

CdTe FÉLVEZETŐ HATÁRFELÜLETI TULAJDONSÁGAINAK KÍSÉRLETI MEGHATÁROZÁSA

Szabó Szilvia 

PhD hallgató, Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: szabo.szilvia@kisanalitika.hu

Bokányi Ljudmilla 

c. egyetemi tanár, Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet
3515 Miskolc, Miskolc-Egyetemváros, e-mail: ljudmilla.bokanyi@uni-miskolc.hu

Absztrakt

A globálisan növekvő mennyiségű elhasznált fotovoltaikus napelem jelentős környezeti és gazdasági problémát jelent, ezért az újrahasznosításuk fejlesztése kiemelt fontosságú feladat. Bemutatjuk a kristályos szilícium és vékonyrétegű napelemeket, ezek közül kiemelve a CdTe napelemek újrahasznosítási lehetőségeit, a mechanikai, termikus és kémiai eljárásokat. Ezek a lehetőségek a kritikus fémek visszanyerésének módszereire adnak áttekintést. A kutatás során a flotációs technológiát vizsgáltuk, amely a CdTe és az üveg határfelületi tulajdonságainak vizsgálatán alapul, a zéta-potenciál meghatározásával, különböző pH és tenzid koncentrációk mellett. A kísérletek során a megfelelő gyűjtőreagensek kiválasztása történt meg, amelyek elősegítik a CdTe és az üveg hatékony szétválasztását. Az eredmények alátámasztják a flotációs technológia alkalmazhatóságát az elhasznált napelemek anyagának hatásos és gazdaságos visszanyerésére, hozzájárulva a körforgásos gazdaság kialakításához.

Kulcsszavak: CdTe vékonyrétegű napelemek, újrahasznosítás, flotációs technológia, zeta-potenciál, körforgásos gazdaság

Abstract

Ever growing amount of end-of-life photovoltaic solar elements is a huge economical and environmental problem, that is why the development of their recycling is a task of the outstanding importance. Crystalline silicon, thin layered solar elements, including CdTe ones are introduced, along with the possible mechanical, thermal and chemical techniques. Our research focused on development of flotation technology. The surface properties of CdTe and glass were investigated to reveal the circumstances of their possible separation regarding pH and collectors. The obtained results prove the possibility of the flotation recycling of the obsolete solar elements, which can largely contribute the creation of the circular economy.

Keywords: CdTe thin-film solar cells, recycling, flotation technology, zeta potential, circular economy

1. Az elhasznált napelemek újrahasznosításának fontossága

Mivel a fotovoltaikus (PV) napenergia egyre nagyobb szerepet játszik globális energiapiacunkon, időszerű és kritikus fontosságú a napelemek életciklus végi kezelésének kidolgozása.

A panelek újrahasznosítása fontos út lehet ahhoz, hogy jelentős számú nyersanyag visszanyerését érjük el, és gazdasági előnyökkel járhat a jelenleg telepített napelemek számára.

Az előrejelzések szerint 2050 végére a fotovoltaikus összes globális hulladékárama eléri a 60–78 millió tonnát.

2021-ben globálisan összesen több mint 971 GW fotovoltaikus modult telepítettek. Az end-of-life (EOL) elemek kezelése kapcsán, minden fotovoltaikus technológia számára fontos annak biztosítása, hogy a tiszta energia megoldások az energiagazdaság jövő generációi fenntartható elemei legyenek. Az elkövetkező években növekvő mennyiségű EOL napelem kezelése kizárólagosan újrahasznosítása útján lehetséges a körforgásos gazdaság jegyében (Chowdhury, 2020).

2. A napelemek típusa

A napelemek különböző típusai eltérő anyagösszetétellel és gyártási technológiával rendelkeznek, amelyek meghatározzák újrahasznosításuk lehetőségeit és az alkalmazandó technológiákat. A három legfontosabb technológiai csoport a kristályos szilícium napelemek, a vékonyfilm napelemek és a harmadik generációs napelemek (Divya, 2023; Ndalloka et al., 2024; Scarpulla, 2023).

Kristályos szilícium alapú napelemek:

- Mono-Si,
- Poly-Si.

Vékonyfilm napelemek:

- a-Si, GaA,
- CIGS, CdTe.

Harmadik generációs napelemek: A szilícium alapú napelemek és a vékonyréteg technológia fejlődése, és ezzel együtt a CdTe PV elemek elterjedés várható.



1. ábra. A napelemek típusai (www.eu-solar.hu)

2.1. Kristályos szilícium alapú napelemek

2.1.1. Monokristályos

A mono-, vagyis egy kristályos napelem egy szilícium tömbből épül fel. Az eljárás során ezt az egy tömböt egyenlő részekre szeletelik többnyire nyolcszögletű darabokra, amitől könnyen felismerhető szabad szemmel is.

Magyarországon is elterjedt, nagyjából hasonló teljesítményt tud nyújtani, mint a polikristályos napelem. Magyarország éghajlatán a két típus előnyei és hátrányai kiegyenlítik egymást, de valamivel hatékonyabb a polikristályos napelemnél (Divya, 2023; Ndalloka et al., 2024; Wang, 2024).

Előnyei:

- a jó hatásfokkal rendelkezik, kb. 16-19%;
- a direkt napsugárzást jobban tudja hasznosítani;
- a legrégebbi napelem típus, így több tapasztalattal rendelkezünk a technológiával kapcsolatban.

Hátrányai:

- előállítása fajlagosan a legköltségesebb;
- felhős időben lecsökken a teljesítménye;
- ha felforrósodik, szintén lecsökken a teljesítménye;
- a dőlésszögre és tájolásra rendkívül érzékeny.

2.1.2. Polikristályos napelem

A poli- szóból adódóan itt a szilícium több tömbben dermed meg, mert több, négyzet alakú tömbbe öntik. Ezeket ónszalaggal forrasztják össze. Kívülről is jól látható jellegzetessége, a kékes-lilás színe és a négyzet alakú panelek (Divya, 2023; Ndalloka et al., 2024).

Előnyei:

- a szórt fényt jobban tudja hasznosítani, vagyis felhős időben jobban teljesít, mint a monokristályos napelem;
- előállítása olcsóbb.

Hátrányai:

- a direkt napsugárzást kevésbé tudja hasznosítani;
- hatásfoka valamivel kisebb, kb. 13-18% körüli, de ez természetesen minden termék esetében változik.

2.2. Vékonyfilm napelemek

A technológiák alapján történő napelemek csoportosítása szerinti másik nagyobb csoport a vékonyrétegű napelemek csoportja.

Itt is szilícium az alapanyag, de a felületére felgőzölik a félvezetőt, és rendkívül vékony rétegeket hoznak létre. Ebből adódóan a teljesítményben, hatásfokban és felhasználási lehetőségekben is jelentős különbségeket lehet megfigyelni a kristályos napelemekhez képest (Divya, 2023; Ndalloka et al., 2024; Preet, 2024).

Előnyei:

- a tájolásra kevésbé érzékeny;
- hajlékony, ezért többféle felhasználási módra van lehetőség;
- előállítási költsége alacsonyabb;
- a forró éghajlatra kevésbé érzékeny.

Hátrányai:

- kisebb hatásfok, kisebb teljesítmény;
- nagyobb felületre van szükség ugyanannak a teljesítménynek az elérésére, mint a kristályos napelemeknél;
- rövidebb élettartam.

2.2.1. CdTe Napelemek

A CdTe napelemek vékonyfilm technológián alapulnak, és a globális napenergia-piacon a második leggyakrabban alkalmazott technológiát képviselik a kristályos szilícium napelemek után. A technológia kedvező gyártási költségei és hatékonysága miatt fontos szerepet játszik a fenntartható energiatermelésben.

A CdTe napelemek réteges szerkezetűek, ahol a kadmium-tellurid félvezető réteg felelős az energiatermelésért.

Fő összetevők:

- Üveg alap: Mechanikai tartóelem és átlátszó vezetőréteg (TCO).
- Kadmium-tellurid réteg (CdTe): A fényelnyelésért felelős félvezető anyag.
- Kadmium-szulfid réteg (CdS): Ablakréteg, amely lehetővé teszi a fény áthaladását a CdTe réteg felé.
- Fém hátlap: Elektrodaként működik, amely az áramot továbbítja.

Működési elv:

- A napsugárzás a CdTe rétegben elnyelődik, ami elektron-lyuk párokat hoz létre.
- Az elektromos tér a rétegek között elválasztja ezeket a töltéshordozókat, így elektromos áram keletkezik (Ndaloka et al., 2024; Scarpulla, 2023)

2.3. Harmadik generációs napelemek

Az új generációs napelemek, például a perovszkit alapú és a festékérzékenyített napelemek (DSSC), jelenleg fejlesztés alatt állnak. Bár a technológiák még nem elterjedtek, ígéretes lehetőségeket kínálnak a költséghatékony energiatermelés terén (Divya, 2023; Ndaloka et al., 2024).

Előnyei:

- Alacsony gyártási költség
- Nagy rugalmasság, akár hajlékony modulokban is alkalmazhatók.

Hátrányai:

- Rövid élettartam, a stabilitási problémái miatt.

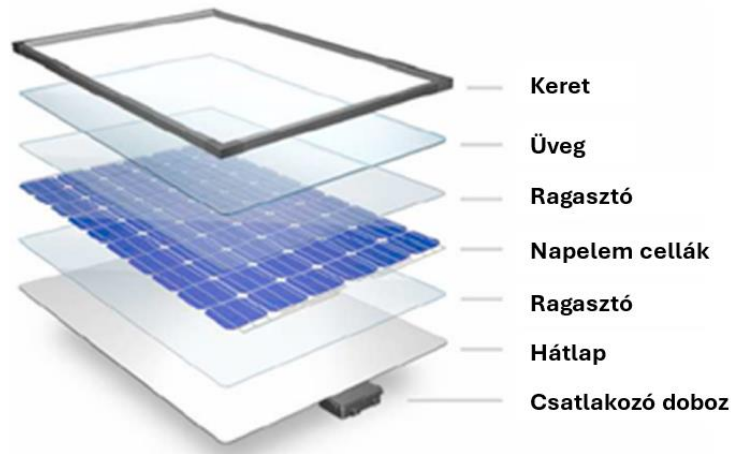
Újrahasznosítási kihívások:

- Az új generációs napelemekben használt speciális anyagok, például a szerves festékek és perovszkit vegyületek, jelenleg nem rendelkeznek széles körben elérhető újrahasznosítási módszerekkel.

3. A fotovoltaikus rendszer elemei

A fotovoltaikus rendszer összetevői a PV modulokra és a BOS-ra (Balance of System) oszthatók.

- A PV modulok üvegrétegekből EVA-ból, fémekből, PV cellákból stb. állnak.
- A BOS tartalmazza az összes alkatrészt, beleértve az invertert, a transzformátort, a szerelőszerkezetet, a kábeleket, a nyomkövető rendszereket és az akkumulátorokat. (Divya, 2023).



2. ábra. A fotovoltaikus rendszer elemei. (Divya, 2023)

4. A napelemek újrahasznosítási módszerei

A c-Si és a CdTe modulok újrahasznosításának leggyakoribb módszerei mechanikai, termikus és kémiai folyamatokon alapulnak.

Bár a vékonyrétegű napelemek sokkal kevesebb anyagot használnak, mint a c-Si cellák, aggodalomra ad okot az olyan anyagok elérhetősége és toxicitása, mint például a tellúr, az indium, és a kadmium.

Egy CdTe modul újrahasznosítási folyamata közel 90% -os visszanyerési arányt érhet el üveg és körülbelül 95% -ost félvezető anyagok esetében (Chowdhury, 2020; Divya, 2023; Ndalloka et al., 2024).

4.1. Mechanikai-termikus-kémiai kezelés

A napelemek begyűjtése után bontás következik, így az üveg 95%-ban leválasztható és hasznosítható. Továbbá, a fémkeret is újrahasznosítható a szétszerelés után.

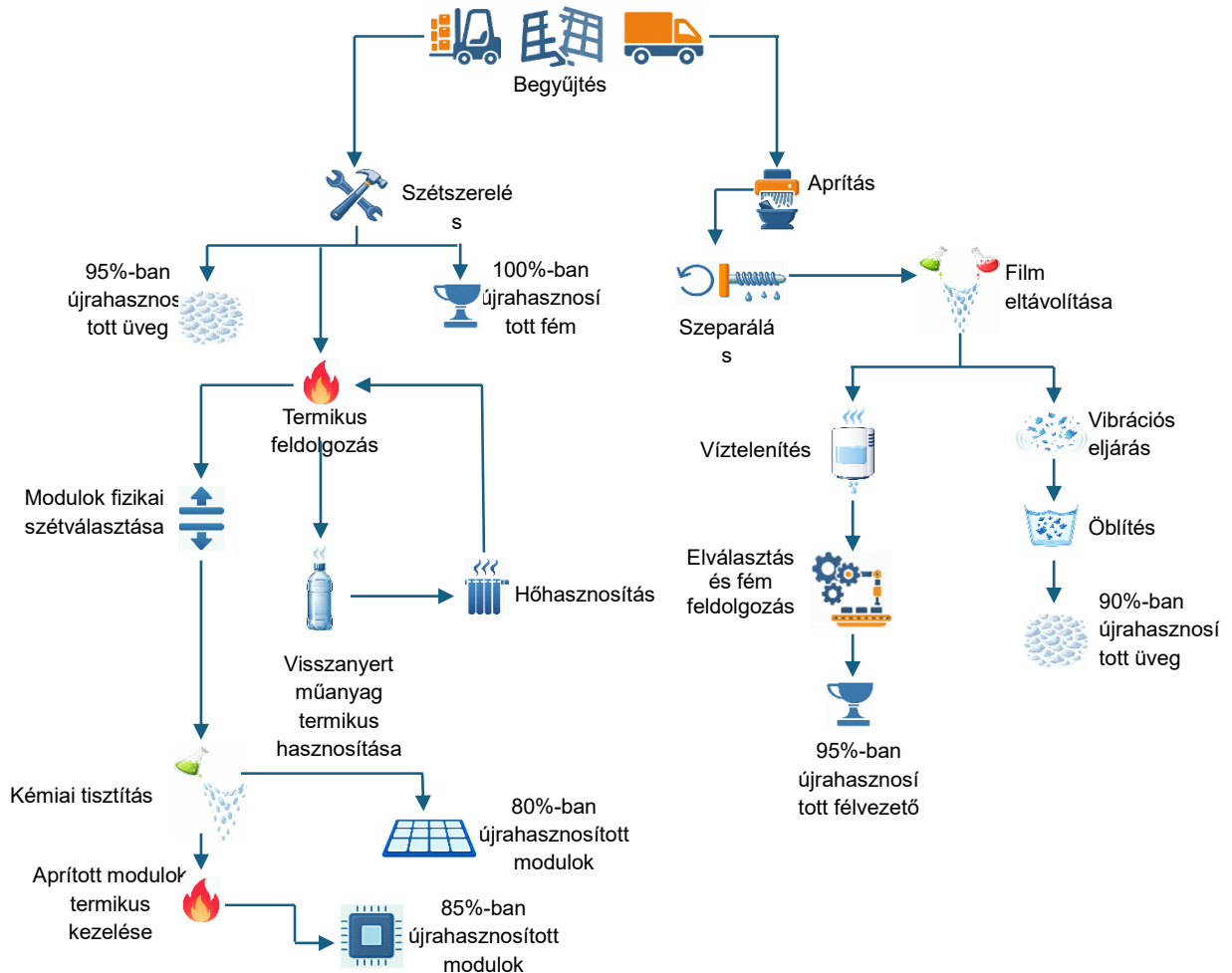
Ezután termikus kezelés következik, mely során elpárologtatják a műanyagot, így energetikai hasznosítás is történik egyúttal.

A továbbiakban a fizikai szétszerelés után a ragasztó kioldását kémiai oldják meg. Így a modulok 80-85%-ban újrahasznosíthatóvá válnak.

4.2. Mechanikai kezelés

Srederes aprítás után szeparálják a modulokat, a film anyagot eltávolítják, elválasztják. Majd több lépcsőben történő tisztítás és szeparálás után a fémeket és az üveget elválasztva egymástól a végén kapják meg az üveget és a félvezetőt, amely 95%-ban újrahasznosítható (Chowdhury, 2020; Fiandra, 2023).

Ezek a megoldások a 3. ábrán láthatóak.



3. ábra. A napelemek újrahasznosítási módszerei (saját szerkesztés).

5. Kutatási célkitűzés

A napelemek, a CdTe (kadmium-tellúrid) vékonyfilm napelemek újrahasznosításában kulcsfontosságú a flotációs technológia, mivel hatékonyan választja szét az értékes anyagokat, például a kadmium-tellúridot az üvegtől. Ez a módszer a részecskék hidrofób és hidrofil tulajdonságainak különbségén alapul (Preet, 2024). A technológia különösen fontos a ritka fémek fenntartható felhasználása szempontjából.

Az eljárás ipari bevezetéséhez szükséges az alábbiak tudományos-műszaki tisztázása:

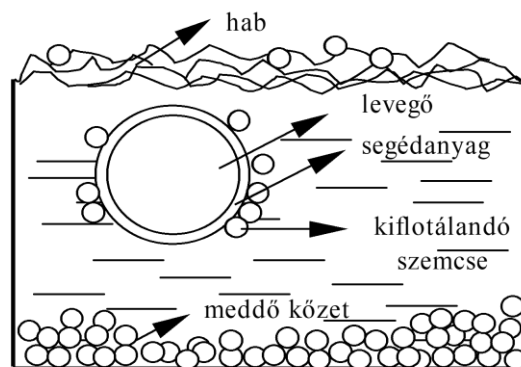
- A napelem alapvető komponenseinek: CdTe és üveg határfelületi tulajdonságainak meghatározása.
- A CdTe részecskék kölcsönhatásának feltárása különböző pH-jú vizes oldatban, majd ezen rendszer további vizsgálata felületaktív anyagok és elektrolitok jelenlétében.

- Flotációs technológia kidolgozása, beleértve az elhasznált napelemek komponenseinek fizikai feltárását, finom őrlési technológiák alkalmazásával, ezek lehetőségeinek vizsgálata és kutatása.

6. Flotációs technológia

6.1. A flotálás

A flotálás – mely az egyik leggyakrabban alkalmazott dúsító eljárás - az anyagok felületi tulajdonságán alapuló eljárás. Az anyagok felületi tulajdonságait, a felület nedvesedőképességét, határszögét vegyszerekkel, ún. flotáló reagensekkel módosítani lehet.



4. ábra. A flotálás sematikus ábrázolása (Tarján, 1987)

A flotálás várható eredményét meghatározó legfontosabb tényezők:

- a nyersanyag ásványos összetétele
- szemcseméret, feltártsági viszonyok
- flotálási zagy szilárdanyag tartalma
- flotálási zagy pH – ja
- az alkalmazott reagensek típusa, mennyisége, az adagolás sorrendje
- kondicionálási körülmények, kondicionálási idő
- flotálási körülmények, flotálási idő
- fajlagos levegőmennyiség

Alapelvek:

Különböző halmazállapotú, vagy egymással nem elegyedő azonos halmazállapotú rendszerek érintkezési felületét határfelületnek, az ott lejátszódó jelenségeket határfelületi jelenségnek nevezzük.

A határfelületi jelenség oka: az adott fázis energiatartalma eltér a fázis belsejének energiatartalmától. A határfelületi jelenségeknek döntő szerepük csak a nagy fajlagos felületű mikroszkópos, kolloid rendszereknél van, de makroszkopikus méretben is megfigyelhetők.

Folyadék –gáz fázishatár

A határfelületeken ható erők nem azonosak a fázisok belsejében ható erőkkel. A határfelületen elhelyezkedő molekuláris vastagságú réteg energiája nagyobb, mint a fázis belsejének energiája. Ezt, a fázishatár egységnyi felületen a fázis belsejéhez képest kialakuló energiatöbbletet határfelületi energiának a felület egységnyi hosszúságán működő erőt határfelületi feszültségnek nevezzük.

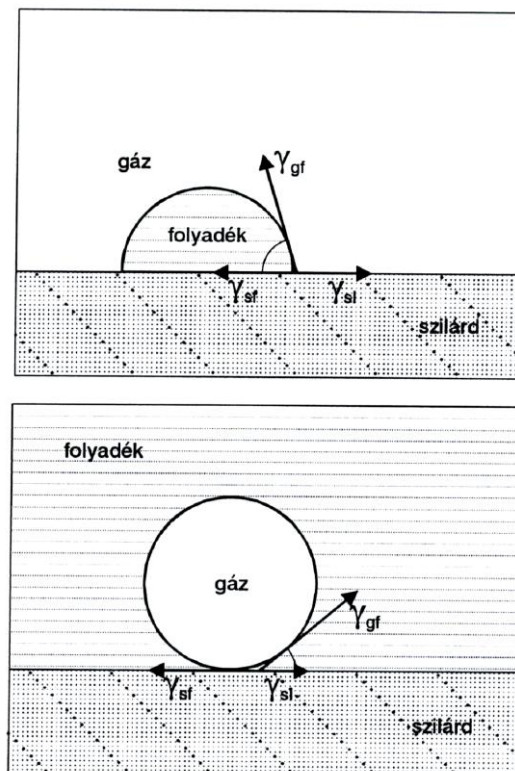
A folyadék – gáz halmazállapotú rendszerek határfelületi feszültségét nevezzük a gyakorlatban felületi feszültségnek. Mértékegysége: $N/m = J/m^2$. A flotálásnál keletkező hab szerkezetét, stabilitását, habzókéességét a felületi tulajdonság alapvetően meghatározza.

Szilárd – folyadék, szilárd – gáz fázishatár

A flotálás a szilárd –folyadék és szilárd – gáz fázishatárokon lejátszódó jelenségek is döntően befolyásolják.

Az ásványi nyersanyagok flotálhatóságát a felület folyadékkal ill. gázzal szembeni viselkedése határozza meg. A különböző fázishatárokon kialakuló határfelületi feszültségek, és azok egyensúlya határozza meg, hogy egy folyadék hogyan nedvesíti ill. nem nedvesíti a felületet.

A szilárd felület nedvesedőképességét határszöggel jellemezhetjük. A határszög a szilárd felület és a szilárd – folyadék – gáz fázis érintkezési pontjában, a folyadék – gáz fázis érintkezési felületéhez húzott érintő által közbezárt, a folyadék fázisban mérhető szög.



5. ábra. Három fázis határán kialakuló határszög (Tarján, 1987)

Az 5. ábra alapján felírható a határfelületi feszültségek egyensúlyi egyenlete, melyből a határszög meghatározható.

A szilárd fázis felületi síkjára felírva az egyenletet:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sf} + \gamma_{gf} \cdot \cos \gamma$$

$$\cos \gamma = (\gamma_{sl} - \gamma_{sf}) / \gamma_{gf}$$

γ_{sl} - szilárd–gáz (interfázis) közötti felületi feszültség

γ_{sf} - szilárd–folyadék közötti felületi feszültség

γ_{gf} - gáz–folyadék (pl. levegő–víz) közötti felületi feszültség

ν - kontakt- vagy nedvesítési szög, amelyet a folyadékcsepp és a szilárd felszín találkozásánál mérünk

Egy adott anyag határszögét a három fázis egymás közötti határfelületi feszültségeinek aránya határozza meg. A határszög egymással nem elegyedő két folyadék és gáz fázishatárain is értelmezhető.

A flotálásnál a különböző szilárd szemcsék szétválasztását egymástól eltérő nagyságú határszög kialakulása teszi lehetővé. A határszög a határfelületi feszültség nagyságának függvénye, ezért nem állandó, hanem határfelületi feszültségek változtatásával szabályozható.

- Ha $\nu=0$ akkor a vízcsepp szétterül a szilárd szemcse felületén, teljesen nedvesíti és eltűnik a szilárd – levegő fázis. A szilárd szemcse ebben az esetben nem lesz flotálható (hidrofil, aerofób).
- Ha $\nu>0$ az ásvány jobb flotálhatóságot mutat (hidrofób, aerofil)

A szilárd fázist a flotálásnál mindig a szilárd szemcsék felülete adja. A szemcsék felületi tulajdonságait az anyagot felépítő molekulák, kristályos tulajdonságai, az anyag szerkezete határozza meg.

Az atomok kötődése függvényében a törési felületek mikroszkóposak és szubmikroszkóposak, a szemcsefelületek pedig polárosak és apolárosak lehetnek.

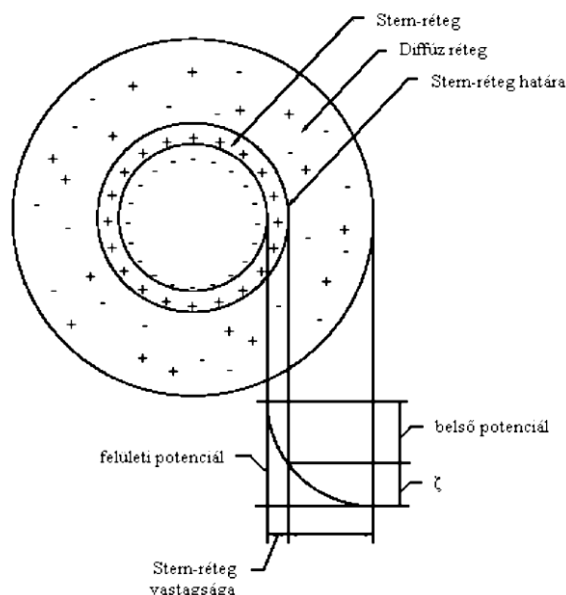
A felület poláros vagy apoláros tulajdonsága attól függ, hogy az anyagot kovalens, fémes, ionos, alkotóelemek építik fel. Természetes flotálhatósággal a nem poláros felületű szemcsék rendelkeznek. A poláros felületek vízben vagy oldatba kerülve azonnal hidrátburkot képeznek. Eredetileg (vizes oldatba helyezés előtt) negatív polaritással rendelkező szilárd felületre vizes oldatba helyezéskor az oldatból pozitív töltésű ionok adszorbeálódnak – a felület semlegesítéséhez szükséges mennyiségnél kisebb számban – így az adszorpció után az adszorpciós réteg hatására (γ_f) negatív felületi töltés jelentkezik.

Ez az adszorpcióval kötött Stern – réteg a szemcsével együtt mozog. A negatív felületi töltés hatására szilárd szemcse környezetében a diffúz rétegben a potenciál semlegesítésére még pozitívabb töltéstöbblet alakul ki.

Ha a szemcse az oldathoz képest elmozdul, az oldat és a szemcse felülete között már a Stern – réteg határa és a semleges oldatrész közötti potenciálkülönbség (zeta – potenciál) mérhető (6.ábra). A jelenséget elektrokinetikus jelenségnek nevezzük, amely csak a szemcse oldathoz képesti elmozdulásakor figyelhető meg.

Az elektrokinetikus (zeta) potenciál meghatározása is csak mozgásban történhet, mely két elven lehetséges:

1. elektromos erőter mozgásjelenséget idéz elő (elektrofrézis, elektroozmózis)
2. mozgásjelenség elektromos potenciálkülönbséget idéz elő (áramlási potenciál)



6. ábra. Zeta-potenciál kialakulása poláros szilárd szemcsfelület környezetében vizes oldatban (Tarján, 1987)

6.2. Flotáló reagensek

A szilárd szemcsék felületi tulajdonságait, a felületnedvesedő képességét, határszögét vegyszerekkel ún.: flotáló reagensekkel lehet módosítani. A flotálás során organikus (habképző, gyűjtő) és anorganikus (módosító) reagenseket alkalmaznak.

Habképző reagensek:

A felületi feszültség csökkenteni igyekszik a felületet. A tiszta folyadékból vékony hártát nehéz létrehozni, mert a felületi feszültség azt megszünteti. A víz felületi feszültségét csökkentő heteropoláros organikus anyagok a habot vagy folyadékhártyát tartóssá teszik.

A flotálási eljárás leggyakrabban alkalmazott habképző reagensei nem elektrolitok, leggyakoribb poláros gyök az $-OH$ (fenolszármazékok, terpenalkoholok, magasabb alkoholok).

Habképzők feladata:

- biztosítják a légbuborékok diszpergált állapotát, hogy azok a folyadék belsejébe ne egyesüljenek egymással,
- elősegítik a felszínre felszálló légbuborékok stabilizálódását, hogy azok tartós habot alkossanak.

Gyűjtő reagensek:

A gyűjtő reagensek heteropoláros szénhidrogének, amelyek poláros gyöke a kiflotálandó ásványok felületéhez bír affinitással, a vízben kellő mértékben oldódó organikus (heteropoláros) savak, bázisok vagy sók, tehát elektrolitok, amelyeknek ionjai irányítva, a poláros gyökükkel specifikusan kapcsolódnak egyes ásványok felületéhez. Anionosak vagy kationosak lehetnek aszerint, hogy a szénhidrogéncsoport melyik ionba kerül. A legelterjedtebbek az anionos gyűjtők. A kationként

disszociálódó hidrogén- vagy fémion a disszociálatlan molekulában O – vagy S – atomhoz kapcsolódik aszerint, hogy oxhidil vagy szulfhidril vegyületeket különböztetünk meg.

A kationos gyűjtő reagensek” ónium” vegyületek: ammónium, szulfónium, foszfónium, sók vagy lúgok. A legfontosabb kationos gyűjtők az ammóniumsók. Elsősorban a szilikátok, kvarc, wolframátok, molibdátok flotálására használják.

Anionos gyűjtőkkel - különböző szelektivitással – nehézfém-szulfidok, - oxidok, alkáliföld ásványok, ásványi sók és egyes szilikátok flotálhatók.

Gyűjtőreagens feladata:

- a hidrofil ásványok felületét hidrofóbbá teszi
- a kis határszögű ásványok határszögét megnöveli

Módosítóreagens:

Többnyire anorganikus vegyületek, amelyekkel a gyűjtőreagens szelektivitását, a szétválasztandó ásványok szeparálásának élességét fokozni lehet. Nagy befolyása van erre a pH szabályozásának, amivel a zagyban jelenlévő oldható sók koncentrációja módosítható.

Módosítóreagens feladata:

- a szétválasztási feltételek biztosítása
- a habból távol tartandó szilárd szemcsék hidrofiliáját fokozza és így a flotálhatóságát csökkenti (nyomóreagens).
- a nem flotálható szilárd szemcséket flotálhatóvá teszi, a zagyban jelenlévő ionokat kiejtsék, a zagy pH-ját szabályozzák (aktiválóreagens) Dr. Tarján, G. (1987): *Ásványelőkészítés II.* Tankönyvkiadó, Budapest (Tarján, 1986)

7. Elektrokinetikai potenciál (zéta-potenciál)

A mintában lévő kadmium-tellurid flotálása során fontos szerepe van a kadmium-tellurid és a minta fő alkotójának, az üveg a határfelületi tulajdonságainak. A határfelületi tulajdonságok ismerete a flotálás eredményességének szükséges, de nem elégséges feltétele.

A zeta-potenciál a felületi tulajdonságok állapotára utal és ismeretében meghatározható a flotáláshoz legmegfelelőbb tenzidek kiválasztása ill. mennyisége.

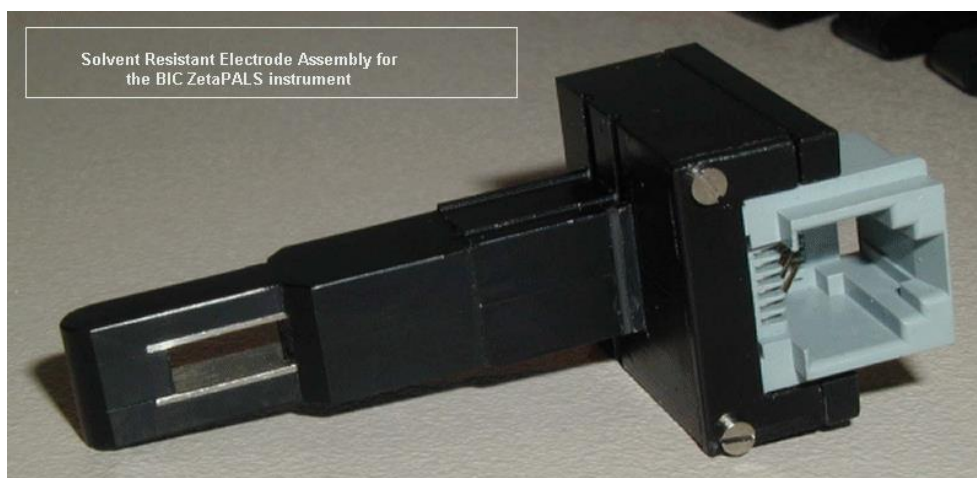
Ha a szemcse az oldathoz képest elmozdul, az oldat és a szemcse felülete között már a Stern-réteg határa és a semleges oldatrész közötti potenciálkülönbség (ζ -potenciál) mérhető. A jelenséget elektrokinetikus jelenségnek nevezzük, amely csak a szemcse oldathoz képesti elmozduláskor figyelhető meg (Szántó, 1987)

A zeta-potenciál mérést a Brookhaven Instruments Corporation által gyártott ZetaPALS berendezéssel végeztük el, többféle pH esetben.

7.1. A zeta-potenciál mérésének elve

A zeta-potenciál (ZP) a felületi töltés jellemzője, amely akkor jelentkezik, ha valamely diszperz anyagot folyadékba teszünk. Nagyon jól lehet vele jelezni a részecskék között fellépő elektrosztatikus taszító erők nagyságát (Bruce B. Weiner).

Az általunk használt műszer esetén a mérő cellában (7. ábra) két elektróda van elhelyezve, amelyek között, mérés közben lézervény világít át. A két elektródát méréskor bele kell tenni a vizsgálandó szuszpenzióval töltött küvetába.



7. ábra. BIC ZetaPALS műszer mérő cellája (bic.com)

Egy oldatban lévő különböző molekulatömegű és töltésű részecskék az elektródák közötti elektromos erőtér hatására ellentétes töltésük szerint vándorolnak. Ezt elektroforézisnek nevezzük.

A ZetaPals esetén az elektródák teljes egészében a mérőcellán belül vannak. Az elektromos tér nem lép ki a küvetta falából. Ennek eredménye képen nem alakul ki elektrooszmózis, és a mért sebesség az elektródák között csak az elektroforézisnek tulajdonítható.

A mérés a lézervény-szórásos ELS (electrophoretic light scattering) módszer alapján történik. Ha a részecskék a lézer fény útjába kerülnek, a szórt fény frekvenciája eltolódik. Ez a Doppler frekvencia eltolódás tartalmazza az információt az elektroforetikus mobilitásról (Bruce B. Weiner).

A mért Doppler frekvencia eltolódás arányos az elektroforetikus sebességgel, az arányossági tényező függ a lézer hullámhosszától, folyadék fénytörésétől és a szóródás szögétől.

A zeta-potenciál a felületi töltés jellemzője, amely akkor jelentkezik, ha valamely diszperz anyagot folyadékba teszünk. A részecskéken az elektromos kettősrétegek a felületi disszociáció vagy elektrokinetikus adszorpció révén vagy a kettő együttes fellépése folytán alakulhatnak ki, melyet tenzidek adagolásával befolyásolhatunk.

A ZetaPALS-t általában arra használjuk, hogy megállapítsuk és ellenőrizzük egy diszperzió stabilitását. Ezen túlmenően az oldott anyagok adszorpciójára, annak mechanizmusára, valamint nedvesíthetőségére is következtethetünk. A műszer esetén a mérő cellában két elektróda van elhelyezve, amelyek között lézervény világít át. A két elektróda benne van a vizsgálandó oldattal töltött küvetta falában.

A ZetaPALS esetén az elektródák teljes egészében a mérőcellán belül vannak. Az elektromos tér nem lép ki a cella falából.

8. Napelem-alkotók felületi tulajdonságainak kísérleti vizsgálata

A flotációs technológia kidolgozásához vizsgáltuk az analitikai tisztaságú CdTe és a tiszta üveg határfelületi tulajdonságait, nevezetesen a zeta-potenciál alakulását BIC ZetaPALS műszerrel, különböző pH értéken és különböző tenzidek változó koncentrációja mellett.

8.1. Tiszta CdTe zeta-potenciáljának mérése különböző rendszerekben

Tiszta CdTe és tiszta üveg kölcsönhatásainak meghatározása tenzidek jelenlétében pH függvényében (tercier kölcsönhatások):

- Kálium-etil-xatnát (KEX) szulfhidril anionaktív gyűjtőreagens;
- Armoflote 64 kationaktív gyűjtőreagens, alkil-amin-acetát;
- Flotonor SM 35 oxhidril anionaktív gyűjtőreagens anionos, alifás karbonsavészter (karboxil sav észterje);
- Hostafлот anionaktív komplexképző gyűjtőreagens.

A technológia kidolgozásához nagyszámú laboratóriumi kísérlet elvégzése szükséges, számos flotáló reagenssel és azok kombinációival.

Elsősorban megvizsgáltuk a keverékrendszer tiszta alkotóinak, a CdTe-nak és az üvegnek a felületi tulajdonságait, mivel a felületi tulajdonságok nagymértékben befolyásolják a flotálhatóságot. A vizsgálatot zeta-potenciál méréssel végeztük el.

A mintából 1-2 grammot tettünk 25 ml előzőleg sósavval és nátrium-hidroxiddal beállított pH értékű kétszer desztillált vízbe, majd mágneses keverővel 20 percig kondicionáltunk.

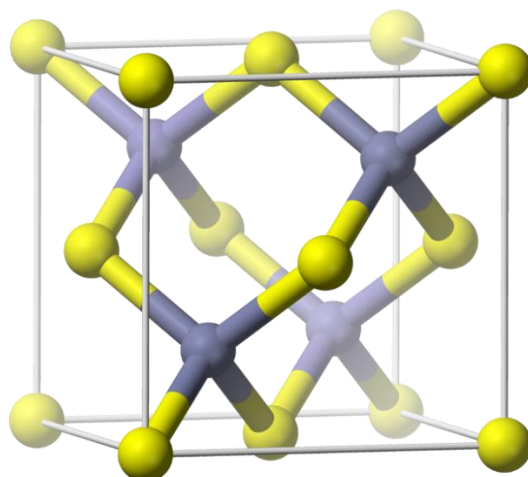
A következő lépésben megvizsgáltuk a tipikus hidrofobizáló tenzid (gyűjtőreagens) hatását a CdTe zeta-potenciáljára. A kialakított háromalkotós rendszert még további 5 percig kondicionáltunk. Ebben a rendszerben 10 párhuzamos méréssel dolgoztunk, melyeknek az átlagát ábrázoltuk a diagrammokon.

A vizsgálatainkat a gyűjtőreagens különböző koncentrációjával (10mg/l, 100 mg/l, 200 mg/l) végeztük el, a pH 3,1 és 11 között változott (NaOH, ill. HCl alkalmazásával).

8.2. Reagens hatások

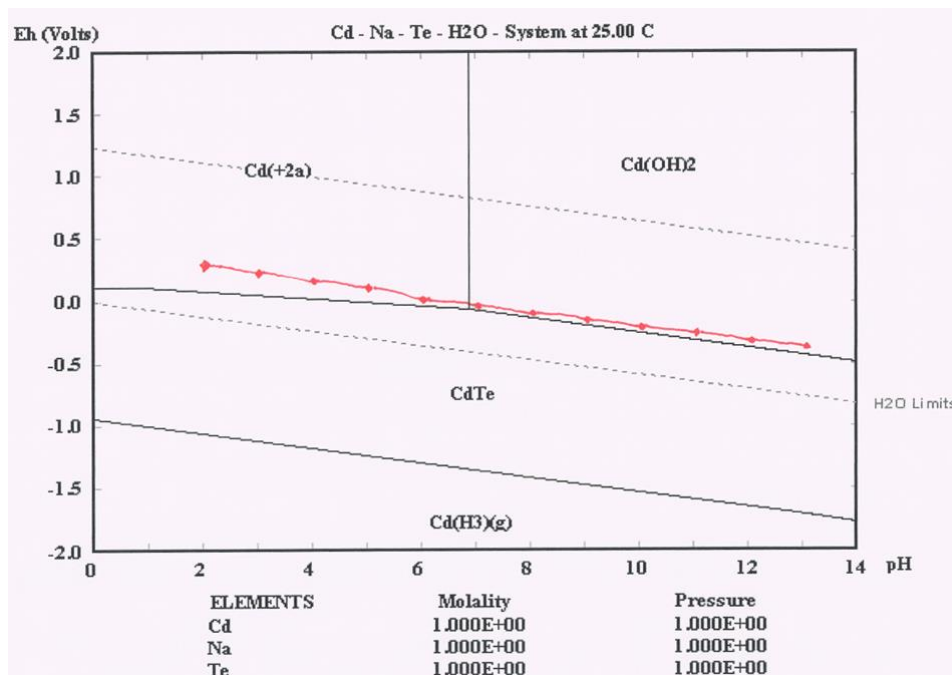
A kadmium-tellurid nem egy természetben előforduló anyag. A félvezető tulajdonságai miatt, technikai célból állítják elő kadmiumból és tellúrból.

A Cd és a Te által képződött vegyületet a kovalens és az ionos kötés keverékéként lehet jellemezni. Tehát ez egy poláris atomkötés, ami azáltal jön létre, hogy a tellúr atomnak nagyobb elektronegativitása, így ez alkotja a dipólus negatív pólusát, a kadmium pedig a pozitívot. A vegyület polaritása miatt a CdTe-kristály felülete is poláris lesz, és ezáltal hidrophil.



8. ábra. CdTe kristályszerkezete (wikipedia.org)

Gazdasági és környezetvédelmi szempontból a legjobb megoldást a CdTe szelektív visszanyerése jelenti, mivel a természetben nem előforduló vegyület és ezért az előállítása költséges. A szelektíven visszanyert CdTe visszavezethető a termelési folyamatba.



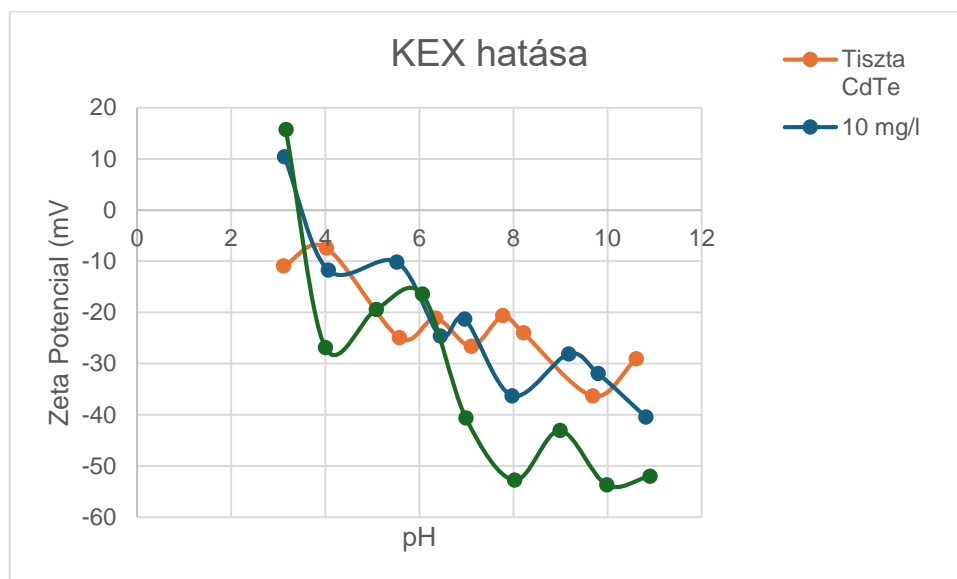
9. ábra. CdTe Pourbaux-diagramja (saját szerkesztés)

A Pourbaix-diagram mutatja meg a CdTe felületi állapotát, a különböző pH értékek mellett. Piros vonal jelzi a munkatartományunkat, amely közel esik a Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ specieszek és a CdTe határához.

A zeta-potenciál elemzése alapján meghatározható a CdTe visszanyerhetősége, mivel a gyűjtőreagensek adszorpciója szükséges feltétele a flotálhatóságnak.

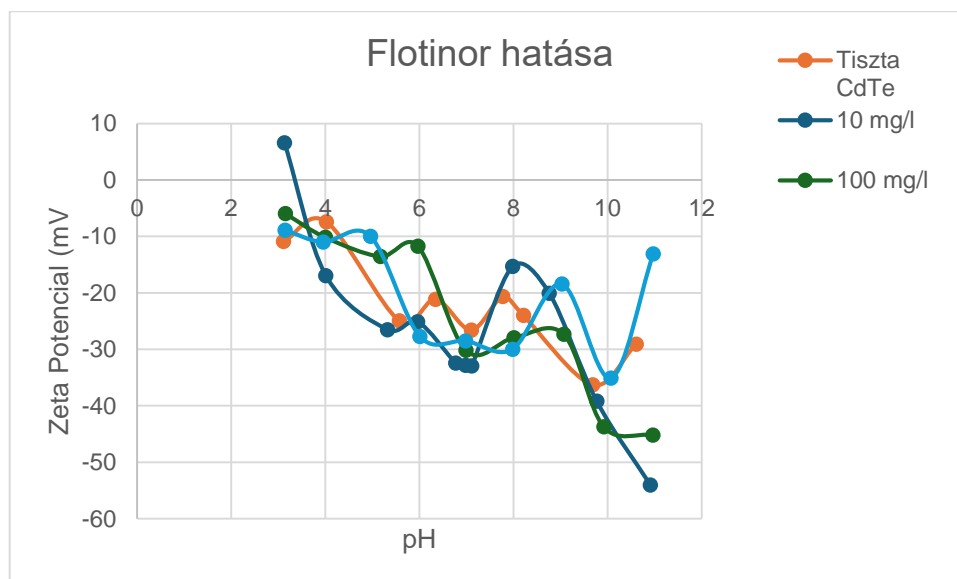
8.2.1. Kálium-etil-xantát (KEX)

A KEX esetében jelentkezik az áttöltődés $\text{pH} < 3.5$ alatt. A tiszta CdTe felületén a KEX a $\text{pH} \geq 6$ tartományban 100 mg/l-es koncentráció mellett specifikusan adszorbeálódik.



10. ábra. Tiszta CdTe zeta-potenciálja tenzid nélkül és a különböző koncentrációjú szulfhidril KEX jelenlétében.

8.2.2. Flotisor SM 35



11. ábra. Tiszta CdTe zeta-potenciálja tenzid nélkül és a különböző koncentrációjú oxhidril Flotisor SM-35 jelenlétében.

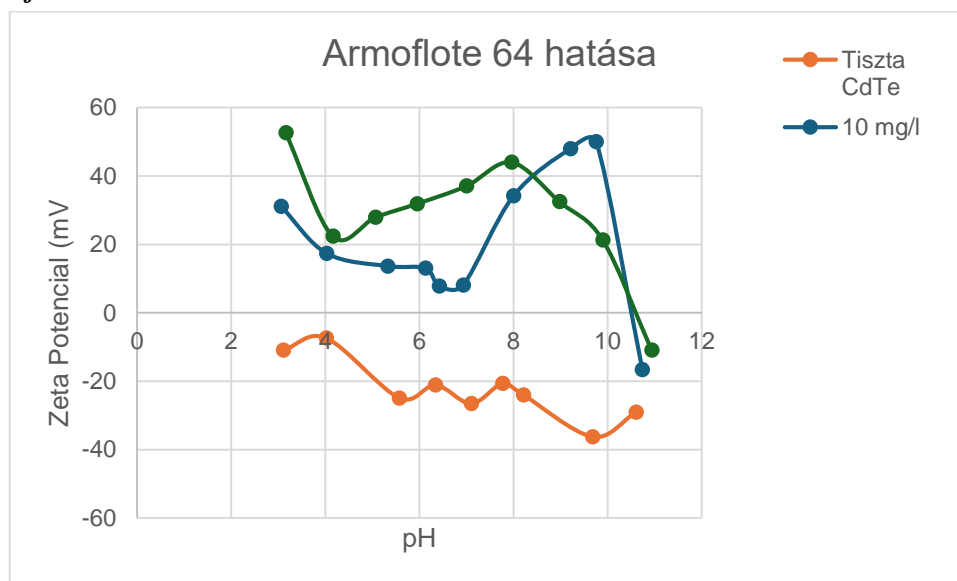
A 11. ábra alapján elmondható, hogy a kadmium-tellúrid zeta-potenciálja (barnaszínű görbe) a pH növekedésével összességében csökkenő tendenciát mutat. A kadmium-tellúrid felületi töltése a megvizsgált teljes pH tartományban negatív. A tiszta CdTe és a folyadék közeg közötti kölcsönhatások következtében a zeta-potenciál különböző pH esetén eltérő értékeket vesz fel. A vizsgált pH

tartományban -7 és -37 mV között változik. A legjobban a pH=4-nél közelíti meg a nulla értéket, de ha pH=3 alá tudunk volna menni a mérésekkel, akkor valószínűleg az erősen savas tartományban megtaláltuk volna a PZC értéket, a ZP görbének a pH tengellyel való metszéspontjánál. Minél közelebb van a potenciál a nullához, annál vékonyabb a kettős réteg, és annál nagyobb esély van a szemcsék összetapadására, a spontán aggregálódásra.

A CdTe ζ -potenciál görbéjén négy inflexiós pont figyelhető meg, ám nem mindegyik szignifikáns matematikailag. Az inflexiós pontok jelzik az új állapot kialakulását a CdTe/folyadék közeg határfelületén. Az első inflexiós pontnál (pH=4) az látható, hogy a protonok adszorbeálódása történt, de a pH= 4...6 tartományban ismét csökken a zeta-potenciál. Ha összevetjük a CdTe ζ -görbéje inflexiós pontjait a tiszta CdTe Pourbaix diagramjával 25°C-on, akkor megfigyelhető, hogy a pH=4, ill. 6 körül a felületi oldódással jellemzett speciesz egyre közelíti a CdTe speciesz (piros vonallal mutatjuk be az általunk vizsgált pH-Eh tartományt). A pH=7-es inflexiós pont egybeesik az oldódást szenvedő felület a Cd(OH)₂ csapadékképződéses felületté való átalakulásával, amely pozitívabbá válik.

Az oxhidril Flotitor gyűjtő reagens a 11. ábrán bemutatott kísérleti adatok szerint nagyon korlátozottan adszorbeálódik a CdTe felületén mind a három megvizsgált koncentrációjánál.

8.2.3. Armoflote 64



12. ábra. Tiszta CdTe zeta-potenciálja tenzid nélkül és a kationaktív Armoflote 64 jelenlétében.

Ugyanakkor a 12. ábrán bemutatott kationaktív Armoflote 64 gyűjtőreagens jelenlétében intenzív adszorpció észlelhető a teljes megvizsgált pH tartományban, a >10-es kivételével.

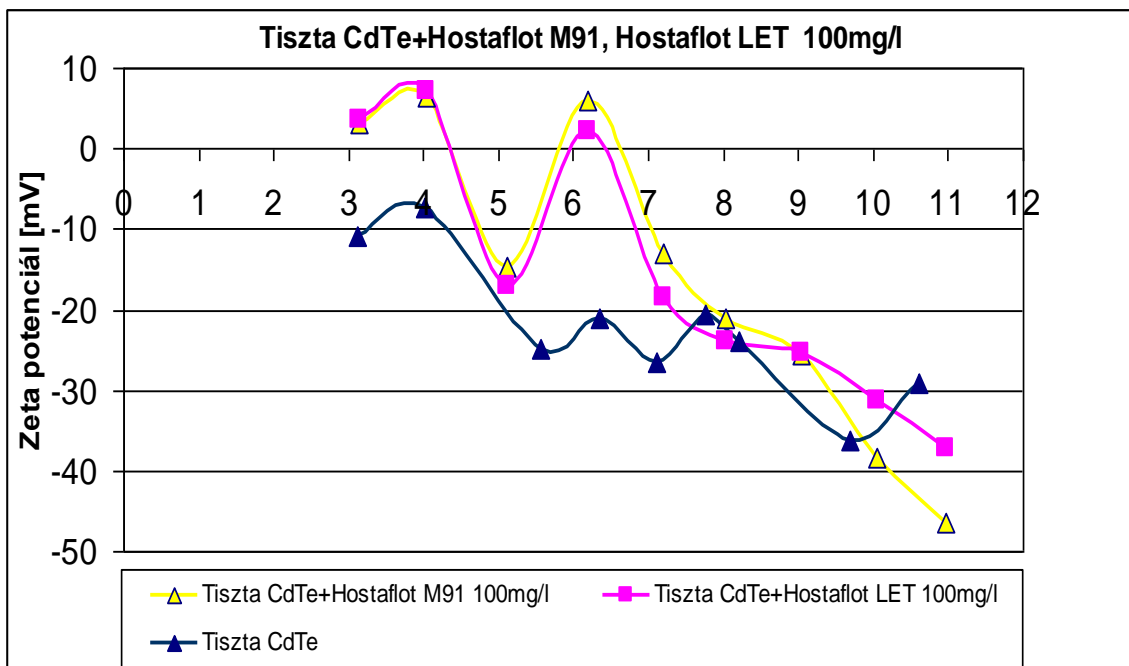
A kationaktív tenzid áttölti a CdTe felületét, az adszorpció tehát elektrosztatikus karakterű. A pH ≥ 10 -es tartományban a felület ismét negatívan töltötté alakul át, jelezve, hogy a tenzid deszorbeálása következett be.

8.2.4. Hostaflot

A 13. ábra a CdTe elektrokinetikai potenciáljának a pH függését 100mg/l-es tenzid koncentráció esetében és tenzid nélkül mutatja be.

Látható, hogy mindkét újabb vizsgált tenzid (Hostafлот M91 és Hostafлот LET) megváltoztatja a tiszta CdTe zeta-potenciálját (ZP), tehát adszorbeálódik a felületén. Ez az adszorpció a pH függvényében változik, pH=10 alatt a kationok adszorpciója a jellemző, és mindkét esetben a 4-es valamint a 6-os pH közelében a legnagyobb mértékű a változás, ezeknél az értékeknél áttöltődés is tapasztalható. A 10-től nagyobb pH-k esetében csökken a ZP értéke, ami viszont anion adszorpcióra utal, ám ebben a tartományban Cd(OH)₂ keletkezhet, és ez befolyásolhatja a ZP értékét.

Megállapítható tehát, hogy a CdTe kationaktív gyűjtővel széles pH tartományba, a szulfhidril KEX-szel lúgos tartományban, komplexképző tenzidekkel savas vagy lúgos pH-knál elvileg kiflotálható, amennyiben az üveg flotálhatósága ettől eltérő. Elvileg, mert a hidrofobizáló tenzid adszorpciója szükséges, de nem elégséges feltétele a flotálhatóságnak. A flotálás eredményességét elsősorban meghatározó mikrofolymat az egy-egy szilárd részecske és a valamely hidrofobizáló részecske (molekula, ion, csepp) összeütközése és a szilárd felület hidrofobizálását biztosító adszorpciója. Az összeütközés valószínűségét elsősorban a részecske száma határozza meg. Továbbá, annak a valószínűsége, hogy egy szilárd részecskének gázbuborékkal való összeütközése és megtapadása a flotálás eredményét meghatározó második alapvető mikrofolymat. Ilyen összeütközések és megtapadások valószínűsége döntő módon függ a gázbuborék- részecske arányától. A gázbuborékkal megtapadt részecskéknek az előbbiektől történő függőleges kiszállítódása és az elegendő ideig habrétegben való megmaradása a flotálás harmadik meghatározó mikrofolymata.



13. ábra. A CdTe elektrokinetikai potenciáljának a pH függése 100mg/l-es tenzid koncentráció esetében és tenzid nélkül

8.3. Tiszta üveg vizsgálata

Összetétel (AAS):

SiO₂: 72,0 – 73,0 %

Na₂O: 13,3 – 14,3 %

K₂O: 0,2 – 0,6 %

CaO: 7,2 – 9,2 %

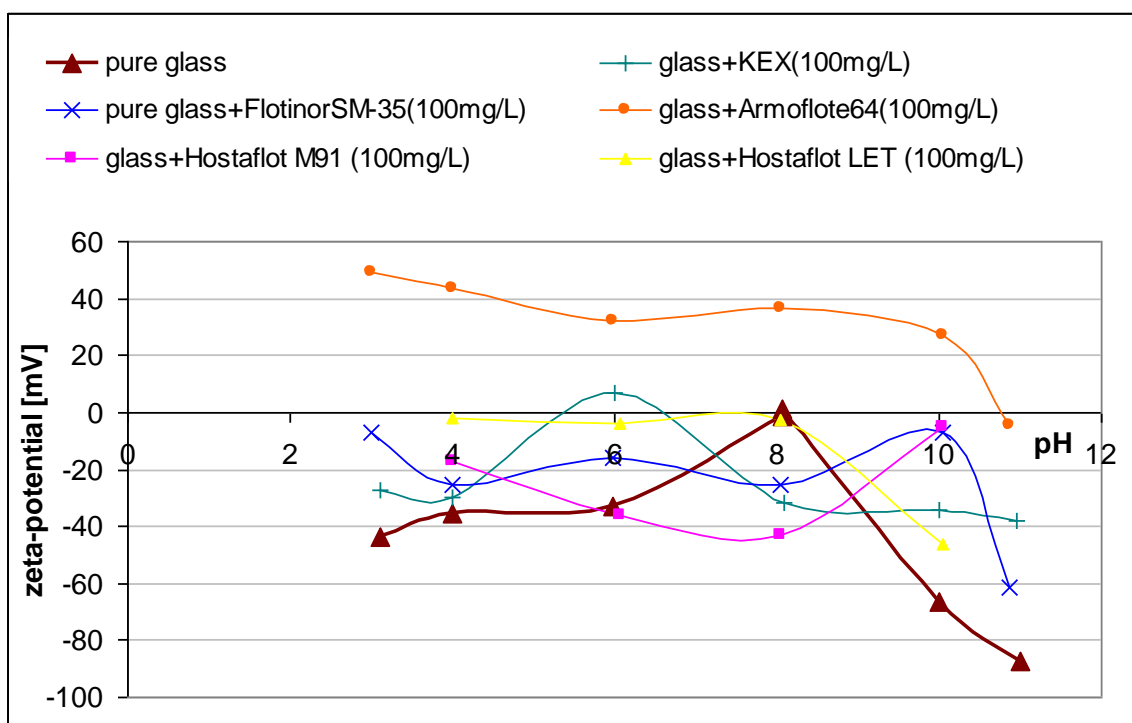
MgO: 3,5 – 4,0 %

Fe₂O₃: 0,08 – 0,11 %

Al₂O₃: 0,8 – 2,0 %

SO₃: 0,2 – 0,3 %

A 14. ábrán a napelemgyártótól kapott aprított tiszta üveg zeta-potenciálja tenzid nélkül, valamint az anionaktív oxhidril Flotonor SM-35, anionaktív szulfhidril kálium-ethyl-xantát, anionaktív komplexképző sulfofoszfát Hostaflot 91 és Hostaflot LET, valamint a kationaktív Armoflote 64 gyűjtőreagens jelenlétében látható különböző pH-nál.



14. ábra. Az üveg elektrokinetikai potenciáljának pH függése tenzid nélkül és 100mg/l-es tenzid koncentráció esetében.

A tisztaüveg heterogén összetétele következtében pH=8-nál nulla zeta-értéket vesz fel, egyébként csökkenő negatív értékeket vesz fel pH növekedésével. Megfigyelhető, hogy az Armoflot 64, csak úgy, mint a CdTe felületén, az üveg felületén is jelentős mértékben adszorbeálódik, ami azt jelenti, hogy nagy valószínűséggel mindkettő ki fog flotálódni, a szétválaszthatóság feltétele nem teljesül. Az pH=5-8 közötti tartományban a KEX és a Flotonor SM35 is jelentősen megváltoztatja az üveg elektrokinetikai

potenciálját, ami szignifikáns mértékű adszorpcióra utal. Azonban a Hostafлот M91 csak kis változást okoz, tehát nincs jelentős mértékű adszorpciója, a Hostafлот LET pedig 0 mV közelébe csökkenti le a zeta-potenciált, aminek következtében az üvegszemcsék spontán összetapadása következhet be.

A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a feltárt elhasznált napelem-alkotók visszanyeréséhez a Hostafлот LET és a Hostafлот M91 szelektív gyűjtőreagensként alkalmazható.

9. Konklúziók

Az elhasznált napelemek veszélyes alkotóinak szelektív módon való visszanyerése fontos környezetvédelmi, gazdasági és nyersanyag-gazdálkodási feladat.

A vékonyréteges napelemeknél az üveghordozóra felvitt aktív (CdTe) réteg eltávolítása legegyszerűbben mechanikai eljárásokkal történhet. Lehetséges megoldás, ha homok (vagy egyéb kemény anyag) fúvatása segítségével távolítjuk el a CdTe réteget, az így létrejött finom és ultra-finom CdTe szemcsék azonban az üveggel, és a fúvatott részecskékkel keverékként jelennek meg. Az ilyen méretű szemcsék dúsításának, a legismertebb és legmegfelelőbb módja a flotálás.

A flotációs technológia kidolgozásához vizsgáltuk a CdTe és a tiszta üveg határfelületi tulajdonságait, nevezetesen a zeta-potenciál alakulását BIC ZetaPALS műszerrel, különböző pH és különböző tenzidek változó koncentrációja mellett.

A zeta-potenciál alakulása alapján következtetéseket vontunk le az öt különböző gyűjtőreagens (kationaktív Armoflote 64, anionaktív szulfhidril KEX, oxhidril Flotinor SM35, komplexképző szulfofoszfát Hostafлот M91 és Hostafлот LET) adszorpciójáról a tiszta CdTe és üveg felületén, különböző pH értékeknél (pH= 3...11).

Az üveg felületi tulajdonságainak alakulása alapján megállapítható, hogy kationaktív Armoflote 64, anionaktív szulfhidril KEX, oxhidril Flotinor SM35 tenzidek nagy mértékben adszorbeálódnak rajta, főleg a kationaktív Armoflote 64. A szelektív flotálhatóság feltétele nem teljesül.

A komplexképző szulfofoszfát tenzidek ugyanakkor nem, vagy - a Hostafлот M91 - csak kis mértékben adszorbeálódnak az üveg felületén.

A kapott eredmények alapján megállapítható tehát a feltárt elhasznált napelem-alkotók szelektív visszanyeréséhez a Hostafлот LET és a Hostafлот M91 alkalmazhatósága.

A kutatás következő fázisában flotációs kísérletekkel a fenti megállapításokat validálni fogjuk.

Irodalom

- [1] Chowdhury, Md. S., Rahman, K. S., Chowdhury, T., Nuthammachot, N., Techato, K., Akhtaruzzaman, Md., Tiong, S. K., Sopian, K., and Amin, N. (2020). An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling. *Energy Strategy Reviews*, 27, 100431, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.100431>
- [2] Divya, A., Adish, T., Kaustubh, P., and Zade, P. S. (2023). Review on recycling of solar modules/panels. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 253, 112151. pp. 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112151>
- [3] Fiandra, V., Sannino, L., and Androozzi, C. (2023). Photovoltaic waste as source of valuable materials: A new recovery mechanical approach. *Journal of Cleaner Production*, 385, 135702. pp. 2–4. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135702>
- [4] Ndalloka, Z. N., Nair, H. V., Alpert, S., and Schmid, C. (2024). Solar photovoltaic recycling strategies. *Solar Energy*, 270, 112379. pp. 3–4, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2024.112379>

- [5] Scarpulla, M. A., McCandless, B., Phillips, A. B., Yan, Y., Heben, M. J., Wolden, C., Xiong, G., Metzger, W. K., Mao, D., Krasikov, D., Sankin, I., Grover, S., Munshi, A., Sampath, W., Sites, J. R., Bothwell, A., Albin, D., Reese, M. O., Romeo, A., ... Hayes, S. M. (2023). CdTe-based thin film photovoltaics: Recent advances, current challenges and future prospects. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 255, 112289. pp. 3–5. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112289>
- [6] Wang, J., Feng, Y., and He, Y. (2024). The research progress on recycling and resource utilization of waste crystalline silicon PV modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 270, 112804. pp. 6–8. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112804>
- [7] Preet, S., and Smith, S. T. (2024). A comprehensive review on the recycling technology of silicon-based photovoltaic solar panels: Challenges and future outlook. *Journal of Cleaner Production*, 448, 141661. pp. 4–6. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141661>
- [8] International Renewable Energy Agency (IRENA). (2020). End-of-life management: Solar photovoltaic panels. <https://www.irena.org>
- [9] Sapich, G., Weimann, K., Berger, W., Bokányi, L., and Adam, C. (2007). Recovery of tellurium and indium from thin photovoltaic modules: EU Life Project RESOLVED. *22th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. Milan, 3-7 September.2002, Proceedings.
- [10] *Napelem fajták bemutatása és összehasonlítása*, EU-SOLAR. Online elérhető: <https://www.eu-solar.hu/blog/napelem-fajtak/> (hozzáférés: 2024. november 12.).
- [11] Tarján, G. (1987). *Ásványelőkészítés II*. Tankönyvkiadó, Budapest.
- [12] Tarján, G. (1986). *Mineral Processing. Volume II*. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- [13] <https://www.eu-solar.hu/blog/napelem-fajtak/>
- [14] https://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_telluride
- [15] <http://www.bic.com/ZetaPALS.html>