



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

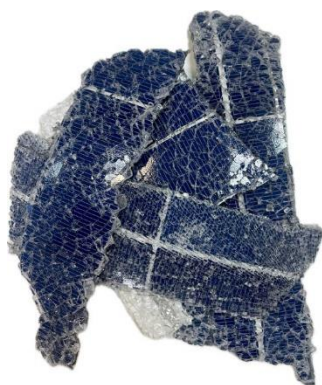
Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

**Επίδραση Οργανικών Διαλυτών στην Εκχύλιση Πολύτιμων Στοιχείων από
Φωτοβολταϊκά Πάνελ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΣΙΦΟΥ



Χανιά, Ιούλιος 2025



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

**Επίδραση Οργανικών Διαλυτών στην Εκχύλιση Πολύτιμων Στοιχείων από
Φωτοβολταϊκά Πάνελ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΣΙΦΟΥ

Τριμελής Επιτροπή

Γιαννής Απόστολος

Καστανάκη Ελένη

Γουρνής Δημήτριος

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Απόστολο Γιαννή, για την ανάθεση ενός επίκαιρου και ιδιαίτερα ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στην κα Ελένη Καστανάκη, για την αμέριστη βοήθεια, τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις και την στήριξή της τόσο κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων όσο και στη διαδικασία συγγραφής της εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Καλλίθρακα-Κόντο για τη συμβολή του στις αναλύσεις XRF.

Ιδιαίτερη μνεία θα ήθελα να κάνω στον επιστημονικό συνεργάτη κ. Ιωάννη Μουκαζή για την υποστήριξή του και τη συνεισφορά του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερος τη συνάδελφο και φίλη μου Ραφαέλα Αθανασιάδου για τη συνεργασία και την αρωγή της στην πειραματική διαδικασία, καθώς και την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την ηθική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της απαιτητικής προσπάθειας.

Περίληψη

Η αύξηση των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής έχει επιταχύνει τη μετάβαση σε φιλικές προς το περιβάλλον μορφές ενέργειας, με τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) να αποτελούν κεντρικό άξονα στη στρατηγική ενεργειακής πολιτικής. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από φωτοβολταϊκά (Φ/Β) συστήματα γνώρισε ραγδαία ανάπτυξη μετά το 2000, οδηγώντας σε μαζική εγκατάσταση πάνελ πρώτης γενιάς, κυρίως βασισμένων σε μονοκρυσταλλικό και πολυκρυσταλλικό πυρίτιο. Δεδομένης της μέσης διάρκειας ζωής ενός πάνελ (20–25 έτη), αναμένεται τις επόμενες δεκαετίες σημαντικός όγκος φωτοβολταϊκών αποβλήτων, γεγονός που καθιστά αναγκαία την εφαρμογή τεχνολογιών ανακύκλωσης σύμφωνα με τις αρχές της κυκλικής οικονομίας. Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη της υδροθερμικής εκχύλισης αργύρου (Ag) από απόβλητα Φ/Β πάνελ πυριτίου, με τη χρήση ήπιου οργανικού οξέος, συγκεκριμένα οξαλικού οξέος (ΟΑ). Ο άργυρος, αν και σε μικρή περιεκτικότητα, αποτελεί πολύτιμο μέταλλο για την οικονομική βιωσιμότητα της ανακύκλωσης Φ/Β, λόγω της υψηλής αγοραστικής του αξίας. Η πειραματική διαδικασία περιέλαβε αρχικά θερμική και χημική προεπεξεργασία των κυψελών (αφαίρεση προστατευτικών στρωμάτων EVA και αλουμινίου), ακολουθούμενη από υδροθερμική εκχύλιση υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Οι βασικές παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η συγκέντρωση του οξαλικού οξέος (1–2 M), η θερμοκρασία (150–210 °C) και ο χρόνος παραμονής (60–150 min), ενώ η αναλογία υγρού προς στερεό (L/S) διατηρήθηκε σταθερή στα 30:1 ml/g. Η βελτιστοποίηση των παραμέτρων έγινε με χρήση της μεθόδου απόκρισης επιφάνειας (Response Surface Methodology - RSM) και πειραματικού σχεδιασμού Box–Behnken. Τα αποτελέσματα ανέδειξαν τη συγκέντρωση ως τον καθοριστικότερο παράγοντα στην απόδοση της εκχύλισης, ενώ υψηλές θερμοκρασίες ενίσχυσαν σημαντικά την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης ήταν θερμοκρασία 210 °C, 1 M συγκέντρωση και χρόνος παραμονής 60 min, επιτυγχάνοντας υψηλές αποδόσεις ανάκτησης Ag. Συγκριτικά, η εκχύλιση με ισχυρό ανόργανο οξύ (65% HNO₃) εμφάνισε σαφώς υψηλότερη αποδοτικότητα, υποδεικνύοντας την ανάγκη περαιτέρω βελτιστοποίησης φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων. Συνολικά, η προσέγγιση αυτή συμβάλλει στην ανάπτυξη πράσινων τεχνολογιών ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων από Φ/Β απόβλητα, ενισχύοντας τη βιωσιμότητα και την αποδοτικότητα του κύκλου ζωής των ΑΠΕ.

Abstract

The impacts of climate change have accelerated the transition toward environmentally friendly energy sources, with Renewable Energy Sources (RES) becoming a central pillar of energy transition strategies. Since 2000, electricity generation from photovoltaic (PV) systems has experienced significant growth, resulting in the widespread installation of first-generation panels, primarily based on monocrystalline and polycrystalline silicon. Given the average service life of a PV panel (20–25 years), a considerable volume of PV waste is expected in the coming decades, highlighting the urgent need for recycling technologies aligned with circular economy principles. This thesis focuses on the hydrothermal leaching of silver (Ag) from silicon-based end-of-life PV panels, using a mild organic acid, specifically oxalic acid (OA). Despite its low concentration in PV cells, silver is a valuable metal with a high market value, which renders its recovery economically important. The experimental procedure included thermal and chemical pretreatment of the cells (removal of EVA and aluminum layers), followed by hydrothermal leaching under controlled conditions. The main parameters investigated were oxalic acid concentration (1–2 M), temperature (150–210 °C), and residence time (60–150 min), while the liquid-to-solid (L/S) ratio was kept constant at 30:1 ml/g. Process optimization was performed using Response Surface Methodology (RSM) with a Box–Behnken experimental design. Results indicated that acid concentration was the most influential factor in Ag recovery, while elevated temperatures further enhanced the leaching efficiency. Optimal leaching conditions were determined as 210 °C, 1 M OA, and a reaction time of 60 min, achieving high silver recovery yields. In comparison, leaching with strong inorganic acid (65% HNO₃) exhibited significantly higher efficiency, underscoring the need for further optimization of environmentally benign methods. Overall, this approach contributes to the development of green technologies for the recovery of critical metals from PV waste, promoting the sustainability and efficiency of RES life cycles.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Abstract.....	2
Κατάλογος Εικόνων	5
Κατάλογος Πινάκων	6
Κατάλογος Διαγραμμάτων	7
Συντομογραφίες	8
1. Εισαγωγή	9
2. Θεωρητικό Υπόβαθρο	11
2.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας	11
2.1.1 Θαλάσσια Ενέργεια	11
2.1.2 Υδροηλεκτρική Ενέργεια	12
2.1.3 Αιολική Ενέργεια.....	12
2.1.4 Γεωθερμία	13
2.1.5 Βιομάζα.....	13
2.1.6 Ηλιακή Ενέργεια	14
2.2 Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία.....	15
2.2.1 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο.....	15
2.2.2 Φωτοβολταϊκό Στοιχείο.....	16
2.2.3 Φωτοβολταϊκό Πλαίσιο	16
2.2.3 Δομή Φωτοβολταϊκού Πάνελ	17
2.3 Τεχνολογίες Φωτοβολταϊκών Πλαισίων	18
2.3.1 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια 1 ^{ης} Γενιάς.....	18
2.3.2 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια 2 ^{ης} Γενιάς.....	19
2.3.3 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια 3 ^{ης} Γενιάς.....	21
2.4 Φωτοβολταϊκά Απόβλητα & Σχετική Νομοθεσία	23
2.4.1 Φωτοβολταϊκά Απόβλητα.....	23
2.4.2 Νομοθεσία.....	25
2.5 Επεξεργασία και Ανάκτηση Υλικών Φωτοβολταϊκών Πάνελ	26
2.5.1 Προεπεξεργασία.....	26
2.5.3 Εκχύλιση.....	27
2.5.4 Μέθοδοι για ανάκτηση αργύρου από Φ/Β πάνελ 1ης γενιάς	28
2.6 Υδροθερμική Τεχνολογία	30
2.6.1 Υδροθερμική επεξεργασία για ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων.....	30
2.6.1 Υδροθερμική επεξεργασία στα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού.....	32

3. Πειραματικό Μέρος	34
3.1. Συλλογή Φωτοβολταϊκού Πάνελ.....	34
3.2 Προεπεξεργασία Φωτοβολταϊκών.....	35
3.3 Πειραματική Διαδικασία	39
3.3.1 Παρασκευή Υδατικών Διαλυμάτων	39
3.3.2 Υδροθερμική Επεξεργασία	40
3.4 Πειραματικός Σχεδιασμός	42
3.5 Πρώτη Σειρά Πειραμάτων	43
3.6 Δεύτερη Σειρά Πειραμάτων	43
3.7 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης	44
3.8 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Φωτοβολταϊκών Κελιών (XRF)	45
4. Αποτελέσματα	47
4.1 Χαρακτηρισμός Φωτοβολταϊκού Πάνελ	47
4.2 Αποτελέσματα Ανάκτησης Αργύρου	48
4.3 Σύγκριση με εκχύλιση αργύρου με νιτρικό οξύ	59
5. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	60
5.1 Συμπεράσματα	60
5.2 Μελλοντική Έρευνα.....	62
Βιβλιογραφία	63

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Διάταξη παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από τον κυματισμό της θάλασσας.....	11
Εικόνα 2: Φράγμα Chief Joseph Dam.....	12
Εικόνα 3:Αιολικό πάρκο στην Ελλάδα.....	12
Εικόνα 4:Σχηματική αναπαράσταση ενός πρότυπου γεωθερμικού συστήματος.....	13
Εικόνα 5:Ηλιακός θερμοσίφωνας.....	14
Εικόνα 6:Φωτοβολταϊκό Πάρκο.....	14
Εικόνα 7:Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας φωτοβολταϊκού στοιχείου.....	16
Εικόνα 8:Φωτοβολταϊκά στοιχεία συνδεόμενα μεταξύ τους για τη δημιουργία ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου.....	17
Εικόνα 9:Αναλυτική Δομή Φωτοβολταϊκού Πάνελ.....	17
Εικόνα 10:Πολυκρυσταλλικό και Μονοκρυσταλλικό Πάνελ Πυριτίου.....	18
Εικόνα 11:Φωτοβολταϊκά πάνελ άμορφου πυριτίου.....	19
Εικόνα 12: Φωτοβολταϊκά πάνελ καδμίου – τελλουρίου.....	20
Εικόνα 13:Φωτοβολταϊκά πάνελ (CIGS) και (CIS).....	20
Εικόνα 14:Φωτοβολταϊκά thin film.....	21
Εικόνα 15: Dye-sensitized solar cells.....	21
Εικόνα 16:Perovskite solar cells.....	22
Εικόνα 17:Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα στην Ε.Ε Eurostat (2020).....	23
Εικόνα 18:Χειρωνακτικός διαχωρισμός με σπαθοσέγα.....	35
Εικόνα 19:Τα πορσελάνινα δοχεία όπως βγήκαν από τον κλίβανο.....	35
Εικόνα 20:Διαχωρισμός Tedlar με μαχαίρι.....	36
Εικόνα 21:Διήθηση μίγματος τολουόλιο - φ/β πάνελ.....	36
Εικόνα 22:Κόσκινα διαφορετικών διαμέτρων.....	37
Εικόνα 23:Χειρωνακτική διαλογή.....	37
Εικόνα 24:Δείγμα γυαλιού (πάνω αριστερά), Φ/Β πάνελ (πάνω δεξιά) και μίγματος (κάτω στη μέση).....	37
Εικόνα 25:Λειοτρίβηση πριν.....	38
Εικόνα 26:Λειοτρίβηση μετά.....	38
Εικόνα 27:Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων οξαλικού οξέος 1 M και 2M.....	39
Εικόνα 28:Οι υδροθερμικοί αντιδραστήρες στον φούρνο.....	40
Εικόνα 29: Οι υδροθερμικοί αντιδραστήρες στο ενυδρείο.....	41
Εικόνα 30:Μέρη υδροθερμικού αντιδραστήρα.....	41
Εικόνα 31:Φιλτραρισμένο δείγμα.....	42
Εικόνα 32:Μηχάνημα ατομικής απορρόφησης.....	44
Εικόνα 33:Μηχάνημα ατομικής απορρόφησης σε λειτουργία.....	45
Εικόνα 34:Εργαστηριακό όργανο για τη φθορισμετρία : Spectro-X Lab Pro.....	46

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1:Διεθνής βιβλιογραφία για μεθόδους ανάκτησης αργύρου από Φ/Β πάνελ 1ης γενιάς.	28
Πίνακας 2:Μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης με πειραματικό σχεδιασμό Box–Behnken.	43
Πίνακας 3:Δοκιμή με μικρότερες συγκεντρώσεις.	43
Πίνακας 4:Χημική σύσταση και πολυκρυσταλλικών κυψελών πυριτίου (p-Si) (σχετική τυπική απόκλιση 0.5–1.5%).	47
Πίνακας 5: Αποτελέσματα εκχύλισης Ag με χρήση οξαλικού οξέος με πολυκρυσταλλικό Φ/Β πάνελ σε διάφορες συνθήκες.....	48
Πίνακας 6: Ανάλυση διασποράς (ANOVA) των πειραμάτων.....	49
Πίνακας 7::Βέλτιστες συνθήκες για την εκχύλιση του αργύρου με χρήση οξαλικού οξέος.....	57

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από στερεή βιομάζα στην Ευρωπαϊκή Ένωση 2000-2021(Statista).	13
Διάγραμμα 2:Παγκόσμια παραγωγή φωτοβολταϊκού εξοπλισμού το 2021, ανά κατηγορία εξαρτήματος (Statista).	15
Διάγραμμα 3: Παγκόσμια πρόβλεψη για τα απόβλητα φωτοβολταϊκών πάνελ την περίοδο 2016–2050 (Statista).	24
Διάγραμμα 4:Πειραματική Διαδικασία.	34
Διάγραμμα 5:Διάγραμμα Pareto των τυποποιημένων επιδράσεων ($\alpha = 0.05$).	50
Διάγραμμα 6:Διάγραμμα βασικών επιδράσεων.	51
Διάγραμμα 7:Επίδραση της συγκέντρωσης οξαλικού οξέος στην εκχύλιση αργύρου (180 °C, 150 λεπτά).	51
Διάγραμμα 8:Διάγραμμα αλληλεπιδράσεων.	52
Διάγραμμα 9:Διάγραμμα ισοκαμπύλων της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε σχέση με τη συγκέντρωση και τον χρόνο παραμονής.	53
Διάγραμμα 10:Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε συνάρτηση με τον χρόνο (min) και τη συγκέντρωση (M).	53
Διάγραμμα 11:Διάγραμμα ισοκαμπύλων της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε σχέση με τον χρόνο και τη συγκέντρωση.	54
Διάγραμμα 12: Διάγραμμα ισοκαμπύλων της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε σχέση με τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία.	55
Διάγραμμα 13:Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C) και τη συγκέντρωση (M).	55
Διάγραμμα 14:Διάγραμμα ισοκαμπύλων της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε σχέση με το χρόνο και τη θερμοκρασία.	56
Διάγραμμα 15:Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία (°C).	56
Διάγραμμα 16:Διάγραμμα Βελτιστοποίησης (Πρόβλεψη Πολλαπλών Αποκρίσεων)..	57
Διάγραμμα 17: Διάγραμμα υπολοίπων - παρατηρήσεων.	58

Συντομογραφίες

- ♦ **Ag**: Άργυρος (Silver)
- ♦ **AHHE**: Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού
- ♦ **ΑΠΕ**: Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας
- ♦ **BBD**: Box–Behnken Design (Πειραματικός Σχεδιασμός Box–Behnken)
- ♦ **CIGS**: Copper Indium Gallium Selenide (Φωτοβολταϊκή τεχνολογία)
- ♦ **EVA**: Ethylene Vinyl Acetate (Αιθυλένιο-οξικό βινύλιο)
- ♦ **EoL**: End-of-Life (Τέλος κύκλου ζωής)
- ♦ **EU-27**: Ευρωπαϊκή Ένωση - 27 κράτη μέλη
- ♦ **HCl**: Υδροχλωρικό οξύ (Hydrochloric acid)
- ♦ **HNO₃**: Νιτρικό οξύ (Nitric acid)
- ♦ **H₂O₂**: Υπεροξείδιο του υδρογόνου (Hydrogen peroxide)
- ♦ **ICP-MS**: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
- ♦ **LCD-TFT**: Liquid Crystal Display - Thin Film Transistor
- ♦ **L/S**: Liquid-to-Solid Ratio (Αναλογία υγρού προς στερεό)
- ♦ **MT**: Million Tons (Εκατομμύρια τόνοι)
- ♦ **m-Si**: Monocrystalline Silicon (Μονοκρυσταλλικό Πυρίτιο)
- ♦ **OA**: Oxalic Acid (Οξαλικό οξύ)
- ♦ **p-Si**: Polycrystalline Silicon (Πολυκρυσταλλικό Πυρίτιο)
- ♦ **ppb**: parts per billion (Μέρη ανά δισεκατομμύριο)
- ♦ **ppm**: parts per million (Μέρη ανά εκατομμύριο)
- ♦ **PV**: Photovoltaic (Φωτοβολταϊκό)
- ♦ **RES**: Renewable Energy Sources (Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας)
- ♦ **RSD**: Relative Standard Deviation (Σχετική Τυπική Απόκλιση)
- ♦ **RSM**: Response Surface Methodology (Μεθοδολογία Απόκρισης Επιφάνειας)
- ♦ **Si**: Silicon (Πυρίτιο)
- ♦ **XRF**: X-ray Fluorescence (Φθορισμομετρία Ακτίνων Χ)

1. Εισαγωγή

Η ταχεία παγκόσμια εξάπλωση των φωτοβολταϊκών (Φ/Β) εγκαταστάσεων έχει αναδείξει ένα νέο περιβαλλοντικό και τεχνολογικό πρόβλημα: τη διαχείριση των Φ/Β αποβλήτων. Δεδομένης της μέσης διάρκειας ζωής των πλαισίων (~25 έτη), η επιστημονική κοινότητα προβλέπει ότι μέχρι το 2050 θα παραχθούν περίπου 60–70 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων παγκοσμίως, ενώ μόνο στην Ε.Ε. ο όγκος των αποβλήτων αναμένεται να αγγίξει τα 21–35 εκατομμύρια τόνους. Η κυρίαρχη τεχνολογία που αναμένεται να αποσυρθεί αφορά τα πάνελ πυριτίου, με τα πολυκρυσταλλικά να καταλαμβάνουν περίπου το 51%.

Τα Φ/Β πλαίσια περιέχουν υλικά υψηλής οικονομικής και στρατηγικής αξίας. Εκτός από το πυρίτιο και το γυαλί, περιλαμβάνουν μέταλλα όπως άργυρο, μόλυβδο, κασσίτερο και ίνδιο. Ο άργυρος, αν και υπάρχει σε ίχνη (περίπου 10 g/m²), αποτελεί ένα πολύτιμο μέταλλο με αυξανόμενη ζήτηση στη βιομηχανία και αναμένεται έλλειψη του γύρω στο 2030. Η περιεκτικότητα σε άργυρο καθιστά την ανάκτησή του από Φ/Β απόβλητα ιδιαίτερα ελκυστική, ειδικά όταν η περιεκτικότητα υπερβαίνει τα 600 g/τόνο υλικού.

Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας και της ανάγκης βιώσιμης διαχείρισης των Απόβλητων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), η ανακύκλωση αποτελεί την πλέον ενδεδειγμένη λύση για τα Φ/Β απόβλητα. Η θερμική και η υδροθερμική επεξεργασία αναδεικνύονται ως κατάλληλες τεχνικές για την εξαγωγή πολύτιμων μετάλλων. Η υδροθερμική τεχνολογία, συγκεκριμένα, αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον προσέγγιση, που χρησιμοποιεί ήπια θερμοκρασία (>90 °C) και πίεση σε υδατικό μέσο, μειώνοντας τη χρήση τοξικών χημικών και το ενεργειακό κόστος σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους.

Πρόσφατες μελέτες επικεντρώνονται στη χρήση οργανικών οξέων, όπως το κιτρικό και το οξαλικό οξύ, αντί των ανόργανων οξέων (π.χ. HNO₃), προκειμένου να μειωθεί η περιβαλλοντική επιβάρυνση. Πειράματα έχουν δείξει ότι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) σε ορισμένες περιπτώσεις ενισχύει την απόδοση εκχύλισης του αργύρου. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας είναι η θερμοκρασία, η συγκέντρωση οξέος, ο χρόνος παραμονής, η αναλογία στερεού προς υγρό, η μορφή του δείγματος (αλεσμένο/μη) και η ανάδευση. Για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων της υδροθερμικής διεργασίας, εφαρμόστηκε ο σχεδιασμός πειραμάτων Box–Behnken, ένας τύπος απόκρισης επιφάνειας (Response Surface Methodology – RSM), ο οποίος επιτρέπει την αξιολόγηση των κύριων και αλληλοεπιδρώντων επιδράσεων μεταξύ των μεταβλητών με περιορισμένο αριθμό πειραμάτων. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για περιπτώσεις όπου απαιτείται προσδιορισμός των

βέλτιστων συνθηκών διεργασίας, ελαχιστοποιώντας παράλληλα το κόστος και τον πειραματικό φόρτο.

Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει στην αποδοτική ανάκτηση αργύρου από φωτοβολταϊκά πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου (p-Si) στο τέλος του κύκλου ζωής τους, μέσω υδροθερμικής εκχύλισης με τη χρήση ήπιου οργανικού οξέος (οξαλικό οξύ). Οι οργανικές ενώσεις επιλέχθηκαν για την ικανότητά τους να λειτουργούν σε ήπιες συνθήκες, περιορίζοντας την παραγωγή τοξικών αποβλήτων και προσφέροντας φιλικές προς το περιβάλλον εναλλακτικές λύσεις. Η επίδραση των παραμέτρων της διεργασίας (συγκέντρωση οξέος, χρόνος παραμονής και θερμοκρασία) μελετήθηκε συστηματικά μέσω πειραματικού σχεδιασμού επιφάνειας απόκρισης (RSM), ώστε να εντοπιστούν οι βέλτιστες συνθήκες ανάκτησης. Η ανάπτυξη βιώσιμων τεχνολογιών ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων, όπως ο άργυρος, από φωτοβολταϊκά απόβλητα αποτελεί κρίσιμο βήμα για την ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας και τη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της ενεργειακής μετάβασης.

2. Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Η ανανεώσιμη ενέργεια μπορεί να οριστεί ως η ενέργεια που αντλείται από τις επαναλαμβανόμενες ροές ενέργειας που υπάρχουν μόνιμα στο φυσικό περιβάλλον. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) θεωρούνται ανεξάντλητες σε χρονική κλίμακα συμβατή με την ανθρώπινη δραστηριότητα, ενώ επιβαρύνουν ελάχιστα ή καθόλου το περιβάλλον κατά την παραγωγή ενέργειας (Twidell, 2006).

Οι ενέργειες που εντάσσονται στις ΑΠΕ είναι οι παρακάτω:

- ♦ Θαλάσσια Ενέργεια
- ♦ Υδροηλεκτρική Ενέργεια
- ♦ Αιολική Ενέργεια
- ♦ Γεωθερμία
- ♦ Βιομάζα
- ♦ Ηλιακή Ενέργεια

2.1.1 Θαλάσσια Ενέργεια

Οι θάλασσες και οι ωκεανοί διαθέτουν τεράστιες ποσότητες ενέργειας και η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω αυτών είναι αντικείμενο έρευνας ήδη από τη δεκαετία του 1960. Στην παρούσα χρονική περίοδο έχουν αναπτυχθεί ελάχιστες εμπορικές εγκαταστάσεις που να παράγουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Οι κύριες εφαρμογές αξιοποίησης ενέργειας που προέρχεται από τις θάλασσες και τους ωκεανούς είναι: η παλιρροϊκή ενέργεια, η ενέργεια από τα κύματα της θάλασσας και η ωκεάνια ενέργεια.



Εικόνα 1: Διάταξη παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από τον κυματισμό της θάλασσας

2.1.2 Υδροηλεκτρική Ενέργεια

Η υδροηλεκτρική ενέργεια προκύπτει από τη μετατροπή της δυναμικής ενέργειας του νερού σε ηλεκτρική, όταν αυτό ρέει από μεγαλύτερο υψόμετρο προς χαμηλότερο, εξαιτίας της βαρύτητας. Συνήθως, μεγάλες ποσότητες νερού συγκρατούνται από φράγματα, δημιουργώντας υψομετρική διαφορά και αποθηκευμένη ενέργεια. Όταν ανοίγουν οι πύλες του φράγματος, το νερό διοχετεύεται με μεγάλη ταχύτητα και πίεση μέσω αγωγών, προκαλώντας την περιστροφή ενός μηχανικού συστήματος που θέτει σε λειτουργία ηλεκτρογεννήτρια. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω φυσικών και ανανεώσιμων διεργασιών (Σαλτζίδης & Αραποστάθης, 2019) (Στουρνάρας, 2012).



Εικόνα 2: Φράγμα Chief Joseph Dam.

2.1.3 Αιολική Ενέργεια

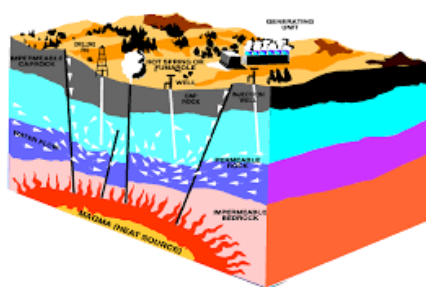
Η αξιοποίηση της αιολικής ενέργειας βασίζεται στη μετατροπή της ενέργειας που φέρει ο άνεμος σε ηλεκτρική, μέσω της λειτουργίας ανεμογεννητριών. Οι μηχανισμοί αυτοί εκμεταλλεύονται την ταχύτητα του ανέμου προκαλώντας την περιστροφή των πτερυγίων τους, γεγονός που οδηγεί τελικά στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Οι περισσότερες εγκαταστάσεις εντοπίζονται σε ηπειρωτικές περιοχές.



Εικόνα 3: Αιολικό πάρκο στην Ελλάδα.

2.1.4 Γεωθερμία

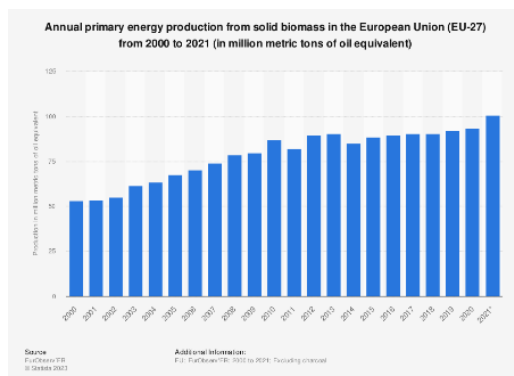
Η γεωθερμική ενέργεια αποτελεί τη θερμική ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στο υπέδαφος της Γης. Πρόκειται για έναν φυσικό ενεργειακό πόρο που, σε ανθρώπινη κλίμακα, θεωρείται πρακτικά ανεξάντλητος. Η θερμοκρασία του εσωτερικού της Γης αυξάνεται συναρτήσει του βάθους και ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται αυτό ονομάζεται γεωθερμική βαθμίδα. Η γεωθερμική βαθμίδα δεν είναι ίδια ούτε σε όλες τις περιοχές της Γης, ούτε σε όλη την έκταση του βάθους της. Συγκεκριμένα, κοντά στην επιφάνεια της Γης, η μέση γεωθερμική βαθμίδα εκτιμάται περίπου στους 30 °C/ km (Τσούτσος & Κανάκης, 2013).



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση ενός πρότυπου γεωθερμικού συστήματος.

2.1.5 Βιομάζα

Η βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων από γεωργικές (φυτικών και ζωικών ουσιών), δασοκομικές και παρεμφερείς βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως επίσης και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων. Η ενέργεια βιομάζας, ή βιοενέργεια, αναφέρεται στη διαδικασία μετατροπής της βιομάζας σε χρήσιμες μορφές ενέργειας, όπως θερμότητα, ηλεκτρική ενέργεια και υγρά καύσιμα (βιοκαύσιμα) (Ε.Ο. 2003/30/ΕΚ).



Διάγραμμα 1: Παραγωγή πρωτογενούς ενέργειας από στερεή βιομάζα στην Ευρωπαϊκή Ένωση 2000-2021(Statista).

2.1.6 Ηλιακή Ενέργεια

Η ηλιακή ενέργεια προέρχεται από τον ήλιο, που είναι η κύρια πηγή δημιουργίας των ΑΠΕ και αποτελεί μια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας. Γι' αυτόν τον λόγο, η χρήση της δεν περιορίζεται ούτε από τοποθεσία ούτε από χρονικό πλαίσιο. Μπορεί να αξιοποιηθεί είτε με θερμικά ηλιακά συστήματα, για την παραγωγή θερμότητας, είτε με τη βοήθεια φωτοβολταϊκών πλαισίων, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.



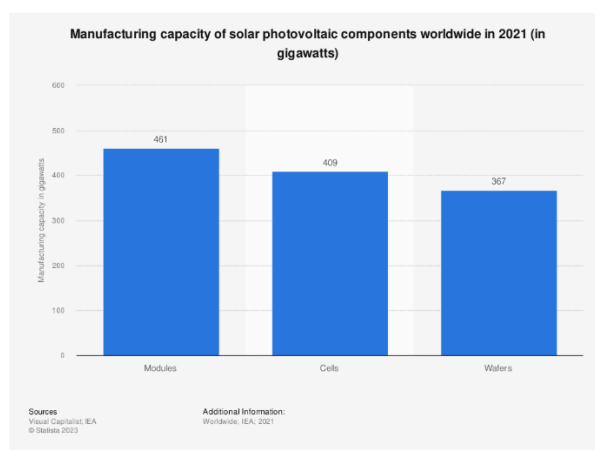
Εικόνα 5: Ηλιακός θερμοσίφωνας.



Εικόνα 6: Φωτοβολταϊκό Πάρκο.

2.2 Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία

Η φωτοβολταϊκή τεχνολογία βασίζεται στη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται όταν φωτόνια από το ηλιακό φως απορροφώνται από φωτοβολταϊκά στοιχεία που αποτελούνται από επαφές p-n ημιαγωγών, συνήθως πυριτίου. Τα φωτόνια που απορροφώνται διεγείρουν τα ηλεκτρόνια, προκαλώντας τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Το φαινόμενο αυτό στηρίζεται στη διάταξη δύο διαφορετικών τύπων ημιαγωγών (p και n), όπου η φωτεινή ακτινοβολία προκαλεί διαχωρισμό φορτίων και κατ' επέκταση ροή ηλεκτρονίων (Τσούτσος & Κανάκης, 2013).



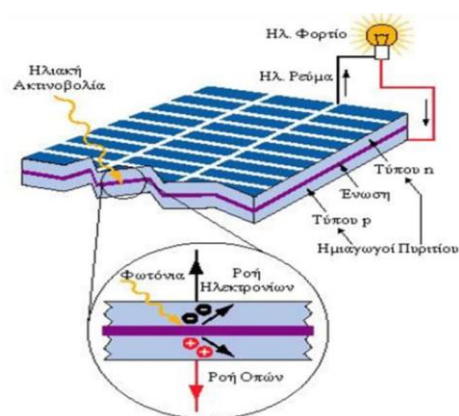
Διάγραμμα 2: Παγκόσμια παραγωγή φωτοβολταϊκού εξοπλισμού το 2021, ανά κατηγορία εξαρτήματος (Statista).

2.2.1 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Με την έκθεση μιας επαφής p-n σε ηλιακή ακτινοβολία, ορισμένα φωτόνια απορροφώνται από το υλικό των ημιαγωγών πρόσμιξης, προκαλώντας τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίου–οπής. Τα ηλεκτρόνια κινούνται προς την περιοχή του ημιαγωγού τύπου n, αυξάνοντας εκεί τη συγκέντρωση αρνητικού φορτίου, ενώ οι οπές μετακινούνται προς την πλευρά τύπου p, με αποτέλεσμα την ενίσχυση του θετικού φορτίου σε αυτήν την περιοχή. Ο διαχωρισμός των φορέων φορτίου δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο, και η συνεχής κίνησή τους προς αντίθετες κατευθύνσεις οδηγεί τελικά στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτή η διαδικασία μετατροπής της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας μιας φωτεινής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια, με την ταυτόχρονη απορρόφηση της φωτεινής ακτινοβολίας από μια διάταξη ημιαγωγίμων υλικών, ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο (Τσούτσος & Κανάκης, 2013).

2.2.2 Φωτοβολταϊκό Στοιχείο

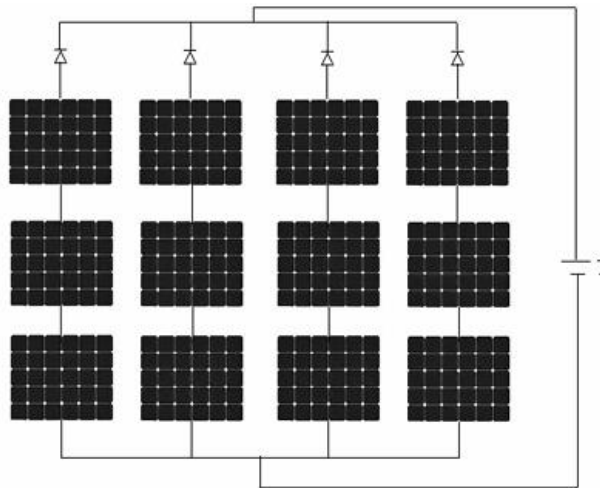
Η βασική λειτουργική μονάδα ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι η επαφή τύπου p-n, στην οποία, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, ενεργοποιείται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο. Το πυρίτιο αποτελεί το κύριο ημιαγωγικό υλικό για την κατασκευή ηλιακών κυψελών παγκοσμίως. Ο συνδυασμός ενός p-τύπου και ενός n-τύπου ημιαγωγού δημιουργεί την επαφή p-n, που αποτελεί τη βασική λειτουργική περιοχή ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου. Μέσω αυτής, και υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, λαμβάνει χώρα το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, το οποίο επιτρέπει τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική (Τσούτσος & Κανάκης, 2013).



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας φωτοβολταϊκού στοιχείου.

2.2.3 Φωτοβολταϊκό Πλαίσιο

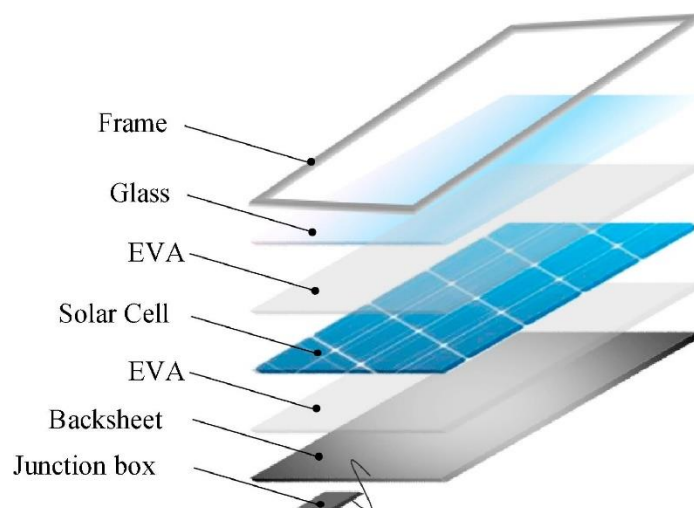
Το φωτοβολταϊκό πλαίσιο δημιουργείται όταν τα επιμέρους φωτοβολταϊκά στοιχεία συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους σε σειρά, ενώ οι επιμέρους σειρές συνδέονται παράλληλα, ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές τιμές τάσης, έντασης και ισχύος. Ο συνδυασμός αυτός συνήθως ενσωματώνεται σε πλαίσιο (μεταλλικό ή πλαστικό) το οποίο προστατεύεται στην επάνω όψη με γυάλινη επιφάνεια. Σε περιπτώσεις όπου δεν υπάρχει περίβλημα, απαιτούνται μονωτικά περιμετρικά μέτρα για την αποφυγή διείσδυσης υγρασίας ή σωματιδίων. Το περίβλημα πρέπει να πληροί αυστηρές προδιαγραφές αντοχής, ώστε να διασφαλίζει την προστασία του συστήματος από δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες, καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 20 και 30 ετών. Επιπλέον, η επαρκής ηλεκτρική μόνωση αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την ασφαλή λειτουργία του φωτοβολταϊκού πλαισίου (Τσούτσος & Κανάκης, 2013).



Εικόνα 8:Φωτοβολταϊκά στοιχεία συνδεδεμένα μεταξύ τους για τη δημιουργία ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου.

2.2.3 Δομή Φωτοβολταϊκού Πάνελ

Στην Εικόνα 9 φαίνονται οι κατασκευαστικές λεπτομέρειες ενός φωτοβολταϊκού πάνελ. Ξεκινώντας από το κάτω μέρος, βρίσκεται το κουτί διακλάδωσης (junction box) με τα καλώδια σύνδεσης. Αμέσως μετά ακολουθεί το οπίσθιο φύλλο (backsheet) και στη συνέχεια ένα στρώμα EVA (αιθυλενο-οξικό βινύλιο), το οποίο λειτουργεί ως υλικό εγκιβωτισμού και συγκόλλησης. Έπειτα, τοποθετούνται τα φωτοβολταϊκά κύτταρα, καλυμμένα ξανά με ένα δεύτερο στρώμα EVA. Όλα αυτά τα στοιχεία προστατεύονται στην εμπρόσθια όψη από ένα φύλλο σκληρυμένου γυαλιού και συγκρατούνται με ένα πλαίσιο από αλουμίνιο.



Εικόνα 9:Αναλυτική Δομή Φωτοβολταϊκού Πάνελ.

2.3 Τεχνολογίες Φωτοβολταϊκών Πλαισίων

2.3.1 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια 1^{ης} Γενιάς

2.3.1.1 Πολυκρυσταλλικό Πάνελ Πυριτίου

Τα φωτοβολταϊκά πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου βασίζονται σε μια πιο απλουστευμένη και οικονομική τεχνολογία σε σύγκριση με τα πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου, καθώς παρασκευάζονται από πυρίτιο μικρότερης καθαρότητας. Η διαδικασία παραγωγής περιλαμβάνει τη χύτευση ενός μπλοκ πυριτίου, το οποίο στη συνέχεια ψύχεται βραδέως, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κρυσταλλικές δομές διαφόρων μεγεθών. Το υλικό κόβεται σε τετραγωνικά στοιχεία, τα οποία έχουν μπλε χρώμα και πάχος που κυμαίνεται μεταξύ 10 και 50 μm . Η ευκολία αυτής της μεθόδου συμβάλλει στη μείωση του κόστους κατασκευής, καθιστώντας τα πολυκρυσταλλικά πάνελ πιο προσιτά. Ωστόσο, εμφανίζουν χαμηλότερες ενεργειακές αποδόσεις, οι οποίες κυμαίνονται περίπου από 11% έως 18% σε συνθήκες εμπορικής χρήσης, ενώ σε εργαστηριακό επίπεδο μπορεί να φτάσουν το 17% έως 20%. Παρ' όλα αυτά, χάρη στην ταχεία εξέλιξη της τεχνολογίας, η απόδοσή τους προσεγγίζει πλέον εκείνη των μονοκρυσταλλικών πάνελ.



Εικόνα 10: Πολυκρυσταλλικό και Μονοκρυσταλλικό Πάνελ Πυριτίου.

2.3.1.2 Μονοκρυσταλλικό Πάνελ Πυριτίου

Μονοκρυσταλλικά ηλιακά κύτταρα κατασκευάζονται από πυρίτιο υψηλής καθαρότητας, το οποίο παράγεται μέσω μιας πολύπλοκης διαδικασίας εξαγωγής μονοκρυσταλλικών ράβδων από τήγμα πυριτίου. Τα κύτταρα αυτά διαθέτουν πάχος περίπου 0.3 mm και χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία φωτοβολταϊκών λόγω της υψηλής τους απόδοσης, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 14% και 18% σε εμπορική κλίμακα, ενώ σε εργαστηριακές συνθήκες έχουν επιτευχθεί αποδόσεις έως και 20–24%. Τα φωτοβολταϊκά πάνελ που βασίζονται σε μονοκρυσταλλικά κύτταρα διακρίνονται από το χαρακτηριστικό σκούρο μπλε χρώμα τους.

2.3.2 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια 2^{ης} Γενιάς

2.3.2.1 Φωτοβολταϊκά Πάνελ με multi-junction κύτταρα

Η συγκεκριμένη τεχνολογία βασίζεται στον συνδυασμό άμορφου πυριτίου (a-Si) και μικροκρυσταλλικού πυριτίου (μc-Si) για την κατασκευή ηλιακών κυττάρων. Η απόδοσή τους κυμαίνεται από 9.8% και μπορεί να φτάσει έως και 16.5% σε εργαστηριακές συνθήκες. Παρ' όλα αυτά, τα συγκεκριμένα κύτταρα καταλαμβάνουν προς το παρόν μικρό ποσοστό της αγοράς, καθώς πρόκειται για τεχνολογία περιορισμένης διάδοσης (Λακιωτάκη, 2015).

2.3.2.2 Φωτοβολταϊκά Πάνελ άμορφου πυριτίου

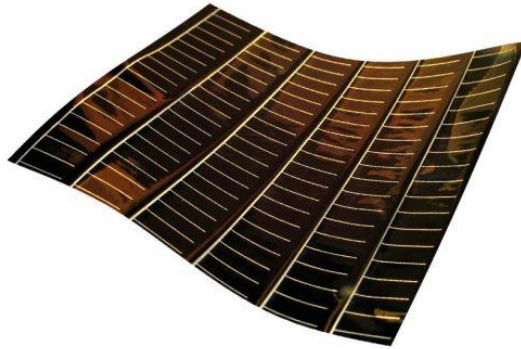
Τα φωτοβολταϊκά πάνελ άμορφου πυριτίου (a-Si) ονομάζονται έτσι λόγω της μη κρυσταλλικής, άτακτης διάταξης των ατόμων του πυριτίου στη δομή τους. Αν και χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση σε σύγκριση με τα κρυσταλλικά φωτοβολταϊκά (με αποδόσεις που φτάνουν έως και το 13%), παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα απορρόφησης φωτός. Το χαμηλό κόστος παραγωγής τους τα καθιστά κατάλληλα για εφαρμογές όπου η υψηλή απόδοση δεν αποτελεί βασική προτεραιότητα. Επιπλέον, ένα σημαντικό πλεονέκτημά τους είναι η αυξημένη θερμική ανθεκτικότητα, καθώς δεν επηρεάζονται σημαντικά από υψηλές θερμοκρασίες. Διατηρούν επίσης σχετικά σταθερή απόδοση υπό συνθήκες διάχυτης ηλιακής ακτινοβολίας, όπως σε περιβάλλοντα με συχνή συννεφιά (Τσούτσος & Κανάκης, 2013).



Εικόνα 11: Φωτοβολταϊκά πάνελ άμορφου πυριτίου.

2.3.2.3 Φωτοβολταϊκά Πάνελ καδμίου – τελλουρίου

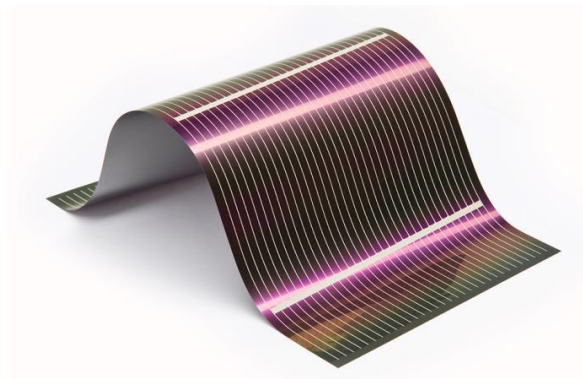
Η συγκεκριμένη τεχνολογία βασίζεται στη χρήση τελλουριούχου καδμίου (CdTe) ως ημιαγωγικού υλικού, το οποίο αποτελεί μια οικονομική επιλογή με ενεργειακή απόδοση που μπορεί να φτάσει έως και το 16%. Σε σύγκριση με τις τεχνολογίες πυριτίου, απαιτείται σαφώς μικρότερη ποσότητα ημιαγωγικού υλικού κατά την κατασκευή. Ωστόσο, τα πάνελ CdTe παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα, όπως η αστάθεια στην απόδοση και οι πιθανές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, λόγω της παρουσίας καδμίου και τελλουρίου, στοιχείων που θεωρούνται τοξικά όταν απαντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις.



Εικόνα 12: Φωτοβολταϊκά πάνελ καδμίου – τελλουρίου

2.3.2.4 Φωτοβολταϊκά πάνελ (CIGS) και (CIS)

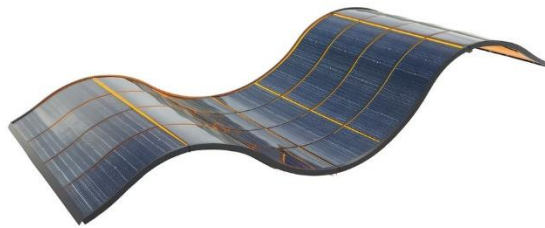
Τα α συγκεκριμένα φωτοβολταϊκά πάνελ, εμφανίζουν ενεργειακή απόδοση της τάξης του 7–12%, ενώ σε εργαστηριακές συνθήκες οι αποδόσεις μπορούν να φτάσουν έως και το 20%. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα της διαδικασίας κατασκευής αυτών των πάνελ οδηγεί σε αυξημένο κόστος παραγωγής. Η τεχνολογία αυτή αξιοποιεί το σπάνιο μέταλλο ίνδιο, το οποίο, χάρη στις ημιαγωγικές ιδιότητές του, χρησιμοποιείται ευρέως και σε άλλα είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (Σαββιλωτίδου, 2015).



Εικόνα 13: Φωτοβολταϊκά πάνελ (CIGS) και (CIS).

2.3.2.5 Φωτοβολταϊκά *thin film*

Τα ηλιακά κύτταρα τεχνολογίας λεπτής μεμβράνης (*thin-film*) αποτελούνται από ένα ή περισσότερα στρώματα ημιαγωγικού υλικού πάχους 1–10 μm , τα οποία εναποτίθενται πάνω σε στερεά υποστρώματα χαμηλού κόστους, όπως γυαλί, πλαστικό ή ανοξείδωτο χάλυβα. Η κατασκευή σε μορφή λεπτών επιστρώσεων μειώνει σημαντικά την απαιτούμενη ποσότητα ημιαγωγού υλικού ανά κυψέλη, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλότερο κόστος παραγωγής σε σύγκριση με τα συμβατικά κύτταρα πυριτίου.



Εικόνα 14: Φωτοβολταϊκά *thin film*.

2.3.3 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια 3^{ης} Γενιάς

2.3.3.1 *Dye-sensitized solar cells*

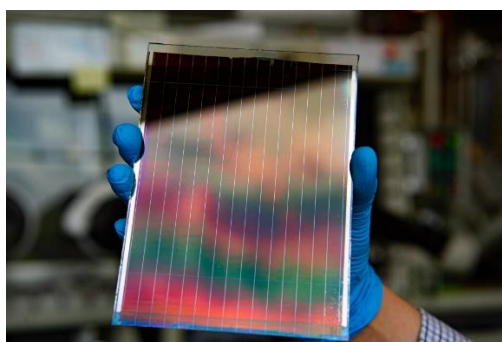
Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία τύπου DSSC (*Dye-Sensitized Solar Cells*), γνωστά και ως φωτοευαίσθητα ή χρωμοευαίσθητοποιημένα φωτοβολταϊκά, ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των λεπτών υμενίων και αποτελούν μια οικονομικά αποδοτική τεχνολογία ηλιακής μετατροπής. Χαρακτηρίζονται από ημιδιαφανή και σχετικά εύκαμπτη δομή, καθώς και από χαμηλό κόστος παραγωγής. Η ενεργειακή τους απόδοση κυμαίνεται περίπου στο 8%, ενώ έως σήμερα χρησιμοποιούν κατά κύριο λόγο υγρό ηλεκτρολύτη για την αγωγιμότητα και τη λειτουργία του συστήματος.



Εικόνα 15: *Dye-sensitized solar cells*.

2.3.3.2 Perovskite solar cells

Τα ηλιακά κύτταρα περοβσκίτη έχουν αναδειχθεί την τελευταία δεκαετία ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την αποδοτική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και έχουν αποτελέσει αντικείμενο εντατικής ερευνητικής δραστηριότητας. Οι τεχνικές εναπόθεσης με βάση διαλύματα προσφέρουν απλοποιημένες διαδικασίες κατασκευής, γεγονός που έχει ενισχύσει την εξέλιξή τους. Ωστόσο, οι εν λόγω μέθοδοι συνοδεύονται συχνά από τεχνολογικές προκλήσεις, όπως είναι ο έλεγχος της κινητικής ανάπτυξης των κρυστάλλων και η εμφάνιση υψηλής πυκνότητας δομικών ατελειών (Meng et al., 2025).



Εικόνα 16: Perovskite solar cells.

2.3.3.3 Quantum dot solar cells

Τα quantum dot solar cells είναι ηλιακά κύτταρα τρίτης γενιάς που χρησιμοποιούν κβαντικές κουκκίδες αντί για οργανικές χρωστικές ως ευαισθητοποιητές. Παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως δυνατότητα ρύθμισης του ενεργειακού χάσματος και πολλαπλή δημιουργία ηλεκτρονίων, αυξάνοντας την απόδοσή τους. Συνήθως χρησιμοποιούνται κβαντικές κουκκίδες θειούχου μολύβδου και θειούχου καδμίου, με αποδόσεις 4–9% (Mathew, 2025).

2.4 Φωτοβολταϊκά Απόβλητα & Σχετική Νομοθεσία

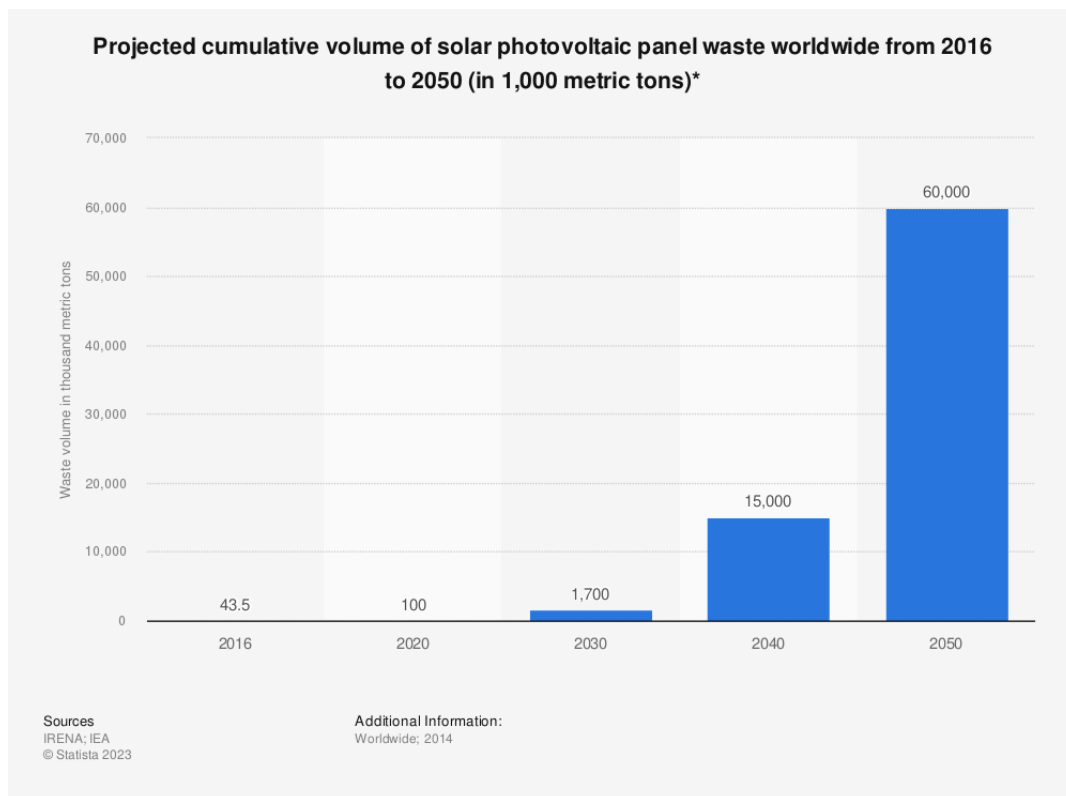
2.4.1 Φωτοβολταϊκά Απόβλητα

Στη σύγχρονη κοινωνία, βασικό χαρακτηριστικό αποτελεί η σημαντική αύξηση στον αριθμό του Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΗΗΕ). Ως αποτέλεσμα, τα απόβλητα που προκύπτουν από αυτόν τον εξοπλισμό, γνωστά και ως Ηλεκτρονικά Απόβλητα (E-Waste), έχουν γίνει μία από τις ταχύτερα αυξανόμενες κατηγορίες αποβλήτων παγκοσμίως. Τα ηλεκτρονικά απόβλητα περιλαμβάνουν ένα μεγάλο φάσμα απορριπτόμενων ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών προϊόντων, από μεγάλες οικιακές συσκευές μέχρι μικρότερα αντικείμενα, όπως πλυντήρια, κινητά τηλέφωνα, μπαταρίες και καλώδια. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται επίσης και τα Φωτοβολταϊκά Πάνελ.



Εικόνα 17: Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα στην Ε.Ε Eurostat (2020).

Η ταχεία παγκόσμια εξάπλωση των φωτοβολταϊκών συστημάτων δημιουργεί νέες τεχνικές και περιβαλλοντικές προκλήσεις, καθώς μεγάλο μέρος του εγκατεστημένου εξοπλισμού πλησιάζει στο τέλος του κύκλου ζωής του. Τα εμπορικά πάνελ έχουν τυπικό προσδόκιμο ζωής τα 25 έτη περίπου, γεγονός που κάνει την πρώτη γενιά εγκαταστάσεων ήδη να οδηγείται σε απόσυρση, καθιστώντας αναγκαία την ανάπτυξη και εφαρμογή αποτελεσματικών στρατηγικών διαχείρισης αποβλήτων. Η υγειονομική ταφή, παρά τα χαμηλά κόστη και την απλότητά της, παραμένει η συνηθέστερη πρακτική, αν και συνοδεύεται από σημαντικούς περιβαλλοντικούς κινδύνους λόγω πιθανής θραύσης των πάνελ κατά τη μεταφορά ή την απόθεση. Παράλληλα, η ποσότητα των φωτοβολταϊκών αποβλήτων αυξάνεται με ραγδαίους ρυθμούς, με εκτιμήσεις να προβλέπουν ότι έως το 2050 θα φτάσει τα 60 εκατομμύρια τόνους παγκοσμίως.



Διάγραμμα 3: Παγκόσμια πρόβλεψη για τα απόβλητα φωτοβολταϊκών πάνελ την περίοδο 2016–2050 (Statista).

Παράλληλα, τα απορριπτόμενα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) περιέχουν ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και να συμβάλλουν στη ρύπανση του περιβάλλοντος. Ενδεικτικά, στα ΑΗΗΕ εντοπίζονται επικίνδυνες χημικές ενώσεις και υλικά, όπως εποξειδικές ρητίνες, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), μόλυβδος (χρησιμοποιούμενος στη συγκόλληση ηλεκτρονικών κυκλωμάτων), βηρύλλιο (το οποίο συνδέεται με καρκινογόνες ιδιότητες), κάδμιο (με επιβλαβείς επιδράσεις στο αναπνευστικό σύστημα) και υδράργυρος, τα οποία σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικά. Η κατάσταση αυτή εντείνει την ανάγκη για βιώσιμες, τεχνολογικά προηγμένες μεθόδους επεξεργασίας και ανακύκλωσης, προκειμένου να αντιμετωπιστεί αποτελεσματικά ο αυξανόμενος όγκος αποβλήτων και να περιοριστεί το περιβαλλοντικό αποτύπωμα του κλάδου.

Λόγω των παραπάνω, μεταξύ άλλων, κρίθηκε απαραίτητη η υιοθέτηση ενιαίας νομοθετικής ρύθμισης στην Ευρωπαϊκή Ένωση, με στόχο την υποχρεωτική ανακύκλωση των ΑΗΗΕ.

2.4.2 Νομοθεσία

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, αναγνωρίζοντας τις περιβαλλοντικές και υγειονομικές προκλήσεις που σχετίζονται με την αυξανόμενη ποσότητα αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, έχει θεσπίσει την Οδηγία 2012/19/ΕΕ. Η συγκεκριμένη οδηγία αφορά τη διαχείριση των ΑΗΗΕ, στην οποία συμπεριλαμβάνονται ρητά και τα φωτοβολταϊκά πάνελ.

Η Οδηγία στοχεύει στην προώθηση της κυκλικής οικονομίας μέσω της:

- ♦ πρόληψης δημιουργίας αποβλήτων,
- ♦ επαναχρησιμοποίησης εξοπλισμού και υλικών,
- ♦ ανακύκλωσης και ανάκτησης πρώτων υλών υψηλής αξίας,
- ♦ μείωσης των επικίνδυνων επιπτώσεων στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.

Στο πλαίσιο της Οδηγίας 2012/19/ΕΕ, έχουν καθοριστεί συγκεκριμένες υποχρεώσεις και απαιτήσεις για την περιβαλλοντικά ορθή διαχείριση των ΑΗΗΕ, συμπεριλαμβανομένων των φωτοβολταϊκών πάνελ.

- ♦ Εξασφαλίζεται η ανάκτηση σημαντικού ποσοστού του συνολικού υλικού

Η οδηγία απαιτεί την ανάκτηση καθορισμένου ποσοστού της συνολικής μάζας κάθε συσκευής, γεγονός που ενισχύει την αποδοτική αξιοποίηση των πρώτων υλών.

- ♦ Απομακρύνονται και ελέγχονται οι επικίνδυνες ουσίες

Επιβλαβή υλικά όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και το σελήνιο πρέπει να αφαιρούνται κατά τη διαδικασία επεξεργασίας ώστε να περιοριστεί η περιβαλλοντική και ανθρώπινη έκθεση.

- ♦ Ανακτώνται σπάνια και πολύτιμα μέταλλα για μελλοντική χρήση

Η νομοθεσία ενθαρρύνει την ανακύκλωση μετάλλων όπως ο άργυρος, το ίνδιο και το τελλούριο, τα οποία είναι κρίσιμα για την κατασκευή νέων τεχνολογιών.

- ♦ Αξιοποιούνται υλικά με υψηλή ενεργειακή αξία

Υλικά όπως το γυαλί και το πυρίτιο, που ενσωματώνουν σημαντικό ενεργειακό αποτύπωμα κατά την παραγωγή τους, ενδείκνυται να ανακυκλώνονται ώστε να μειώνεται η κατανάλωση πόρων.

- ♦ Διασφαλίζεται η ποιότητα των ανακτημένων υλικών

Οι διαδικασίες ανακύκλωσης οφείλουν να διατηρούν την καθαρότητα και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών (π.χ. του γυαλιού), ώστε να είναι κατάλληλα για επαναχρησιμοποίηση.

2.5 Επεξεργασία και Ανάκτηση Υλικών Φωτοβολταϊκών Πάνελ

2.5.1 Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία συνιστά σημαντικό μέρος της ανάκτησης υλικών από φωτοβολταϊκά πάνελ. Προκειμένου να ληφθούν τα χρήσιμα υλικά που περιέχονται στα απόβλητα των φωτοβολταϊκών πάνελ, απαιτείται η αποσυναρμολόγησή τους, η αποδόμηση της πολυστρωματικής τους κατασκευής και η απομάκρυνση του προστατευτικού στρώματος EVA που περιβάλλει τα ηλιακά κύτταρα. Για να αποφευχθεί η έκλυση επιβλαβών φθοριούχων ενώσεων κατά τη θερμική απομάκρυνση του EVA, είναι αναγκαία η προηγούμενη αφαίρεση του πίσω καλύμματος (backsheet). Το κάλυμμα αυτό αποτελείται από φθοριούχα και φθαλικά πολυμερή, όπως το πολυβινυλοφθορίδιο (Tedlar) και το πολυαιθυλένιο τερεφθαλικό (PET).

Δύο τρόποι με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί η προεπεξεργασία είναι:

- ♦ εμβάπτιση ολόκληρου του πάνελ σε τολουόλιο.
- ♦ χειροκίνητη αποκόλληση του πίσω φύλλου και κατόπιν θερμική απομάκρυνση του EVA,

2.5.1.1 *Επεξεργασία με Τολουόλιο*

Η επεξεργασία με τολουόλιο πραγματοποιείται για τα στα πάνελ των οποίων το πίσω φύλλο δεν μπορεί να αφαιρεθεί χειροκίνητα. Το τολουόλιο, ως οργανικός διαλύτης, συμβάλλει στη διόγκωση και απομάκρυνση του στρώματος EVA. Πρόκειται για έναν μη πολικό και σχετικά ασφαλή διαλύτη, ο οποίος μπορεί να εισχωρήσει στη δομή του EVA, προκαλώντας έντονη διόγκωση του πολυμερούς και αποσύνθεση του πίσω καλύμματος. Στην εν λόγω επεξεργασία, τα δείγματα φωτοβολταϊκών πάνελ εμβαπτίζονται σε τολουόλιο (99%) μέσα σε γυάλινο δοχείο με καπάκι, παραμένοντας στο διάλυμα για τουλάχιστον 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου και χωρίς ανάδευση. Μετά την παραμονή στο τολουόλιο, το γυαλί, τα κύτταρα και οι ημιαγωγοί αποκολλούνται σε μεγάλο βαθμό από τις διογκωμένες πολυμερείς ρητίνες. Έπειτα, τα κύτταρα και οι ημιαγωγοί θερμαίνονται στους 120 °C προκειμένου να εξατμιστεί το περίσσειμα τολουολίου και να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην περαιτέρω επεξεργασία.

2.5.1.2 Θερμική Εξεργασία

Η θερμική επεξεργασία αποτελεί κρίσιμο βήμα για την απομάκρυνση του EVA, καθώς θερμοκρασίες μεταξύ 500–600 °C εξασφαλίζουν σχεδόν πλήρη αποδόμηση του πολυμερούς. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή ενδέχεται να οδηγήσει σε έκλυση επικίνδυνων μετάλλων, όπως μόλυβδο και χρώμιο, καθιστώντας αναγκαία τη διαχείριση των εκπομπών. Στο πλαίσιο αυτό, η προ-συγκέντρωση των κρίσιμων μετάλλων πριν την εκχύλιση είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική υδρομεταλλουργική ανάκτησή τους. Συνολικά, ο συνδυασμός της θερμικής προεπεξεργασίας με στοχευμένες μεθόδους ανάκτησης ενισχύει τη μετατροπή των φωτοβολταϊκών αποβλήτων σε πολύτιμες δευτερογενείς πρώτες ύλες, υποστηρίζοντας τις αρχές της κυκλικής οικονομίας (Dias & Veit, 2019), (Kang et al., 2012), (Savvilotidou & Gidarakos, 2020).

2.5.3 Εκχύλιση

Η υδρομεταλλουργική εκχύλιση αποτελεί μία περιβαλλοντικά φιλική και τεχνικά αποδοτική μέθοδο για την ανάκτηση πολύτιμων και κρίσιμων μετάλλων, όπως το λίθιο, ο κοβάλτιο, ο άργυρος και το ίνδιο, από πολύπλοκες αποβλήτες ροές όπως οι μπαταρίες ιόντων λιθίου και τα φωτοβολταϊκά πάνελ. Η χρήση οργανικών ή ανόργανων οξέων, σε συνδυασμό με προεπεξεργασία και κατάλληλες θερμοκρασίες, επιτρέπει την επιλεκτική διαλυτοποίηση των μετάλλων, ενώ μειώνει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των παραγόμενων αποβλήτων. Σύγχρονες προσεγγίσεις αξιοποιούν βελτιστοποιημένες υδρομεταλλουργικές ακολουθίες, περιλαμβάνοντας ήπιες χημικές συνθήκες και λύσεις επαναχρησιμοποίησης των εκχυλισμένων μετάλλων. Η ολοκληρωμένη διαχείριση των παραγόμενων εκχυλισμάτων και καταλοίπων αποτελεί επίσης κρίσιμο παράγοντα για τη βιωσιμότητα της διαδικασίας (Deng et al., 2025; Jumari et al., 2022; Luo et al., 2021; Sabia, 2022).

2.5.4 Μέθοδοι για ανάκτηση αργύρου από Φ/Β πάνελ 1ης γενιάς

Η έρευνα έχει στραφεί έντονα στη βελτίωση τεχνικών ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών αποβλήτων, δίνοντας έμφαση στην ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων όπως ο άργυρος. Η διεθνής βιβλιογραφία αναδεικνύει διάφορες μεθόδους ανάκτησης, με ποικίλα επίπεδα απόδοσης, που περιλαμβάνουν χημικές, θερμικές και φυσικές διεργασίες, είτε μεμονωμένες είτε σε συνδυασμό.

Πίνακας 1: Διεθνής βιβλιογραφία για μεθόδους ανάκτησης αργύρου από Φ/Β πάνελ 1ης γενιάς.

Συγγραφείς	Μέθοδος για την ανάκτηση Αργύρου	Ποσοστό ανάκτησης Αργύρου
Abdo D. A. ^[1]	Έκπλυση με 5M HNO ₃	97%
Chung J. ^[2]	Έκπλυση με 0.35M I ₂ - KI	93%
Dias P. ^[3]	Έκπλυση με 64% HNO ₃ και 99% NaCl, με πυρόλυση	92%
	Έκπλυση 64% HNO ₃ και 99% NaCl, χωρίς πυρόλυση	94%
Jung B. ^[4]	Χημική – Θερμική Επεξεργασία με HCl, HNO ₃ , NaOH, N ₂ H ₄ · H ₂ O	90%
Kanellos G. ^[5]	Τεχνολογία Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου	100%
Kuczyńska-Łażewska A. ^[6]	Χημική Χάραξη με HNO ₃ (1M, 3M) και NaOH (1M) στους 30°C	91.54%
	Χημική Χάραξη με HNO ₃ (1M, 3M) και NaOH (1M) στους 50°C	99.99%
Lim S. ^[7]	Ηλεκτρική Διάσπαση με 15kV	69%
Oliveira L. S. S. ^[8]	Έκπλυση με 0.05 g/mL HNO ₃ , συγκέντρωσης 2.3mol/L για 2h, στους 55°C	100%
	Χημική Κατακρήμνιση με 0.1mol/L Na ₂ CO ₃	48%
	Χημική Κατακρήμνιση με 50mL 37% HCl	99.93%
	Ηλεκτρική Κατακρήμνιση στους 21°C	99.98%
Padoan F. C.S.M. ^[9]	Χημική Επεξεργασία	-
Rubino A. ^[10]	Έκπλυση απευθείας στη	23.6%

	μεμβράνη EVA	
	Έκπλυση απευθείας στις στάχτες της μεμβράνης EVA έπειτα από καύση της	76.4%
Savvilotidou V. ^[11]	Μηχανική – Θερμική Επεξεργασία με Κοσκίνισμα	89.1%
	Θερμική Επεξεργασία με Διαχωρισμό Βάσει Πικνότητας	91.42% (p – Si PV)
		94.25% (m – Si PV)
	Έκπλυση με 30% HNO ₃ στους 20°C, σε 150 rpm	93%(p – Si PV)
		100% (m – Si PV)
Tammaro M. ^[12]	Θερμική Επεξεργασία στους 600°C	-
Theocharis M. ^[13]	Έκπλυση με HNO ₃ και Χημική Κατακρήμνιση	Υπό Του Επιπέδου
	Έκπλυση με HNO ₃ και Ηλεκτρική Τήξη	-
Yang E. H. ^[14]	Χημική Επεξεργασία με Μεθανοσουλφονικό Οξύ (MSA)	-
Yashas S. R. ^[15]	Έκπλυση με 1M H ₂ SO ₄ – 1%v/v H ₂ O ₂ ,	>99%
Yue Y. ^[16]	Έκπλυση με 25% HNO ₃	-
Zhang C. ^[17]	Αυτοσυντιθέμενες Εκπλύσεις Συστήματος Διαλυτών Βαθιάς Τήξης	>99%
Zhao P. ^[18]	Χρήση Παλμών Υψηλής Τάσης	93.78%

2.6 Υδροθερμική Τεχνολογία

2.6.1 Υδροθερμική επεξεργασία για ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων

Η υδροθερμική επεξεργασία αποτελεί μια τεχνολογία που αξιοποιεί το νερό ως βασικό μέσο αντίδρασης, υπό ελεγχόμενες συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, με ή χωρίς την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων. Η τεχνολογία αυτή έχει κερδίσει έδαφος τα τελευταία χρόνια στη διαχείριση διαφόρων τύπων αποβλήτων, με στόχο τόσο την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων όσο και τη μετατροπή οργανικών και ανόργανων ενώσεων σε χρήσιμα δευτερογενή προϊόντα. Ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκεται το νερό κατά την επεξεργασία, η υδροθερμική διεργασία διακρίνεται σε δύο βασικές κατηγορίες: την υποκρίσιμη και την υπερκρίσιμη, με την κρίσιμη φάση του νερού να προσδιορίζεται στους 374 °C και 22.1 MPa. Πάνω από αυτά τα όρια, το νερό αποκτά μοναδικές ιδιότητες, όπως χαμηλό ιξώδες, αυξημένη διάχυση και δυνατότητα διαλυτοποίησης οργανικών και ανόργανων ενώσεων, καθιστώντας τη μέθοδο ιδιαίτερα ευέλικτη.

Η αποδοτικότητα της υδροθερμικής επεξεργασίας επηρεάζεται από πολλαπλούς παράγοντες, όπως είναι η συγκέντρωση του εκχυλιστικού διαλύτη, η αναλογία υγρού προς στερεό, η θερμοκρασία επεξεργασίας, η πίεση, ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα, το μέγεθος των σωματιδίων και η ανάδευση του μίγματος. Οι παράγοντες αυτοί πρέπει να βελτιστοποιούνται κατά περίπτωση, ανάλογα με το είδος του υλικού-στόχου και τη φύση των αποβλήτων. Παρότι έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για την εφαρμογή υδροθερμικής επεξεργασίας σε ηλεκτρονικά και άλλα στερεά απόβλητα, δεν έχει εντοπιστεί μέχρι στιγμής αναφορά για την άμεση εφαρμογή της μεθόδου σε φωτοβολταϊκά απόβλητα, γεγονός που αναδεικνύει ένα ερευνητικό κενό στον συγκεκριμένο τομέα.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου επιβεβαιώνεται, ωστόσο, σε συναφείς εφαρμογές. Για παράδειγμα, στη μελέτη των Tian et al. (2022), εφαρμόστηκε υδροθερμική μέθοδος για την ανάκτηση ινδίου και άλλων πολύτιμων μετάλλων από υπολείμματα θερμών φίλτρων υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε τη διάλυση ποσότητας NaOH (0.1–0.45 g/ml) σε 400 ml αποσταγμένου νερού, με ανάδευση 400 rpm, και στη συνέχεια θέρμανση σε θερμοκρασιακό εύρος 45–85 °C. Στο μείγμα προστέθηκαν 150 g του υλικού-στόχου και πραγματοποιήθηκε επεξεργασία σε αντιδραστήρα υψηλής και συνεχούς ροής για χρονικό διάστημα 10–70 λεπτών. Τα αποτελέσματα υπήρξαν εντυπωσιακά, με ποσοστό ανάκτησης ινδίου που έφτασε το 99% (1700 g/t), ενώ παράλληλα ανακτήθηκαν 10.94 g/t χρυσού, 125.81 g/t αργύρου, 15.18% ψευδαργύρου και 22.27% σιδήρου.

Σε διαφορετική εφαρμογή, η μελέτη των Zhang et al. (2020) αξιολόγησε τη δυνατότητα ανάκτησης φωσφόρου και ταυτόχρονης απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ιλύ υγρών αποβλήτων μέσω της υδροθερμικής χουμποποίησης. Η διαδικασία περιελάμβανε την ανάμιξη της ιλύος με βιομάζα, παρουσία KOH, Ca(OH)_2 και αλκαλικής τέφρας, σε κατάλληλο υδροθερμικό αντιδραστήρα. Μετά την επεξεργασία, τα προϊόντα διαχωρίστηκαν σε υγρά και στερεά φάση, με τα βαρέα μέταλλα να συγκεντρώνονται στα στερεά, επιτρέποντας την περαιτέρω ανάκτησή τους ως βιομηχανικά άλατα μέσω επιπλέον κατεργασίας.

Επιπρόσθετα, στη μελέτη των Munasinghe-Arachchige et al. (2021), εφαρμόστηκε η υδροθερμική υγροποίηση οργανικών στερεών αποβλήτων για την ανάκτηση θρεπτικών συστατικών, όπως ο φώσφορος και το άζωτο, υπό μορφή στρουβίτη και θειικού αμμωνίου. Το βιοεξανθράκωμα που προέκυψε εκπλύθηκε με NaOH (0.2 N), ενώ στη συνέχεια έγινε ανάμιξη με το υδατικό κλάσμα HTL-AP και ρύθμιση του pH στο 10. Με τη δοσολογία $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ επιτεύχθηκε καθίζηση του στρουβίτη σε μοριακή αναλογία Mg:N:P 1,5:1,5:1, οδηγώντας σε αποδόσεις ανάκτησης της τάξης του 89.1% για τον στρουβίτη και 84.4% για τον φώσφορο. Το υπολειπόμενο υγρό υποβλήθηκε σε επεξεργασία με αεριοδιαπερατές μεμβράνες για την ανάκτηση θειικού αμμωνίου με απόδοση 46% σε άζωτο.

Τέλος, στην μελέτη των Kastanaki et al. (2023) εξετάστηκε η υδροθερμική εκχύλιση αργύρου (Ag) και αργιλίου (Al) από απόβλητα φωτοβολταϊκών πλαισίων μονόκρυστα (m-Si) και πολύκρυστα (p-Si), τόσο από τα κύτταρα όσο και από τους ημιαγωγούς, με τη χρήση ήπιων διαλυμάτων HNO_3 . Προηγήθηκε προκατεργασία για την απομάκρυνση της φθοριούχου οπίσθιας στρώσης και τη θερμική αποδόμηση του EVA. Διερευνήθηκαν παράμετροι όπως η συγκέντρωση HNO_3 (1–2 N), η αναλογία υγρού προς στερεό (L/S), ο χρόνος επεξεργασίας και η θερμοκρασία (100–140 °C), ενώ χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης (RSM) για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών. Ο χρόνος αναδείχθηκε ως ο σημαντικότερος παράγοντας για την εκχύλιση Ag, ακολουθούμενος από τη συγκέντρωση HNO_3 και την αναλογία L/S, ενώ η θερμοκρασία δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Η εκχύλιση του Al παρουσίασε υψηλή απόδοση ανεξαρτήτως συνθηκών. Σε σύγκριση με πειράματα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (25–45 °C), όπου παρατηρήθηκε μειωμένη αποδοτικότητα, η υδροθερμική μέθοδος παρουσίασε 100% ανάκτηση αργύρου και 56.6–61.3% ανάκτηση αργιλίου, έναντι 80.7–85.3% και 56.6–61.3% αντίστοιχα υπό ήπιες συνθήκες.

Συνοπτικά, η υδροθερμική επεξεργασία αναδεικνύεται σε σημαντικό εργαλείο για την κυκλική οικονομία, καθώς συνδυάζει περιβαλλοντική φιλικότητα με ευελιξία στην ανάκτηση πολύτιμων υλικών από διάφορους τύπους αποβλήτων.

2.6.1 Υδροθερμική επεξεργασία στα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού

Τα τελευταία χρόνια, η υδροθερμική επεξεργασία έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία ως τεχνολογία ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων, σπάνιων γαιών και άλλων χρήσιμων ενώσεων από απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), εξαιτίας της ικανότητάς της να διασπά και να μετασχηματίζει σύνθετα υλικά υπό ήπιες συνθήκες. Η διεθνής βιβλιογραφία καταγράφει πλήθος πειραματικών προσεγγίσεων που αξιοποιούν τη μέθοδο αυτή με διαφορετικούς στόχους, από την ανάκτηση νανοϋλικών έως τη μετατροπή αποβλήτων σε δευτερογενείς πρώτες ύλες και καύσιμα.

Μία ενδιαφέρουσα εφαρμογή παρουσιάζεται από τους Nayak et al. (2019), οι οποίοι προχώρησαν στη σύνθεση φωτοκαταλυτικών νανοςύνθετων ZnO/CuO μέσω της ανακύκλωσης αποβλήτων ηλεκτρονικών πλακετών, συγκεκριμένα υποδοχών μνήμης. Η διαδικασία περιλάμβανε έκπλυση με HNO_3 και ακολούθως αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία υπό συνθήκες υπερκρίσιμου νερού. Το παραγόμενο νανοςύνθετο εμφάνισε μορφολογία τύπου κελύφους-πυρήνα και παρουσίασε υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο ορατό φως παρουσία H_2O_2 , ενισχύοντας τη χρησιμότητα τέτοιων αποβλήτων για εφαρμογές περιβαλλοντικής απορρύπανσης.

Παράλληλα, οι Zhao et al. (2018) εστίασαν στην υδροθερμική διάσπαση πέντε τύπων πλαστικών αποβλήτων (PC, HIPS, ABS, PP και PA6) προερχόμενων από ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές. Στα παραγόμενα έλαια εντοπίστηκαν σημαντικές χημικές ενώσεις όπως δισφαινόλη Α (BPA), φαινόλες, μονοκυκλικές αρωματικές ενώσεις και καπρολακτάμη, υποδεικνύοντας τη δυνατότητα αξιοποίησης των ελαίων αυτών ως πρώτες ύλες για τη χημική βιομηχανία. Παράλληλα, η ανάλυση των στερεών υπολειμμάτων μέσω θερμιδομετρίας (DSC) έδειξε σημαντική αύξηση στην ενθαλπία καύσης (εκτός του PA6), στοιχείο που τεκμηριώνει τη δυνατότητα ενεργειακής αξιοποίησής τους ως εναλλακτικά στερεά καύσιμα.

Ακόμη πιο σύνθετη εφαρμογή της υδροθερμικής μεθόδου προτείνεται από τους So et al. (2019), οι οποίοι ανέπτυξαν μια διαδικασία ανάκτησης νανοράβδων τελλουρίου (Te NRs) από ημιαγωγούς απορριπτόμενων ηλεκτρονικών συσκευών. Η διεργασία περιελάμβανε αρχικά καθαρισμό με HCl και διάλυση με HNO_3 , ενώ ακολούθησε ρύθμιση του pH, προσθήκη αναγωγικών παραγόντων (αιθυλενογλυκόλη και υδραζίνη), και τελική υδροθερμική επεξεργασία στους 160 °C. Το τελικό προϊόν αποτέλεσε ένα καθαρό νανοϋλικό, κατάλληλο για ηλεκτρονικές και ενεργειακές εφαρμογές.

Τέλος, η μελέτη των Cao et al. (2020) επικεντρώθηκε στην ανάκτηση ινδίου (In) από οθόνες LCD μέσω υδροθερμικής προεπεξεργασίας και εκχύλισης. Τα πάνελ υποβλήθηκαν σε καθαρισμό και θρυμματίστηκαν, ενώ εφαρμόστηκαν διάφοροι διαλύτες (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) και εκχυλιστικά (D2EHPA με σουλφονιωμένη κηροζίνη). Οι αντιδράσεις διεξήχθησαν σε παρτίδες υπό υψηλές θερμοκρασίες (έως $300\text{ }^\circ\text{C}$) και πιέσεις, με την απόδοση έκπλυσης να φτάνει έως και το 100% υπό κατάλληλες συνθήκες. Η έρευνα αποδεικνύει πως η υδροθερμική μέθοδος μπορεί να αυξήσει ραγδαία την αποδοτικότητα στην ανάκτηση μετάλλων υψηλής αξίας από περίπλοκα σύνθετα υλικά.

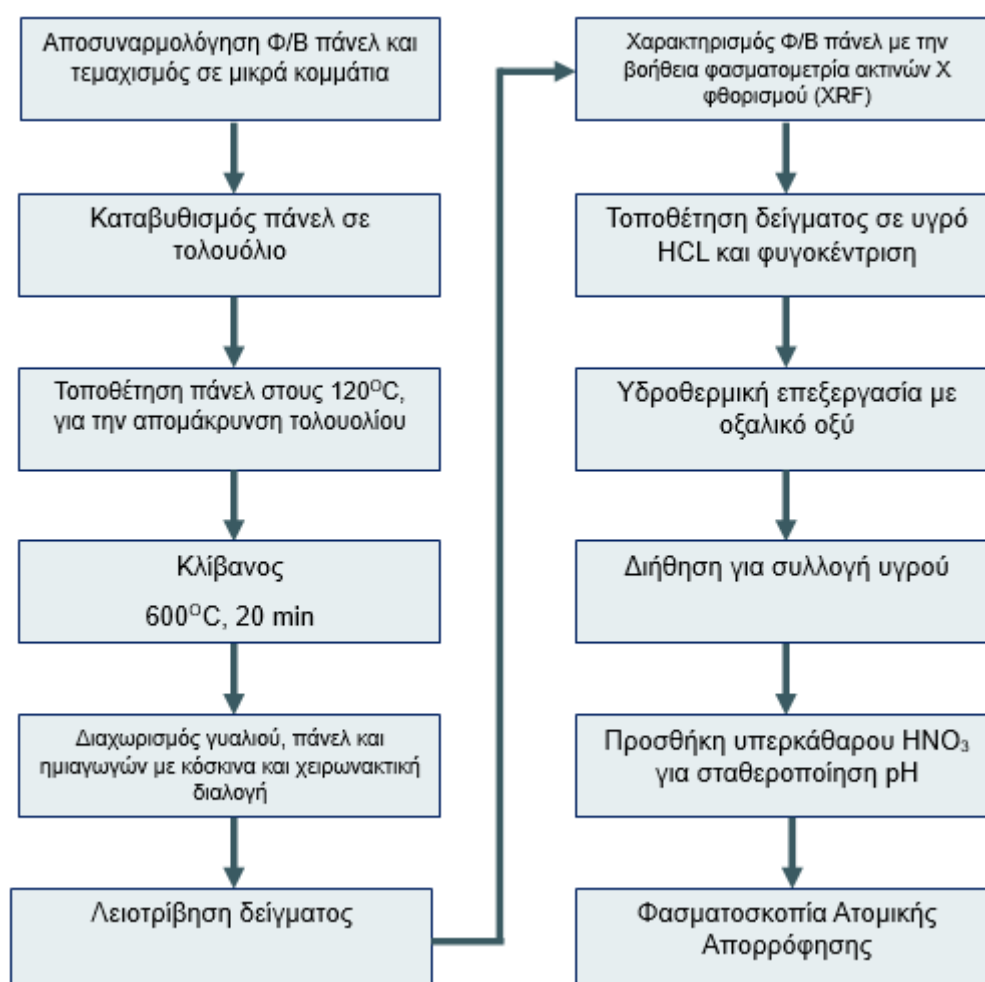
Συνολικά, οι παραπάνω προσεγγίσεις αποδεικνύουν τη σημαντική ευελιξία και αποτελεσματικότητα της υδροθερμικής μεθόδου στην επεξεργασία διαφόρων ρευμάτων ΑΗΗΕ, επιβεβαιώνοντας τη βιωσιμότητά της ως τεχνολογική λύση τόσο για την ανάκτηση κρίσιμων πρώτων υλών όσο και για την παραγωγή χρήσιμων ενδιάμεσων προϊόντων.

3. Πειραματικό Μέρος

3.1. Συλλογή Φωτοβολταϊκού Πάνελ

Για την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας, έγινε συλλογή πολυκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών πάνελ από μια τοπική επιχείρηση των Χανίων. Τα εν λόγω πάνελ κατέληξαν στη συγκεκριμένη επιχείρηση ως απόβλητα καθώς είχε τελειώσει ο κύκλος ζωής τους. Τα βασικά κριτήρια για να χαρακτηριστεί ένα φωτοβολταϊκό πάνελ απόβλητο, είναι η μείωση της απόδοσής του κάτω από το 80% της αρχικής, η οπτική φθορά όπως ρωγμές ή αποχρωματισμός, και οι ηλεκτρικές βλάβες στο κύκλωμα ή στις ενώσεις.

Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζονται όλα τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.



Διάγραμμα 4: Πειραματική Διαδικασία.

3.2 Προεπεξεργασία Φωτοβολταϊκών

Στην πρώτη φάση της προεπεξεργασίας διενεργείται η διαδικασία της αποσυναρμολόγησης και κοπής του πάνελ σε μικρότερα κομμάτια. Αυτό συνέβη με σκοπό την ευκολότερη διαχείριση στα επόμενα στάδια της επεξεργασίας τους και πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρικού πριονιού (σπαθოსέγα).



Εικόνα 18: Χειρωνακτικός διαχωρισμός με σπαθосέγα.

Για την αποσυναρμολόγηση του πάνελ αφαιρέθηκε χειρωνακτικά, όπου ήταν εφικτό, το λευκό πλαστικό (Tedlar) που βρίσκεται στο πίσω μέρος του πάνελ, καθώς κατά την καύση του απελευθερώνει επικίνδυνα αέρια. Τα εν λόγω κομμάτια τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινα δοχεία στον κλίβανο, στους 600 °C για 30 min, για να γίνει ο διαχωρισμός του γυαλιού από το πάνελ και τους ημιαγωγούς.



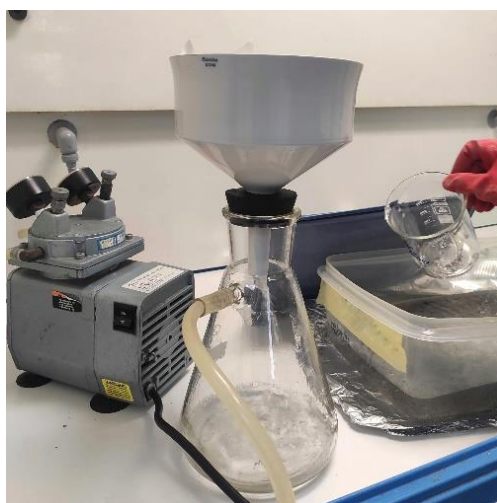
Εικόνα 19: Τα πορσελάνινα δοχεία όπως βγήκαν από τον κλίβανο.

Ωστόσο, οι περιπτώσεις που η χειρωνακτική αφαίρεση ήταν αδύνατη, ήταν αρκετά περισσότερες καθώς το εν λόγω πλαστικό συγκρατείται με πολύ ισχυρή κόλλα EVA. Επομένως, τα κομμάτια που απέμειναν καταβυθίστηκαν σε ένα μεγάλο δοχείο με τολουόλιο, όπου και παρέμειναν για τουλάχιστον 24 ώρες. Μετά το πέρας του εικοσιτετράωρου και με τη χρήση αιχμηρών εργαλείων (π.χ. κοπίδι, μαχαίρι), διαχωρίστηκαν με περισσότερη ευκολία το λευκό πλαστικό, το πάνελ, ο ημιαγωγός και το γυαλί.



Εικόνα 20: Διαχωρισμός Tedlar με μαχαίρι.

Στη συνέχεια, έγινε διήθηση του μείγματος τολουόλιο - φ/β πάνελ, για την ανάκτηση του στερεού δείγματος που βυθίστηκε στο τολουόλιο. Τα στερεά που προέκυψαν, τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 120°C για 24 ώρες, προκειμένου να εξατμιστεί η περίσσεια τολουενίου που είχαν.

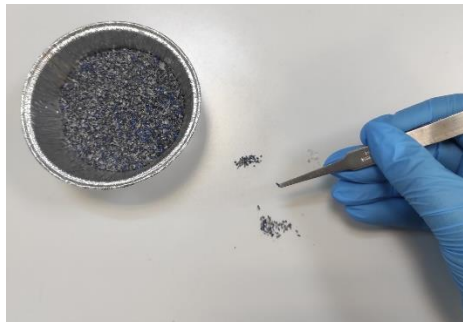


Εικόνα 21: Διήθηση μείγματος τολουόλιο - φ/β πάνελ.

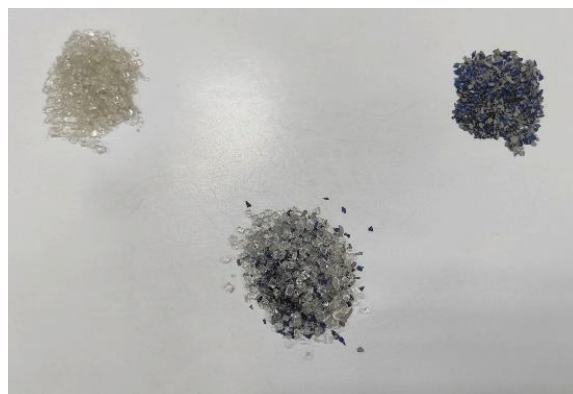
Όταν τα δείγματα, και των δύο τρόπων διαχωρισμού, ήρθαν σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιήθηκε κοσκίνισμα με τη βοήθεια κόσκινων που είχαν διαμέτρους οπών 4mm, 3,26mm, 2,80mm, 2,36mm και 1mm. Έπειτα, έγινε χειρωνακτική διαλογή για να αφαιρεθούν και τα τελευταία κομμάτια γυαλιού που δεν κατάφεραν να συγκρατήσουν τα κόσκινα.



Εικόνα 22:Κόσκινα διαφορετικών διαμέτρων.

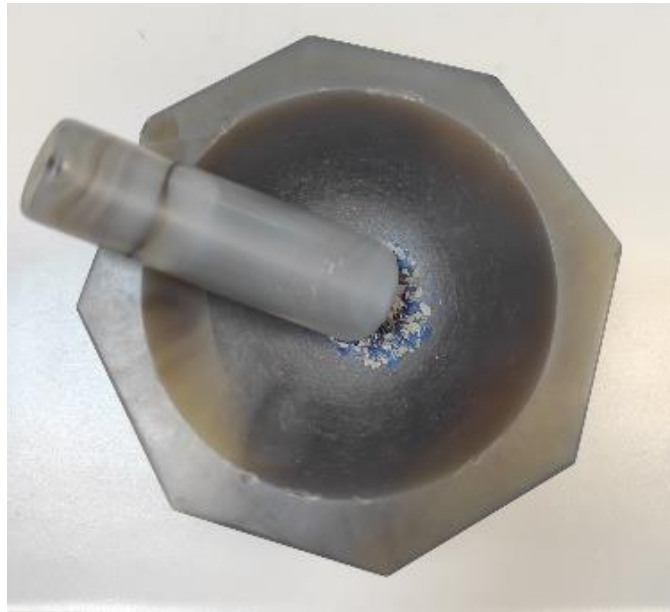


Εικόνα 23:Χειρωνακτική διαλογή.

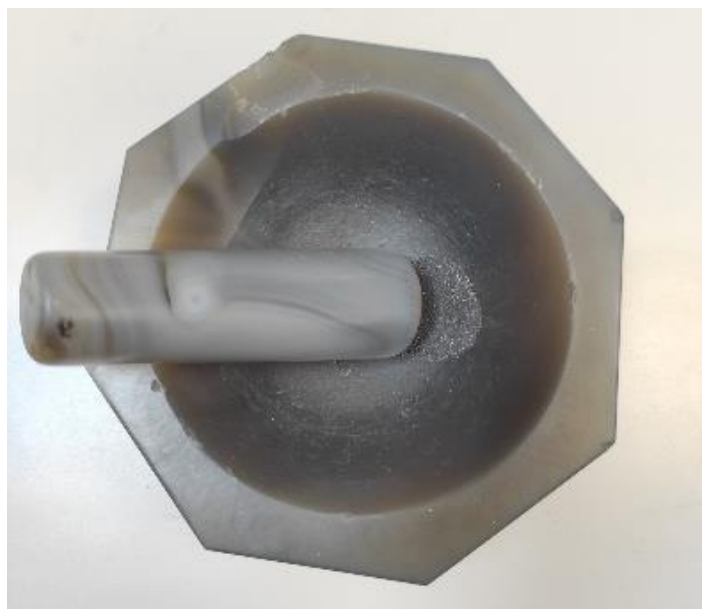


Εικόνα 24:Δείγμα γυαλιού (πάνω αριστερά), Φ/Β πάνελ (πάνω δεξιά) και μίγματος (κάτω στη μέση).

Στην τελευταία φάση της προεπεξεργασίας, πραγματοποιήθηκε χειρωνακτική λειοτρίβηση των δειγμάτων.



Εικόνα 25:Λειοτρίβηση πριν.

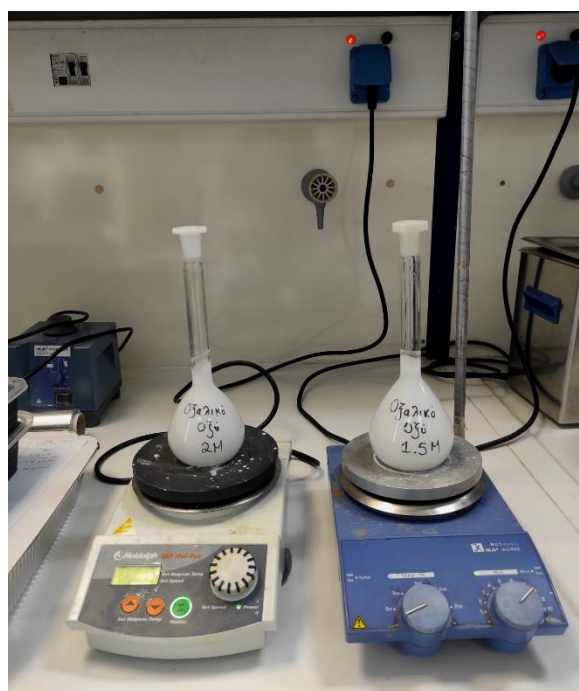


Εικόνα 26:Λειοτρίβηση μετά.

3.3 Πειραματική Διαδικασία

3.3.1 Παρασκευή Υδατικών Διαλυμάτων

Για την υλοποίηση του πειράματος ήταν απαραίτητη η προετοιμασία συγκεκριμένων υδατικών διαλυμάτων. Αρχικά, παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) χρησιμοποιώντας 328.468 ml από 37% w/w πυκνό υδροχλωρικό οξύ, τοποθετώντας το σιγά σιγά σε 250 ml απιονισμένου νερού. Το διάλυμα ολοκληρώνεται συμπληρώνοντας με απιονισμένο νερό μέχρι τα 1000 ml. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν τα διαλύματα του οξαλικού οξέος. Για της συγκεντρώσεις 1 M, 1.5 M και 2 M προστέθηκαν 25.241 g, 47.276 g και 50.43 g από διυδρικό οξαλικό οξύ μοριακής μάζας 126.07 g/mol για φιάλες των 200 ml, 250 ml και 200 ml αντίστοιχα, οι οποίες πληρώθηκαν με απιονισμένο νερό. Συμπληρωματικά, παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο διαλύματα 0.6 M και 0.8 M, για τα οποία χρειάστηκαν 7.55 g και 10.086g διυδρικού οξαλικού οξέος. Επειδή η διαλυτότητα του οξαλικού οξέος στο νερό είναι μικρή, τα διαλύματα συγκεντρώσεων 1.5 M και 2M χρειάστηκε να βρίσκονται σε θέρμανση κατά την ανάδευσή τους.



Εικόνα 27:Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων οξαλικού οξέος 1 M και 2M.

3.3.2 Υδροθερμική Επεξεργασία

Αρχικά, τοποθετήθηκε 1 g δείγματος φωτοβολταϊκού πάνελ σε έναν σωλήνα falcon με 20 ml διαλύματος HCl 4 M και αφήνεται σε ηρεμία για μια ώρα. Αυτό γίνεται για την απομάκρυνση του αλουμινίου από το δείγμα. Στη συνέχεια, υποβλήθηκε σε φυγοκέντρωση για 5 λεπτά σε 3500 rpm, προκειμένου να διαχωριστεί το στερεό συστατικό του μείγματος από το υγρό διάλυμα HCl. Μετά τη φυγοκέντρωση, το υγρό απόβλητο HCl απομακρύνθηκε, ενώ το στερεό υπόλειμμα μεταφέρθηκε σε υδροθερμικό αντιδραστήρα, όπου προστέθηκε το οξαλικό οξύ και τοποθετείται σε κλίβανο.

Πραγματοποιήθηκαν 15 πειράματα αλεσμένου πολυκρυσταλλικού πάνελ με 30ml οξαλικό οξύ συγκεντώσεων 1M, 15,5M και 2M. Οι τιμές της θερμοκρασίας που επιλέχθηκαν ήταν 150°C, 180°C και 210°C, ενώ αυτές του χρόνου ήταν 60min, 105min και 150min.

Μετά την έξοδό του από τον κλίβανο, ο αντιδραστήρας αφέθηκε να ηρεμήσει ώστε να μειωθεί σταδιακά η θερμοκρασία του. Στη συνέχεια, για να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και να μπορεί να χειριστεί με ασφάλεια, τοποθετήθηκε για περίπου 10 λεπτά σε ενυδρείο γεμάτο με νερό, το οποίο τον κάλυπτε πλήρως.



Εικόνα 28: Οι υδροθερμικοί αντιδραστήρες στον φούρνο.



Εικόνα 29: Οι υδροθερμικοί αντιδραστήρες στο ενυδρείο.

Ακολουθώντας, ο αντιδραστήρας ανοίχθηκε προσεκτικά, καθώς στο εσωτερικό του είχε αναπτυχθεί πίεση. Από τον αντιδραστήρα συλλέχθηκαν 5 ml διαλύματος, τα οποία διηθήθηκαν μέσω φίλτρου μεμβράνης nylon με διάμετρο πόρων 0.45 μm και μεταφέρθηκε σε καθαρό σωλήνα falcon, με σκοπό τη μέτρηση της απομάκρυνσης του αργύρου. Για τη ρύθμιση και σταθεροποίηση του pH των δειγμάτων, προστέθηκαν 200 μL υπερκάθαρου HNO_3 , με τη χρήση ηλεκτρονικής πιπέτας.



Εικόνα 30:Μέρη υδροθερμικού αντιδραστήρα.



Εικόνα 31: Φιλτραρισμένο δείγμα.

3.4 Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο πειραματικός σχεδιασμός πραγματοποιήθηκε, με τη χρήση της μεθόδου Response Surface Methodology (σχεδιασμός Box - Behnken). Πρόκειται για μια αποτελεσματική μεθοδολογία απόκρισης επιφάνειας, η οποία συνδυάζει μαθηματικές και στατιστικές τεχνικές με στόχο τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών μιας πειραματικής διαδικασίας και τον καθορισμό της περιοχής του πειραματικού χώρου όπου επιτυγχάνεται η καλύτερη δυνατή λειτουργία. Για τον στατιστικό ποιοτικό έλεγχο, τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με το λογισμικό Minitab, διασφαλίζοντας την ορθότητα του πειραματικού σχεδιασμού. Επιπλέον, μέσω αυτού του προγράμματος, δημιουργήθηκαν ορισμένα από τα γραφήματα που παρουσιάζονται παρακάτω. Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, οι μεταβλητές που μελετήθηκαν ήταν η συγκέντρωση του οξαλικού οξέος, ο χρόνος, η θερμοκρασία και η αναλογία υγρού προς στερεό στο δείγμα. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής οδήγησε σε σημαντική μείωση του αριθμού των απαιτούμενων πειραμάτων, με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση χρόνου, πόρων και ενέργειας, καθώς και τη μείωση του όγκου των παραγόμενων εργαστηριακών αποβλήτων.

3.5 Πρώτη Σειρά Πειραμάτων

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η πρώτη σειρά πειραμάτων, όπως αυτή προέκυψε από τον πειραματικό σχεδιασμό που εφαρμόστηκε. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και τον χρόνο παραμονής.

Πίνακας 2: Μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης με πειραματικό σχεδιασμό Box–Behnken.

Συγκέντρωση (M)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)
1.5	105	180
1	60	180
1.5	150	210
1	150	180
2	105	150
1.5	60	210
1	105	210
1.5	105	180
2	105	210
1.5	150	150
1	105	150
1.5	60	150
2	60	180
2	150	180
1.5	105	180

3.6 Δεύτερη Σειρά Πειραμάτων

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται η δεύτερη σειρά πειραμάτων, χρησιμοποιώντας μικρότερες συγκεντρώσεις. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και τον χρόνο παραμονής.

Πίνακας 3: Δοκιμή με μικρότερες συγκεντρώσεις.

Συγκέντρωση (M)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)
0.8	150	180
0.8	150	180
0.6	150	180
0.6	150	180

3.7 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy – AAS) αποτελεί μία από τις πλέον καθιερωμένες τεχνικές για τον ποσοτικό προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε υγρά δείγματα, κυρίως μετάλλων και μεταλλοειδών. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ελεύθερα άτομα που έχουν διεγερθεί θερμικά (Skoog et al., 2014). Κάθε στοιχείο εμφανίζει χαρακτηριστικό μήκος κύματος απορρόφησης, και η μετρούμενη απορρόφηση σχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα, σύμφωνα με τον νόμο του Beer–Lambert (Welz & Sperling, 2008).

Κατά την πειραματική διαδικασία, το δείγμα νεφελοποιείται και εισάγεται σε φλόγα ή γραφιτικό κλίβανο, όπου πραγματοποιείται η ατομοποίηση των στοιχείων. Η ακτινοβολία από κατάλληλη κοίλη καθοδική λυχνία (HCL) διέρχεται από το νέφος ατόμων και καταγράφεται η απορρόφησή της (Harris, 2020). Η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ανάλυση στοιχείων όπως Pb, Zn, Cu, Fe, μεταξύ άλλων, ενώ προσφέρει καλή ακρίβεια, επιλεκτικότητα και χαμηλό κόστος ανάλυσης.

Τα δείγματα, μετά τη συλλογή, αναλύθηκαν με φασματοσκόπιο ατομικής απορρόφησης Shimadzu (AAS) στο εργαστήριο Επικίνδυνων και Τοξικών Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 32: Μηχάνημα ατομικής απορρόφησης.



Εικόνα 33: Μηχάνημα ατομικής απορρόφησης σε λειτουργία.

3.8 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Φωτοβολταϊκών Κελιών (XRF)

Η τεχνολογία που εφαρμόστηκε βασίζεται στη μέτρηση της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, με σκοπό τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (Κολοσιώνης, 2020· Μαυρογιάννη, 2018). Στο πλαίσιο της πειραματικής διαδικασίας, αξιοποιήθηκε η τεχνική φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων Χ (X-ray Fluorescence – XRF), προκειμένου να εκτιμηθούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων του κυψελιδικού στοιχείου του φωτοβολταϊκού συστήματος, το οποίο εξετάστηκε σε στερεή μορφή.

Μετά την ολοκλήρωση της λειοτρίβισης των κυψελών, λήφθηκε μικρή ποσότητα από το δείγμα των πολυκρυσταλλικών κυψελών, συνολικής μάζας 3.9581 g, για περαιτέρω στοιχειακή ανάλυση. Το δείγμα στάλθηκε για ανάλυση με φθορισμετρία ακτίνων Χ (XRF), με στόχο τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της χημικής του σύστασης. Η μέθοδος XRF βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας Χ με το δείγμα, κατά την οποία προκαλείται διέγερση των ατόμων του υλικού. Η εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας Χ, με χαρακτηριστικά μήκη κύματος, επιτρέπει την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (Iatrou, 2020).

Σκοπός της ανάλυσης ήταν ο προσδιορισμός της στοιχειακής σύστασης των ημιαγωγών, και ειδικότερα η εκτίμηση της περιεκτικότητας σε άργυρο. Το αποτέλεσμα αυτό κρίθηκε σημαντικό τόσο για την αξιολόγηση της δυνατότητας εφαρμογής της χημικής εκχύλισης, όσο και για την επιβεβαίωση των συγκεντρώσεων αργύρου που αναφέρονται στη σχετική βιβλιογραφία.



Εικόνα 34:Εργαστηριακό όργανο για τη φθορισμετρία : Spectro-X Lab Pro.

4. Αποτελέσματα

4.1 Χαρακτηρισμός Φωτοβολταϊκού Πάνελ

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των πολυκρυσταλλικών κυψελών (p-Si), το υλικό αλέστηκε με τη χρήση μύλου και αναλύθηκε μέσω φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ (XRF). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4, οι κυψέλες p-Si περιέχουν σημαντική ποσότητα αργύρου, γεγονός που καθιστά εφικτή την εφαρμογή μεθόδων ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων.

Πίνακας 4: Χημική σύσταση και πολυκρυσταλλικών κυψελών πυριτίου (p-Si) (σχετική τυπική απόκλιση 0.5–1.5%).

Στοιχείο (% w/w)	p-Si cell
Si	64.46
Al	6.16
Cu	0.25
Ag	1.13
Sn	0.10
Pb	0.13

4.2 Αποτελέσματα Ανάκτησης Αργύρου

Παρακάτω στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανάκτησης αργύρου μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας υπό διάφορες συνθήκες. Τα πειράματα σχεδιάστηκαν με βάση τρεις βασικές παραμέτρους: τη συγκέντρωση του οξαλικού οξέος, τον χρόνο επεξεργασίας και τη θερμοκρασία. Η επίδραση κάθε παράγοντα στην αποδοτικότητα της ανάκτησης αξιολογήθηκε με χρήση της με τη χρήση της μεθόδου Response Surface Methodology (σχεδιασμός Box - Behnken). Οι τιμές συγκέντρωσης αργύρου που προέκυψαν μετρήθηκαν φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Σύμφωνα με τις πρώτες πειραματικές μετρήσεις, οι υψηλότερες τιμές ανάκτησης αργύρου καταγράφηκαν υπό τις εξής πειραματικές συνθήκες: 1 M οξαλικό οξύ, 60 min, 180 °C. Στις εν λόγω συνθήκες η ανάκτηση μετρήθηκε στα 1376.2 ppb.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα εκχύλισης Ag με χρήση οξαλικού οξέος με πολυκρυσταλλικό Φ/Β πάνελ σε διάφορες συνθήκες.

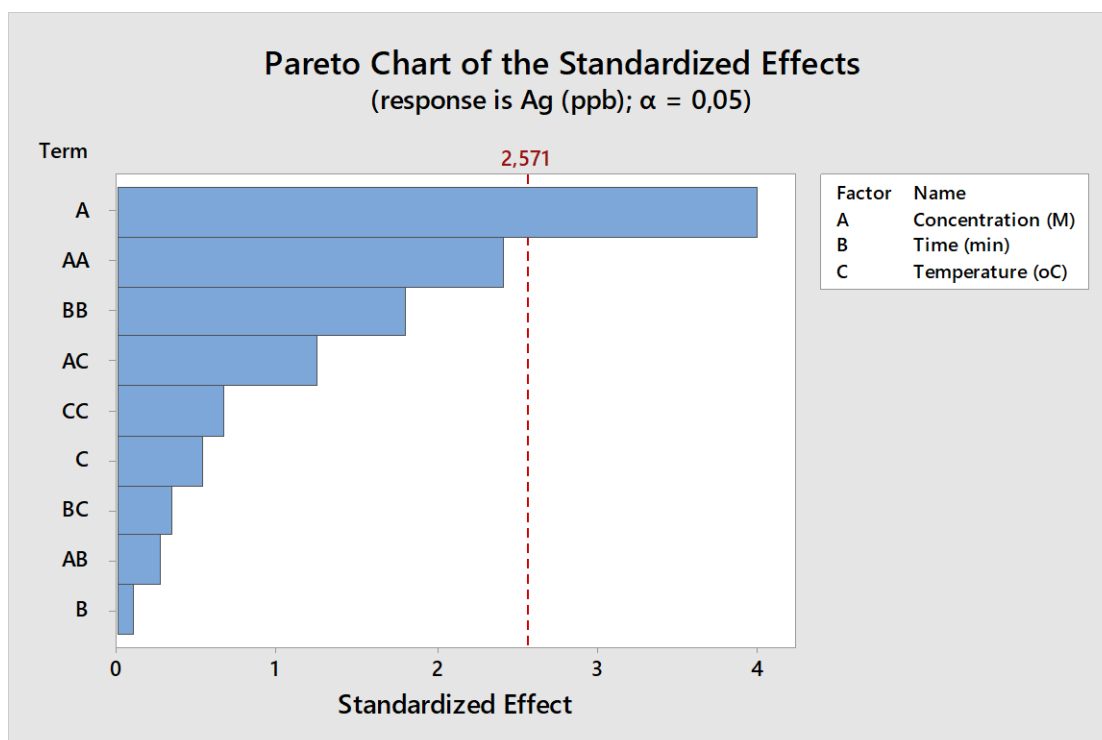
Συγκέντρωση (M)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)	Εκχύλιση Ag (ppb)
1.5	105	180	208.4
1	60	180	1376.2
1.5	150	210	307.3
1	150	180	1201.8
2	105	150	278.1
1.5	60	210	327.9
1	105	210	888
1.5	105	180	90.8
2	105	210	203.8
1.5	150	150	445.3
1	105	150	327.7
1.5	60	150	293
2	60	180	230.9
2	150	180	196.6
1.5	105	180	277.5

Η ανάλυση διασποράς δείχνει ότι μόνο η συγκέντρωση του οξαλικού οξέος είναι στατιστικά σημαντική (επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0.05$), ενώ ο χρόνος, η θερμοκρασία και οι αλληλεπιδράσεις τους δεν επηρεάζουν σημαντικά την έκλυση του αργύρου. Το μοντέλο παρουσιάζει ικανοποιητική προσαρμογή ($R^2 = 85\%$) καθώς η τιμή P είναι μεγαλύτερη από το α , γεγονός που υποδηλώνει ότι το τεστ δεν ανιχνεύει αστοχία προσαρμογής.

Πίνακας 6: Ανάλυση διασποράς (ANOVA) των πειραμάτων.

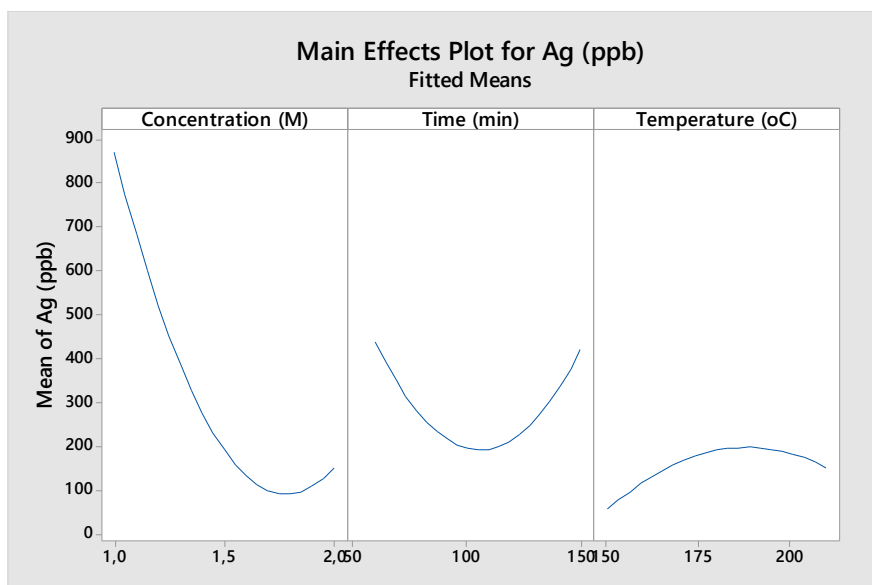
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	1782138	198015	3.03	0.117
Linear	3	1058966	352989	5.40	0.050
Concentration (M)	1	1039898	1039898	15.92	0.010
Time (min)	1	741	741	0.01	0.919
Temperature (oC)	1	18327	18327	0.28	0.619
Square	3	610112	203371	3.11	0.127
Concentration (M) *Concentration (M)	1	378289	378289	5.79	0.061
Time (min) *Time (min)	1	211011	211011	3.23	0.132
Temperature (oC) *Temperature (oC)	1	28539	28539	0.44	0.538
2-Way Interaction	3	113060	37687	0.58	0.655
Concentration (M) *Time (min)	1	4907	4907	0.08	0.795
Concentration (M) *Temperature (oC)	1	100679	100679	1.54	0.269
Time (min)* Temperature (oC)	1	7474	7474	0.11	0.749
Error	5	326564	65313		
Lack-of-Fit	3	308744	102915	11.55	0.081
Pure Error	2	17820	8910		
Total	14	2108702			

Το διάγραμμα Pareto (Διάγραμμα 5) παρουσιάζει τους παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση του αργύρου σε επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας. Από την ανάλυση προκύπτει ότι η συγκέντρωση του οξαλικού οξέος είναι ο μοναδικός παράγοντας που εμφανίζει στατιστικά σημαντική επίδραση στην απόδοση της εκχύλισης, με επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Οι υπόλοιπες μεταβλητές, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος και οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις, δεν ξεπερνούν το όριο σημαντικότητας, γεγονός που καταδεικνύει ότι ο σχεδιασμός των πειραμάτων πρέπει να εστιάσει κυρίως στη μεταβολή της συγκέντρωσης.



Διάγραμμα 5: Διάγραμμα Pareto των τυποποιημένων επιδράσεων ($\alpha = 0.05$).

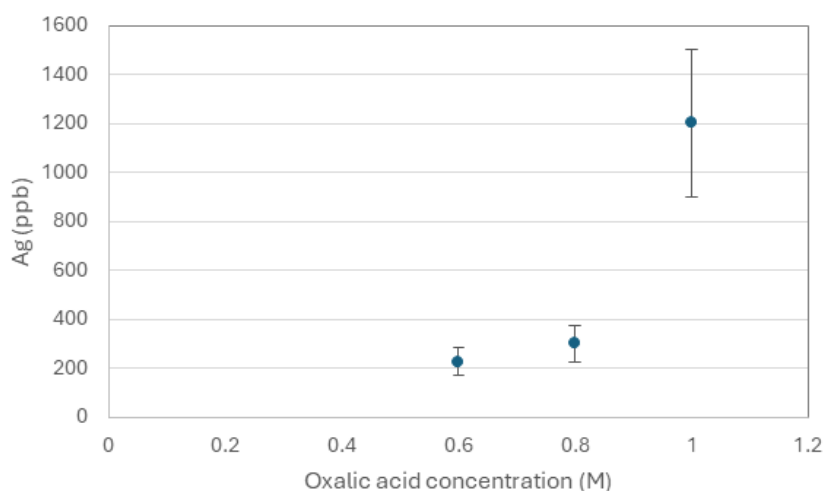
Το διάγραμμα βασικών επιδράσεων (Διάγραμμα 6) καταδεικνύει την ατομική συμβολή κάθε παραμέτρου στην απόδοση εκχύλισης του αργύρου. Η συγκέντρωση του οξαλικού οξέος παρουσιάζει έντονα καθοδική πορεία, επιβεβαιώνοντας ότι η αύξησή της οδηγεί σε μείωση της απόδοσης. Αντιθέτως, η θερμοκρασία έχει θετική επίδραση, καθώς υψηλότερες τιμές συσχετίζονται με αύξηση της ποσότητας Ag που εκχυλίζεται. Η επίδραση του χρόνου παραμονής είναι περιορισμένη, χωρίς δραστικές μεταβολές. Συνολικά, το διάγραμμα υποδεικνύει ότι η χαμηλή συγκέντρωση σε συνδυασμό με υψηλή θερμοκρασία είναι ευνοϊκοί παράγοντες για τη διαδικασία.



Διάγραμμα 6: Διάγραμμα βασικών επιδράσεων.

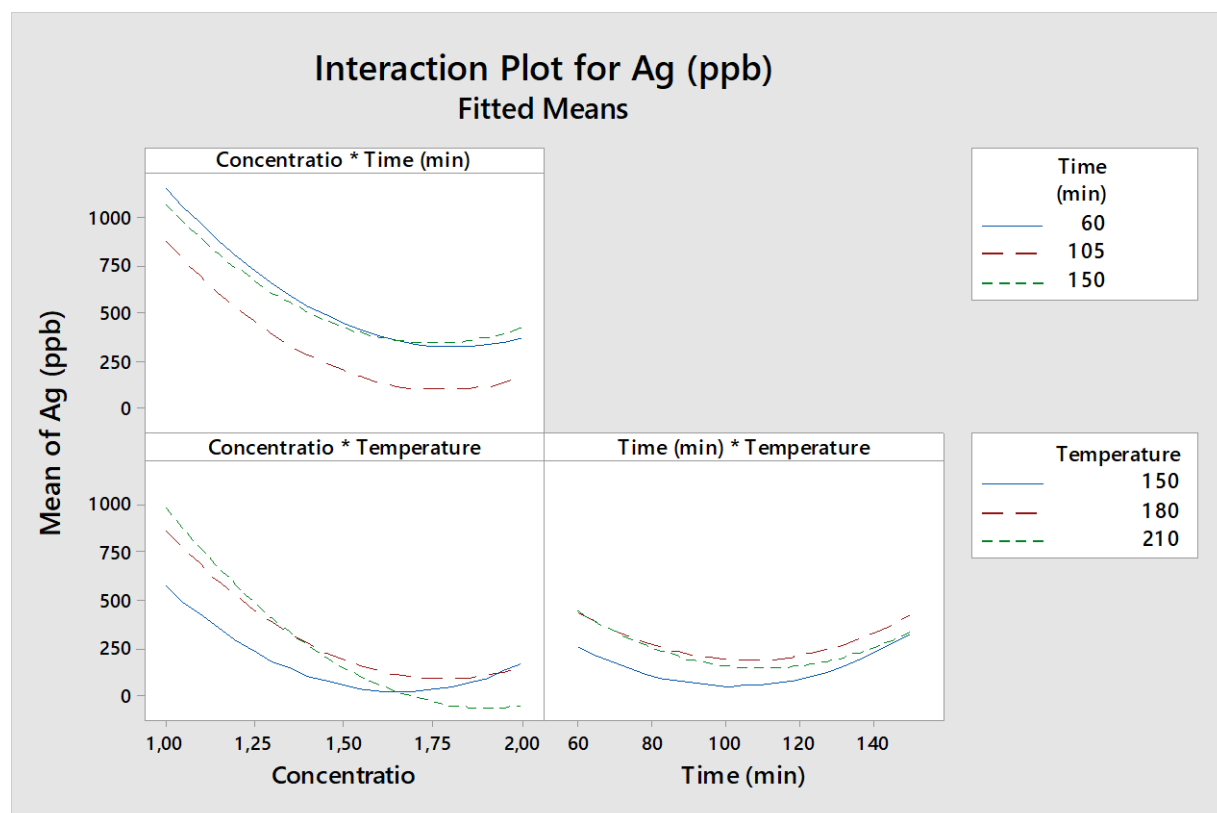
Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η επίδραση της συγκέντρωσης, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις οξαλικού οξέος (0.6 M, 0.8 M και 1 M), με σταθερές τις υπόλοιπες συνθήκες (θερμοκρασία 180 °C και χρόνος 150 λεπτά).

Η κατανομή του αργύρου στο μεταλλικό πλέγμα των κυψελών δεν ήταν ομοιόμορφη, καθώς παρατηρήθηκαν περιοχές με υψηλότερη και χαμηλότερη περιεκτικότητα. Αυτή η ανομοιογένεια πιθανόν προέκυψε από τις θερμικές διεργασίες κατά την κατασκευή των κυψελών ή από μηχανικές φθορές κατά την κοπή των δειγμάτων στο εργαστήριο. Η διακύμανση αυτή στην περιεκτικότητα του Ag μπορεί να αποτελεί την κύρια αιτία του σφάλματος στις μετρήσεις, εξηγώντας τις σχετικά μεγάλες μπάρες σφάλματος που παρατηρούνται στο (Διάγραμμα 7).



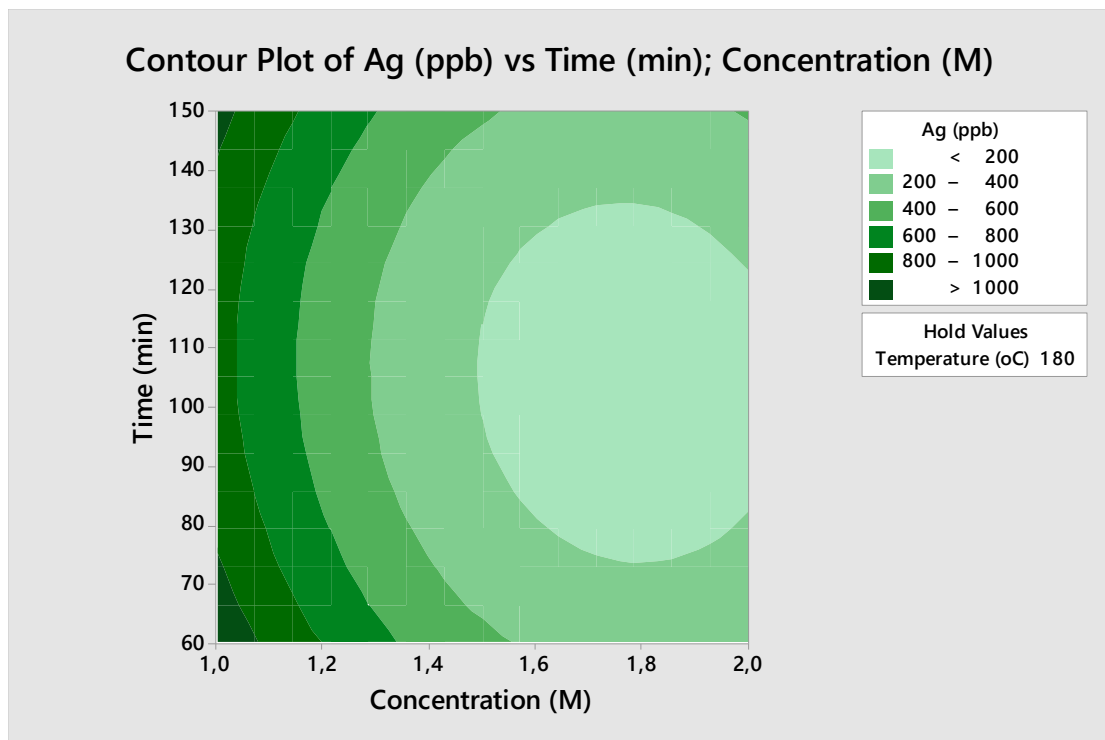
Διάγραμμα 7: Επίδραση της συγκέντρωσης οξαλικού οξέος στην εκχύλιση αργύρου (180 °C, 150 λεπτά).

Στο γράφημα αλληλεπιδράσεων (Διάγραμμα 8), οι γραμμές που συνδέουν τα επίπεδα των παραγόντων είναι σχεδόν παράλληλες, κάτι που δείχνει ότι δεν υπάρχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Το εύρημα αυτό επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση διασποράς (ANOVA), όπου οι τιμές p για τους αλληλεπιδραστικούς όρους είναι υψηλές ($p > 0.26$), δηλώνοντας μη στατιστική σημαντικότητα. Συνεπώς, κάθε παράγοντας μπορεί να εξεταστεί μεμονωμένα, χωρίς να επηρεάζεται από τις μεταβολές των υπολοίπων.

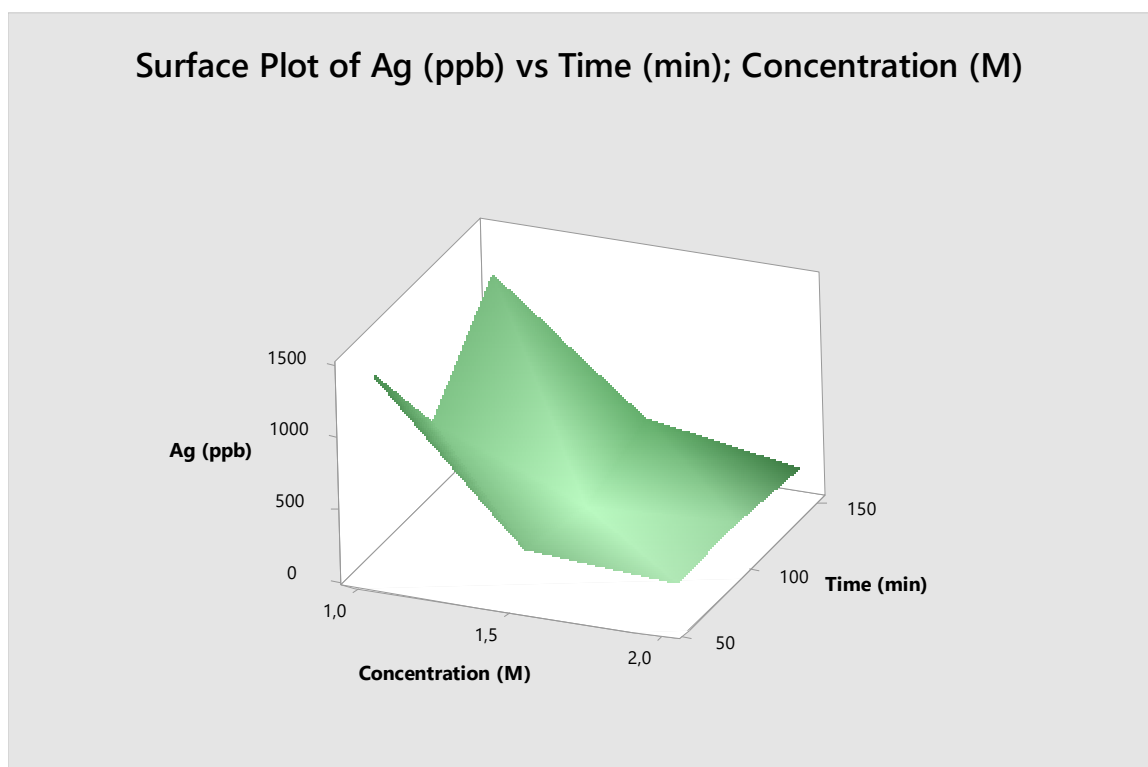


Διάγραμμα 8: Διάγραμμα αλληλεπιδράσεων.

Το διάγραμμα ισοκαμπύλων (Διάγραμμα 9) και το αντίστοιχο τρισδιάστατο διάγραμμα (Διάγραμμα 10) αποτυπώνουν τη συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης οξαλικού οξέος και χρόνου παραμονής στην ανάκτηση αργύρου. Η βέλτιστη περιοχή απόδοσης εντοπίζεται γύρω από τη συγκέντρωση 1 M, ανεξαρτήτως χρόνου, ενώ για συγκεντρώσεις πάνω από 1.5 M παρατηρείται αισθητή μείωση της αποτελεσματικότητας. Ο χρόνος φαίνεται να επηρεάζει δευτερευόντως την εκχύλιση, προσφέροντας οριακές μόνο βελτιώσεις όταν παρατείνεται πέραν των 90–120 λεπτών.

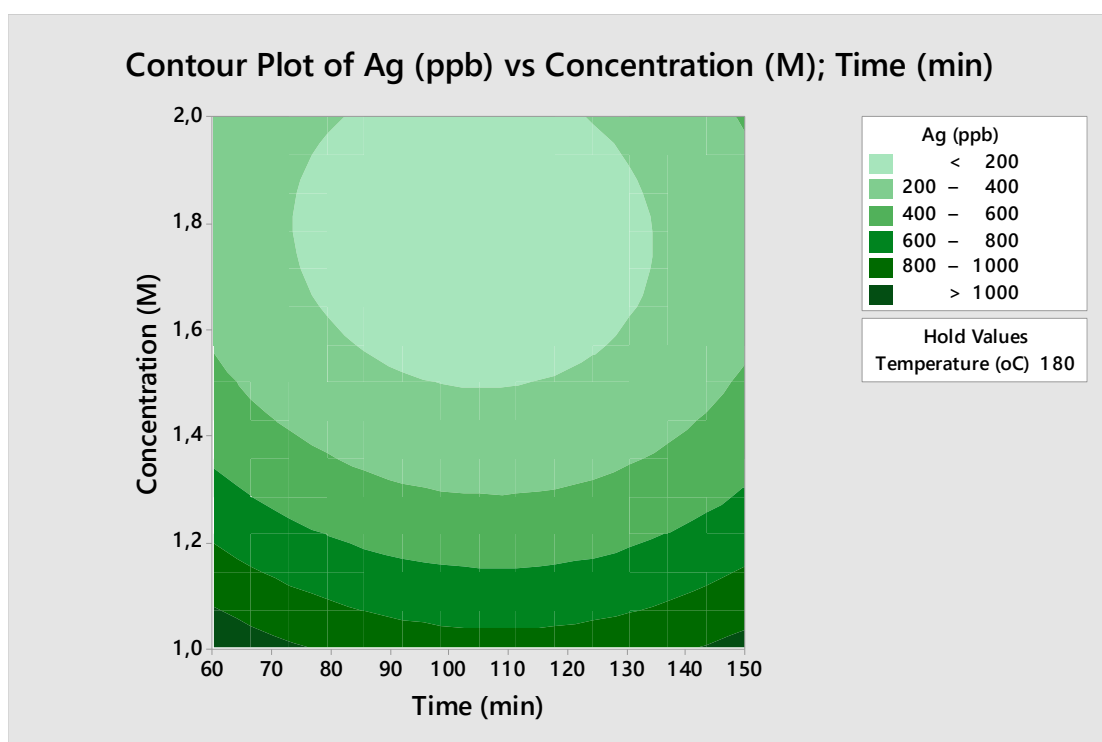


Διάγραμμα 9: Διάγραμμα ισοκαμπύλων της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε σχέση με τη συγκέντρωση και τον χρόνο παραμονής.



Διάγραμμα 10: Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε συνάρτηση με τον χρόνο (min) και τη συγκέντρωση (M).

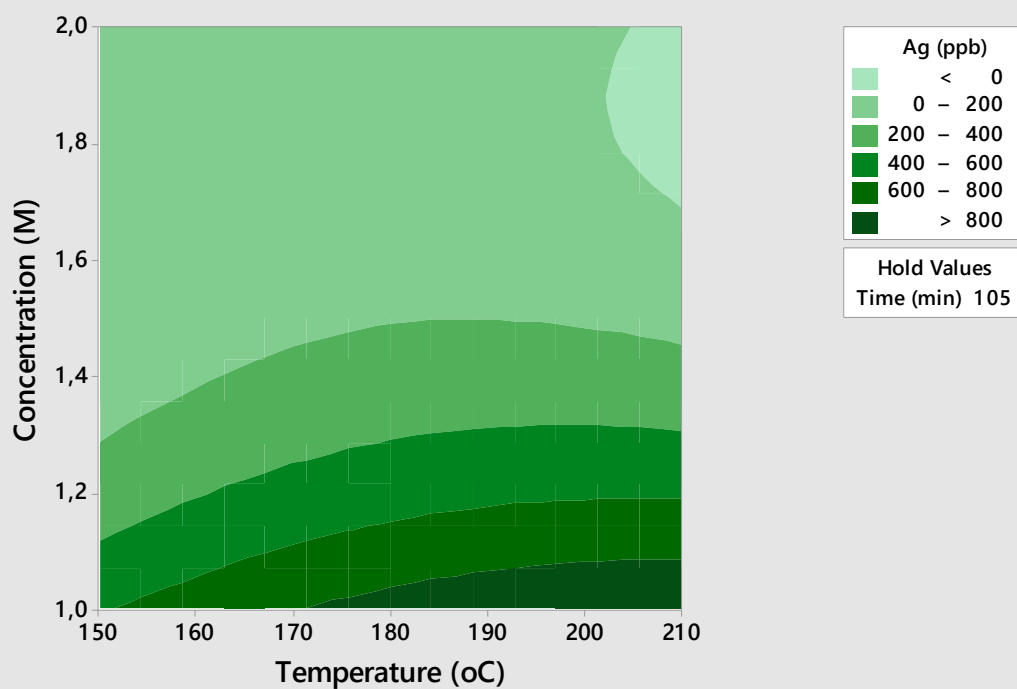
Το διάγραμμα ισοκαμπύλων (Διάγραμμα 11) απεικονίζει την απόδοση εκχύλισης αργύρου (Ag σε ppb) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του οξαλικού οξέος και τον χρόνο παραμονής, με σταθερή θερμοκρασία στους 180 °C. Παρατηρείται ότι η μέγιστη απόδοση επιτυγχάνεται στην περιοχή της χαμηλότερης συγκέντρωσης (1 M), ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε σταδιακή μείωση της απόκρισης, πιθανόν λόγω του κορεσμού του διαλύματος και της περιορισμένης διαλυτότητας του οξαλικού οξέος. Ο χρόνος φαίνεται να έχει μικρότερη επίδραση, με ελαφρώς υψηλότερες τιμές αργύρου να εμφανίζονται μεταξύ 120 και 150 λεπτών, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται γραμμική ή δραματική αύξηση στην απόδοση.



Διάγραμμα 11: Διάγραμμα ισοκαμπύλων της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε σχέση με τον χρόνο και τη συγκέντρωση.

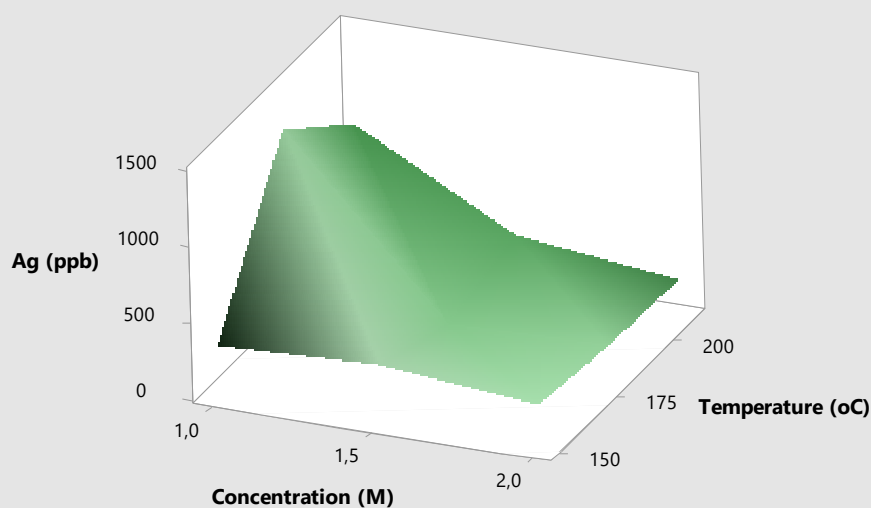
Τα παρακάτω διαγράμματα (Διάγραμμα 12 & Διάγραμμα 13) αποκαλύπτουν έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ συγκέντρωσης και θερμοκρασίας. Η μέγιστη ανάκτηση Ag καταγράφεται για συγκέντρωση περίπου 1 M και θερμοκρασίες μεταξύ 190 και 210 °C. Αντίθετα, η αύξηση της συγκέντρωσης πάνω από 1.5 M οδηγεί σε κατακόρυφη μείωση της απόδοσης, γεγονός που αποδίδεται στον κορεσμό του διαλύματος, ανεξαρτήτως της θερμικής ενίσχυσης.

Contour Plot of Ag (ppb) vs Concentration (M); Temperature (oC)



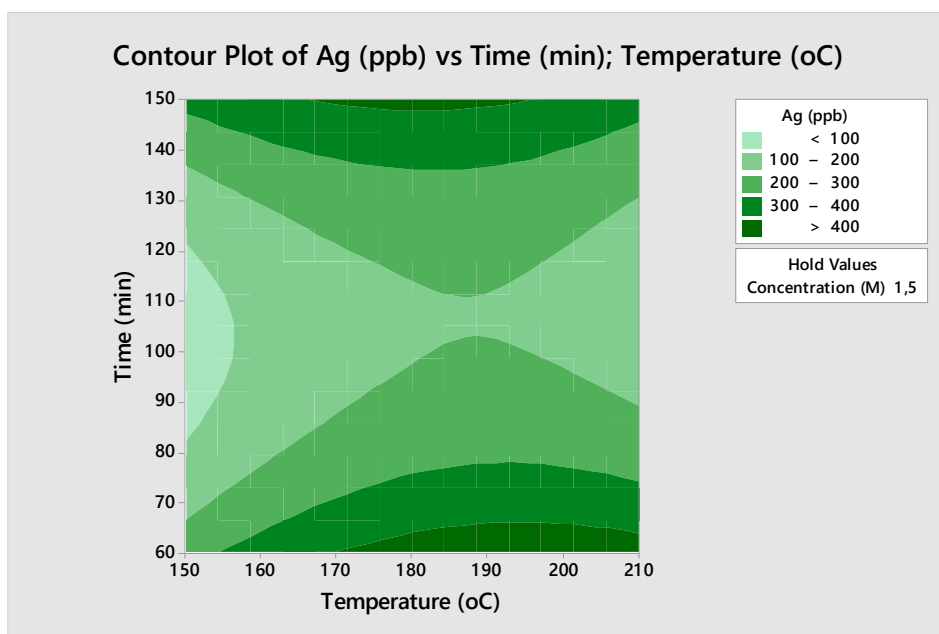
Διάγραμμα 12: Διάγραμμα ισοκαμπύλων της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε σχέση με τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία.

Surface Plot of Ag (ppb) vs Temperature (oC); Concentration (M)

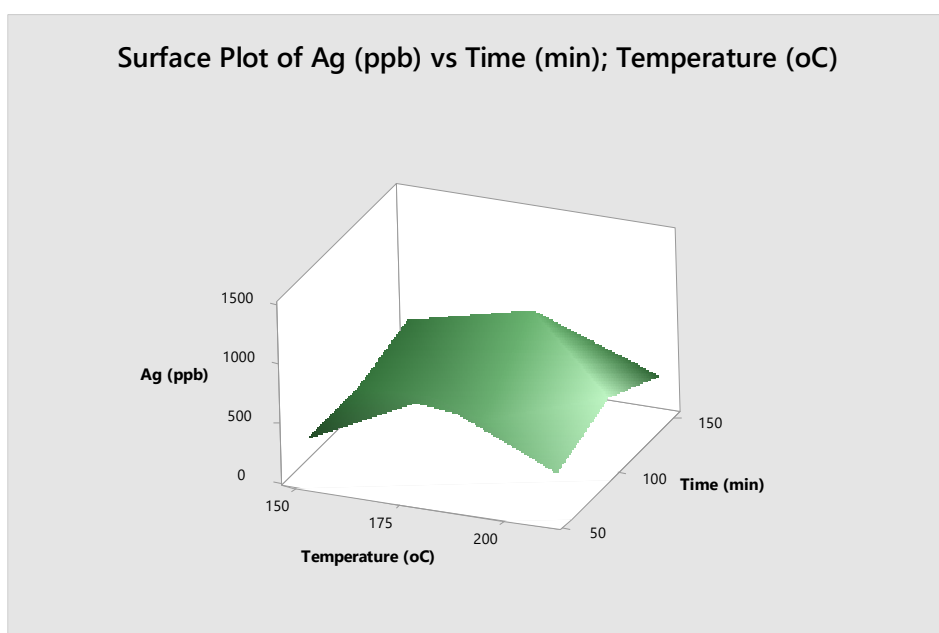


Διάγραμμα 13: Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (°C) και τη συγκέντρωση (M).

Η αλληλεπίδραση μεταξύ χρόνου και θερμοκρασίας εμφανίζεται περιορισμένη, όπως αποτυπώνεται στα αντίστοιχα διαγράμματα (Διάγραμμα 14 & Διάγραμμα 15). Παρά τη γενική τάση για υψηλότερες αποδόσεις σε θερμοκρασίες $>180^{\circ}\text{C}$, η επίδραση του χρόνου είναι ήπια και δεν παρουσιάζει σαφή τάση μεγιστοποίησης της εκχύλισης. Η επιφάνεια απόκρισης παραμένει σχετικά επίπεδη, επιβεβαιώνοντας τη μικρή συνεισφορά αυτών των παραμέτρων στο τελικό αποτέλεσμα.



Διάγραμμα 14: Διάγραμμα ισοκαμπύλων της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε σχέση με το χρόνο και τη θερμοκρασία.

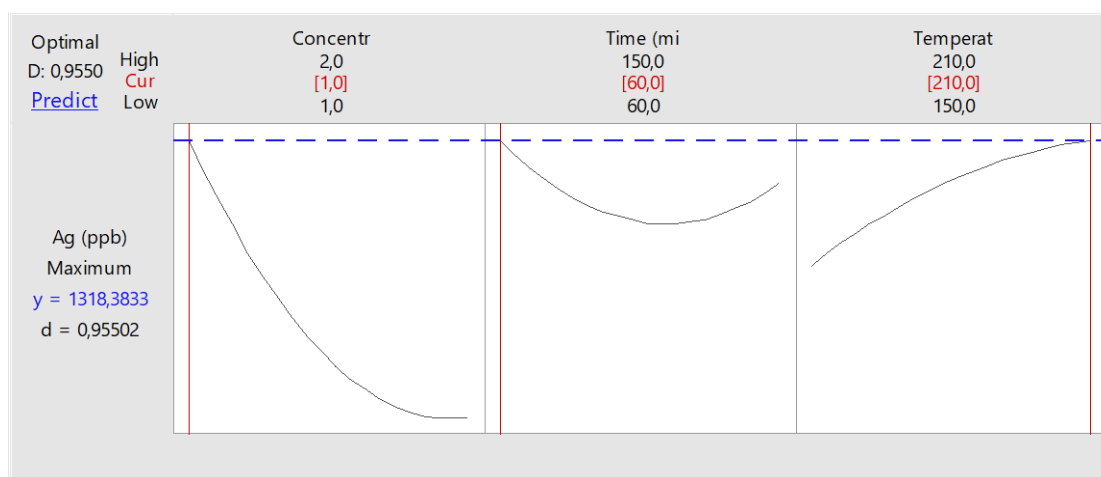


Διάγραμμα 15: Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης Ag (ppb) σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$).

Το παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 16) παρουσιάζει την πρόβλεψη των βέλτιστων συνθηκών για την εκχύλιση του αργύρου με χρήση οξαλικού οξέος, βάσει της μοντελοποίησης του Minitab. Όπως φαίνεται, οι προτεινόμενες βέλτιστες συνθήκες είναι συγκέντρωση οξέος 1 M, χρόνος παραμονής 60 min και θερμοκρασία 210 °C. Υπό αυτές τις συνθήκες επιτυγχάνεται η μέγιστη προβλεπόμενη απόδοση ανάκτησης Ag, επιβεβαιώνοντας τα ευρήματα των προηγούμενων γραφημάτων και τονίζοντας τη σημασία της χαμηλής συγκέντρωσης σε συνδυασμό με υψηλή θερμοκρασία και σύντομο χρόνο αντίδρασης.

Πίνακας 7::Βέλτιστες συνθήκες για την εκχύλιση του αργύρου με χρήση οξαλικού οξέος.

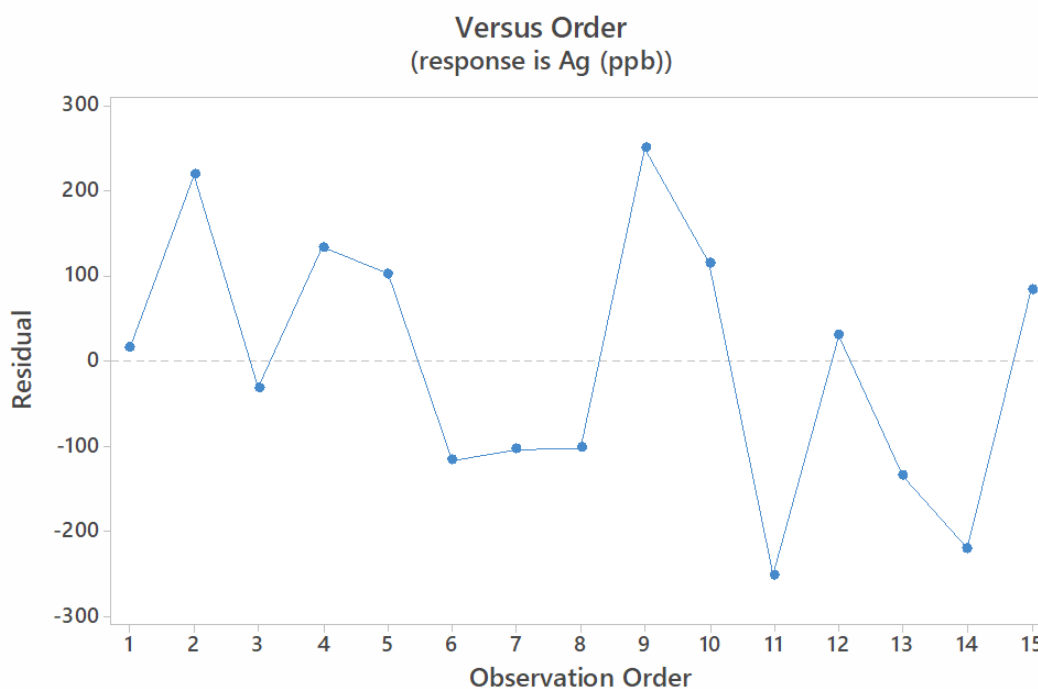
Μεταβλητή	Τιμή
Συγκέντρωση (M)	1
Χρόνος (min)	60
Θερμοκρασία (oC)	210



Διάγραμμα 16:Διάγραμμα Βελτιστοποίησης (Πρόβλεψη Πολλαπλών Αποκρίσεων).

Όταν τα υπόλοιπα (residuals) απεικονίζονται με χρονολογική σειρά, δεν παρουσιάζουν υποκείμενες τάσεις ή πρότυπα, επιβεβαιώνοντας την υπόθεση ότι είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους. Όπως φαίνεται στο (Διάγραμμα 17), τα κατάλοιπα διασκορπίζονται τυχαία γύρω από τη γραμμή του μέσου όρου, γεγονός που δείχνει ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ τους.

Επιπλέον, η απεικόνιση των υπολοίπων σε σχέση με τη σειρά των παρατηρήσεων επιβεβαιώνει την παραδοχή της ανεξαρτησίας των υπολοίπων, καθώς δεν εμφανίζουν κάποιο εμφανές μοτίβο ή τάση. Η τυχαία κατανομή τους γύρω από τη κεντρική γραμμή υποδηλώνει ότι δεν είναι συσχετισμένα. Τέλος, η σύνοψη του μοντέλου δείχνει τιμή R^2 ίση με 85%, η οποία θεωρείται ικανοποιητική, λαμβάνοντας υπόψη τη μειωμένη αποτελεσματικότητα των οργανικών οξέων στην εκχύλιση του αργύρου.



Διάγραμμα 17: Διάγραμμα υπολοίπων - παρατηρήσεων.

4.3 Σύγκριση με εκχύλιση αργύρου με νιτρικό οξύ

Για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα των οργανικών οξέων, πραγματοποιήθηκε συγκριτικό πείραμα χρησιμοποιώντας πυκνό νιτρικό οξύ (65%) σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Dias και συνεργατών. Το ανόργανο αυτό οξύ παρουσίασε σαφώς υψηλότερη αποδοτικότητα στην εκχύλιση αργύρου από φωτοβολταϊκά πάνελ τέλους ζωής, με ποσοστά εκχύλισης σημαντικά μεγαλύτερα από αυτά που επιτεύχθηκαν με το οξαλικό οξύ (κάτω από 5%). Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι τα ανόργανα οξέα, τα οποία δεν περιέχουν άτομα άνθρακα, εμφανίζουν ισχυρότερη οξύτητα από τα οργανικά. Η παρουσία άνθρακα στα οργανικά οξέα τα καθιστά ηπιότερα, περιορίζοντας την αποτελεσματικότητά τους στην αποδόμηση των μεταλλικών ενώσεων.

5. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

5.1 Συμπεράσματα

Η ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πάνελ στο τέλος του κύκλου ζωής τους αποτελεί μια ιδιαίτερα απαιτητική διεργασία, κυρίως λόγω της σύνθετης πολυστρωματικής δομής τους και της ταυτόχρονης παρουσίας μικρών ποσοτήτων πολύτιμων και μη στοιχείων σε διαφορετικά συστατικά. Στην παρούσα μελέτη, υλοποιήθηκαν υδροθερμικές εκχύλισεις με τη χρήση ήπιου οργανικού οξέος, μια μέθοδος που εφαρμόστηκε για πρώτη φορά, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία. Έγινε χρήση του πειραματικού σχεδιασμού Box–Behnken και ανάλυση μέσω της μεθοδολογίας απόκρισης επιφάνειας (Response Surface Methodology). Σκοπός ήταν η διερεύνηση και ανάπτυξη μιας βιώσιμης και αποδοτικής εναλλακτικής μεθόδου ανάκτησης αργύρου, χωρίς τη χρήση πρόσθετων οξειδωτικών παραγόντων και με χρήση φιλικών προς το περιβάλλον οργανικών διαλυτών.

Κατά την πειραματική διαδικασία, αξίζει να αναφερθεί ότι χρησιμοποιήθηκαν δύο τρόποι για την αφαίρεση του λευκού οπισθόφυλλου (Tedlar), χειρωνακτικά και με καταβυθισμό σε τολουένιο. Αυτό συνέβη διότι το συγκεκριμένο υλικό όταν καίγεται εκλύει επιβλαβείς φθοριούχες ενώσεις με αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, κατά την λειοτρίβιση και κατά την αφαίρεση του υδροχλωρίου ενδέχεται να υπήρχαν απώλειες στο στερεό δείγμα. Γενικά, όπως ήταν αναμενόμενο, τόσο κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος όσο και κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται σφάλματα, τα οποία συμβαίνουν τυχαία, δεν ελέγχονται από τον πειραματιζόμενο και δεν επαναλαμβάνονται αναγκαστικά με τον ίδιο τρόπο όταν επαναληφθεί η μέτρηση.

Η υδροθερμική εκχύλιση αργύρου από φωτοβολταϊκά απόβλητα με χρήση οξαλικού οξέος ανέδειξε τη συγκέντρωση του οξέος ως τον πιο καθοριστικό παράγοντα για την απόδοση της διαδικασίας. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα Pareto και τα διαγράμματα βασικών επιδράσεων, η αύξηση της συγκέντρωσης πέραν του 1 M οδηγεί σε απότομη μείωση της εκχύλισης, πιθανώς λόγω του κορεσμού του διαλύματος και της περιορισμένης διαλυτότητας του οξαλικού οξέος στο νερό. Η θερμοκρασία λειτουργεί ενισχυτικά στην απόδοση, ιδιαίτερα σε συνδυασμό με μέτρια συγκέντρωση, ενώ ο χρόνος αντίδρασης φάνηκε να έχει ήπια μόνο επίδραση. Οι τρισδιάστατες απεικονίσεις και τα διαγράμματα ισοκαμπύλων επιβεβαιώνουν τη σημαντικότητα της σωστής επιλογής θερμοκρασίας και συγκέντρωσης, ενώ παράλληλα δείχνουν ότι δεν απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι παραμονής για την επίτευξη ικανοποιητικής απόδοσης.

Σίγουρα, συγκεντρώσεις οξαλικού οξέος άνω του 1M δημιουργούν κορεσμένα διαλύματα, τα οποία δεν ευνοούν την αντίδραση οξυδολύσεως. Σε ένα κορεσμένο διάλυμα, έχει ήδη επιτευχθεί η μέγιστη ποσότητα διαλυμένης ουσίας και κάθε επιπλέον προσθήκη οξέος δεν διαλύεται ενεργά, με αποτέλεσμα η περίσσεια να κατακάθεται αντί να συμμετέχει στην αντίδραση. Αυτό μειώνει την αποτελεσματική συγκέντρωση του οξέος που είναι διαθέσιμη για την οξυδολύση, επηρεάζοντας αρνητικά τη διαδικασία.

Το πρόγραμμα Minitab κατέδειξε ως ιδανικές συνθήκες συγκέντρωση **1 M**, **θερμοκρασία 210 °C** και **χρόνο 60 min**, με τα αποτελέσματα να επιβεβαιώνονται πειραματικά. Παρ' όλα αυτά, η σύγκριση με ανόργανο νιτρικό οξύ (65% HNO_3) ανέδειξε ότι, αν και οι οργανικές ενώσεις είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον, δεν επιδεικνύουν ικανοποιητική ικανότητα εκχύλισης.

Συνολικά, τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι η υδροθερμική επεξεργασία με οξαλικό οξύ μπορεί να αποτελέσει μια ελκυστική και πιο πράσινη εναλλακτική, υπό την προϋπόθεση σωστής βελτιστοποίησης των παραμέτρων λειτουργίας. Το οξαλικό οξύ χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος και ήπιο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, καθιστώντας το κατάλληλο για βιώσιμες χημικές εφαρμογές.

5.2 Μελλοντική Έρευνα

Με γνώμονα τα πειραματικά αποτελέσματα, τη συνολική διαδικασία και τις παρατηρήσεις που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, προκύπτουν οι ακόλουθες προτάσεις για μελλοντικές ερευνητικές κατευθύνσεις:

- ♦ Διενέργεια επιπρόσθετων πειραμάτων με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης και του χρόνου παραμονής.
- ♦ Εξέταση του εναπομείναντος στερεού υλικού μετά την υδροθερμική επεξεργασία και τη διήθησή του.
- ♦ Μαζικότερη λειοτρίβηση του στερεού δείγματος και κοσκίνισμα μετά από τη λειοτρίβηση.
- ♦ Μελέτη της ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης του εκχυλιστικού μέσου.
- ♦ Διερεύνηση εναλλακτικών τρόπων ανάκτησης αργύρου, όπως με χημική κατακρήμνιση Na_2CO_3 και διάλυμα με HCl .
- ♦ Διερεύνηση μεθόδου ανάκτησης αργύρου με εφαρμογή ηλεκτροχημικής κατακρήμνισης με χρήση πλακών διαστάσεων ($7\text{cm} \times 2\text{cm}$), πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος ίση με 60 A/m^2 και θερμοκρασία 21°C .

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αδαμόπουλος, Ι., 2020. Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από χρησιμοποιημένες μπαταρίες ιόντων λιθίου με φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Ακτύπη, Μ. Δ. (2014). Χωροθέτηση αιολικού πάρκου στη νήσο Ζάκυνθο μέσω τηλεπισκόπησης και γεωγραφικών συστημάτων πληροφοριών. Μεταπτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

Αραμπατζής, Γ., 2020. Ανάπτυξη συστήματος διαχείρισης αποβλήτων φωτοβολταϊκών πάνελ και εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την εφαρμογή του. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Γκρίτζαλης, Κ., 2021. Ανάπτυξη γεωπληροφορικού μοντέλου για την εγκατάσταση φωτοβολταϊκών συστημάτων. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

Διακογιάννη, Κ., 2019. Τεχνολογίες ανάκτησης υλικών από απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Ζαφείρη, Ε., 2022. Σχεδιασμός κυκλικής οικονομίας για την ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πάνελ. Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.

Ιατρού, Ε., 2020. Μελέτη φυσικοχημικών παραμέτρων στη σύνθεση ζεόλιθου από ιπτάμενη τέφρα. Χανιά.

Καραδήμας, Σ., 2021. Γεωγραφικά πληροφοριακά συστήματα στην υποστήριξη έργων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Κοντογεώργου, Μ., 2017. Υδροθερμική επεξεργασία ιζημάτων: εφαρμογές και περιορισμοί. Πανεπιστήμιο Πατρών.

Κωνσταντινίδου, Ν., 2018. Ανάκτηση μετάλλων από αστικά στερεά απόβλητα με χρήση οργανικών οξέων. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Λακιωτάκη, Α., 2015. Εκτίμηση τοξικότητας φωτοβολταϊκών αποβλήτων πρώτης γενιάς και ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών. Χανιά.

Λιλίου, Α., 2020. Επιλεκτική ανάκτηση Σκανδίου, Τιτανίου και Υτρίου από ερυθρά ιλύ. Χανιά.

Μιχαηλίδης, Δ., 2020. Διαχείριση αποβλήτων φωτοβολταϊκών συστημάτων: νομικό και τεχνικό πλαίσιο στην Ελλάδα. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Μπαρμπαρούσης, Γ., 2016. Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πάνελ: τεχνολογίες και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Πανεπιστήμιο Πειραιά.

Παπαδοπούλου, Σ., 2019. Μελέτη υδρομεταλλουργικών τεχνικών ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Παπαϊωάννου, Α., 2021. Ο ρόλος της κυκλικής οικονομίας στην αξιοποίηση αποβλήτων φωτοβολταϊκών πάνελ. Πανεπιστήμιο Αιγαίου.

Πετροπούλου, Ι., 2018. Εφαρμογή μεθόδων εκχύλισης για την ανάκτηση αργύρου από φωτοβολταϊκά κύτταρα. Πανεπιστήμιο Πατρών.

Σαββιλωτίδου, Β., 2014. Ποσοτική εκτίμηση τοξικών μετάλλων και επικίνδυνων ουσιών σε οθόνες LCD-TFT Απόβλητου Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού. Χανιά.

Σαββιλωτίδου, Β. (2015). Ανάπτυξη τεχνικών ανακύκλωσης σε απόβλητα φωτοβολταϊκά πλαίσια 1ης και 2ης γενιάς. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος. Χανιά.

Σαλτζίδης, Χ. & Αραποστάθης, Β. (2019). Μελέτη παραγωγής υδροηλεκτρικής ενέργειας μέσω συστημάτων αντλησιοταμίευσης. Πτυχιακή εργασία, Βόλος.

Σταματάκης, Π., 2022. Προσδιορισμός καταλληλότητας περιοχών για εγκατάσταση φωτοβολταϊκών μέσω GIS. Πολυτεχνείο Κρήτης.

Στουρνάρας, Β. (2012). Μελέτη της κινηματικής συμπεριφοράς του φράγματος της λίμνης Πλαστήρα με δορυφορικές μεθόδους. Πτυχιακή εργασία, Αθήνα.

Τσούκας, Χ., 2017. Υδροθερμικές τεχνικές στην ανάκτηση μετάλλων από στερεά απόβλητα: θεωρία και εφαρμογές. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Τσούτσος, Θ. & Κανάκης, Ι. (2013). Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας. Αθήνα: Εκδόσεις Παπασωτηρίου.

Χατζόπουλος, Γ., 2017. Φωτοβολταϊκά συστήματα τρίτης γενιάς. ΑΘΗΝΑ: ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ.

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

Behera, S.K., Meena, H., Chakraborty, S. and Meikap, B.C., 2018. Application of Response Surface Methodology (RSM) for Optimization of Leaching Parameters for Ash Reduction from Low-Grade Coal. **International Journal of Mining Science and Technology**, 28, pp.621–629.

Cao, L., Zhang, Y., Wu, Y., Zhang, J., Zhang, Y. and Qiu, J. (2020). Hydrothermal Pretreatment and Leaching of Indium from Waste Liquid Crystal Display Panels. *Journal of Hazardous Materials*, 389, 121854.

Chen, F., Yang, Y., Zhou, M., Huang, X., Gao, Y., Li, K., Chen, Z., Zhou, C., Zhou, Z., Zheng, C. et al., 2025. Short Process Recovery of Silver and Purification Mechanism of Crystalline Silicon Deep Etching from End-of-Life Photovoltaic Cells. **Chemical Engineering Journal**, 510, p.161651.

Dias, P., 2016. Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. **Waste Management**, pp.1–6.

Dias, P. R., Benevit, M. G. and Veit, H. M., 2017. Recycling of waste from crystalline silicon photovoltaic modules: A review. *Waste Management*, 68, pp.645–653.

Deng, H., Wang, B., Xu, J., Yang, G., Shi, Z., Zhu, H., He, W. and Li, G., 2025. A Comprehensive Review of Whole Process Typical Hydrometallurgical Technologies for Recycling Waste Lithium-Ion Batteries. **Separation and Purification Technology**, 363, p.132234.

Flore Azeumo, M., 2019. Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, pp.1–5.

Gautam, P., 2022. High added-value materials recovery using electronic scrap-transforming waste to valuable products. **Journal of Cleaner Production**, pp.1, 6–10.

Glunz, S.W., 2012. Crystalline Silicon Solar Cells: State-of-the-Art and Future Developments. **Comprehensive Renewable Energy**, pp.1–2.

Golmohammadzadeh, R., Faraji, F. and Rashchi, F., 2018. Recovery of Lithium and Cobalt from Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs) Using Organic Acids as Leaching Reagents: A Review. **Resources, Conservation and Recycling**, 136, pp.418–435.

Hamann, S.D., 1982. The Influence of Pressure on Ionization Equilibria in Aqueous Solutions. **Journal of Solution Chemistry**, 11, pp.63–68.

Harris, D.C. (2020) Quantitative Chemical Analysis. 10th edn. New York: W.H. Freeman and Company.

Hernández-López, D.A., 2022. Does recycling solar panels make this renewable resource sustainable? Evidence supported by environmental, economic, and social dimensions. **Sustainable Cities and Society**, pp.1–8.

Jadhav, U., Su, C. and Hocheng, H., 2016. Leaching of Metals from Printed Circuit Board Powder by an *Aspergillus Niger* Culture Supernatant and Hydrogen Peroxide. **RSC Advances**, 6, pp.43442–43452.

Jumari, A., Yudha, C.S., Nizam, M., Dyartanti, E.R., Suranto and Purwanto, A., 2022. An Environmentally Friendly Hydrometallurgy Process for the Recovery and Reuse of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries, Using Organic Acid. **Open Engineering**, 12, pp.485–494.

Kang, D., 2015. PV Module Recycling: Mining Australian Rooftops. **Asia-Pacific Solar Research Conference**, pp.1–3.

Kang, S., Yoo, S., Lee, J., Boo, B. and Ryu, H., 2012. Experimental Investigations for Recycling of Silicon and Glass from Waste Photovoltaic Modules. **Renewable Energy**, 47, pp.152–159.

Kastanaki, E.; Lagoudakis, E.; Kalogerakis, G.; Giannis, A. Hydrothermal Leaching of Silver and Aluminum from Waste Monocrystalline and Polycrystalline Photovoltaic Panels. *Appl. Sci.* 2023, 13, 3602.

Klugmann-Radziemska, E., 2010. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules. **Renewable Energy**, pp.1–7.

Klein, D., 2020. **Organic Chemistry**. 4th ed. Hoboken, NJ: Wiley.

Kuczyńska-Łażewska, A., 2018. Recovery of silver metallization from damaged silicon cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, pp.1–6.

Latunussa, C.E.L., 2016. Analysis of Material Recovery from Silicon Photovoltaic Panels. **JRC Technical Reports**, pp.37–38, 40–43, 46.

Li, Z., Zheng, Q., Nakajima, A., Zhang, Z. and Watanabe, M., 2024. Organic Acid-Based Hydrothermal Leaching of LiFePO_4 Cathode Materials. **Advanced Sustainable Systems**, 8, p.2300421.

Luo, M., Liu, F., Zhou, Z., Jiang, L., Jia, M., Lai, Y., Li, J. and Zhang, Z., 2021. A Comprehensive Hydrometallurgical Recycling Approach for the Environmental Impact Mitigation of EoL Solar Cells. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9, p.106830.

Mathew, M. (2025) 'Numerical design and optimization of copper tin sulphide (CTS) sensitizer-based quantum dot solar cell', *Solar Energy*, 300, 113757. doi: 10.1016/j.solener.2025.113757.

- Meng, J., Gao, Y., Hu, J., Wu, C., Li, Y., Zhang, S.-W., Chen, Y., Kerner, R.A., Ma, J., Shen, Y., Zhang, X., Kang, F., Rand, B.P. and Wei, G. (2025) 'Deuterium-substituted cations enhance perovskite solar cell efficiency and stability', *Joule*, 102031. doi: 10.1016/j.joule.2025.102031.
- Monteiro Lunardi, M., 2018. A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules. **Solar Panels and Photovoltaic Materials**.
- Munasinghe-Arachchige, S.P., 2021. Biofertilizer recovery from organic solid wastes via hydrothermal liquefaction. **Bioresource Technology**, pp.1.
- Nayak, B., Panda, R., Rautray, T.R., Choudhary, R. and Mohanty, U.S. (2019). Facile hydrothermal synthesis of ZnO/CuO nanocomposite using E-waste for photodegradation of organic pollutants. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, 100246.
- Padoan, F.C.S.M., 2019. Recycling of end-of-life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development. **Solar Energy**, pp.1–2, 4, 8–13.
- Prat, D., Wells, A., Hayler, J., Sneddon, H., McElroy, C.R., Abou-Shehadeh, S. and Dunn, P.J., 2015. CHEM21 Selection Guide of Classical- and Less Classical-Solvents. **Green Chemistry**, 18, pp.288–296.
- Rubino, A., 2021. Valorization of polymeric fractions and metals from end-of-life photovoltaic panels. **Waste Management**, pp.2–5.
- Sabia, G., 2022. Treatment and management of the effluents generated by hydrometallurgical processes applied to End-of-Life Photovoltaic Panels. **Journal of Water Process Engineering**, pp.1–9.
- Savvilotidou, V. and Gidarakos, E., 2020. Pre-Concentration and Recovery of Silver and Indium from Crystalline Silicon and Copper Indium Selenide Photovoltaic Panels. **Journal of Cleaner Production**, 250, p.119440.
- Silva de Oliveira, L.S., 2019. Silver Recovery from End-of-Life Photovoltaic Panels. **Detritus**, pp.1–13.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2014) *Principles of Instrumental Analysis*. 7th edn. Boston: Cengage Learning.
- So, S., Kim, D.H., Lee, H., Choi, J.H. and Lee, J.C. (2019). Facile and green synthesis of tellurium nanorods from e-waste using hydrothermal process. *Materials Letters*, 241, pp.13–16.
- Somani, P. and Liang, H., 2023. Recycling of CIGS Flexible Solar Cells: Investigation of Organic Acids Leaching. Available at: <<http://hdl.handle.net/20.500.12380/307118>> [Accessed 12 Mar. 2025].

Tammaro, M., 2015. Thermal treatment of waste photovoltaic module for recovery and recycling: Experimental assessment of the presence of metals in the gas emissions and in the ashes. **Renewable Energy**, pp.1–5.

Trivedi, H.K., Meshram, A. and Gupta, R., 2023. Recycling of Photovoltaic Modules for Recovery and Repurposing of Materials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 11, p.109501.

Tian, X., 2022. Green process for recovering indium and other precious metals from high-sulfur hot filter residues via sodium-hydroxide hydrothermal treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, pp.1–3.

Welz, B. and Sperling, M. (2008) Atomic Absorption Spectrometry. 3rd edn. Weinheim: Wiley-VCH.

Xu, X., Lai, D., Wang, G. and Wang, Y., 2021. Nondestructive Silicon Wafer Recovery by a Novel Method of Solvothermal Swelling Coupled with Thermal Decomposition. **Chemical Engineering Journal**, 418, p.129457.

Yue, Y., Zhuo, Y., Li, Q. and Shen, Y., 2022. Experimental and Numerical Study of Extracting Silver from End-of-Life c-Si Photovoltaic Solar Cells in Rotating Systems. **Resources, Conservation & Recycling**, 186, p.106548.

Zhao, P., 2020. A novel and efficient method for resources recycling in waste photovoltaic panels: High voltage pulse crushing. **Journal of Cleaner Production**, pp.1–2, 7–8.

Zhao, P., Zhang, L., Deng, H., Zhang, J. and Chen, D. (2018). Hydrothermal treatment of waste plastics from electronics for oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134, pp.234–241.

Zhao, X., 2018. Products derived from waste plastics (PC, HIPS, ABS, PP and PA6) via hydrothermal treatment: Characterization and potential applications. **Chemosphere**, pp.1–4.

Zhao, X., 2019. Hydrothermal Treatment of E-Waste Plastics for Tertiary Recycling: Product Slate and Decomposition Mechanisms. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, pp.1.