



Biodegradable perovskites cells and their impact on the environment

Jacek BISKUPSKI¹, Barbara WILK¹

¹ Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, ul. Warszawska 24, 3-155 Kraków,

Abstract

The article is a collection of information about the perovskites photovoltaic cells and the possibility of their wide use as an alternative to the cells of the first and second generation in Poland. It proposes a solution to the application of perovskites cells on biodegradable material Naturflex, calling them perovskites BIO cell operatively. Such cells could then be processed in the local biogas plants without causing environmental degradation difficult to convert that contain lead.

Keywords: perovskites cell, compostable PV cells, PV modules utilization, processing of cells in the plant.

Streszczenie

Biodegradowalne ogniwa perowskitowe i ich wpływ na środowisko

Artykuł stanowi zbiór informacji na temat perowskitowych ogniw fotowoltaicznych i możliwości ich szerokiego zastosowania jako alternatywy dla ogniw pierwszej i drugiej generacji w Polsce. Zaproponowano w nim rozwiązanie naniesienia ogniw perowskitowych na materiale biodegradowalnym NaturFlex, nazywając je roboczo ogniwami perowskitowymi BIO. Ogniwa takie mogłyby być następnie przetworzone w lokalnej biogazowni, nie powodując degradacji środowiska trudnym do zagospodarowania ołowiem, który zawierają.

Słowa kluczowe: ogniwa perowskitowe, kompostowalne ogniwa PV, utylizacja modułów PV, przetwarzanie ogniw w biogazowni.

1. Wprowadzenie

Po ostatnich niemal dwustu latach dynamicznego rozwoju przemysłu, nasza cywilizacja doszła do punktu krytycznego, w którym skumulowane efekty działalności człowieka doprowadziły do trwałej degradacji środowiska naturalnego. Postępujący efekt cieplarniany i wyczerpywanie się zasobów paliw kopalnych zmuszają nas do szukania alternatywnych źródeł energii. Bogatsi o doświadczenia efektów ubocznych poprzednich „wynałazków” naszej cywilizacji, takich jak benzyna z dodatkiem TEL czy powszechne stosowanie CFC, zgadzamy się niemal jednogłośnie, co do postulatu, że nowe źródła energii oraz ich nośniki muszą uwzględniać ich potencjalny wpływ na środowisko naturalne w całym cyklu życia. Powinno się to odnosić w równym stopniu do wszystkich nowych materiałów, jak i technologii alternatywnych do spalania kopalin: energii jądrowej, słonecznej i biomasy – zarówno w zakresie zużycia dóbr naturalnych, jak emisji zanieczyszczeń. Unia Europejska wprowadza dyrektywy wymuszające na państwach członkowskich szereg działań w celu ochrony środowiska naturalnego i działań w kierunku zrównoważonego rozwoju. Dotyczy to np. sposobu budowania i zużycia energii przez budynki (dyrektywa EPBD [1]), sposobu zagospodarowywania odpadów (Dyrektywa ramowa [2]), jak również niezbędnego udziału pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych (Dyrektywa 2009/28/WE [3]). Pomimo pozornej rozbieżności aspektów cytowanych dokumentów, problemy w nich poruszane są ze sobą zazwyczaj powiązane czynnikami zrównoważonego rozwoju: ekologicznym, ekonomicznym i społecznym. Nie jest bowiem możliwe np. efektywne ograniczenie emisji gazów cieplarnianych bez radykalnego ograniczenia zużycia energii, a to ostatnie nie uda się bez redukcji energii używanej na ogrzewanie, co wymusza odpowiednią termoizolację budynków. Dobrze wyizolowane budynki stwarzają możliwość zaspokajania ich potrzeb energetycznych przy zastosowaniu bardziej efektywnych źródeł energii odnawialnych, jak np. źródła niskotemperaturowe. Wszelkie źródła energii muszą być jednak rozpatrywane zarówno pod kątem ich bezpośredniego oddziaływania na środowisko (np. ilość zużywanej

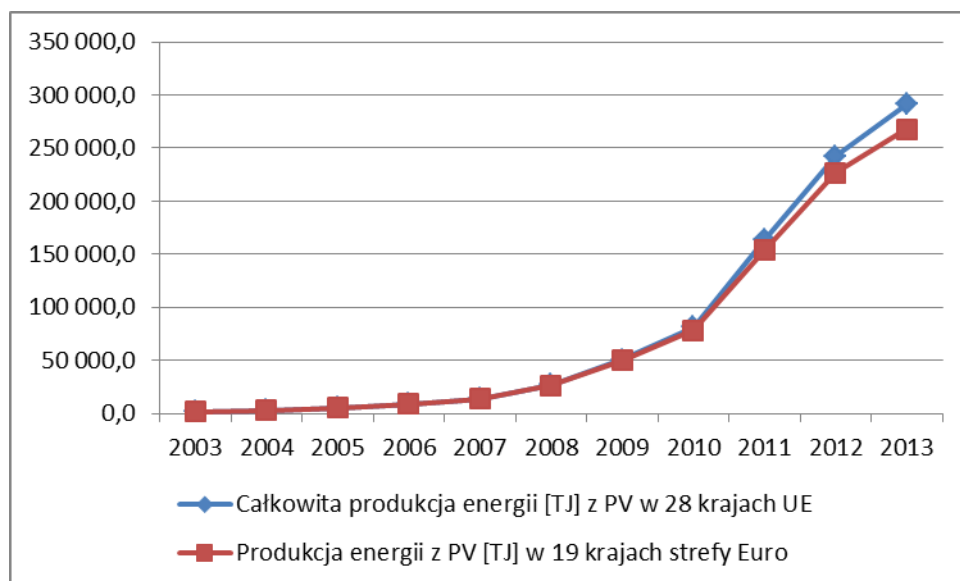
„czarnej” energii pierwotnej), jak i zagospodarowania samych urządzeń po okresie ich efektywnego użytkowania (np. panele ST czy PV). Nawet ilości odpadów stałych, zarówno wytworzonych w gospodarstwach domowych, jak też technologicznych czy przemysłowych muszą być ograniczane, w zakresie ilościowym, jak i jakościowym. Prawidłowa gospodarka i zasady zrównoważonego rozwoju wskazują na konieczność poszukiwania nowych źródeł energii i materiałów w dotychczasowych odpadach, aby rozwijać technologie odzysku materiałów i energii oraz recyklingu, oszczędzając w ten sposób miejsce na składowiskach, surowce i energię.

Jest zatem w pełni uzasadnione, że coraz większym zainteresowaniem cieszą się materiały, które po okresie użytkowania będzie można skutecznie poddawać procesom przetwarzania, w taki sposób, aby jak najefektywniej zredukować strumień odpadów. Bardzo cenne są tu materiały, które same będąc wykorzystywane do przetwarzania energii, mogą podlegać po zakończeniu cyklu życia recyklingowi organicznemu i być przetwarzane w procesach biodegradacji z ponownym odzyskiem energii.

Celem artykułu jest przedstawienie urządzeń do pozyskiwania energii odnawialnej ze słońca (PV), które po wykorzystaniu mogą być poddane procesom biodegradacji z odzyskiem energii, dzięki czemu zredukowany będzie negatywny wpływ na środowisko, poprzez zmniejszanie ilości odpadów. Zaproponowane rozwiązanie technologiczne będzie stanowiło element zrównoważonego rozwoju gminy, która go będzie stosowała.

2. Fotowoltaika jako odnawialne źródło energii oraz problematyczny odpad

Dane statystyczne [rys.2.1.] pokazują, że jednym z najdynamiczniej rozwijających się aktualnie źródeł energii odnawialnych w Europie jest fotowoltaika (PV) [4]. Niestety dotyczy to głównie strefy Euro, choć przyjęte właśnie w Polsce rozwiązania prawne (program Prosument) spowoduje, że także nasz kraj przyłączy się do tego trendu. Rozwiązania oparte na efekcie bezpośredniego przetwarzania energii słonecznej w energię elektryczną robią na świecie uzasadnioną furorę, głównie z powodu masowej produkcji paneli PV. Cena tych paneli spadła w ostatnim dziesięcioleciu z 12 do 6 USD za Wp (WP – to jednostka mocy w Watach odniesiona to znormalizowanych warunków badania wydajności paneli fotowoltaicznych) w okresie od 1999 do 2012 [5] i do ok. 2 USD za Wp obecnie (badania własne).



Rys. 2.1 Wzrost ilości energii produkowanej z PV w UE w okresie 2003-2013 (opracowanie własne na podstawie danych z Eurostat) [4]

Wprowadzenie w ostatnich latach w większości krajów Europejskich systemu preferencyjnych cen odkupu energii odnawialnych (feed-in-tariffs), nawet od bardzo małych tzw. mikrogeneratorów, pozwala znacznie obniżyć zapotrzebowanie na energię pierwotną, której współczynnik nakładu (dla nieodnawianej energii pierwotnej dla prądu elektrycznego) wynosi np. w Polsce 3. Przelicznik ten oznacza w praktyce, że 1 MWh energii elektrycznej wytworzonej z mikrogeneracji i zużytej lokalnie eliminuje konieczność wytworzenia 3 MWh w elektrowniach zawodowych. Potencjalny rynek dla mikroelektrowni tego typu jest szacowany w Polsce

na ok. osiemset tysięcy instalacji, dla których współczynnik ten wyniesie 0,7. Powstaje zasadnicze pytanie, jak skorzystać z opóźnienia Polski w stosunku do innych krajów europejskich w zakresie wprowadzania systemów PV (por. Rys 2.1.) i jakie rozwiązanie technologiczne należałoby przyjąć mając na uwadze konieczność zagospodarowywania odpadów z paneli PV za kilkadziesiąt lat lub być może już za rok ?

Historycznie, głównym materiałem używanym do produkcji paneli fotowoltaicznych jest krzem (zarówno mono- jak i polikrystaliczny), stanowiąc tzw. I generację ogniw PV. Od kilkunastu lat coraz częściej instalowane panele oparte na cienkowarstwowym ogniwach II generacji jak CIGS czy CdTe. Jak się przewiduje, za ok. 20-25 lat panele zarówno I. jak i II. generacji będą na tyle energetycznie nieefektywne, że trzeba będzie wymienić je na nowe. Po tym okresie pozostaną do przetworzenia znaczne ilości krzemu, CdTe, CIGS, aluminium (ramy), PVC, nie wspominając już o wielokrotności wagowej powyższych w postaci szkła zabezpieczającego panele. O ile krzem wysokiej czystości nie będzie stanowił bezpośredniego zagrożenia dla naturalnego środowiska (poza zanieczyszczeniem produkcji strumienia odpadów), o tyle przetworzenie paneli z tellurku kadmu, będzie już poważnym problemem, związanym z zagrożeniem dla środowiska, jakie stanowi kadm. Dodatkowym problemem pozostanie w obu wspomnianych typach paneli mechaniczny podkład zrobiony z niedegradowanego w naturalnym środowisku PCV. Początki masowego stosowania ogniw fotowoltaicznych sięgają w Europie początku lat 90-tych, więc problem ich unieszkodliwiania jako odpadu, staje się jak najbardziej aktualny. Recykling paneli fotowoltaicznych jest skomplikowanym wieloetapowym procesem. Na poszczególnych etapach tego procesu następuje mechaniczne oddzielenie, trawienie chemiczne, mielenie i obróbka termiczna. Z analizy ekonomicznej wynika, że być może opłacalne byłoby prowadzenie takiego procesu w skali masowej, co dodatkowo niesłoby za sobą konieczność zorganizowania transportu, miejsc magazynowania i technologii przetwarzania, a więc kosztownej logistyki, podobnie jak ma to dziś miejsce z zawierającym azbest eternitem. Okazuje się również, że proces przetapiania krzemu fotowoltaicznego wymaga tak dużego nakładu energii oraz odczynników chemicznych, że proces nie ma uzasadnień ekonomicznych [6].

Biorąc pod uwagę, że ilość instalowanych modułów ciągle wzrasta nietrudno się dziwić, że powstają już w Europie grupy próbujące nielegalnie unieszkodliwiać zużyte moduły. Jedną z takich metod jest sprzedaż odpadów urządzeń PV do krajów nie mających jeszcze w tej kwestii regulacji prawnych.

3. Proponowane rozwiązanie

Idea wytworzenia kompostowalnego ogniwa słonecznego jest znana od dawna. Istnieją ogniwa organiczne naniesione na celulozie, które są w stanie spełnić warunek, biodegradowalności, niestety nie są one wystarczająco efektywne (ok. 10,6%) [7]

Stosunkowo wysoki koszt produkcji wraz z niską efektywnością sprawia, że są to ogniwa mało atrakcyjne ekonomicznie. Jednym z pomysłów wykorzystania bio-surowców jest próba zastosowania w fotowoltaice tytoniu, a dokładniej zwiększania wydajności ogniw przy pomocy zmodyfikowanego genetycznie wirusa M13. Technologia polega na produkowaniu wirusa przez żywe rośliny, a następnie nanoszenia ich w postaci cienkiej warstwy na istniejące panele. W przypadku ogniw DSSC (III generacji) obecność wirusa powoduje wzrost ich wydajności o 33%, zależnie od sposobu eksploatacji paneli i od tego, czy panele PV są zimą oczyszczane ze śniegu czy nie. Do tej pory nie udało się jednak wyprodukować ogniwa, które charakteryzowałoby się zarówno dobrym stosunkiem efektywności energetycznej do kosztu produkcji, jak i zdolnym do szybkiej, nie powodującej zanieczyszczenia degradacji. Wydaje się, że panele fotowoltaiczne zrobione z materiałów całkowicie biodegradowalnych, i to zarówno w zakresie czynnej warstwy absorpcyjnej, jak i podkładowej, stanowiąc mogą interesującą alternatywę dla wspomnianych technologii. Aktualnie wiele grup naukowców na całym świecie prowadzi wyścig do opracowania taniej technologii masowej produkcji paneli PV, które będą z jednej strony tanie w produkcji, a z drugiej energetycznie efektywne i biodegradowalne.

Analizowane w niniejszej pracy fotowoltaiczne ogniwo perowskitowe $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, charakteryzuje się stosunkowo krótkim czasem efektywnego pozyskiwania energii. Jego laboratoryjne próbki wykazują stabilność składu i właściwości przez ponad miesiąc. To bardzo mało w porównaniu z gwarantowaną na 80 % sprawnością ogniw na bazie krzemu przez okres 20 lat pracy. Z drugiej strony, jako materiał na bazie związków organicznych ogniwa perowskitowe mogą być teoretycznie w pełni poddawane procesom recyklingu organicznego w procesie kompostowania. Zgodnie z ideą zaproponowaną po raz pierwszy przez twórczynię polskiego perowskitu, Olę Malinkiewicz, z polskiej firmy Saule Technologies można spróbować zmienić paradygmat rządzący aktualnie rynkiem paneli fotowoltaicznych [8]. Proponuje się w tej pracy, by zamiast technicznie walczyć o jak najdłuższy okres trwałości ogniw PV, świadomie założyć ich krótką trwałość i czas eksploatacji, a kalkulację opłacalności oprzeć na niskiej cenie ich wytworzenia i częstej ich wymianie. Rozwiązanie to sugeruje podpatrzenie w tej

kwestii przyrody i tworzenie instalacji fotowoltaicznych wzorowanych na rozwiązaniach funkcjonujących w naturze, np. drzew które co roku zmieniają liście pozostawiając jednak pień i konary. Proponowane przez Olgę Malinkiewicz [9] rozwiązanie, (zwane dalej „drzewami PV”), to instalację w których element czynny (liście) stanowiłyby ogniwa perowskitowe. Konsekwentnie, „fotowoltaiczne liście”, jak to ma miejsce w przyrodzie z prawdziwymi liśćmi, wymieniane byłyby corocznie, pozostawiając jednocześnie na wiele lat system połączeń elektrycznych oraz podstawę mechaniczną, czyli „gałęzie” i „pnie fotowoltaicznego drzewa. Wydaje się to mieć również uzasadnienie ekonomiczne, ponieważ w warunkach Polski, badania autorów wskazują, że ponad 85 % uzysku z paneli PV, zachodzi w ciągu ośmiu miesięcy, a pozostałe cztery miesiące (listopad–luty) przynoszą mniej niż 15 % rocznego uzysku energii. W rezultacie idea „fotowoltaicznych drzew” pracujących z jednym zestawem „liści” (paneli PV) od wiosny do późnej jesieni (czyli praktycznie przez ok. 2000-2800 h) znajduje uzasadnienie ekonomiczne. W takim rozwiązaniu, biodegradowalne liście byłyby „zdejmowane” przed zimą, a nowe wprowadzane dopiero na wiosnę, system taki będzie miał charakter niemal identyczny z wzorcem funkcjonującym w naturze. Taki cykl nie tylko daje możliwość wieloletniego korzystania z jednej, drogiej struktury połączeń („drzewa” i „gałęzi”) ale i wprowadzania coraz nowszych wersji ogniwi PV (liści) każdego roku, zwiększając z roku na rok (a nie zmniejszając jak w przypadku aktualnych paneli PV I i II generacji) efektywność pozyskiwania energii ze słońca. Dodatkowo, jak każde drzewa tak i drzewo PV może się rozrastać przez łatwe dołożenie kolejnych „gałęzi PV” w trakcie jego ew. corocznej rozbudowy.

Rachunek ekonomiczny takiego przedsięwzięcia również wydaje się być korzystny, zważywszy na planowaną wymianę jedynie najtańszego elementu, czyli ogniwa PV składającego się z samych struktur perowskitowych oraz ich podkładu, czyli elementów w tym przypadku najtańszych. Zastosowanie takie będzie wymagać opracowania modułów o trwałości ok. 2000-3000 h, ale prowadzone w Polsce badania nad stabilizacją i enkapsulacją dają nadzieję na osiągnięcie takiej trwałości w ciągu najbliższych kilku lat.

4. Biodegradowalność ogniwi perowskitowych, recykling organiczny zaproponowanego rozwiązania

Osobnym zagadnieniem staje się możliwość wprowadzenia recyklingu organicznego zaproponowanych rozwiązań, w procesie kompostowania „liści PV”. Powstają tu dwa problemy. Pierwszy z nich to wytworzenie „perowskitowych liści” czyli naniesienie struktury perowskitu na taki materiał, który będzie posiadał odpowiednie własności mechaniczne i chemiczne, a jednocześnie byłby w pełni biodegradowalny, w procesie beztlenowym. Drugie zagadnienie dotyczy zawartości ołowiu w samej strukturze perowskitu i analizie jego ewentualnego wpływu na środowisko w efekcie przetworzenia.

Pojęcie biodegradacji jest obecnie powszechnie używane do opisywania cech materiałów przetwarzanych w procesach recyklingu organicznego. Europejska norma EN 13432:2000 [9], definiuje biodegradowalność, jako zdolność materiału do rozkładu przy pomocy mikroorganizmów. Materiał aby był sklasyfikowany, jako biodegradowalny musi dodatkowo spełnić warunek 90%-ego rozkładu w ciągu 6 miesięcy. Taki warunek spełnia większość polimerów pochodzenia naturalnego takich jak np. celuloza, skrobia czy jedwab. Rozkład odbywa się na zasadzie enzymatycznej hydrolizy zachodzącej na zewnątrz mikroorganizmów lub wewnątrz komórek. W środowisku naturalnym proces biodegradacji zachodzi głównie dzięki odpowiedniej budowie chemicznej związku (np. obecność wiązań estrowych). Związki biodegradowalne mają często zmniejszony ciężar cząsteczkowy, łatwo chłoną wodę, w konsekwencji enzymy łatwiej je rozkładają. Jednak podczas procesu biodegradacji, zgodnie z normą EN13432, mogą wydzielać się związki toksyczne, pojęcie to dotyczy bowiem jedynie sposobu rozkładu. Aby materiał taki można było wprost zakopać w ziemi lub składować na kompoście razem z innymi odpadami organicznymi nie może on powodować ujemnych skutków środowiskowych. Oznacza to, że w skład kompostowanego materiału nie mogą wchodzić substancje zaburzające wzrost roślin, elementy powodujące widoczne zanieczyszczenie gruntu oraz metale ciężkie w stopniu przekraczającym określone w normie wartości.

Można więc wnioskować, że niektóre ogniwa perowskitowe kwalifikują się do materiałów biodegradowalnych z uwagi na szybkość rozkładu, pozostaje do rozwiązania problem podkładu na którym będzie ono naniesione. Próbkę laboratoryjną były do tej pory nanoszone na syntetyczne folie polimerowe, które są z założenia niezdolne do biodegradacji. W ramach projektu badawczego, przeprowadzono szereg prób i w rezultacie wyłoniono materiał na bazie czystej celulozy, o nazwie handlowej NaturaFlex firmy Innovia, jako podkład przetwarzany w procesach kompostowania. Jest to następcą popularnego niegdyś celofanu, transparentny materiał na bazie naturalnej celulozy, produkowany w formie cienkich folii dla celów przemysłu spożywczego [10].

Drugie zagadnienie, czyli zagospodarowanie zawartości związków chemicznych (w tym ołowiu) pozostających po biodegradacji w tym przypadku najwydajniejszego perowskitu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, zostało rozwiązane w sposób całkowicie nowatorski. Największe kontrowersje w składzie tego perowskitu budzi obecność związanego ołowiu. Ołów to metal ciężki, niedawno jeszcze powszechnie stosowany jako dodatek przeciwstukowy w formie cztero-etylo-ołowiu (TEL) do benzyn silników spalinowych, gdzie był dodawany na świecie w ilości średnio 0,6gPb/l, a w krajach Europy Wschodniej nawet 1gPb/l. W 1972 r. rząd Republiki Federalnej Niemiec wprowadził ograniczenia dotyczące dodawania związków ołowiowych do benzyn (PbEt4). Była to pierwsza tego typu regulacja w Europie. Nakazywała ograniczenie dodawanego ołowiu do 0,4gPb/L, a po roku dopuszczalna dawka została zmniejszona do 0,15gPb/L. Stopniowo ograniczano używanie ołowiu jako dodatku przeciwstukowego do paliw, kolejne kraje zobowiązywały się do stosowanie benzyn niskoołowiowych. Ostatecznie państwa europejskie zobowiązały się do sprzedaży na swoim terenie jedynie benzyn bezołowiowych. Decyzja ta spowodowała drastyczne obniżenie stężeń toksycznego związku w atmosferze [10]. W USA już w latach 40 ubiegłego stulecia prace C. Pattersona jako pierwsze zwracały uwagę na dramatycznie wysoką zawartość ołowiu w atmosferze ziemskiej, zostały jednak zdyskredytowane przez lobby paliwowe. Po śmierci Pattersona wyniki jego badań zostały potwierdzone i po wprowadzeniu w 1970 r. kolejnej poprawki do tak zwanego „Clear Air Act” zrezygnowano w USA z dodatku TEL do benzyn. W wyniku tej zmiany, zawartość ołowiu w krwi przeciętnego Amerykanina spadła o 80 % [12]. Należy zauważyć, że ołów w postaci tetra-etylo-ołowiu (TEL) jest znacznie bardziej toksyczny od jego formy nieorganicznej. Wynika to z faktu jego dużego powinowactwa do lipidów i tkanki nerwowej. Wchłonięty do organizmu przez wdychanie oparów łatwo przenosi się do mózgu. Pomimo całkowitego wyeliminowania tetraetylo-ołowiu ze składu benzyn, ołów jest nadal emitowany do atmosfery przez liczne gałęzie przemysłu. Źródłami emisji ołowiu jest w Polsce m.in. hutnictwo. Metal ten jest powszechnie używany w akumulatorach oraz do niedawna jeszcze w elektronice. W Polsce obserwujemy tendencję spadkową emisji ołowiu od poziomu 2500 Mg rocznie w roku 1980 do 558 Mg w roku 2011 [13]. W wyniku wprowadzania ołowiu w formie TEL przez wiele dziesięcioleci, jego zawartość w glebie jest dziś znaczna. W Polsce zależy ona od stopnia uprzemysłowienia rozpatrywanego terenu. Na Górnym Śląsku w glebie znajdziemy aż 6000-8000 ppm ołowiu, podczas gdy naturalnie ołów występuje w ilości około 20 ppm. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9. września 2002r. dotyczące standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi określa wartości dopuszczalne stężeń metali ciężkich w glebach. Dokument klasyfikuje grunty na trzy grupy w zależności od przeznaczenia i określa wartości dopuszczalne indywidualnie dla każdej z grup. Dla grupy A wartość dopuszczalna stężenia ołowiu wynosi 50 mgPb/kg suchej masy. Dla grupy B w zależności od głębokości i wodoprzepuszczalności gruntu stężenie ołowiu może wynosić od 100 do 200 mgPb/kg suchej masy. W gruntach kategorii C wg rozporządzenia może znajdować się aż 1000 mgPb/kg suchej masy [14]. Zakłady przetwarzające odpady, których produkty trafiają bezpośrednio do gleby muszą stosować się do przepisów zawartych w przytoczonym rozporządzeniu. W związku z tym odpady generowane przez zakład podlegają dokładnym badaniom na obecność szkodliwych substancji.

5. Proponowane ekologiczne rozwiązanie zagospodarowania jednorocznych ogniw perowskitowych $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Bazując na podanej powyżej analizie jakościowej paneli perowskitowych $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ przygotowanych przez naniesienie ogniw perowskitowych na celulozę NaturaFlex i dołożenie elektrod z czystego srebra, powołano projekt mający na celu zbadanie ich możliwego bezpiecznego przetworzenia po okresie użytkowania. Roboczo nazwano je perowskitami $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ w odmianie BIO.

Autorzy niniejszego artykułu postanowili tak przygotowane ogniwa przetwarzać w biogazowni trzeciej generacji i sprawdzić, jak będzie on wpływał na ogólną zawartość ołowiu w stałym produkcie procesu fermentacji (stabilizacji). W biogazowniach takich, materiał organiczny jest poddawany wstępnej obróbce termicznej w procesie eksplozji parowej. Zarówno woda jak i para wodna do tego procesu są zwracane z procesu technologii samej biogazowni, nie stanowią więc dodatkowego zużycia wody, jak i nakładu energii. W wyniku pracy na materiale rolniczym, tzw. substracie (np. zielonce, odpadach biodegradowalnych i odpadach z ubojni), w wyniku fermentacji beztlenowej otrzymuje się biogaz (ok. 55 % metanu) oraz stabilizat, który jako nawóz w kategorii R 10 [15], może być bezpośrednio rozprowadzany na pola uprawne. Poferment taki jest więc materiałem w pełni kompostowalnym. Aby oszacować wpływ ołowiu w stabilizacie, dodano perowskit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ do substratu i wyliczono wzrost zawartości ołowiu w stabilizacie. W tym celu zbadano zawartość ołowiu w przykładowej, realnie działającej biogazowni rolniczej.

W próbce dostarczonej przez biogazownię, w postaci stabilizatu po procesie fermentacji znajdowało się 8,718 mg Pb/kg s.m. Jest to wartość niska w porównaniu z dopuszczalnymi wartościami, ale reprezentatywna dla tej

branży. Taki odpad nie stanowi zagrożenia skażeniem łożyskami i może być wykorzystany zgodnie z procesem R10 (Obróbka na powierzchni ziemi przynosząca korzyści dla rolnictwa lub poprawę stanu środowiska) w glebie każdej kategorii (pod warunkiem, że spełnia dodatkowo wymagania dotyczące stężenia innych szkodliwych pierwiastków).

W analizowanym perowskitcie $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ołów stanowi 33,42% masy. Na 1kg tego perowskitu przypadnie 334,200 mg ołowiu. Jeżeli by analizować biodegradowalność samego perowskitu tego typu, to jest to wartość niedopuszczalna biorąc pod uwagę przytoczone wartości maksymalne. Nie można więc ogniwa perowskitowego, nawet tak przygotowanego, bezpośrednio kompostować w glebie. Zbyt duże stężenie szkodliwego ołowiu mogłoby w znaczny sposób przyczynić się do lokalnego skażenia środowiska, a co za tym idzie wpłynąć niekorzystnie na działanie ekosystemów. Można go jednak połączyć z masą zieloną trafiającą do biogazowni.

6. Ogniwa perowskitowe jako element zrównoważonego rozwoju gminy

Biogazownia, powstająca w jednej z podkrakowskich gmin będzie zużywała 1700 ton substratu (masy zielonej) rocznie (dodając do procesu dodatkowo ok. 3600 ton wody). Oprócz przetwarzania odpadów organicznych od mieszkańców, będzie przetwarzać również masę zieloną pozyskiwaną od rolników. Wyprodukowane dla celów badawczych perowskity $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -BIO (NaturaFlex zawiera 70 % celulozy) jak najbardziej stanowią materiał interesujący dla biogazowni jako uzupełnienie substratu. Analizując zawartość ołowiu w perowskitach tego typu oraz zawartość ołowiu w zielonym substracie, łatwo można wykazać, że dodatek 10 kg perowskitu BIO do substratu trafiającego do tej biogazowni w skali roku, nie spowoduje istotnego wzrostu stężenia ołowiu w stabilizacie. Ze względu na fakt, że perowskity $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ są ogniwami cienkowarstwowymi, warstwa robocza perowskitu ma grubość ok. 300 nm, tak więc masa 10 kg perowskitu będzie wystarczająca do pokrycia ok. 8000 m² paneli fotowoltaicznych. Jest to mniej więcej ilość, jaką planuje się docelowo wprowadzić na terenie całej gminy dla celów mikrogeneracji energii elektrycznej. Odpowiada to ok. 500 kWp zainstalowanej mocy elektrycznej w mikrogeneracji, co może przynieść uzysk ok. 400.000 kWh energii elektrycznej o rynkowej wartości 300.000 zł rocznie. Przeprowadzając rachunek ekonomiczny jednorocznych ogniw należałoby założyć, że ich cena zakupu musiała być mniejsza niż wartość wyprodukowanej energii elektrycznej. Z prostego wyliczenia wynika, że cena poniżej 37 zł za m² ogniwa perowskitowego byłaby atrakcyjna dla potencjalnych klientów. Aktualne kalkulacje produkcyjne wskazują na możliwość uzyskania niższej ceny sprzedaży dla wymiennych jednorocznych perowskitowych „liści” przy założeniu ich masowej produkcji. Warto zauważyć, że po okresie użytkowania 8000 m² paneli BIO dostarczy również ok. 2 ton podkładowego materiału NaturaFlex, za które biogazownia jest w stanie zapłacić. Mając na uwadze fakt, że gmina ta ma plany budowy trzech biogazowni, oraz fakt, że sama biogazownia jest zainteresowana zakupem takich paneli bezpośrednio od mieszkańców gminy, można zakładać, że perowskitowe panele fotowoltaiczne typu BIO będą z powodzeniem przetwarzane przez biogazownię. Analizując proponowany model okazuje się, że po jednokrotnym koszcie zainstalowania fotowoltaicznego „drzewa” można uznać, że wiele gospodarstw domowych będzie skłonnych co roku kupować określoną ilość „liści perowskitu BIO” w formie standardowych elastycznych paneli PV. Po zainstalowaniu ich (co będzie czynnością podobną do rozwieszania plakatów na przygotowanych wcześniej ramach) właściciele, zgodnie z obowiązującym prawem energetycznym, będą mogli liczyć na redukcję rachunków za energię elektryczną przez własną mikrogenerację zielonej energii. Po okresie użytkowania, będą musieli oddać (lub odsprzedać) takie moduły wraz z odpadami biodegradowalnymi do lokalnej biogazowni, co będzie podstawą do zakupu następnych „liści” (podobnie jak ma to dziś miejsce z akumulatorami ołowiowymi).

7. Efekty środowiskowe

Obliczając proporcję ołowiu dla biogazowni pracującej w gminie o liczbie mieszkańców, która będzie potrzebowała ok 5302 ton substratu o zawartości 8,718 g Pb/Mg s.m. wynika, że w stabilizacie będzie ok. 1,8 kg ołowiu pochodzenia naturalnego [16].

Dodając do tego 3,34 kg ołowiu z 10 kg perowskitu BIO otrzymujemy sumarycznie 5,14 kg ołowiu rocznie, czyli 24,88 gPb/Mg s.m. stabilizatu [17]. Ilość ta zaklasyfikuje suchą masę stabilizatu jako klasę A, czyli najbardziej restrykcyjną. Warto zauważyć, że wprowadzana ilość ołowiu jest równa jednemu akumulatorowi samochodowemu rozkładającemu się gdzieś na powietrzu na terenie tej gminy. Ważne jest również, że poziom zapotrzebowania rzędu 10 kg na perowskit BIO będzie osiągnięty po kilku latach budowania infrastruktury „drzew PV”, więc można zakładać, że jeżeli nawet nie zostanie zastosowany proces odzysku ołowiu i srebra po eksplozji parowej (co jest planowane w etapie masowego wdrożenia systemu), a przed produkcją biogazu z paneli PV w formie liści BIO to potencjalnie stężenie tych pierwiastków w pofermencie nie będzie istotne i

zmieści się w powołanych normach. Można więc będzie uznać, że mieszanka zawierająca poferment z masy zielonej wraz z panelami BIO będzie materiałem biodegradowalnym nie wnoszącym żadnych zagrożeń środowiskowych.

Z drugiej strony, każda MWh wyprodukowanego z paneli perowskitowych BIO prądu elektrycznego nie tylko będzie tańsza dla posiadacza takiej mikroelektrowni, redukując jego osobiste rachunki za energię elektryczną, ale jeszcze będzie powodowała znaczny dodatni wpływ środowiskowy. Po pierwsze, wyprodukowana na miejscu 1 MWh będzie zapobiegała konieczności wyprodukowania 3 MWh w elektrowni konwencjonalnej, co wymaga spalania tam ok. 1,4 Mg węgla kamiennego. Zysk z redukcji emisji CO₂ jest szacowany na ok. 0,6 – 2,3 ton (z każdej 1Wp zainstalowanego PV) nie wyemitowanego do atmosfery CO₂. [22] Po drugie, proponowany model daje rozwiązanie problemu zagospodarowania odpadu, jakim staną się moduły PV (tego typu) po okresie ich użytkowania. Odbiór ich przez biogazownię, spowoduje odzyskanie zawartej w nich energii chemicznej, która w postaci biogazu trafi do lokalnej społeczności. W końcu przetworzone panele – a właściwie ich pracujące wkłady w postaci „liści PV” trafią w bezpieczny sposób do ziemi, jako nawóz nieprzekraczający dopuszczalnych stężeń metali ciężkich, pomimo, że moduły takie będą je zawierały. Projekt fotowoltaicznych biodegradowalnych drzew będzie zrealizowany testowo od roku 2016 na terenie jednej z podkrakowskich gmin.

8. Podsumowanie i wnioski

Celem artykułu było przedstawienie urządzenia stanowiącego źródło energii odnawialnej, które po wykorzystaniu może być poddane procesom biodegradacji z odzyskiem energii, dzięki czemu nie będą wytwarzane uciążliwe odpady i zredukowany będzie wpływ na środowisko.

Analizowane w niniejszej pracy fotowoltaiczne ogniwo perowskitowe CH₃NH₃PbI₃, charakteryzuje się stosunkowo krótkim czasem efektywnego pozyskiwania energii. Jego laboratoryjne próbki wykazują stabilność składu i właściwości przez ponad miesiąc. Jako materiał na bazie związków organicznych może być w pełni poddawane procesom recyklingu organicznego w procesie kompostowania.

Zaproponowane rozwiązanie pozwoli na zrównoważoną gospodarkę w gminie integrującą energetykę, gospodarkę odpadami skierowaną na recykling organiczny, przy uwzględnieniu ekonomiki proponowanych rozwiązań. Prace nad podobnymi panelami trwają na całym świecie [23], niniejsza propozycja doskonale wpisuje się w ten trend. Stanowi również rozwiązanie o dużym potencjale dla naszego kraju, ponieważ, całość rozwiązania powstało w Polsce (perowskit CH₃NH₃PbI₃ został opracowany w Saule Sp. z o.o. z Wrocławia, panele BIO w formie liści na PK i BES sp z o.o. w Krakowie) i potencjalnie w Polsce będzie prowadzona ich masowa produkcja. Zaproponowane zastosowanie na przykładzie przeanalizowanej gminy pokazuje możliwość rozwiązań, które stanowią doskonały przykład zamykania obiegów energetycznych, materiałowych i finansowych, wdrażając w ten sposób zasady zrównoważonego rozwoju gminy.

Literatura

1. Directive 2002/91/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2002 on the energy performance of buildings (EPBD)
2. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Dz.U.UE.L.08.312.3)
3. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE (Dz. U. UE L 09.140.16)
4. Online: <http://ec.europa.eu/eurostat/web/environmental-data-centre-on-natural-resources/natural-resources/energy-resources/solar-energy> [dostęp: 28.05.2015]
5. online: <http://www.nrel.gov/docs/fy13osti/56776.pdf> [dostęp: 28.05.2015]
6. Klugman-Radziemska E., Ostrowski P., Lewandowski W.M., *Aspekty ekologiczne i ekonomiczne recyklingu krzemowych ogniw i modułów fotowoltaicznych*, Nafta-Gaz, 2010, 481–485
7. <http://kopalniawiedzy.pl/wirus-M13-ogniwa-DSSC-nanorurki,12963> [dostęp: 28.05.2015]

8. Malinkiewicz O., *I want to build solar cells thinner than a human hair*, New Scientist, [Online dostęp: 15.01.2015]. Dostępny online: <http://www.newscientist.com/article/mg22429940.300-i-want-to-build-solar-cells-thinner-than-a-human-hair> [dostęp: 28.05.2015]
9. Short description of the norm EN 13432:2000, Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation- Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging, 2004, 13432
10. "About Nature Flex™." online: <http://www.innoviafilms.com/NatureFlex/About-NatureFlex.aspx>. [dostęp: 20.12.2014].
11. Hławiczka S., *Prace Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych: Metale ciężkie w środowisku*. Białystok: Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, 2008.
12. Bryson, B. *The short history of nearly everything*. Broadway Books, 2004.
13. <http://www.kobize.pl> [dostęp: 28.05.2015]
14. Roporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, Dz. U. z 2001 r. Nr 62, poz. 627 i Nr 115, poz. 1229 oraz z 202 r. Nr 74, poz. 676, Nr 113, poz. 984 i Nr 153, poz. 1271
15. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (2013. 0. 21) zał. 1 Dz. U. 2013. 0. 21
16. New Scientist, Nov. 2014 by Andy Extance "Solar's foldable future"
17. Wilk B., *Perowskitowe ogniwa słoneczne (praca inżynierska)*, Politechnika Krakowska, 2015
18. Ashutosh K. D, Garima T., Bikramjit B., Characterization of hydroxyapatite-perovskite (CaTiO₃) composites: Phase evaluation and cellular response. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 95 B (2) 2010, s. 320 – 329.
19. Darder M., D., Aranda P., Ruiz-Hitzky E., Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials, w: *Advanced Materials* 19 (10) 2007 s. 1309 – 1319
20. Janczur K., L., Z. Szymandera J., *Elektrociepłownie biogazowe Aufwind i ich technologia*, w: *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska Vol. 6, 2007*
21. Jiandong F., Baohua J., Min G., Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells, w: *Photonics Research*, Vol. 2, Issue 5, 2014 s. 111-120 <http://dx.doi.org/10.1364/PRJ.2.000111>
22. Kulgman–Radziemska, E., *Praktyczne wykorzystanie energii słonecznej* w: http://www.google.pl/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCEQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.oze.opole.pl%2Fzalacznik.php%3Fid%3D355%26element%3D471&ei=9VL8VJL4HISfyAOO24DYCw&usq=AFQjCNG9VJyAwwBJFYAv08w1LBe9gjt4lg&sig2=xK8LMfYqphIsbxOJMWY_0Q&bv=bv.87611401,d.bGQ, [dostęp: 28.05.2015]
23. [<http://www.nature.com/srep/2013/130325/srep01536/full/srep01536.html>] [dostęp: 28.05.2015]
24. Qifan X., Zhicheng H., Chen S., Ziming Ch. Fei H., Hin-Lap Y., Yong C., Metallohalide perovskite-polymer composite film for hybrid planar heterojunction solar cells, w: *RSC Adv.*, 2015,5, 775-783, DOI: 10.1039/C4RA11739E
25. Pilawski M., *Systemy likwidacji odpadów z odzyskiem energii*, w: *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska Vol 10, 2008*
26. Klugmann-Radziemska, E., *Fotowoltaika w teorii i praktyce*, Wydawnictwo BTC Legionowo 2010, ISBN: 978-83-60233-58-0