologia ma szansę rozwinąć się na skalę globalną?” www.globenergia.pl
- [4] „End-of-Life Managment Solar Photovoltaic Panels.” Weckend S, Wade A, Heath G, 2016
- [5] „Directive 2012/19/EU of the European Parliament and the Council of 4 July 2012 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE).” European Union, 2012
- [6] „JPEA. Guidelines for Proving Information for Proper Treatment of Used Solar Cell Modules” 2017
- [7] „Senate Bill No. 489 - Hazardous Waste: Photovoltaic Modules” State of California, 2015
- [8] „Barwnikowe ogniwa słoneczne” Siuzdak K, Klein M, Łapiński K, Cenian A, Rynek Energii 2015
- [9] „FRELP – Full Recovery End Of Life PV”, frelp.info
- [10] „Bezodpadowa metoda recyklingu paneli PV czeka na patent”, www.gramwzielone.pl, redakcja, 2021
- [11] „Recykling paneli fotowoltaicznych, czyli ekologiczna utylizacja fotowoltaiki”, Biernaciak E, www.enerad.pl, 2022
- [12] „Recykling ogniw fotowoltaicznych”, Inżynieria i aparatura chemiczna, Mroziński A, 2010
- [13] „Recykling paneli fotowoltaicznych”, thornmann.com.pl
- [14] „Piroliza odpadów jako element gospodarki w obiegu zamkniętym”, Stelamch S, monografia, Gliwice 2019
- [15] „Piroliza biomasy”, www.instsani.pl
- [16] „Ocena możliwości wykorzystania paliwa RDF na cele energetyczne”, Rajca P, Zajemska M, Rynek Energii 4(138)-2018
- [17] „Piroliza biomasy jako źródło energii”, Retajczyk M, Wróblewska A, Wiadomości chemiczne 2018

[18] „Modelowe kompleksy agroenergetyczne: Teoretyczne i eksperymentalne aspekty pirolizy drewna i odpadów”, Kardaś D, Kluska J, Klein M, Kazimierski P, Heda Ł, 2014

[19] „Zagadnienia wymienności paliw gazowych, wymagania prawne odnośnie jakości gazów rozprawdzanych w Polsce oraz możliwe kierunki dywersyfikacji” Wojtowicz R, Instytut Nafty i Gazu, Kraków, 2012

8. Spis tabel i rysunków.

Rys. 1 Technologia produkcji monokryształu – metoda Czochralskiego

Rys. 2 Panel fotowoltaiczny monokrystaliczny oraz ogniwo.

Rys. 3 – Polikrystaliczne ogniwo fotowoltaiczne.

Rys. 4 Budowa barwnikowego ogniwa słonecznego.

Rys. 5 Półprzezroczyste ogniwo barwnikowe, ozdobna lampa, torba z ładowarką.

Rys. 6 Budowa panelu fotowoltaicznego.

Rys. 7 Wytwarzanie proszku krzemowego z uszkodzonych ogniwo fotowoltaicznych.

Rys. 8 Podział procesów pirolizy.

Rys. 9 Podział procesów termicznego przetwarzania odpadów.

Rys. 10 Paliwo RDF z odpadów komunalnych.

Rys. 11 Schemat obliczeń symulacji pirolizy paliwa RDF.

Rys. 12 Reaktor ablacyjny.

Rys. 13 Reaktor fluidyzacyjny.

Rys. 14 Schemat reaktora próżniowego procesu pirolizy biomasy.

Rys. 15 Próbką materiału pozyskanego z panelu fotowoltaicznego.

Rys. 16 Próbką uzyskana z izolacji przewodów.

Rys. 17 Schemat stanowiska do eksperymentu pirolizy.

Rys. 18 Zdjęcie stanowiska laboratoryjnego do eksperymentu pirolizy.

Rys. 19 Tygiel zawierający badaną próbkę.

Rys. 20 Szczelne mocowanie tygla w komorze reaktora.

Rys. 21 Panel sterujący komorą reakcyjną.

Rys. 22 wykresy temperatur dla próbki fragmentów paneli PV.

Rys. 23 wykresy temperatur dla próbki fragmentów izolacji.

Rys. 24 Zbiornik ciśnieniowy gazów pizolitycznych.

Rys. 25 Karbonizat – próbki paneli fotowoltaicznych oraz izolacji przewodów.

Rys. 26 Analizator gazów.

Tabela 1. Parametry paneli monokrystalicznych.

Tabela 2. Parametry paneli polikrystalicznych.

Tabela 3. Rozkład masy składników typowego panelu fotowoltaicznego.

Tabela 4. Surowce wtórne odzyskane z instalacji solarnej.

Tabela 5. Wyniki symulacji pirolizy paliwa RDF.

Tabela 6. Porównanie reaktorów do procesu pirolizy.

Tabela 7. Procentowy rozkład frakcji próbki po pirolizie.

Tabela 8. Porównanie stopnia pirolizy wybranych materiałów.

Tabela 9. Analiza mieszaniny gazów pizolitycznych dla próbki paneli fotowoltaicznych.

Tabela 10. Analiza mieszaniny gazów pizolitycznych dla próbki izolacji przewodów.

Tabela 11. Dane wejściowe.

Tabela 12. Gęstość danych składników.

Tabela 13. Parametry popularnych w Polsce paliw gazowych.

Tabela 14. Granice palności danych składników oraz syngazu.