



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΠΑΝΕΛ ΜΕ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΤΗΣ
ΑΘΑΝΑΣΙΑΔΟΥ ΡΑΦΑΕΛΑΣ**

ΧΑΝΙΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ, 2025



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΠΑΝΕΛ ΜΕ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΤΗΣ
ΑΘΑΝΑΣΙΑΔΟΥ ΡΑΦΑΕΛΑΣ**

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Γιαννής Απόστολος

Καστανάκη Ελένη

Διαγγελάκης Νικόλαος

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

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας κλείνει ο κύκλος σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης και στα Χανιά. Ένας κύκλος γεμάτος αναμνήσεις και συναισθήματα που θα κρατώ, θα θυμάμαι και θα νοσταλγώ για πάντα.

Έτσι, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Απόστολο Γιαννή, για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του κατά την συγγραφή της διπλωματικής μου, καθώς και για την ανάθεση του θέματος.

Ακόμη, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κυρία Ελένη Καστανάκη, για την απύθμενη βοήθειά της καθ' όλη την διάρκεια πραγμάτωσης της διπλωματικής – από την αρχική έρευνα, τον σχεδιασμό και την εκτέλεση των πειραμάτων μέχρι και την συγγραφή.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον κύριο Ιωάννη Μουκαζή, για την ανεξάντλητη και σημαντική αρωγή του στο εργαστήριο.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την συμφοιτήτρια, συνάδελφο και φίλη Αναστασία Κατσιφού, για την βοήθεια στην πειραματική διαδικασία και για την από κοινού πορεία μας στα εργαστήρια.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ πηγαίνει προς την οικογένειά μου, για την εμπιστοσύνη, την στήριξη και την αγάπη. Ό,τι είμαι το χρωστώ σε εσάς.

Περίληψη

Τα τελευταία έτη, στα πλαίσια της αιφόρου ανάπτυξης, έχει σημειωθεί ραγδαία ανάπτυξη κι εξάπλωση των φωτοβολταϊκών τεχνολογιών, γεγονός το οποίο υπογραμμίζει την σημαντικότητα ανάπτυξης μεθόδων για την ορθή ανάκτηση, επεξεργασία και ανακύκλωση των αποβλήτων που προκύπτουν έπειτα από το πέρας της ζωής τους. Ειδικότερα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζεται στην ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων, όπως ο άργυρος (Ag), τα οποία βρίσκονται μέσα στη δομή των φωτοβολταϊκών πλαισίων και μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για την κατασκευή νέου ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Ακριβώς αυτός είναι και ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας – η ανάκτηση του αργύρου από απόβλητα φωτοβολταϊκά πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Για την επίτευξη του στόχου, μελετήθηκε η εκχύλιση αργύρου από απόβλητα φωτοβολταϊκά μονοκρυσταλλικού πυριτίου (m-Si) με υδροθερμική επεξεργασία. Πιο συγκεκριμένα, αυτό πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή ενός οργανικού οξέος, του κιτρικού. Οι μεταβλητές που εξετάστηκαν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν η συγκέντρωση του κιτρικού οξέος, ο χρόνος παραμονής στον υδροθερμικό αντιδραστήρα, καθώς και η θερμοκρασία επεξεργασίας. Αναλυτικότερα, πριν την εκχύλιση του αργύρου, εφαρμόστηκαν δύο διαδικασίες προεπεξεργασίας. Αρχικά, αφαιρέθηκε χειρωνακτικά από τα τεμάχια των πάνελ, όπου ήταν δυνατό, η οπίσθια μονωτική πλαστική μεμβράνη (backsheet), η οποία είναι συνήθως λευκή και κατασκευασμένη από Tedlar και στη συνέχεια τα δείγματα αυτά υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία υψηλής θερμοκρασίας για τη θερμική αποδόμηση του πολυμερούς EVA. Η δεύτερη διαδικασία προεπεξεργασίας, έγινε καταβύθιση των τεμαχισμένων πάνελ σε τολουένιο για την απομάκρυνση του EVA και του backsheet, καθώς και για το διαχωρισμό των κυψελών, του γυαλιού και των μεταλλικών αγωγών (ribbons). Έπειτα της προεπεξεργασίας, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με 4M HCl για την απομάκρυνση του αλουμινίου από τις κυψέλες και στις εναπομείναντες εφαρμόστηκε υδροθερμική εκχύλιση με οργανικό οξύ (κιτρικό οξύ) για την εκχύλιση του αργύρου. Κατά την πειραματική διαδικασία εξετάστηκαν διάφορες υδροθερμικές παράμετροι, όπως η συγκέντρωση οξέος (1–1,5–2 M), ο χρόνος επεξεργασίας (60–105–150 λεπτά) και η θερμοκρασία (150–180–210°C), ενώ ο λόγος υγρού προς στερεό (L/S) διατηρήθηκε σταθερός στα 30ml:1g, βάσει προκαταρκτικών δοκιμών. Για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων της υδροθερμικής εκχύλισης εφαρμόστηκε η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης (RSM). Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης προκύπτει ότι οι πολύ μεγάλοι χρόνοι επεξεργασίας (μεγαλύτεροι των 150min), καθώς και η μείωση του χρόνου κάτω των 60 min, δεν επιφέρουν αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης. Ακόμη, συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ συγκέντρωσης και θερμοκρασίας, ούτε μεταξύ χρόνου και θερμοκρασίας, ενώ ήπιες αλληλεπιδράσεις παρατηρούνται μόνο μεταξύ συγκέντρωσης και χρόνου. Ως τελικό βήμα, για σύγκριση, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με νιτρικό οξύ (HNO₃, 65%). Το ισχυρό ανόργανο οξύ (HNO₃) αποδείχθηκε πολύ πιο αποτελεσματικό στην εκχύλιση του αργύρου, υποδηλώνοντας ότι η αποδοτικότητα του οργανικού οξέος (C₆H₈O₇) ήταν μικρότερη από 5% σε σύγκριση με το 65% του HNO₃. Καταλήγοντας, οι βέλτιστες συνθήκες ήταν: 210°C, 95min και 2M κιτρικό οξύ.

Abstract

In the context of sustainable development, there has been a rapid growth of photovoltaic (PV) technologies, highlighting the importance of developing efficient methods for the recovery, treatment, and recycling of waste generated at the end of their life. Particular interest lies in the recovery of valuable metals, such as silver (Ag), which are embedded within the structure of PV panels and can be reused in the manufacture of new electrical and electronic equipment. This is, precisely, the aim of the present thesis – the recovery of silver from end-of-life monocrystalline silicon (m-Si) photovoltaic panels. To achieve this objective, silver leaching from waste monocrystalline silicon (m-Si) photovoltaic panels was studied using hydrothermal treatment. Specifically, this was performed using citric acid as a leaching agent. The experimental parameters studied included citric acid concentration, hydrothermal treatment time and temperature. Prior to the leaching process, two pre-treatment procedures were applied. Initially, the back insulating plastic backsheet, typically white and made of Tedlar, was manually removed from the panel pieces. These samples were then subjected to high-temperature thermal treatment to thermally decompose the EVA polymer. In the second pre-treatment method, the panel pieces were submerged in toluene to remove EVA and the backsheet, and to separate the cells, glass, and ribbons. Following pre-treatment, the pieces underwent leaching with 4 M HCl to remove aluminum from the cells. Subsequently, hydrothermal leaching with citric acid was applied to recover silver. During the experimental procedure, various hydrothermal parameters were studied, including acid concentration (1–1.5–2 M), processing time (60–105–150 min), and temperature (150–180–210°C), while the liquid-to-solid ratio (L/S) was kept fixed at 30 ml:1g, based on preliminary tests. To optimize the hydrothermal leaching parameters, the Response Surface Methodology (RSM) was used. Based on the results of this study, it was found that excessively long treatment times (more than 150 min), as well as very short times (less than 60 min), did not improve the leaching efficiency. Furthermore, no significant interactions were observed between concentration and temperature, or between time and temperature, while only mild interactions were noted between concentration and time. As a final step, for comparative purposes, leaching was also conducted using nitric acid (HNO₃, 65%). The strong inorganic acid proved significantly more effective in recovering silver, with the efficiency of citric acid (C₆H₈O₇) being less than 5%, compared to 65% for HNO₃. In conclusion, the optimal conditions for hydrothermal leaching with citric acid were determined to be 210°C, 95 min and 2M citric acid.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	3
Περίληψη.....	4
Abstract.....	5
Κατάλογος Πινάκων	8
Κατάλογος Διαγραμμάτων	9
Κατάλογος Εικόνων.....	11
1ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
2ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	15
2.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.....	15
2.1.1 Αιολική Ενέργεια	16
2.1.2 Γεωθερμική Ενέργεια	16
2.1.3 Βιομάζα.....	17
2.1.4 Υδροηλεκτρική Ενέργεια	18
2.1.5 Ηλιακή Ενέργεια	18
2.2 Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία	19
2.2.1 Ημιαγωγοί	22
2.2.1.i Ημιαγωγοί Πρόσμειξης.....	22
2.2.2 Επαφή p-n.....	22
2.2.3 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο.....	22
2.2.4 Φωτοβολταϊκό Στοιχείο	22
2.2.5 Φωτοβολταϊκό Πλαίσιο	23
2.2.6 Φωτοβολταϊκό Σύστημα.....	24
2.3 Τεχνολογίες Φωτοβολταϊκών Πλαισίων	25
2.3.1 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια Πρώτης Γενιάς.....	26
2.3.1.i Μονοκρυσταλλικό Πάνελ Πυριτίου (Mono-Si)	26
2.3.1.ii Πολυκρυσταλλικό Πάνελ Πυριτίου (Poly-Si)	26
2.3.2 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια Δεύτερης Γενιάς	27
2.3.2.i Πάνελ Άμορφου Πυριτίου (a-Si).....	27
2.3.2.ii Πάνελ Λεπτού Υμένια (Thin Film).....	27
2.3.2.iii Πάνελ Λεπτού Υμένια Καδμίου – Τελούριου (Thin FilmCdTe).....	27
2.3.2.iv Φωτοβολταϊκά Πάνελ με Multi-Junction Κύτταρα (MJ).....	27
2.3.2.v Φωτοβολταϊκά Πάνελ CIGS και CIS	27
2.3.3 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια Τρίτης Γενιάς	28
2.3.3.i Οργανικά Φωτοβολταϊκά (Organic Solar Cell)	28
2.3.3.ii Φωτοβολταϊκά Κβαντικών Τελειών (Quantum Dot Solar Cell)	28

2.3.3.iii Φωτοευαίσθητα Φωτοβολταϊκά (Dye-Sensitized Solar).....	28
2.3.3.iv Φωτοβολταϊκά Περοβσκήτη (Perovskite Solar Cell).....	28
2.4 Δομή φωτοβολταϊκού Πάνελ	29
2.5 Υφιστάμενη Κατάσταση Φωτοβολταϊκών.....	30
2.5.1 Φωτοβολταϊκά Απόβλητα	34
2.5.2 Νομοθεσία για Φωτοβολταϊκά Απόβλητα.....	37
2.6 Άργυρος στα Φωτοβολταϊκά.....	38
2.6.1 Ανάκτηση Αργύρου από Φωτοβολταϊκά.....	38
2.6.2 Υδροθερμική Επεξεργασία	39
2.6.3 Υδροθερμική Εκχύλιση σε ΑΗΗΕ (Hydrothermal Leaching).....	40
3ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	41
3.1 Συλλογή Φωτοβολταϊκού Πάνελ.....	41
3.2 Τεμαχισμός Φωτοβολταϊκών Πάνελ	42
3.3 Θερμική Προεπεξεργασία	42
3.4 Προεπεξεργασία με Χρήση Τολουενίου	44
3.5 Κοσκίνισμα και Χειρωνακτική Διαλογή.....	45
3.6 Υδροθερμική Επεξεργασία	47
3.6.1 Απομάκρυνση Αλουμινίου	48
3.6.2 Ανάκτηση Αργύρου	50
3.6.3 Παρασκευή Διαλυμάτων	54
3.7 Πειραματικός Σχεδιασμός.....	58
3.8 Πίνακας Πειραμάτων	58
3.9 Ανάλυση Δειγμάτων.....	59
3.9.1 Ανάλυση με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης	59
3.9.2 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Φασματοφωτομετρία με Φθορισμό των Ακτινών Χ (XRF)	60
4ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	61
4.1 Στοιχειακή Ανάλυση και Χαρακτηρισμός Δειγμάτων	61
4.2 Αποτελέσματα Πειραμάτων.....	61
4.3 Σύγκριση Αποτελεσμάτων Με Νιτρικό Οξύ (HNO ₃)	72
5ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	73
5.1 Προτάσεις για μελλοντικές έρευνες.....	73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	74

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.6.1: Μέθοδοι ανάκτησης αργύρου από φωτοβολταϊκά πάνελ.	39
Πίνακας 3.8.1: Πίνακας περιγραφής πειραμάτων και συνθηκών.	59
Πίνακας 4.1: Ποσοστό χημικών στοιχείων στο μονοκρυσταλλικό πάνελ πυριτίου.	61
Πίνακας 4.2.1: Πίνακας πειραμάτων.	62

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1.1: Κατανάλωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην Ευρώπη το 2015 και το 2022 ανά κράτος (σε exajoules) [Πηγή: Statista, 2023].	15
Διάγραμμα 2.2.1: Ετήσιος όγκος ηλεκτρικής ενέργειας που παράχθηκε από φωτοβολταϊκά στην Ευρωπαϊκή Ένωση (EU-27) το 2022, ανά χώρα (σε gigawatt hours) [Πηγή: Statista, 2023].	20
Διάγραμμα 2.2.2: Συνολική εγκατάσταση φωτοβολταϊκών πάνελ παγκοσμίως από το 2000 έως το 2022 (σε megawatts) [Πηγή: Statista, 2023].	21
Διάγραμμα 2.2.3: Κατανάλωση ενέργειας παγκοσμίως από το 2000 έως το 2019, με πρόγνωση έως το 2050, ανά μορφή ενέργειας (σε exajoules) [Πηγή: Statista, 2023].	21
Διάγραμμα 2.3.1: Προβλεπόμενο μερίδιο αγοράς φωτοβολταϊκών πάνελ παγκοσμίως το 2030, ανά τεχνολογία [Πηγή: Statista, 2023].	26
Διάγραμμα 2.3.2: Καταγεγραμμένη απόδοση εργαστηριακών ηλιακών πάνελ παγκοσμίως το 2022, ανά τεχνολογία [Πηγή: Statista, 2023].	29
Διάγραμμα 2.5.1: Κατανομή τελικής κατανάλωσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας παγκοσμίως το 2017, ανά ανανεώσιμη πηγή [Πηγή: Statista, 2023].	31
Διάγραμμα 2.5.2: Οι συνολικά εγκατεστημένες ηλιακές θερμικές επιφάνειες στην Ευρωπαϊκή Ένωση (E.E.) το 2022, ανά κράτος (σε m ²) [Πηγή: Statista, 2023].	32
Διάγραμμα 2.5.3: Αριθμός ισοδύναμων θέσεως εργασίας πλήρους απασχόλησης στη βιομηχανία των φωτοβολταϊκών στην Ευρωπαϊκή Ένωση (E.E-28) από το 2008 έως το 2016, ανά κράτος [Πηγή: Statista, 2023].	33
Διάγραμμα 2.5.4: Συνολική προστιθέμενη οικονομική αξία από τη βιομηχανία των φωτοβολταϊκών στην Ελλάδα από το 2008 έως το 2021 (σε εκατομμύρια ευρώ) [Πηγή: Statista, 2023].	34
Διάγραμμα 2.5.1.i: Ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που δόθηκε στην αγορά και ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα που συλλέχθηκαν, επεξεργάστηκαν, ανακτήθηκαν, ανακυκλώθηκαν κι ετοιμάστηκαν για επαναχρησιμοποίηση στην Ευρωπαϊκή Ένωση 2012-2022 (σε 1.000 τόνους) [Πηγή: Eurostat, 2022].	36
Διάγραμμα 2.5.1.ii: Εκτιμώμενος συνολικός όγκος αποβλήτων από φωτοβολταϊκά πάνελ παγκοσμίως από το 2016 έως το 2050 (σε 1.000 τόνους) [Πηγή: Statista, 2023].	37
Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.	41
Διάγραμμα 4.2.1: Ισοϋψείς της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία [oC] και τον χρόνο [min].	63
Διάγραμμα 4.2.2: Ισοϋψείς της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με την συγκέντρωση οξέος [M] και τη θερμοκρασία [°C].	64
Διάγραμμα 4.2.3: Ισοϋψείς της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με την συγκέντρωση οξέος [M] και τον χρόνο [min].	64

Διάγραμμα 4.2.4: Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με την θερμοκρασία [°C] και τον χρόνο [min] κατά την διάρκεια της εκχύλισης με κιτρικό οξύ.....	65
Διάγραμμα 4.2.5: Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με τον χρόνο [min] και την συγκέντρωση κιτρικού οξέος [M].....	66
Διάγραμμα 4.2.6: Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με τον χρόνο [min] και την θερμοκρασία [°C].....	66
Διάγραμμα 4.2.7: Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με την θερμοκρασία [°C] και την συγκέντρωση του κιτρικού οξέος [M]. .	67
Διάγραμμα 4.2.8: Επίδραση των τριών παραμέτρων (συγκέντρωση [M], χρόνος [min], θερμοκρασία [°C]) στην απόδοση της εκχύλισης αργύρου με κιτρικό οξύ.....	68
Διάγραμμα 4.2.9: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των παραμέτρων κατά την εκχύλιση αργύρου με κιτρικό οξύ.....	69
Διάγραμμα 4.2.10: Γραφήματα Pareto των τυποποιημένων επιδράσεων για την εκχύλιση με κιτρικό οξύ, με (i) $\alpha=0,1$ (ii) $\alpha=0,2$, όπου η απόκριση (α) είναι ο άργυρος.	70
Διάγραμμα 4.2.11: Ιδανικές συνθήκες πειράματος, σύμφωνα με το τον βέλτιστο σχεδιασμό του RSM.	71
Διάγραμμα 4.2.12: Σειρά παρατήρησης (observation order) σε συνάρτηση με τα υπόλοιπα (residuals).	72

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1.1: Αιολικό πάρκο [Πηγή: National Geographic].	16
Εικόνα 2.1.2: Εργοστάσιο γεωθερμίας [Πηγή: National Geographic].	17
Εικόνα 2.1.3: Μερικές κύριες πηγές βιομάζας [Πηγή: National Geographic]	17
Εικόνα 2.1.4: Υδροηλεκτρική εγκατάσταση στο φράγμα Brilliant του Καναδά [Πηγή: National Geographic].	18
Εικόνα 2.1.5: Φωτοβολταϊκό πάρκο [Πηγή: ΔΕΗ, Ανανεώσιμες, 2025].	19
Εικόνα 2.2.4.i: Σχηματική αναπαράσταση τρόπου λειτουργίας φωτοβολταϊκού στοιχείου [Πηγή: Τσούτσος και Κανάκης (2013) Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, σελ135].	23
Εικόνα 2.2.5.i: Φωτοβολταϊκά στοιχεία συνδεδεμένα μεταξύ τους για τη δημιουργία ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου [Πηγή: Τσούτσος και Κανάκης (2013) Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, σελ155].	24
Εικόνα 2.2.6.i: Διαδικασία κατασκευής φωτοβολταϊκού συστήματος από πυρίτιο [Πηγή: Τσούτσος και Κανάκης (2013) Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, σελ134].	25
Εικόνα 2.2.6.ii: Φωτοβολταϊκό στοιχείο, πλαίσιο και σύστημα [Πηγή: U.S Department of Energy, 2019].	25
Εικόνα 2.4.1: Δομή φωτοβολταϊκού πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου [Πηγή: Padoan, et al., 2019].	30
Εικόνα 2.5.1.i: Ποσοστό ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων (e-waste) ανά συσκευή στην Ευρωπαϊκή Ένωση [Πηγή: Eurostat, 2020].	35
Εικόνα 3.2.1: Τεμαχισμός φωτοβολταϊκού πάνελ.	42
Εικόνα 3.3.1: Τοποθέτηση πάνελ σε πορσελάνινα σκεύη.	43
Εικόνα 3.3.2 Τοποθέτηση σκευών στον κλίβανο.	43
Εικόνα 3.4.1: Διήθηση του μείγματος για τον διαχωρισμό υγρού-στερεών.	44
Εικόνα 3.4.2: Τα στερεά (πάνελ & γυαλί) μετά την εξάτμιση του τολουενίου.	45
Εικόνα 3.5.1: Κάποια από τα κόσκινα διαφόρων διαμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν.	46
Εικόνα 3.5.2: Ημιαγωγοί που αποκολλήθηκαν.	46
Εικόνα 3.5.3: Μίγμα θραυσμάτων πάνελ-γυαλιού που στη συνέχεια διαχωρίστηκε χειρωνακτικά με λαβίδα.	47
Εικόνα 3.5.4: Χειρωνακτικός διαχωρισμός γυαλιού και πάνελ.	47
Εικόνα 3.6.1.i: Λειοτρίβηση δείγματος πάνελ.	48

Εικόνα 3.6.1.ii: Μείγμα πάνελ και HCl έπειτα του χρόνου ηρεμίας και προ φυγοκέντρωσης.	49
Εικόνα 3.6.1.iii: Μείγμα προ φυγοκέντρωσης και εργαστηριακό όργανο για φυγοκέντρωση.	49
Εικόνα 3.6.1.iv: Διαχωρισμένο μείγμα έπειτα της φυγοκέντρωσης.	50
Εικόνα 3.6.2.i: Υδροθερμικοί αντιδραστήρες στον κλίβανο.	51
Εικόνα 3.6.2.ii: Υδροθερμικοί αντιδραστήρες σε ενυδρείο.....	52
Εικόνα 3.6.2.iii: Εσωτερικό υδροθερμικού αντιδραστήρα, μετά τον κλίβανο.....	53
Εικόνα 3.6.2.iv: Συλλογή δείγματος 5mL από κάθε αντιδραστήρα.	53
Εικόνα 3.6.2. ν: Διηθημένο δείγμα 5mL, μέσω φίλτρου μεμβράνης nylon 0,45μm. ..	54
Εικόνα 3.6.3.i: Αρχικά πυκνά διαλύματα υδροχλωρικού οξέος (HCl) και νιτρικού οξέος (HNO ₃).....	55
Εικόνα 3.6.3. ii: Το κιτρικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε (C ₆ H ₈ O ₇).	55
Εικόνα 3.6.3.iii: Διαλύματα κιτρικού οξέος διάφορων συγκεντρώσεων.....	57
Εικόνα 3.6.3.iv: Διαλύματα νιτρικού οξέος διάφορων συγκεντρώσεων.	58

1ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια της σύγχρονης κοινωνίας, της αύξησης του βιοτικού επιπέδου, της ραγδαίας τεχνολογικής ανάπτυξης και της κατανάλωσης, η διαρκώς εντεινόμενη παραγωγή αποβλήτων αποτελεί ένα φλέγον ζήτημα. Αξιοσημείωτη ανησυχία παρουσιάζει η ροή των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων (e-waste), η ανοδική πορεία της οποίας είναι μεγάλη σε σχέση με τα προηγούμενα χρόνια. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, ο ρυθμός αύξησής τους υπολογίζεται στα 3-5% ετησίως [Γιδαράκος και Αϊβαλιώτου, 2021].

Με τον όρο απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), γίνεται αναφορά σε ένα φάσμα τόσο μικρών, όσο και μεγάλων συσκευών, όπως τηλέφωνα, υπολογιστές, μπαταρίες, λαμπτήρες, οθόνες, ψυγεία, βιομηχανικά εργαλεία, φωτοβολταϊκά πάνελ και άλλα. Κάποια από τα κύρια χαρακτηριστικά των αποβλήτων αυτών είναι η μεγάλη ποικιλία των υλικών τους, η πολύπλοκη δομή τους και η χρήση πολλών και πολύτιμων μετάλλων στην κατασκευή τους, όπως χρυσός (Au), λευκόχρυσος (Pt), άργυρος (Ag) και άλλα. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών, η συλλογή, η ανακύκλωση και η επεξεργασία τους είναι απαραίτητη και αναγκαία.

Όπως αναφέρθηκε, ανάμεσα στα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα, συμπεριλαμβάνονται και τα απόβλητα των φωτοβολταϊκών πάνελ, το οποία αποτελούν και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ακριβώς επειδή οι μεγαλύτερες σε αριθμό και όγκο εγκαταστάσεις φωτοβολταϊκών έγιναν στα τέλη του 1990 και στις αρχές του 2000, και δεδομένου ότι η διάρκεια ζωής των πλαισίων είναι 25-30 χρόνια, αναμένεται μέσα στα επόμενα έτη ραγδαία αύξηση στον όγκο των φωτοβολταϊκών αποβλήτων, πράγμα που σηματοδοτεί και υπογραμμίζει την σημαντικότητα της ανάπτυξης κατάλληλων και ανάλογων τεχνολογιών για την ορθή ανάκτηση, επεξεργασία και ανακύκλωση αυτών των αποβλήτων τόσο σε περιβαλλοντικό όσο και σε οικονομικό επίπεδο.

Έτσι, στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έγινε μελέτη φωτοβολταϊκών πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου (m-Si). Τα πάνελ πυριτίου (c-Si) αποτελούν το 80-90% της αγοράς φωτοβολταϊκών και συγκεκριμένα, τα φωτοβολταϊκά πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου κατέχουν το 41% των εγκατεστημένων πάνελ πυριτίου [Farrell et al., 2020, IRENA, 2016].

Πιο αναλυτικά, η διαχείριση αποβλήτων από φωτοβολταϊκά αποτελεί πρόκληση λόγω της πολύπλοκης δομής των φωτοβολταϊκών και των μικρών ποσοτήτων διαφόρων στοιχείων που συνυπάρχουν στα πολυάριθμα συστατικά τους. Ανάμεσα στα πολύτιμα υλικά τα οποία βρίσκονται μέσα στη δομή των φωτοβολταϊκών πλαισίων είναι και ο άργυρος (Ag), ο οποίος είναι ένα μέταλλο εξαιρετικά σημαντικό και χρήσιμο για την κατασκευή ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, και παρότι εντοπίζεται σε μικρές ποσότητες δεν είναι καθόλου αμελητέος. Για τους λόγους αυτούς, κρίνονται χρήσιμες η ανάκτηση και η ανακύκλωσή του, ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί σε επόμενες κατασκευές. Ακριβώς αυτός είναι και ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής – η ανάκτηση του αργύρου από απόβλητα φωτοβολταϊκά πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου.

Η πιο αποτελεσματική μέθοδος για την ανάκτηση μετάλλων είναι η εκχύλιση. Έτσι, μελετήθηκε η εκχύλιση αργύρου από απόβλητα φωτοβολταϊκά μονοκρυσταλλικού πυριτίου με υδροθερμική επεξεργασία και πιο συγκεκριμένα, αυτό πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή ενός οργανικού οξέος, του κιτρικού. Η εφαρμογή αυτή είναι

αξιοσημείωτη, καθώς είναι η πρώτη φορά διεθνώς που χρησιμοποιείται ένα οργανικό οξύ με αυτόν τον σκοπό και τον τρόπο.

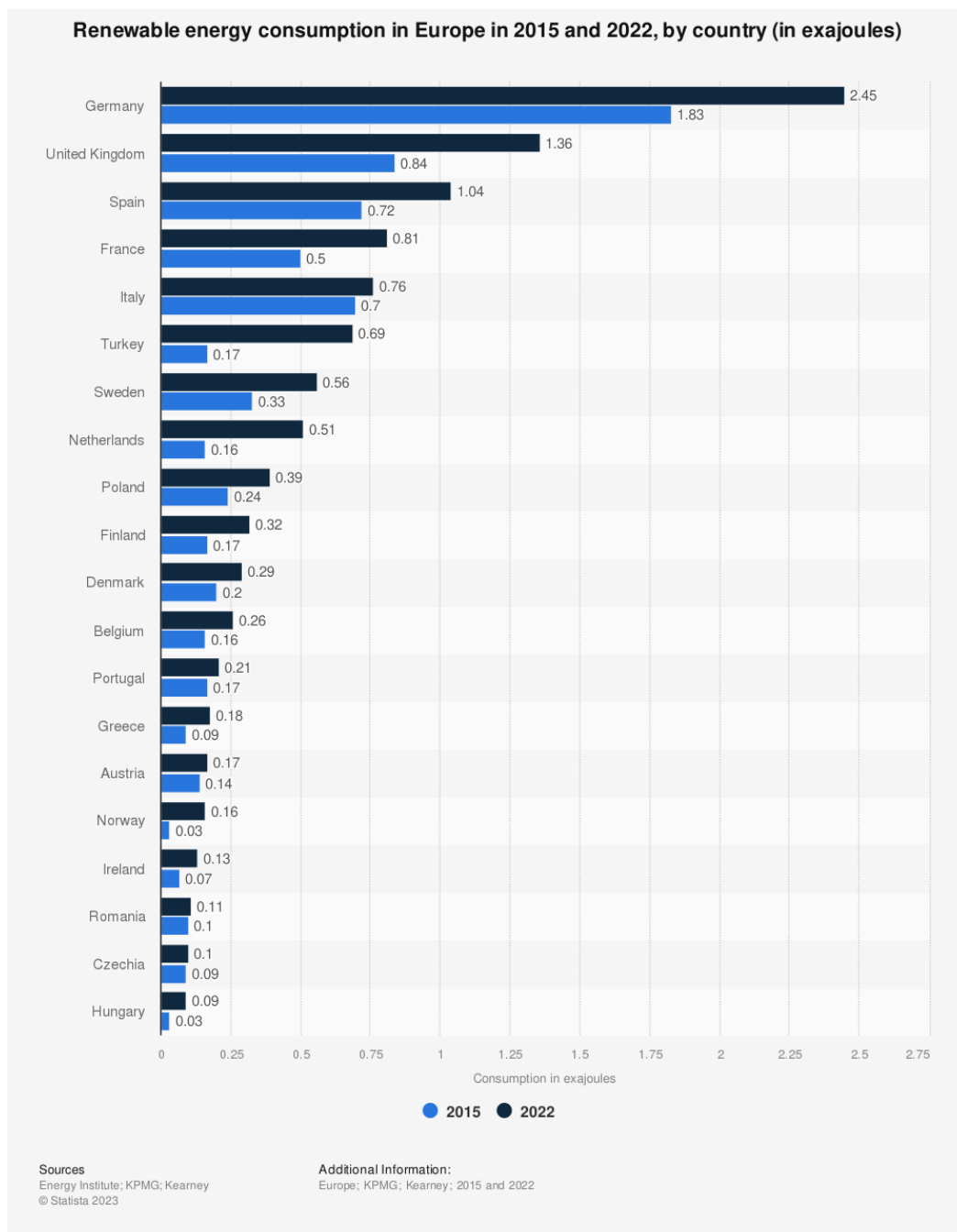
Στόχος της υδροθερμικής εκχύλισης αργύρου ήταν η ανάπτυξη μιας γρήγορης, οικονομικής και φιλικής προς το περιβάλλον μεθόδου, η οποία δεν απαιτεί τη χρήση οξειδωτικών και μπορεί να χρησιμοποιεί ένα οργανικό οξύ για την επίτευξη του στόχου. Το κιτρικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι φθηνό και ασφαλές για το περιβάλλον, ενώ, ταυτόχρονα, οι μεταβλητές που εξετάστηκαν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν η συγκέντρωση του κιτρικού οξέος, ο χρόνος παραμονής στον υδροθερμικό αντιδραστήρα, καθώς και η θερμοκρασία επεξεργασίας.

2ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) είναι πηγές ενέργειας που προέρχονται από φυσικούς πόρους, οι οποίοι ανανεώνονται συνεχώς, όπως ο άνεμος, η γεωθερμία, η βιομάζα, το νερό και ο ήλιος.

Οι ΑΠΕ θεωρούνται καθαρές και ήπιες μορφές ενέργειας, μιας και η εκμετάλλευσή τους προκαλεί μικρές έως κι ελάχιστες επιπτώσεις στο περιβάλλον, συγκριτικά με τις συμβατικές μορφές ενέργειας, όπως τα ορυκτά καύσιμα. Η χρήση και η ανάπτυξή τους αυξάνονται εκθετικά, τόσο σε ευρωπαϊκό επίπεδο, όσο και σε παγκόσμιο.



Διάγραμμα 2.1.1: Κατανάλωση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην Ευρώπη το 2015 και το 2022 ανά κράτος (σε exajoules) [Πηγή: Statista, 2023].

2.1.1 Αιολική Ενέργεια

Αιολική Ενέργεια είναι η ενέργεια που παράγεται από την μετατροπή της κινητικής ενέργειας του ανέμου σε ηλεκτρική, μέσω της χρήσης ανεμογεννητριών.

Οι ανεμογεννήτριες είναι οι μηχανές που καθιστούν ικανή αυτή τη μετατροπή σε δύο στάδια. Αρχικά, πραγματοποιείται μετατροπή της κινητικής ενέργειας του ανέμου σε μηχανική ενέργεια με την μορφή περιστροφής του άξονα της πτερωτής κι έπειτα, επιτυγχάνεται μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική [Υπουργείο Περιβάλλοντος & Ενέργειας, 2020].



Εικόνα 2.1.1: Αιολικό πάρκο [Πηγή: National Geographic].

2.1.2 Γεωθερμική Ενέργεια

Γεωθερμική Ενέργεια είναι η ενέργεια που παράγεται από την αξιοποίηση του υπόγειου γεωθερμικού δυναμικού, είναι, δηλαδή, η θερμότητα που υπάρχει στο εσωτερικό της Γης και μετατρέπεται σε ηλεκτρική ή και θερμική ενέργεια.

Για να θεωρηθεί ότι ένα υπόγειο θερμό ρευστό διαθέτει γεωθερμικό δυναμικό, θα πρέπει η θερμοκρασία του να υπερβαίνει τους 30°C [Υπουργείο Περιβάλλοντος & Ενέργειας, 2020].



Εικόνα 2.1.2: Εργοστάσιο γεωθερμίας [Πηγή: National Geographic].

2.1.3 Βιομάζα

Βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία, (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων.

Η βιομάζα αξιοποιείται για την παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και καυσίμων (βιοκαύσιμα) [Υπουργείο Περιβάλλοντος & Ενέργειας].



Εικόνα 2.1.3: Μερικές κύριες πηγές βιομάζας [Πηγή: National Geographic]

2.1.4 Υδροηλεκτρική Ενέργεια

Υδροηλεκτρική Ενέργεια είναι η ενέργεια που παράγεται από την κίνηση του νερού. Πρόκειται για τον μετασχηματισμό της βαρυτικής δυναμικής ενέργειας των μαζών του νερού που κάνουν καθοδική πορεία από μεγαλύτερα υψόμετρα σε μικρότερα, σε ηλεκτρική ενέργεια.

Οι υδροηλεκτρικές εγκαταστάσεις αποτελούν την πιο ενεργειακά κερδοφόρα ΑΠΕ σε παγκόσμιο επίπεδο [Τσούτσος και Κανάκης, 2013].



Εικόνα 2.1.4: Υδροηλεκτρική εγκατάσταση στο φράγμα Brilliant του Καναδά [Πηγή: National Geographic].

2.1.5 Ηλιακή Ενέργεια

Ηλιακή Ενέργεια είναι η ενέργεια που παράγεται από τη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική, ή και θερμική ενέργεια.

Η ηλιακή ενέργεια παίρνει τη μορφή θερμικής ενέργειας μέσω των ηλιακών θερμικών συστημάτων (ενεργητικά και παθητικά), ενώ παράλληλα παίρνει τη μορφή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των φωτοβολταϊκών συστημάτων.



Εικόνα 2.1.5: Φωτοβολταϊκό πάρκο [Πηγή: ΔΕΗ, Ανανεώσιμες, 2025].

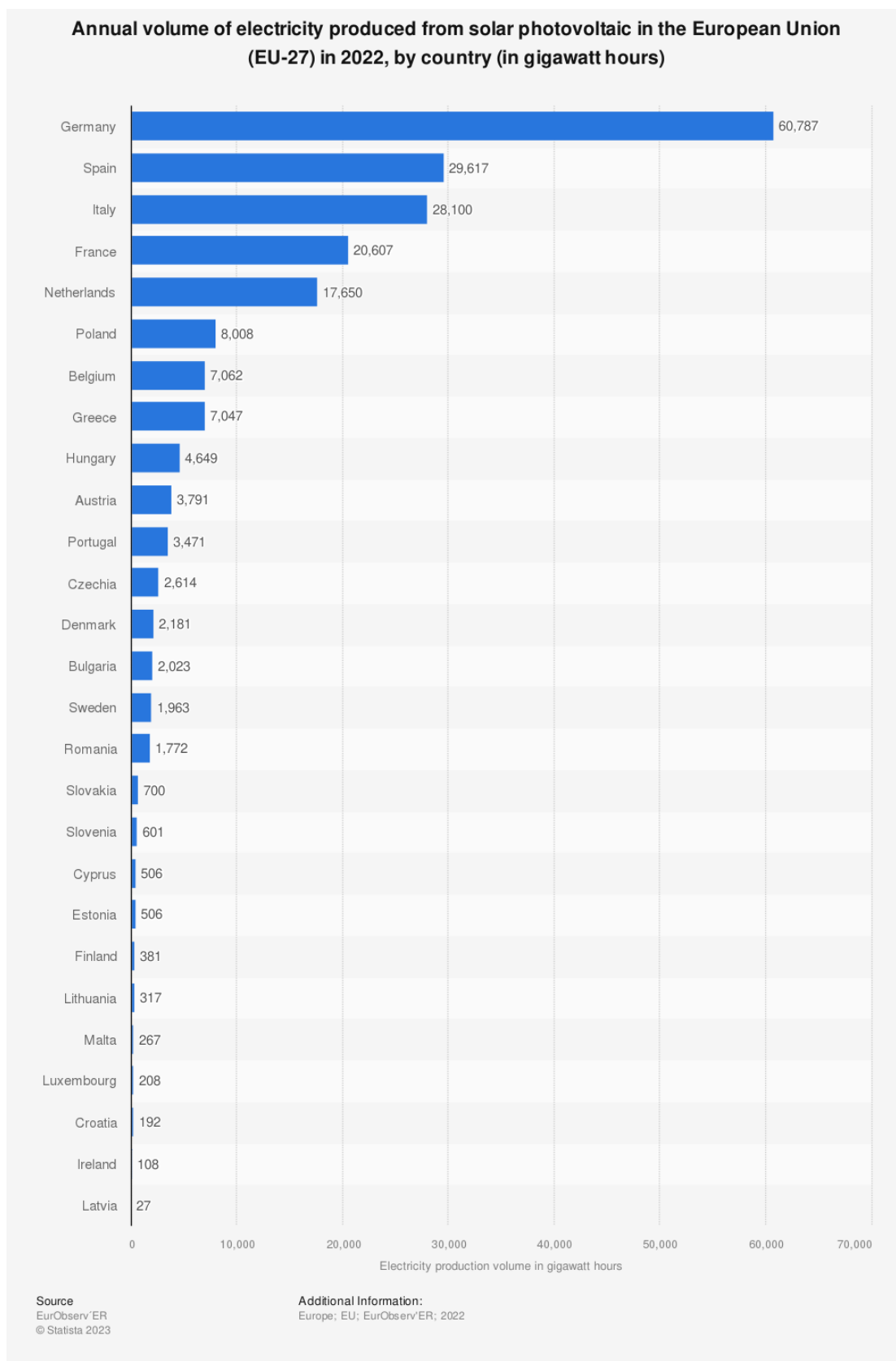
2.2 Φωτοβολταϊκή Τεχνολογία

Με τον όρο φωτοβολταϊκή τεχνολογία γίνεται αναφορά στη τεχνολογία που καθιστά δυνατή την αυτοστιγμεί μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, μέσω φωτοβολταϊκών στοιχείων.

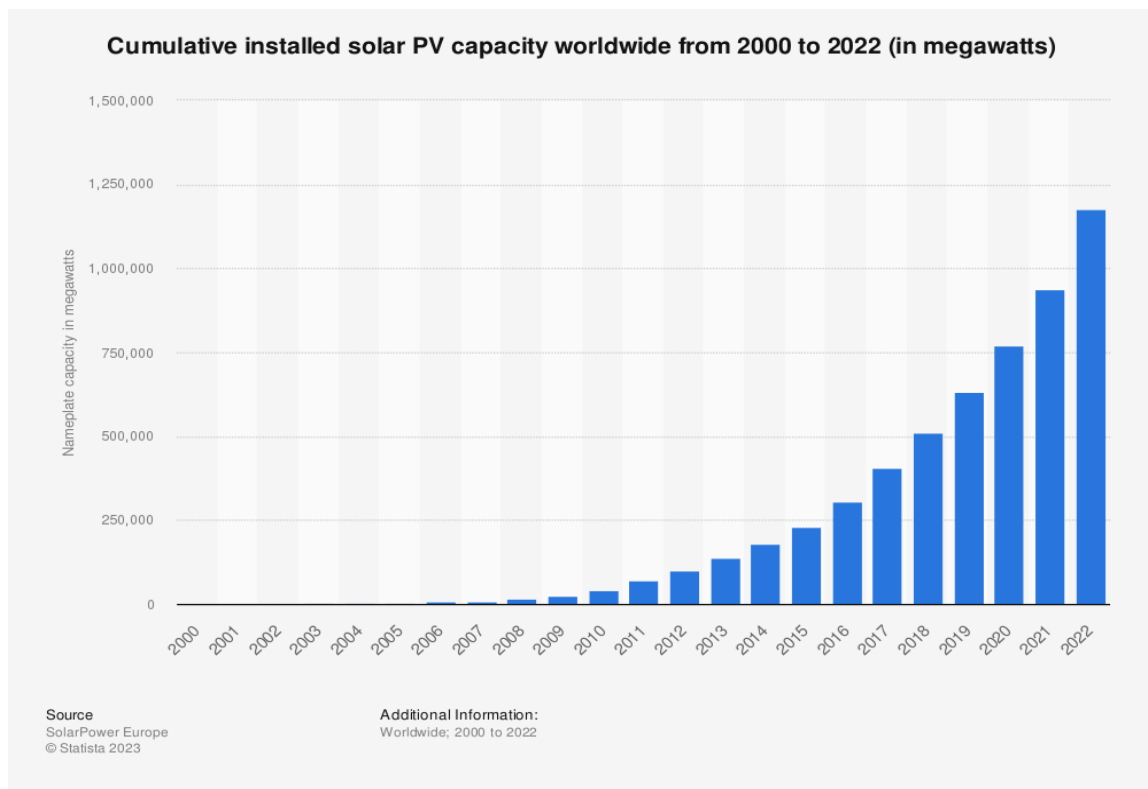
Η φωτοβολταϊκή τεχνολογία γνωρίζει όλο και μεγαλύτερη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια λόγω των πολλών και σημαντικών πλεονεκτημάτων που προσφέρει πολυεπίπεδα, γεγονός που την ξεχωρίζει από τις υπόλοιπες ΑΠΕ.

Ανάμεσα στα πλεονεκτήματά της συγκαταλέγονται η μηδαμινή παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου κατά τη λειτουργία των φωτοβολταϊκών συστημάτων, η μείωση της αισθητικής όχλησης, λόγω της συμπαγούς κατασκευής τους, καθώς και η ικανότητά τους να λειτουργήσουν ως αυτόνομα συστήματα, αλλά και συνδεδεμένα στο δίκτυο. Ακόμη, παρέχει τη δυνατότητα για εγκατάσταση σε κτίρια, τόσο στις οροφές όσο και στις προσόψεις τους, μιάς και τα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι αθόρυβα και απαιτούν ελάχιστη συντήρηση. Επίσης, επιτρέπουν μεγάλο εύρος ισχύος, των τάξεων από mW έως MW, αφού μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους σε πολλούς αριθμούς. Παράλληλα, επιτρέπουν τον συνδυασμό τους με άλλες μορφές ΑΠΕ και την λειτουργία τους ως υβριδικά συστήματα [Τσούτσος και Κανάκης, 2013]. Τέλος, η μικρή αναλογία βάρους ανά αποδιδόμενη μονάδα ισχύος, καθώς και η μεγάλη διάρκεια ζωής τους που αγγίζει τα τριάντα έτη, αποτελούν κάποια ακόμη πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών συστημάτων [Καλδέλλης, Καββαδίας, 2001].

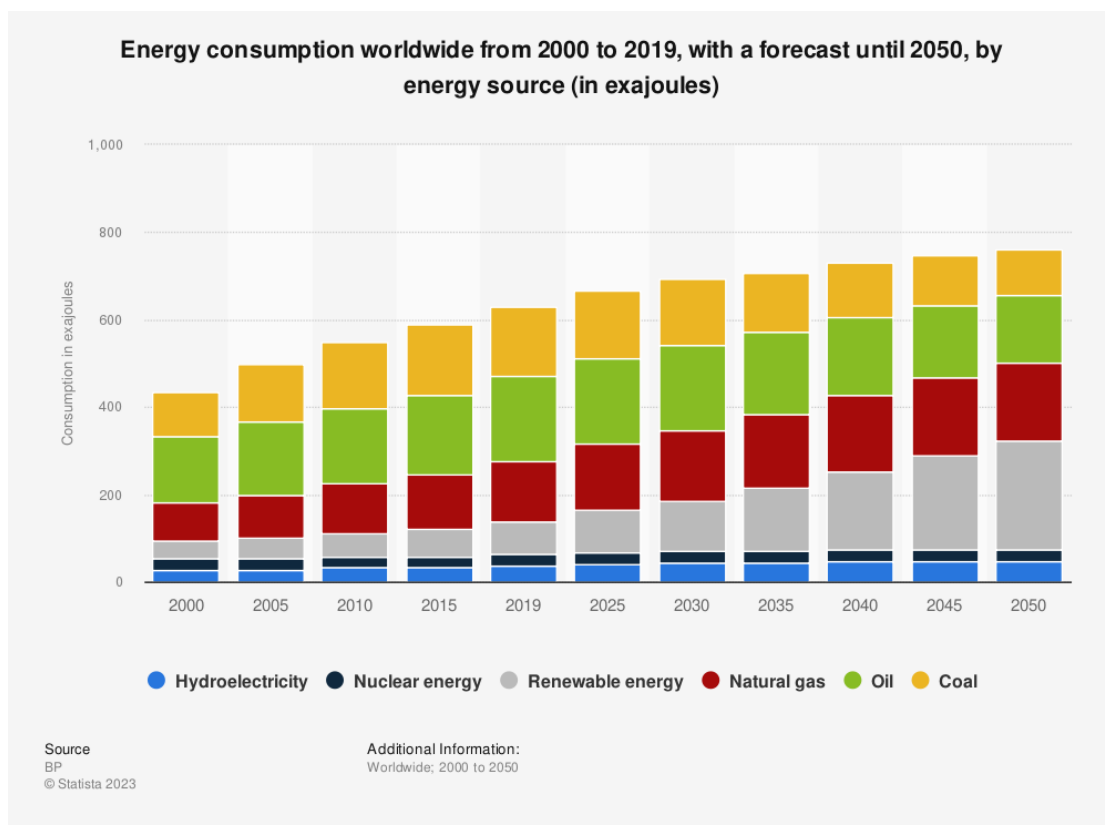
Τα παραπάνω πλεονεκτήματα αποτελούν και τις κύριες αφορμές ανάπτυξης της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας τόσο σε ευρωπαϊκό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο, όπως παρουσιάζεται στα ακόλουθα διαγράμματα.



Διάγραμμα 2.2.1: Ετήσιος όγκος ηλεκτρικής ενέργειας που παράχθηκε από φωτοβολταϊκά στην Ευρωπαϊκή Ένωση (EU-27) το 2022, ανά χώρα (σε gigawatt hours) [Πηγή: Statista, 2023].



Διάγραμμα 2.2.2: Συνολική εγκατάσταση φωτοβολταϊκών πάνελ παγκοσμίως από το 2000 έως το 2022 (σε megawatts) [Πηγή: Statista, 2023].



Διάγραμμα 2.2.3: Κατανάλωση ενέργειας παγκοσμίως από το 2000 έως το 2019, με πρόγνωση έως το 2050, ανά μορφή ενέργειας (σε exajoules) [Πηγή: Statista, 2023].

2.2.1 Ημιαγωγοί

Ημιαγωγοί αποτελούν υλικά τα οποία διαθέτουν μικρό ενεργειακό χάσμα (η διαφορά ενέργειας μεταξύ των ενεργειακών ζωνών που επιτρέπεται να υπάρχουν τα ηλεκτρόνια των στοιχείων των ατόμων και των ενεργειακών ζωνών που απαγορεύεται) και σχεδόν κανένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας (ανώτερη ενεργειακή ζώνη). Η ιδιότητές τους αυτές τους επιτρέπουν αυξημένη αγωγιμότητα σε περίπτωση θέρμανσής τους και άρα καθίσταται δυνατή η ροή ηλεκτρικού ρεύματος.

Το πιο συνηθισμένο υλικό που χρησιμοποιείται ως ημιαγωγός είναι το πυρίτιο. Επιλέγεται καθώς υπάρχει σε αφθονία μιάς και είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο στοιχείο στον φλοιό της Γης, έχει μεγάλη σταθερότητα και αντοχή στη θερμότητα και είναι κατάλληλο για μαζική παραγωγή, αφού χρησιμοποιείται στην πλειονότητα των ηλεκτρονικών συσκευών. Έτσι, είναι και το κύριο φωτοαγώγιμο υλικό που κατασκευάζονται τα φωτοβολταϊκά στοιχεία.

2.2.1.i Ημιαγωγοί Πρόσμειξης

Για την αύξηση της αγωγιμότητας του κρυστάλλου ενός ημιαγωγού, είναι δυνατή η εμφύτευση κάποιας μικρής ποσότητας ατόμων άλλου αγωγού στο κρυσταλλικό πλέγμα του αρχικού ημιαγωγού. Ο νέος κρύσταλλος που προκύπτει από αυτή την πρόσμειξη, ονομάζεται ημιαγωγός πρόσμειξης. Οι ημιαγωγοί πρόσμειξης αποτελούν τη βάση για την δημιουργία της επαφής p-n, κι άρα της κατασκευής ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου [Τσούτσος και Κανάκης, 2013].

2.2.2 Επαφή p-n

Η λειτουργία της τεχνολογίας των φωτοβολταϊκών βασίζεται στον τρόπο λειτουργίας της επαφής p-n. Η επαφή αυτή, δημιουργείται ανάμεσα σε δύο στρώματα ημιαγώγιμων υλικών που είναι δύο διαφορετικοί ημιαγωγοί πρόσμειξης, ο μὲν τύπου p (positive), ενώ ο δε είναι τύπου n (negative).

Πιο συγκεκριμένα, για το πυρίτιο, το οποίο είναι στοιχείο με τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, οι ατέλειες που δημιουργούνται στο κρυσταλλικό του πλέγμα μετά την εμφύτευση ατόμων τρισθενούς στοιχείου (για παράδειγμα βόριο, ή αργίλιο) ώστε να γίνει ημιαγωγός πρόσμειξης, ονομάζονται οπές. [Τσούτσος και Κανάκης, 2013]

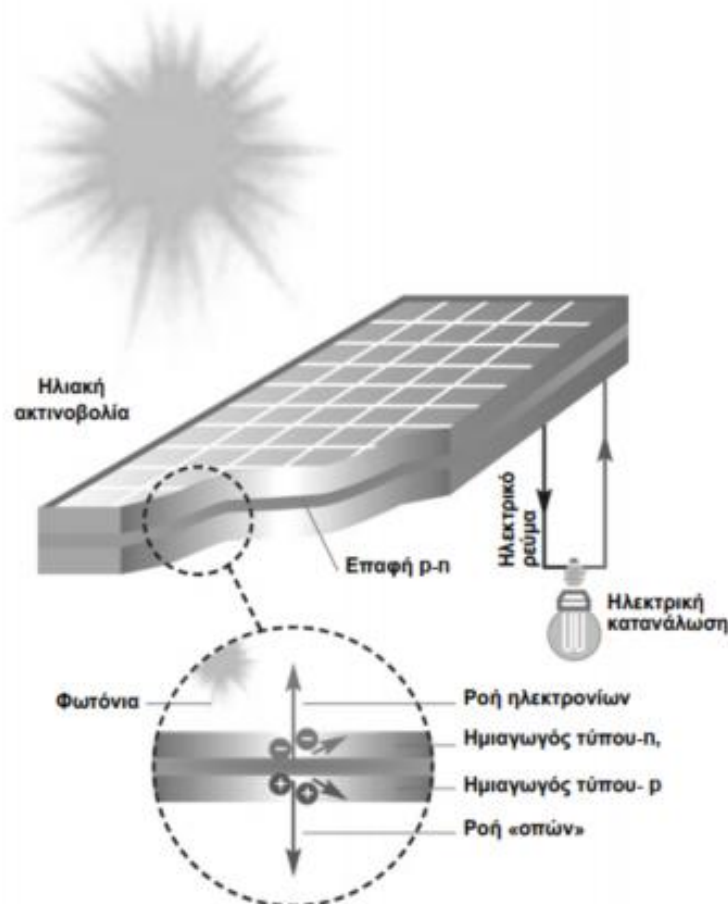
2.2.3 Φωτοβολταϊκό Φαινόμενο

Αν μία επαφή p-n εκτεθεί σε μία φωτεινή πηγή, όπως για παράδειγμα σε ηλιακή ακτινοβολία, τότε ένας αριθμός φωτονίων της ακτινοβολίας θα απορροφηθούν από τα άτομα του ημιαγωγικού υλικού που βρίσκονται στην περιοχή απογύμνωσης (περιοχή δεξιά κι αριστερά της επαφής p-n όπου δεν υπάρχουν ελεύθερα φορτία), με αποτέλεσμα τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίου-οπής. Τα ηλεκτρόνια θα μετακινηθούν προς τον ημιαγωγό τύπου-n, αυξάνοντας την πυκνότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων στο σημείο. Αντίθετα, οι οπές θα κινηθούν προς τον ημιαγωγό τύπου-p αυξάνοντας την πυκνότητα των δικών τους οπών, πράγμα που θα κάνει τον ημιαγωγό τύπου-p πιο θετικά φορτισμένο και τον ημιαγωγό τύπου-n πιο αρνητικά. Η κίνηση των ηλεκτρονίων συνδυαστικά με την αντίθετη κίνηση των οπών, παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα [Τσούτσος και Κανάκης, 2013].

2.2.4 Φωτοβολταϊκό Στοιχείο

Το φωτοβολταϊκό στοιχείο αποτελεί μία επαφή p-n στην οποία λαμβάνει χώρα το φωτοβολταϊκό φαινόμενο.

Όπως αποτυπώνεται και στην ακόλουθη εικόνα, ηλιακή ακτινοβολία προσπίπτει επάνω στο φωτοβολταϊκό στοιχείο, του οποίου η πάνω πλευρά είναι καλυμμένη με διαφανές αντι-ανακλαστικό υλικό, ώστε να μειώνονται οι απώλειες λόγω ανάκλασης, ενώ το κάτω μέρος του στοιχείου είναι καλύπτεται από μεταλλική αγώγιμη επιφάνεια. Ακόμη, για τη δημιουργία της επαφής p-n, στην πάνω πλευρά τοποθετείται ημιαγωγός τύπου-n και στην κάτω ο ημιαγωγός τύπου-p. Έτσι, το φως που εισέρχεται παράγει το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, καθώς και τάση μεταξύ της άνω και της κάτω επιφάνειας της κυψέλης. Τέλος, με την προσθήκη εξωτερικής αντίστασης στα άκρα της κυψέλης δημιουργείται ηλεκτρικό κύκλωμα [Τσούτσος και Κανάκης, 2013].



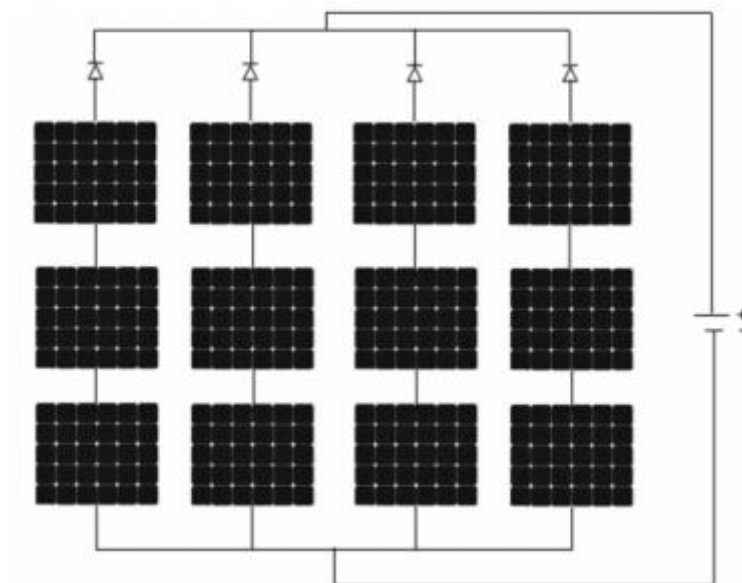
Εικόνα 2.2.4.ι: Σχηματική αναπαράσταση τρόπου λειτουργίας φωτοβολταϊκού στοιχείου [Πηγή: Τσούτσος και Κανάκης (2013) Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, σελ135].

2.2.5 Φωτοβολταϊκό Πλαίσιο

Καθώς η τάση και η ισχύς που μπορούν να παραχθούν από ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι πολύ μικρές, πολλά στοιχεία συνδέονται μεταξύ τους και δημιουργούν ένα φωτοβολταϊκό πλαίσιο. Τα στοιχεία συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά και οι σειρές αυτές συνδέονται παράλληλα με στόχο την παραγωγή ορισμένης ηλεκτρικής τάσης, ισχύς και ορισμένου ρεύματος.

Το φωτοβολταϊκό πλαίσιο, ως συνήθως, περιβάλλεται από μεταλλικό ή πλαστικό πλαίσιο και η πάνω επιφάνειά του καλύπτεται από γυαλί. Αυτά είναι απαραίτητα για την προστασία του πλαισίου από διάφορους παράγοντες, όπως οι ποικίλες καιρικές συνθήκες και οι διαφορετικές θερμοκρασίες. Ακόμη, για την ασφαλή, ορθή και

μακροχρόνια λειτουργία του πλαισίου, προϋπόθεση αποτελεί και η ηλεκτρική μόνωσή του [Τσούτσος και Κανάκης, 2013].

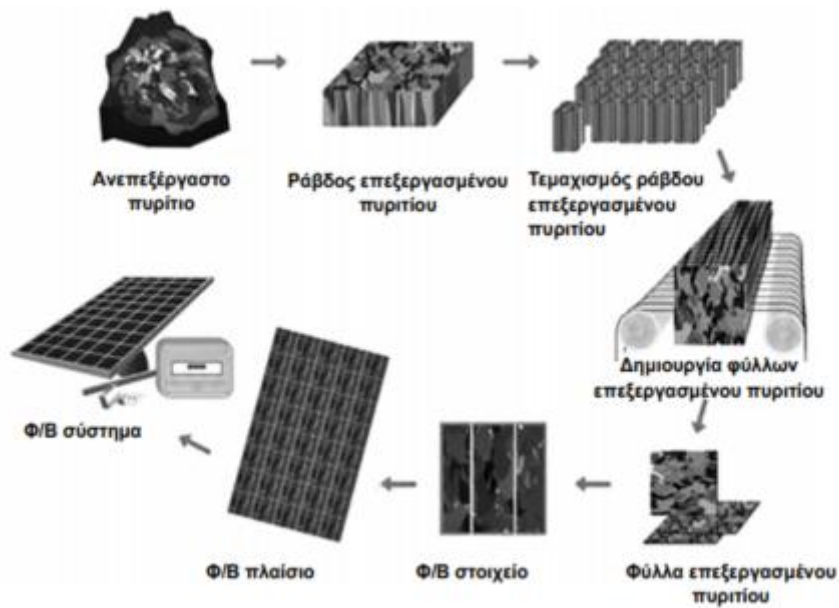


Εικόνα 2.2.5.i: Φωτοβολταϊκά στοιχεία συνδεόμενα μεταξύ τους για τη δημιουργία ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου [Πηγή: Τσούτσος και Κανάκης (2013) *Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας*, σελ155].

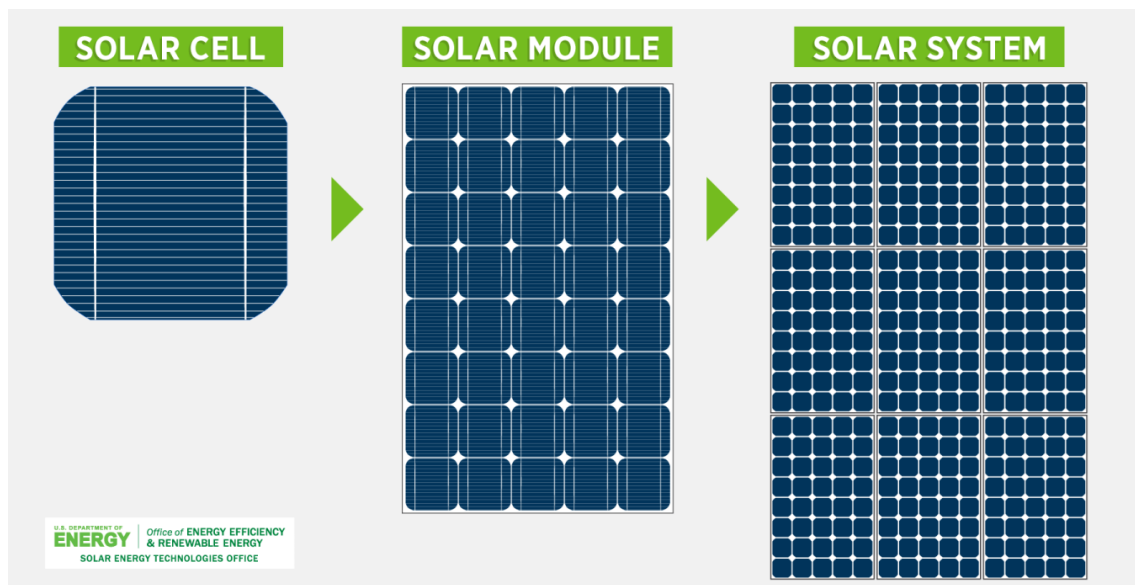
2.2.6 Φωτοβολταϊκό Σύστημα

Γενικώς, η βασική μονάδα ενός φωτοβολταϊκού συστήματος είναι το φωτοβολταϊκό πλαίσιο. Ωστόσο, για να εγκατασταθεί ένα πλαίσιο και να μπορέσει να είναι λειτουργικό και να παράξει ηλεκτρική ενέργεια χρειάζεται και κάποια επιπλέον μέρη.

Αρχικά, πέρα από την ύπαρξη του ίδιου του φωτοβολταϊκού, είναι απαραίτητη η εγκατάσταση ενός μηχανισμού στήριξης και κατεύθυνσης του φωτοβολταϊκού πλαισίου, καθώς και είναι αναγκαία η ύπαρξη ενός αντιστροφέα τάσης ώστε να γίνεται η μετατροπή του ρεύματος από συνεχές σε εναλλασσόμενο. Ακόμη, αναλόγως των αναγκών για τις οποίες σχεδιάζεται το φωτοβολταϊκό σύστημα, ένα ακόμη μέρος του θα μπορούσε να αποτελεί το σύστημα αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας [Τσούτσος και Κανάκης, 2013].



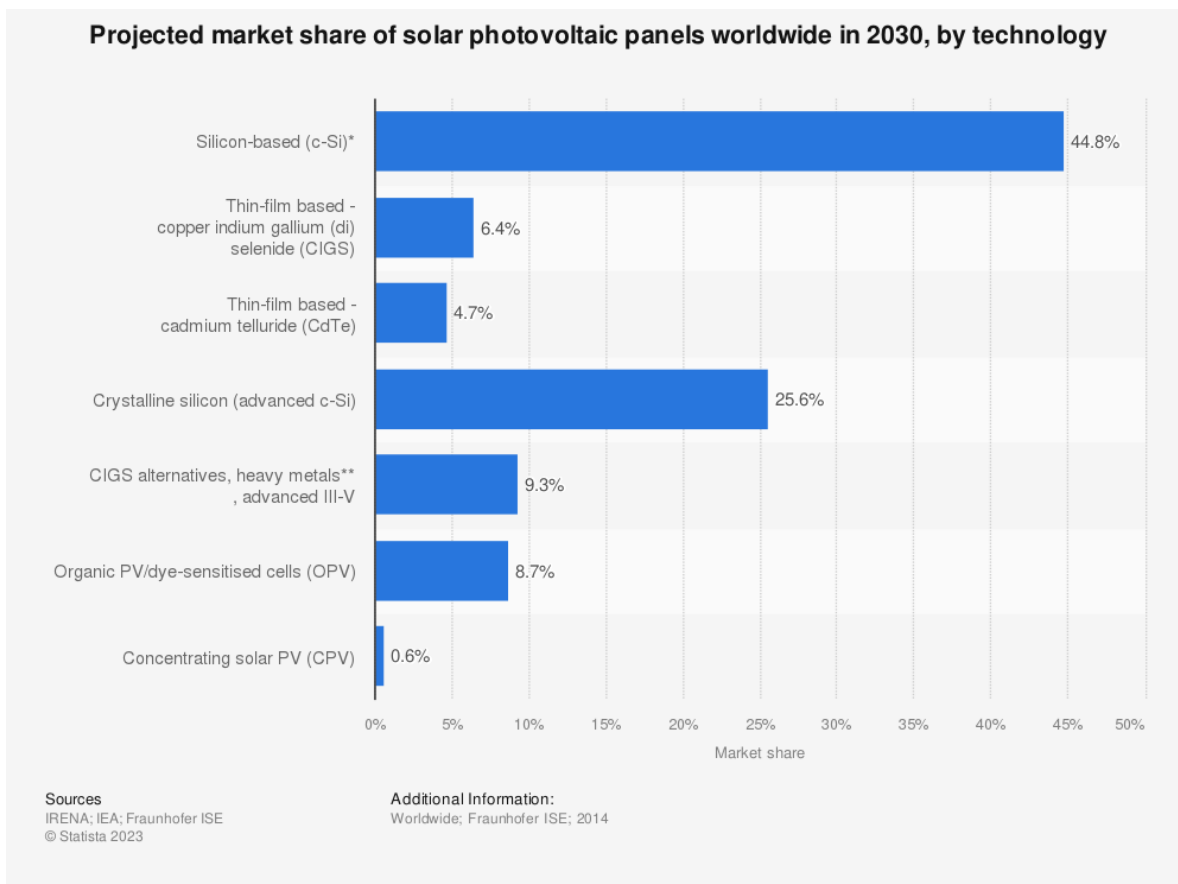
Εικόνα 2.2.6.i: Διαδικασία κατασκευής φωτοβολταϊκού συστήματος από πυρίτιο [Πηγή: Τσούτσος και Κανάκης (2013) Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, σελ134].



Εικόνα 2.2.6.ii: Φωτοβολταϊκό στοιχείο, πλαίσιο και σύστημα [Πηγή: U.S Department of Energy, 2019].

2.3 Τεχνολογίες Φωτοβολταϊκών Πλαισίων

Οι τεχνολογία των φωτοβολταϊκών αναπτύσσονται συνεχώς, αλλάζουν, βελτιώνονται κι εξελίσσονται.



Διάγραμμα 2.3.1: Προβλεπόμενο μερίδιο αγοράς φωτοβολταϊκών πάνελ παγκοσμίως το 2030, ανά τεχνολογία [Πηγή: Statista, 2023].

Παρακάτω παρουσιάζονται μερικές από τις τεχνολογίες αυτές.

2.3.1 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια Πρώτης Γενιάς

2.3.1.i Μονοκρυσταλλικό Πάνελ Πυρίτιου (Mono-Si)

Το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο σε μεγάλα ποσοστά καθαρότητας το οποίο χρησιμοποιείται για την κατασκευή αυτού του τύπου πάνελ κατασκευάζεται εξαγοντας μονοκρυσταλλικούς ράβδους από λιωμένο πυρίτιο ώστε να σχηματιστεί ένας ενιαίος κρύσταλλος, ο οποίος, στη συνέχεια τεμαχίζεται σε λεπτά πλακίδια, τα wafers. Το πάχος κάθε wafer είναι περίπου 300μm. Η απόδοσή του σε συνθήκες εργαστηρίου αγγίζει το 20-40%, ενώ σε εμπορικές εφαρμογές φτάνει το 14-18%. Παρ' ότι η κατασκευή μονοκρυσταλλικών στοιχείων είναι δαπανηρή, έχουν την μεγαλύτερη απόδοση σχετικά με την επιφάνειά τους, συγκριτικά με άλλα στοιχεία. Τέλος, το χρώμα των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι σκούρο μπλε, έχουν διάρκεια ζωής 25-30 χρόνια και αποτελούν έναν από τους πιο διαδεδομένους τύπους ηλιακών πάνελ [Τσούτσος και Κανάκης, 2013].

Επιπρόσθετα, στην παρούσα διπλωματική εργασία τα φωτοβολταϊκά πάνελ στα οποία έγινε μελέτη, επεξεργασία και ανάλυση ήταν πάνελ μονοκρυσταλλικού πυρίτιου.

2.3.1.ii Πολυκρυσταλλικό Πάνελ Πυρίτιου (Poly-Si)

Σε αυτό τον τύπο φωτοβολταϊκών, το ημιαγώγιμο υλικό είναι το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο. Έχει μικρότερο κόστος παραγωγής από το μονοκρυσταλλικό, καθώς και

μικρότερη απόδοση, μιάς και οι ασυνέχειες που εντοπίζονται στο κρυσταλλικό του πλέγμα το επηρεάζουν σημαντικά. Η απόδοσή του σε συνθήκες εργαστηρίου αγγίζει το 17-20%, ενώ σε εμπορικές εφαρμογές φτάνει το 10-14%. Τέλος, το χρώμα των φωτοβολταϊκών στοιχείων είναι γαλάζιο, έχουν διάρκεια ζωής 20-25 χρόνια και αποτελούν μία συχνή επιλογή πάνελ, λόγω καλού συνδυασμού απόδοσης και κόστους [Τσούτσος και Κανάκης, 2013].

2.3.2 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια Δεύτερης Γενιάς

2.3.2.i Πάνελ Άμορφου Πυριτίου (a-Si)

Τα φωτοβολταϊκά πάνελ άμορφου πυριτίου κατασκευάζονται από πυρίτιο το οποίο έχει χάσει σε μεγάλο βαθμό την κρυσταλλική δομή του, έχει πολύ λεπτό πάχος και απόδοση 6-12%. Ακόμη, η απόδοσή τους δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Όλα τα παραπάνω στοιχεία καθιστούν αυτόν τον τύπο πάνελ αρκετά οικονομικό, μιάς και το κόστος παραγωγής του είναι χαμηλό λόγω τις μικρότερης ποσότητας πυριτίου που απαιτείται [Τσούτσος και Κανάκης, 2013].

2.3.2.ii Πάνελ Λεπτού Υμένα (Thin Film)

Σε αυτόν τον τύπο φωτοβολταϊκού το ημιαγώγιμο υλικό μπορεί να είναι είτε το άμορφο πυρίτιο, το οποίο και αποτελεί την συχνότερη επιλογή στο εμπόριο, είτε από κάδμιο – τελούριο (CdTe), είτε από χαλκό, ίδιο, γάλλιο, σεληνίο (CuInSe₂ [CIS]). Τα πάνελ αποτελούνται από λεπτές στοιβάδες ημιαγώγιμου υλικού που τοποθετούνται πάνω σε ένα υπόστρωμα, όπως πλαστικό, γυαλί, ή ανοξείδωτο χάλυβα. Έτσι, λόγω της μικρότερης ποσότητας ημιαγωγού που είναι αναγκαία για την κατασκευή του πάνελ, μειώνεται σημαντικά το βάρος, ωστόσο, οι τεχνικές που χρειάζονται για την παραγωγή τους παρουσιάζει μεγάλη δυσκολία [Τσούτσος και Κανάκης, 2013; Λακιωτάκη, 2015].

2.3.2.iii Πάνελ Λεπτού Υμένα Καδμίου – Τελούριου (Thin FilmCdTe)

Τα φωτοβολταϊκά πάνελ Καδμίου-Τελούριου ανήκουν στην κατηγορία των φωτοβολταϊκών Λεπτού Υμένα και η λειτουργία τους βασίζεται στο ημιαγώγιμο τελουρίδιο του καδμίου (CdTe) το οποίο είναι πολύ κοντά στο ιδανικό ενεργειακό χάσμα για την βέλτιστη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Είναι πολύ οικονομικά και λεπτά πάνελ με εργαστηριακή απόδοση έως και 16%. Ωστόσο η απόδοσή τους είναι ασταθής κι εμπεριέχουν κινδύνους, μιάς και τα στοιχεία κατασκευής τους είναι τοξικά [Τσούτσος και Κανάκης, 2013].

2.3.2.iv Φωτοβολταϊκά Πάνελ με Multi-Junction Κύτταρα (MJ)

Τα φωτοβολταϊκά πάνελ multi-junction είναι κατασκευασμένα από διάφορα στρώματα ημιαγώγιμων υλικών, με το κάθε ένα να απορροφά διαφορετικό τμήμα του ηλιακού φάσματος. Σε εργαστηριακό επίπεδο σημειώνουν απόδοση μεγαλύτερη του 45%, ενώ στην αγορά οι αποδόσεις φτάνουν το 33,5%. Αποτελούν μία αποδοτική μέθοδο, ωστόσο έχουν υψηλό κόστος παραγωγής [U.S. Department of Energy, Multijunction Photovoltaics Research].

2.3.2.v Φωτοβολταϊκά Πάνελ CIGS και CIS

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία CIS αποτελούνται από μία λεπτή στρώση CuInSe₂ (χαλκός – ίνδιο – σεληνίο) πάνω σε γυαλί, ή σε εύκαμπτο μέταλλο, ενώ τα φωτοβολταϊκά στοιχεία CIGS είναι μία παραλλαγή των CIS, των οποίων η δομή είναι μία λεπτή στρώση Cu(In, Ga)Se₂ (χαλκός – ίνδιο – γάλλιο – σεληνίο) [Clean Energy Institute, University of Washington, 2014].

Η απόδοσή τους σε συνθήκες εργαστηρίου φτάνει το 20%, ενώ σε εμπορικές εφαρμογές το 12%. Έχουν αρκετά ακριβή και πολύπλοκη κατασκευή καθώς και πρώτες ύλες υψηλού κόστους. [Σαββιλωτίδου, 2015]

2.3.3 Φωτοβολταϊκά Πλαίσια Τρίτης Γενιάς

2.3.3.i Οργανικά Φωτοβολταϊκά (Organic Solar Cell)

Σε αυτή την κατηγορία φωτοβολταϊκών αξιοποιούνται οργανικά πολυμερή ως ημιαγωγοί. Είναι εύκαμπτα, ελαφριά, εύκολα στην κατασκευή τους και αποτελούνται από λεπτές στρώσεις ημιαγωγού (λίγα νανόμετρα), ωστόσο παρουσιάζουν χαμηλές αποδόσεις και ταχείες φθορές [Χατζόπουλος, 2017].

2.3.3.ii Φωτοβολταϊκά Κβαντικών Τελειών (Quantum Dot Solar Cell)

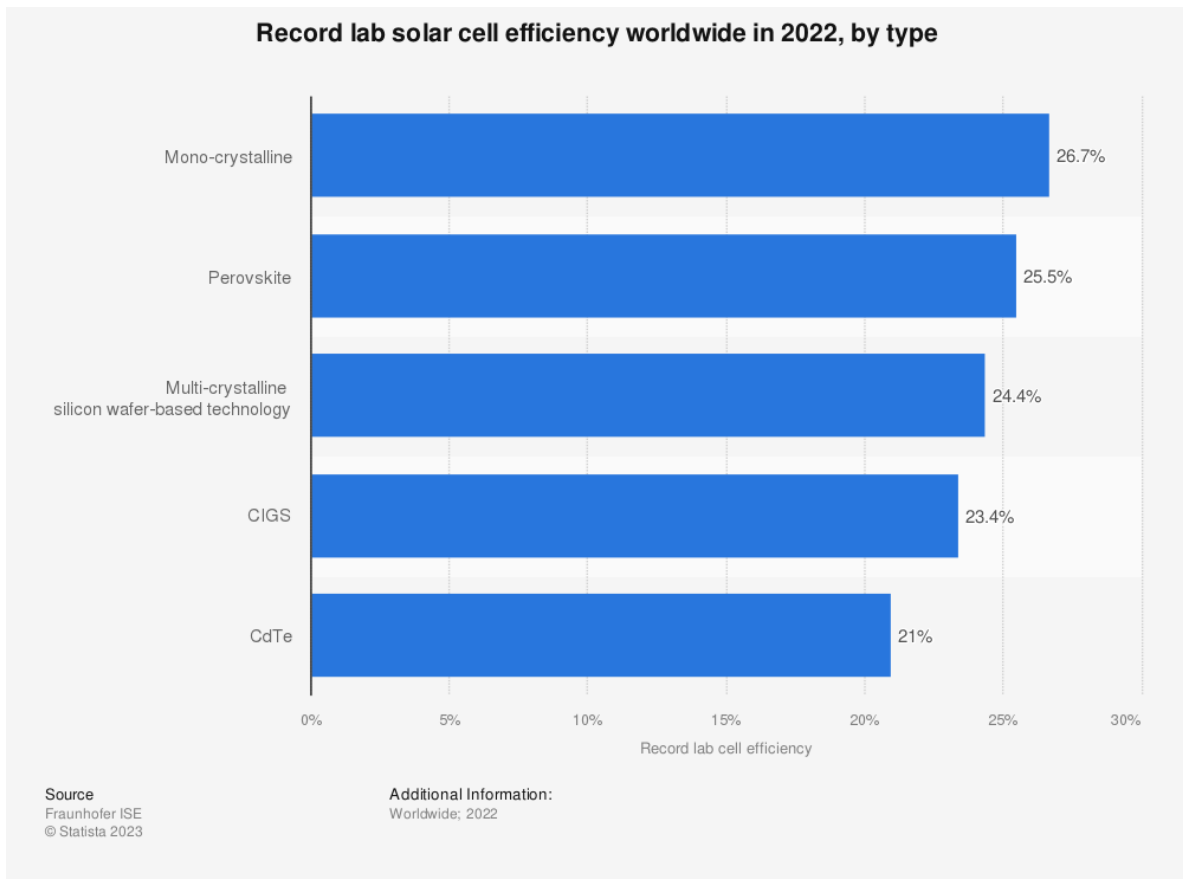
Οι κβαντικές τελείες οι οποίες αξιοποιούνται σε αυτή την κατηγορία φωτοβολταϊκών, αποτελούν ημιαγωγιμα σωματίδια μικρής διαμέτρου. Οι ιδιότητες των κβαντικών τελειών είναι ανάλογες του μεγέθους τους, γεγονός που σημαίνει ότι μία σχετικά μεγάλη τελεία διαμέτρου 5-6nm απορροφά υψηλής συχνότητας ακτινοβολία, ενώ μία τελεία διαμέτρου 2-3nm απορροφά ακτινοβολία χαμηλής συχνότητας, αντίστοιχα. Ακόμη, ρυθμίζοντας ενεργειακό διάκενο, υπάρχει η δυνατότητα απορρόφησης ηλιακής ακτινοβολίας στο φάσμα του υπέρυθρου. Είναι φωτοβολταϊκά εύκολα στην παραγωγή, όμως έχουν χαμηλή απόδοση σε σχέση με άλλες τεχνολογίες [Χατζόπουλος, 2017].

2.3.3.iii Φωτοευαίσθητα Φωτοβολταϊκά (Dye-Sensitized Solar)

Τα συγκεκριμένα φωτοβολταϊκά αποτελούν μία προσομοίωση της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης και χρησιμοποιούν έναν υγρό ηλεκτρολύτη. Αποτελεί μία τεχνολογία χαμηλού κόστους παραγωγής και είναι εύκαμπτα και ημιδιαφανή, γεγονός που τους προσδίδει όμορφη αισθητική. Ωστόσο, η απόδοσή του παραμένει χαμηλή και η παρουσία του υγρού ηλεκτρολύτη δημιουργεί χημική αστάθεια με τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας [Χατζόπουλος, 2017].

2.3.3.iv Φωτοβολταϊκά Περοβσκήτη (Perovskite Solar Cell)

Σε αυτόν τον τύπο φωτοβολταϊκού χρησιμοποιούνται κύτταρα περοβσκήτη, ο οποίος δεν αποτελεί συγκεκριμένο υλικό, αλλά κρυσταλλική δομή, με τον μεθυλαμμωνιακό ιωδιούχο μόλυβδο να είναι η πιο διαδεδομένη. Για την κατασκευή του αρκούν λεπτές στιβάδες υλικού, της τάξης των 500nm, ενώ ταυτόχρονα η διαδικασία κατασκευής είναι σχετικά απλή και οικονομική. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία έχουν υψηλή απόδοση, είναι εύκαμπτα και ελαφριά, ωστόσο παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στην υγρασία, γεγονός που μειώνει σημαντικά την αντοχή του [Χατζόπουλος, 2017].



Διάγραμμα 2.3.2: Καταγεγραμμένη απόδοση εργαστηριακών ηλιακών πάνελ παγκοσμίως το 2022, ανά τεχνολογία [Πηγή: Statista, 2023].

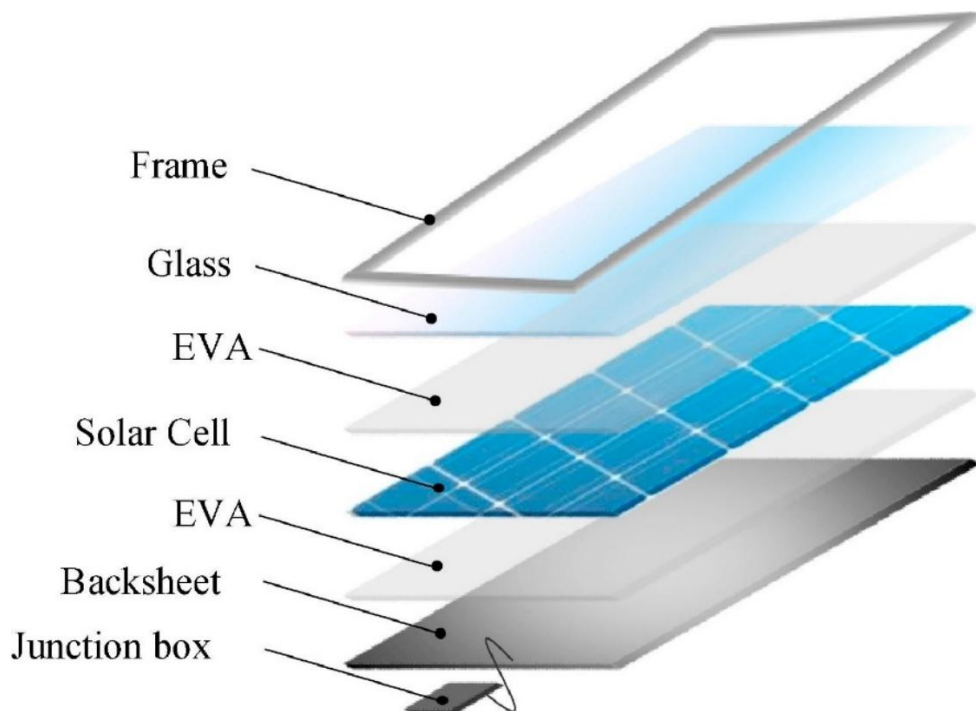
2.4 Δομή φωτοβολταϊκού Πάνελ

Στην συγκεκριμένη μελέτη εξετάστηκαν φωτοβολταϊκά πάνελ πρώτης γενιάς και πιο συγκεκριμένα, φωτοβολταϊκά πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Παρακάτω, παρουσιάζεται η δομή ενός τέτοιου πάνελ, αναλυμένη σε στρώματα.

Ξεκινώντας από την κάτω πλευρά του πάνελ και καταλήγοντας στην επάνω υπάρχουν:

- Μία οπίσθια μονωτική πλαστική μεμβράνη (backsheet), η οποία είναι συνήθως λευκή και κατασκευασμένη από Tedlar (πολυβινυλοφθορίδιο/polyvinyl fluoride).
- Δύο στρώσεις EVA (αιθυλένιο-οξικό βινύλιο/ethylene vinyl acetate) που τοποθετούνται εκατέρωθεν του ημιαγωγικού υλικού.
- Ηλιακές κυψέλες πυριτίου οι οποίες χρησιμοποιούνται ως το ημιαγωγικό υλικό και είναι τοποθετημένες σε στοιχειοσειρές ανάμεσα στις δύο στρώσεις EVA.
- Ένα στρώμα γυαλιού για την προστασία του πάνελ, για παροχή αντοχής και αποφυγή φθορών.

Τα στρώματα αυτά του φωτοβολταϊκού συγκρατούνται, προστατεύονται και περιβάλλονται από ένα πλαίσιο αλουμινίου, στο πίσω μέρος του οποίου είναι τοποθετημένο και το κουτί σύνδεσης (junction box). Ακόμη, σε μερικά φωτοβολταϊκά προστίθεται κι ένα επιπλέον στρώμα στην επιφάνεια του γυαλιού το οποίο βοηθά στη μείωση των ανακλάσεων και στην βελτίωση της απόδοσης [Padoan, et al., 2019].



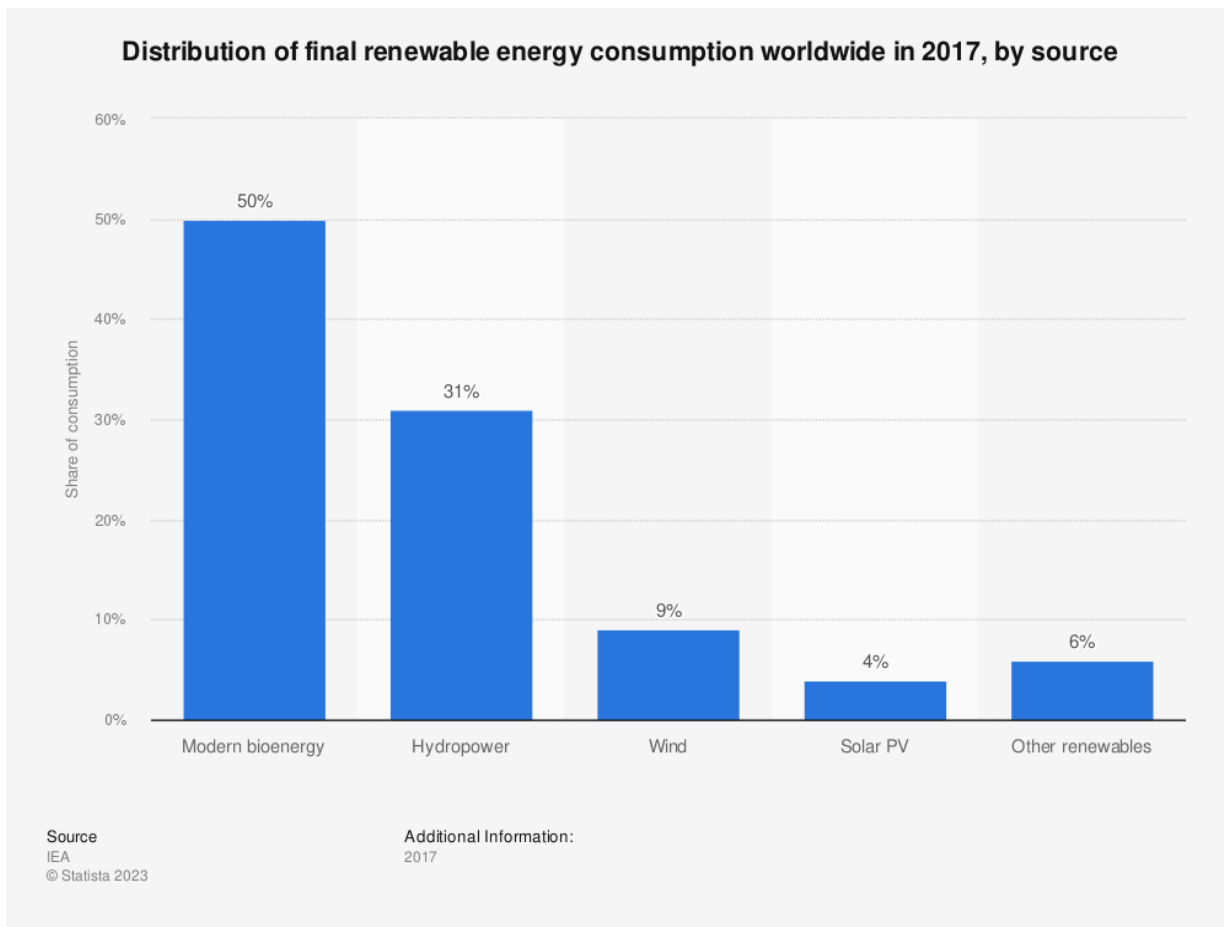
Εικόνα 2.4.1: Δομή φωτοβολταϊκού πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου [Πηγή: Padoan, et al., 2019].

2.5 Υφιστάμενη Κατάσταση Φωτοβολταϊκών

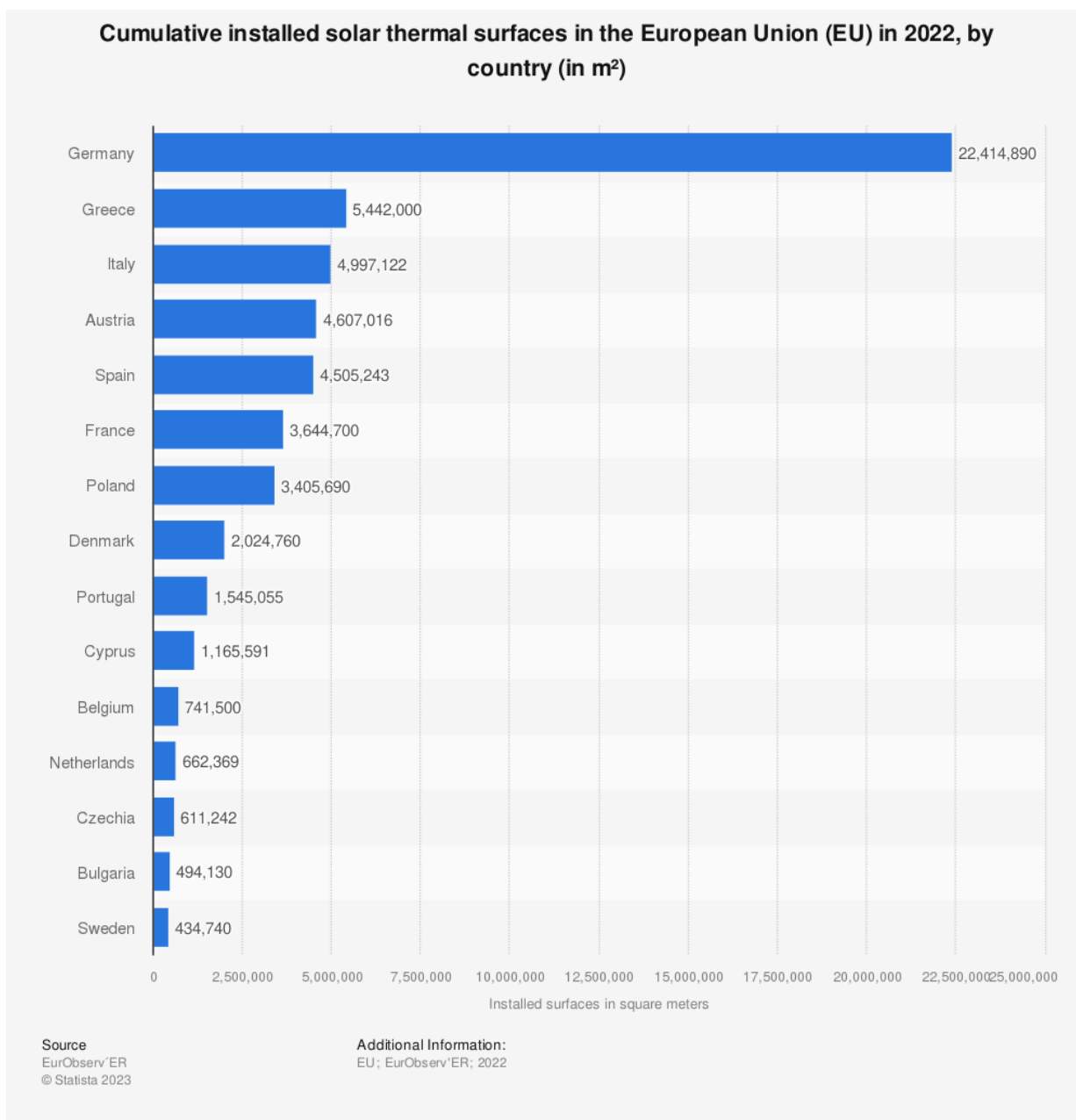
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η φωτοβολταϊκή τεχνολογία έχει γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη κι έχει αποκτήσει πολλή δημοτικότητα, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που προσφέρει τόσο γενικά, όσο και ειδικά σε σχέση με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Ανάμεσα στα πλεονεκτήματά της συγκαταλέγονται η μηδαμινή παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου κατά τη λειτουργία των φωτοβολταϊκών συστημάτων, η μείωση της αισθητικής όχλησης, λόγω της συμπαγούς κατασκευής τους, καθώς και η ικανότητά τους να λειτουργήσουν ως αυτόνομα συστήματα, αλλά και συνδεδεμένα στο δίκτυο. Ακόμη, παρέχει τη δυνατότητα για εγκατάσταση σε κτίρια, τόσο στις οροφές όσο και στις προσόψεις τους, μιάς και τα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι αθόρυβα και απαιτούν ελάχιστη συντήρηση. Επίσης, επιτρέπουν μεγάλο εύρος ισχύος, μιάς και μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους σε πολλούς αριθμούς. Παράλληλα, επιτρέπουν τον συνδυασμό τους με άλλες μορφές ΑΠΕ και την λειτουργία τους ως υβριδικά συστήματα [Τσούτσος και Κανάκης, 2013]. Τέλος, η μικρή αναλογία βάρους ανά αποδιδόμενη μονάδα ισχύος, καθώς και η μεγάλη διάρκεια ζωής τους που αγγίζει τα τριάντα έτη, αποτελούν κάποια ακόμη πλεονεκτήματα των φωτοβολταϊκών συστημάτων [Καλδέλλης και Καβαδιάς, 2001].

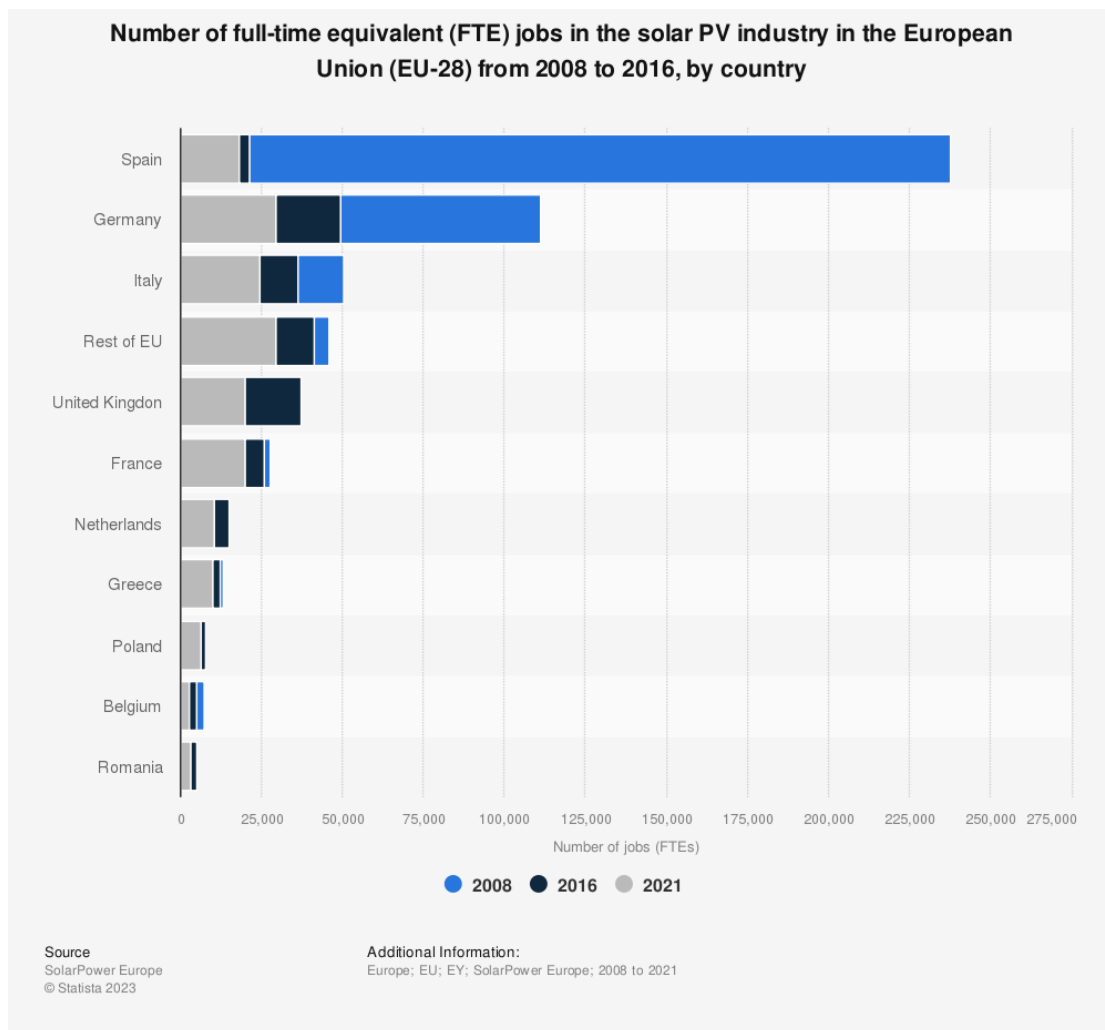
Τα παραπάνω πλεονεκτήματα αποτελούν και τις κύριες αφορμές ανάπτυξης της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας σε ευρωπαϊκό και σε παγκόσμιο επίπεδο. Η πρόοδος που έχει σημειωθεί αναφορικά με την κατανάλωση των διάφορων ειδών ΑΠΕ, με το σύνολο των ηλιακών επιφανειών που έχουν τοποθετηθεί στην Ευρώπη, με τον αριθμό των θέσεων εργασίας και με την συνολική οικονομική αξία στην βιομηχανία των φωτοβολταϊκών περιγράφεται στα ακόλουθα διαγράμματα.



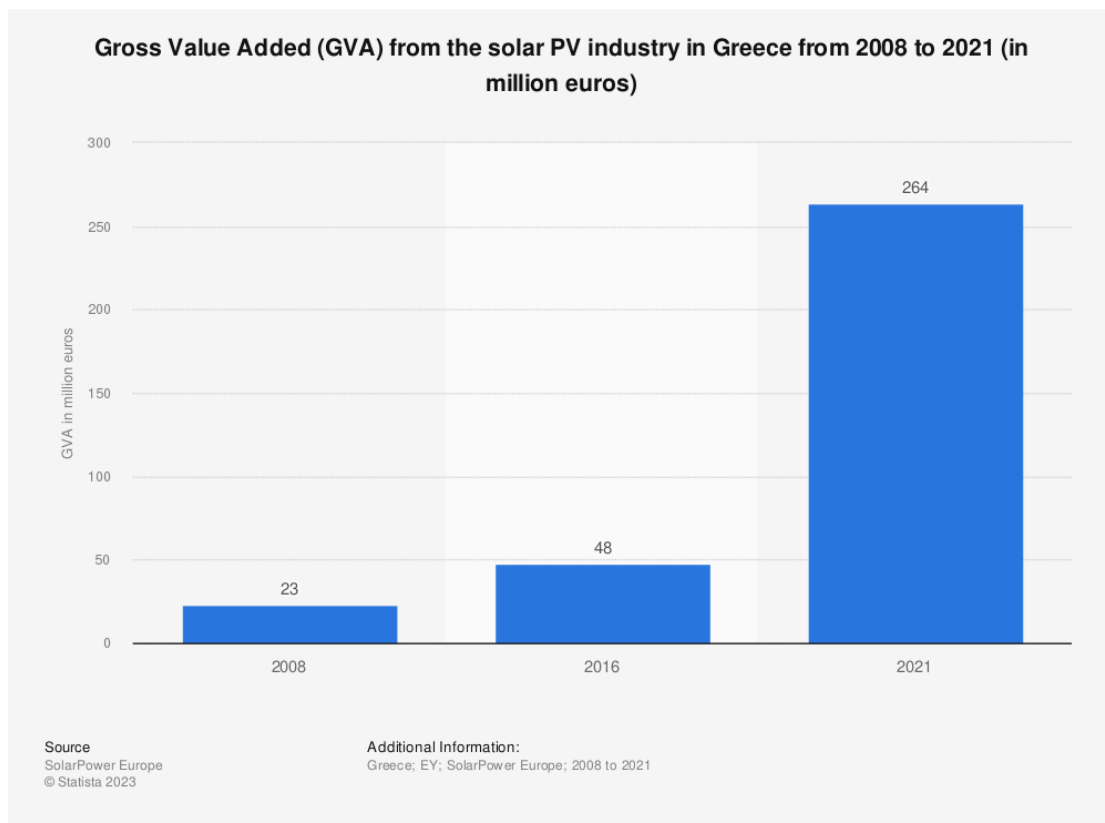
Διάγραμμα 2.5.1: Κατανομή τελικής κατανάλωσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας παγκοσμίως το 2017, ανά ανανεώσιμη πηγή [Πηγή: Statista, 2023].



Διάγραμμα 2.5.2: Οι συνολικά εγκατεστημένες ηλιακές θερμικές επιφάνειες στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) το 2022, ανά κράτος (σε m²) [Πηγή: Statista, 2023].



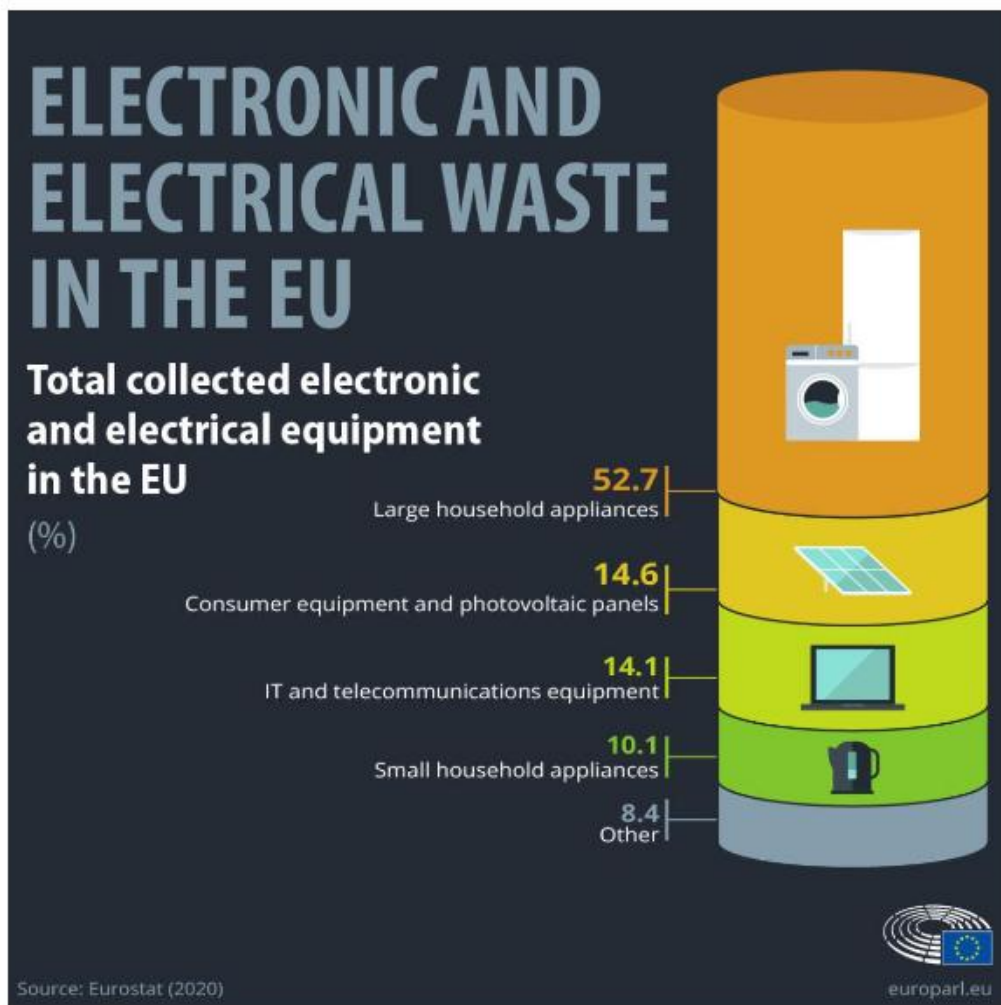
Διάγραμμα 2.5.3: Αριθμός ισοδύναμων θέσεων εργασίας πλήρους απασχόλησης στη βιομηχανία των φωτοβολταϊκών στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε-28) από το 2008 έως το 2016, ανά κράτος [Πηγή: Statista, 2023].



Διάγραμμα 2.5.4: Συνολική προστιθέμενη οικονομική αξία από τη βιομηχανία των φωτοβολταϊκών στην Ελλάδα από το 2008 έως το 2021 (σε εκατομμύρια ευρώ) [Πηγή: Statista, 2023].

2.5.1 Φωτοβολταϊκά Απόβλητα

Φυσικό επακόλουθο της ταχείας ανάπτυξης και της αύξησης του αριθμού των ΑΠΕ είναι η παραγωγή αποβλήτων που οφείλονται σε αυτές. Έτσι, τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) αποτελούν μία νέα ροή αποβλήτων που χρίζει άμεσης αντιμετώπισης κι ελέγχου, με όσο το δυνατόν μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα και κόστος.



Infographic showing the percentage of e-waste per appliance type in the EU

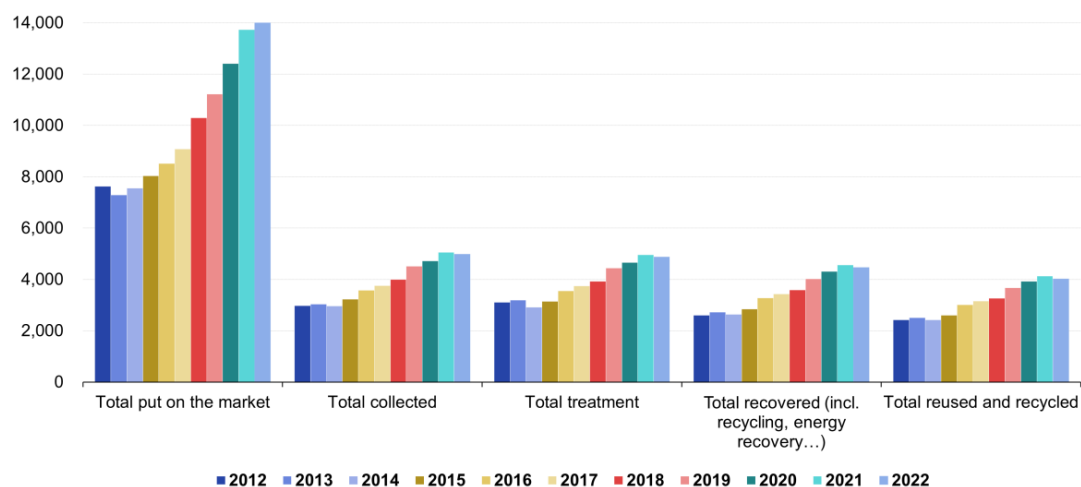
Εικόνα 2.5.1.ι: Ποσοστό ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων (e-waste) ανά συσκευή στην Ευρωπαϊκή Ένωση [Πηγή: Eurostat, 2020].

Καθώς οι ίδιες οι ΑΠΕ έχουν από την κατασκευή τους πολύπλοκη δομή και σύνθεση περιέχοντας επικίνδυνα και σπάνια μέταλλα, επικίνδυνα υλικά όπως ίνδιο, γάλλιο, κάδμιο, χρειάζονται εξειδικευμένη επεξεργασία καθώς συνδέονται με υψηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα (e-waste), μέσα στα οποία συμπεριλαμβάνονται και τα απόβλητα των φωτοβολταϊκών, σημειώνουν μεγάλη και σημαντική ποσότητα, όπως παρουσιάζεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί.

**Electrical and electronic equipment (EEE) put on the market and waste
EEE collected, treated, recovered, recycled and prepared for reuse, EU,
2012–2022**

(thousand tonnes)



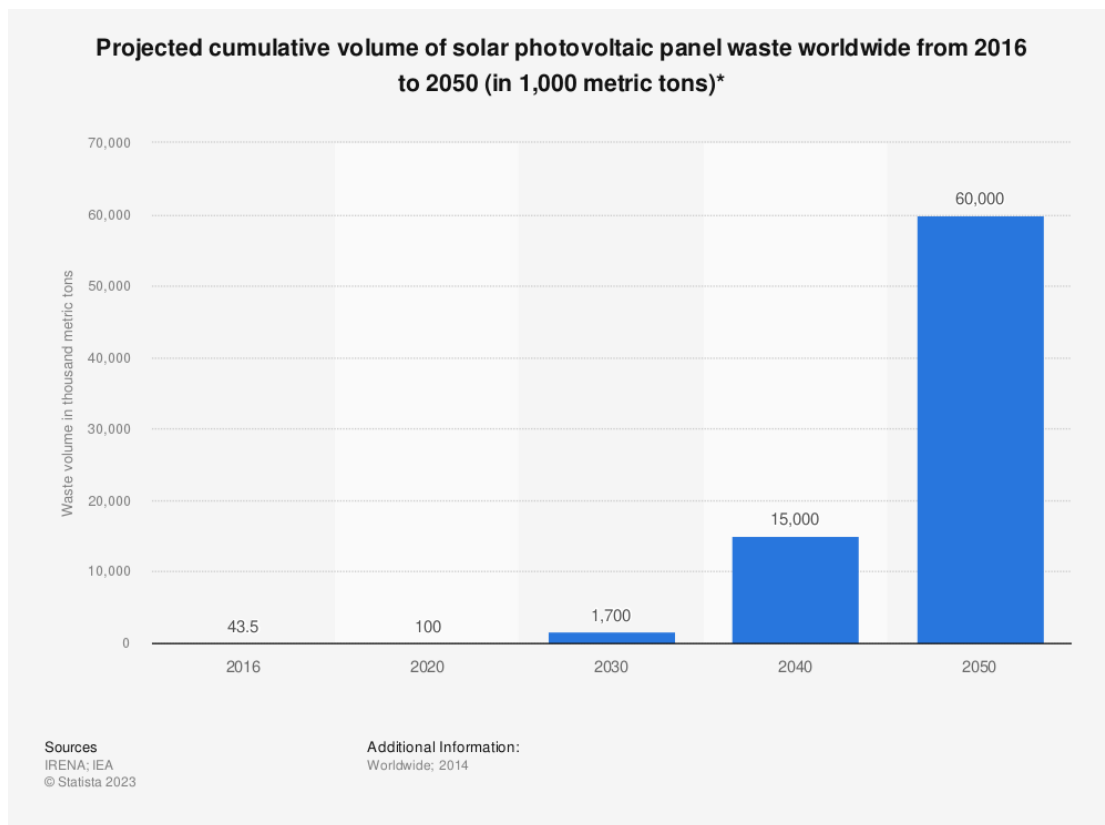
Note: 2022: Eurostat estimates

Source: Eurostat (online data code: env_waseleeeos and env_waselee)

eurostat

Διάγραμμα 2.5.1.i: Ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που δόθηκε στην αγορά και ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα που συλλέχθηκαν, επεξεργάστηκαν, ανακτήθηκαν, ανακυκλώθηκαν κι ετοιμάστηκαν για επαναχρησιμοποίηση στην Ευρωπαϊκή Ένωση 2012-2022 (σε 1.000 τόνους)
[Πηγή: Eurostat, 2022].

Σημαντική σημείωση σε παγκόσμιο επίπεδο αποτελεί το γεγονός ότι οι μεγαλύτερες σε αριθμό και όγκο εγκαταστάσεις φωτοβολταϊκών έγιναν στα τέλη του 1990 και στις αρχές του 2000. Έτσι, δεδομένου ότι η διάρκεια ζωής των πλαισίων είναι 25-30 χρόνια, αναμένεται μέσα στα επόμενα χρόνια ραγδαία αύξηση στον όγκο των φωτοβολταϊκών αποβλήτων, πράγμα που σηματοδοτεί και υπογραμμίζει την σημαντικότητα της ανάπτυξης κατάλληλων και ανάλογων τεχνολογιών για την ορθή ανάκτηση, επεξεργασία και ανακύκλωση αυτών των αποβλήτων τόσο σε περιβαλλοντικό όσο και σε οικονομικό επίπεδο.



Διάγραμμα 2.5.1.ii: Εκτιμώμενος συνολικός όγκος αποβλήτων από φωτοβολταϊκά πάνελ παγκοσμίως από το 2016 έως το 2050 (σε 1.000 τόνους) [Πηγή: Statista, 2023].

2.5.2 Νομοθεσία για Φωτοβολταϊκά Απόβλητα

Όπως έχει γίνει σαφές, η μελέτη και η διαχείριση των αποβλήτων είναι ζητήματα μείζονος σημασίας που αφορά όλη την υφήλιο μιάς και σχετίζεται άμεσα με την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας, καθώς και με την ορθολογική χρήση των φυσικών πόρων. Έτσι, κάθε χώρα έχει την δική της νομοθεσία αναφορικά με την διαχείριση αποβλήτων.

Στην Ελλάδα, η οποία αποτελεί κράτος-μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η διαχείριση των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) ρυθμίζεται και καθορίζεται από την σχετική Ευρωπαϊκή νομοθεσία, που έχει ενσωματωθεί στο εθνικό δίκαιο.

Ειδικότερα, εκδόθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση η οδηγία 2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4^{ης} Ιουλίου 2012 «σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)». Η οδηγία αυτή στοχεύει κατά κύριο λόγο στην πρόληψη των ΑΗΗΕ, προτρέποντας την ανάκτηση, ανακύκλωση κι επαναχρησιμοποίηση του εν λόγω εξοπλισμού από τα κράτη-μέλη.

Πιο συγκεκριμένα, μιάς και τα απόβλητα φωτοβολταϊκά πάνελ είναι μέρος των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, η νομοθεσία που αφορά την διαχείρισή τους, συμπεριλαμβάνεται σε αυτή των ΑΗΗΕ. Σύμφωνα με την οδηγία 2012/19/ΕΕ, τα φωτοβολταϊκά απόβλητα αποτελούν τμήμα του Παραρτήματος IV και τοποθετούνται στον αριθμό 4, στην κατηγορία «Μεγάλου μεγέθους εξοπλισμός».

Ταυτόχρονα, στο τρίτο μέρος του παραρτήματος V, το οποίο αναγράφει τους ελάχιστους στόχους, για τον μεγάλο μεγέθους εξοπλισμό ορίζεται:

- Ποσοστό ανάκτησης 85% και
- Ποσοστό προετοιμασίας για επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση 80%.

Ακόμη, στο παράρτημα VII γίνεται αναφορά στην επιλεκτική επεξεργασία υλικών και κατασκευαστικών στοιχείων των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Από όλα τις ουσίες, τα μείγματα και τα κατασκευαστικά στοιχεία που αναφέρονται στον κατάλογο και υπογραμμίζεται η ανάγκη αφαίρεσής τους, αυτά που αφορούν συγκεκριμένα για τα φωτοβολταϊκά απόβλητα είναι:

- Πυκνωτές που περιέχουν πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB),
- Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων από κινητά τηλέφωνα εν γένει και από άλλες συσκευές, αν η επιφάνεια της πλακέτας υπερβαίνει τα 10 τετραγωνικά εκατοστά,
- Χλωροφθοράνθρακες (CFC), υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFC) ή υδροφθοράνθρακες (HFC), υδρογονάνθρακες (HC) και
- Εξωτερικά ηλεκτρικά καλώδια

Γενικά, από την οδηγία ορίζεται η συλλογή, επεξεργασία και ανακύκλωση των ΑΗΗΕ, άρα και των απόβλητων φωτοβολταϊκών, με σκοπό την απομάκρυνση επικίνδυνων ουσιών, την ανάκτηση ποσοστού πολύτιμων υλικών, την ανακύκλωση υλικών και τέλος την μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος.

2.6 Άργυρος στα Φωτοβολταϊκά

2.6.1 Ανάκτηση Αργύρου από Φωτοβολταϊκά

Ανάμεσα στα πολύτιμα υλικά τα οποία βρίσκονται μέσα στη δομή των φωτοβολταϊκών πλαισίων είναι ο άργυρος. Ο άργυρος (Ag) είναι ένα ευγενές μέταλλο με έντονο μεταλλικό χρώμα και λάμψη και με μεγάλη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, στοιχεία που τον κάνουν εξαιρετικά σημαντικό και χρήσιμο για την κατασκευή ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού.

Για τους παραπάνω λόγους, αλλά κι επειδή ο άργυρος αποτελεί ένα ακριβό μέταλλο, κρίνονται χρήσιμες η ανάκτηση και η ανακύκλωσή του, ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί σε επόμενες κατασκευές. Έτσι, κάνοντας βιβλιογραφική ανασκόπηση παρατηρείται ότι έχει αξιοποιηθεί πληθώρα μεθόδων για την ανάκτηση αργύρου. Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται μερικές μέθοδοι που βρέθηκαν κατά την βιβλιογραφική έρευνα.

Συγγραφείς	Μέθοδος Ανάκτησης Αργύρου	Ποσοστό Ανάκτησης Αργύρου
Abdo D. A. et al	Εκχύλιση με 5M HNO ₃	97%
Chung J. et al	Εκχύλιση με 0.35M I ₂ - KI	93%
Dias P. et al	Εκχύλιση με 64% HNO ₃ και 99% NaCl, με πυρόλυση	92%
	Εκχύλιση 64% HNO ₃ και 99% NaCl, χωρίς πυρόλυση	94%
Jung B. et al	Χημική – Θερμική Επεξεργασία με HCl, HNO ₃ , NaOH, N ₂ H ₄ · H ₂ O	90%

Kanellos G. et al	Τεχνολογία Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου	100%
Kuczyńska-Łażewska A. et al	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. et al	Ηλεκτρική Διάσπαση με 15kV	69%
Oliveira L. S. S. et al	Εκχύλιση με 0.05 g/mL HNO_3 , συγκέντρωσης 2.3mol/L για 2h, στους 55°C	100%
	Χημική Κατακρήμνιση με 0.1mol/L Na_2CO_3	48%
	Χημική Κατακρήμνιση με 50mL 37% HCl	99.93%
	Ηλεκτρική Κατακρήμνιση στους 21°C	99.98%
Padoan F. C.S.M. et al	Χημική Επεξεργασία	-
Rubino A. et al	Εκχύλιση απευθείας στη μεμβράνη EVA	23.6%
	Εκχύλιση απευθείας στις στάχτες της μεμβράνης EVA έπειτα από καύση της	76.4%
Savvilotidou V. et al	Μηχανική – Θερμική Επεξεργασία με Κοσκίνισμα	89.1%
	Θερμική Επεξεργασία με Διαχωρισμό Βάσει Πικνότητας	91.42% (p – Si PV)
		94.25% (m – Si PV)
	Εκχύλιση με 30% HNO_3 στους 20°C , σε 150 rpm	93%(p – Si PV)
		100% (m – Si PV)
Tamarro M. et al	Θερμική Επεξεργασία στους 600°C	-
Theocharis M. et al	Εκχύλιση με HNO_3 και Χημική Κατακρήμνιση	Υπό του επιπέδου
	Εκχύλιση με HNO_3 και Ηλεκτρική Τήξη	-
Yang E. H. et al	Χημική Επεξεργασία με Μεθανοσουλφονικό Οξύ (MSA)	-
Yashas S. R. et al	Εκχύλιση με 1M H_2SO_4 – 1%v/v H_2O_2 ,	>99%
Yue Y. et al	Εκχύλιση με 25% HNO_3	-
Zhang C. et al	Αυτοσυντιθέμενες Εκπλύσεις Συστήματος Διαλυτών Βαθιάς Τήξης	>99%
Zhao P. et al	Χρήση Παλμών Υψηλής Τάσης	93.78%

Πίνακας 2.6.1: Μέθοδοι ανάκτησης αργύρου από φωτοβολταϊκά πάνελ.

2.6.2 Υδροθερμική Επεξεργασία

Η υδροθερμική επεξεργασία είναι μία θερμοχημική μέθοδος κατά την οποία ένα υλικό τίθεται υπό επεξεργασία σε υδατικό περιβάλλον και σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, εντός κλειστού υδροθερμικού αντιδραστήρα αμετάβλητου όγκου, με ή χωρίς την χρήση αντιδραστηρίων.

Η απόδοση της επεξεργασίας αυτής επηρεάζεται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η πίεση του συστήματος, η φύση και η συγκέντρωση του εκάστοτε αντιδραστήριου, ο χρόνος επεξεργασίας, η αναλογία υγρού στερεού στον αντιδραστήρα, καθώς και η μορφολογία και οι ιδιότητες του προς επεξεργασία υλικού.

Μερικά από τα πολλά οφέλη της υδροθερμικής επεξεργασίας είναι η δυνατότητα επιλογής κι ελέγχου των εκάστοτε συνθηκών της αντίδρασης, η εκλεκτικότητα που προσφέρει, οι πολλαπλές εφαρμογές της και το μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα συγκριτικά με άλλες θερμικές διεργασίες.

Έχοντας όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά, η υδροθερμική επεξεργασία έχει χρησιμοποιηθεί και αξιοποιηθεί σε μεγάλο φάσμα εφαρμογών, όπως η σύνθεση υλικών (π.χ. νανοϋλικά), η κατεργασία βιομάζας, αλλά και η ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού.

2.6.3 Υδροθερμική Εκχύλιση σε ΑΗΗΕ (Hydrothermal Leaching)

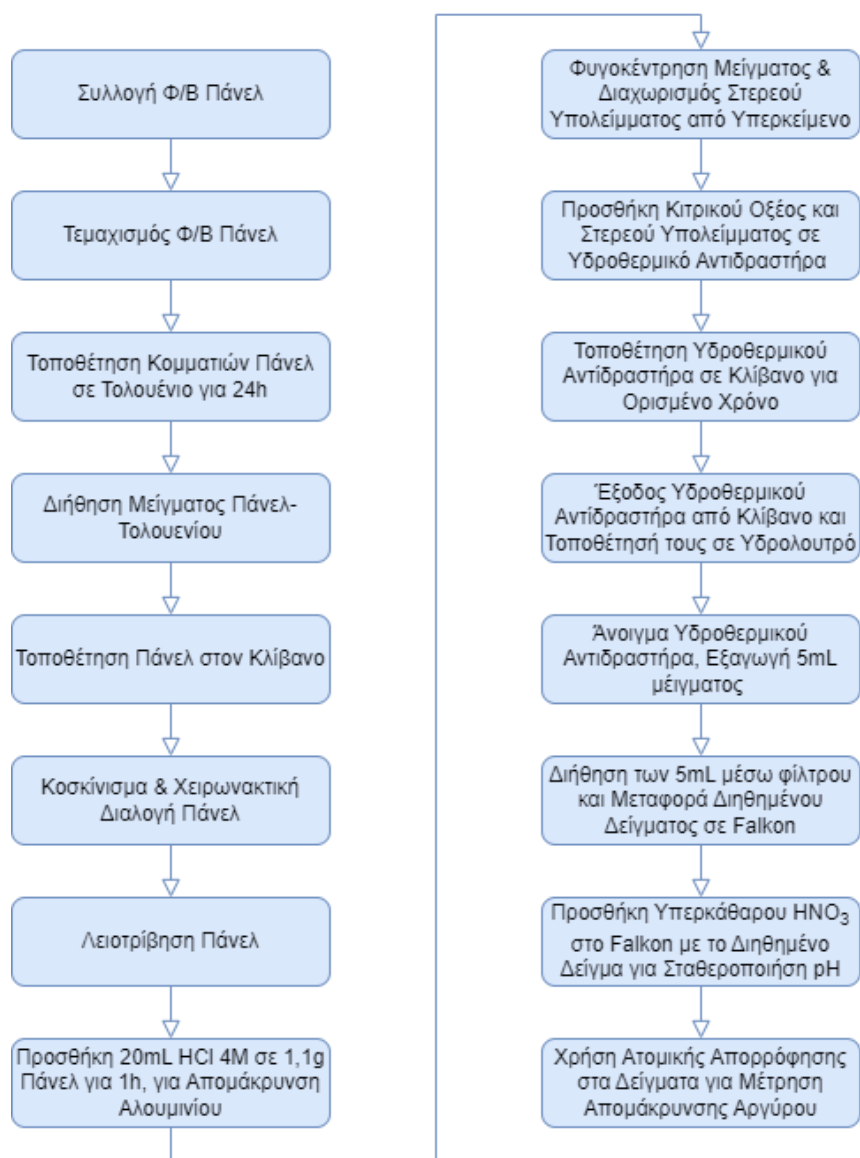
Η εκχύλιση (leaching) αποτελεί μία διαδικασία διαχωρισμού συστατικών ενός στερεού υλικού. Αναλυτικότερα, ένα ή και περισσότερα συστατικά του στερεού υλικού διαλύονται κατ' επιλογή σε ένα υγρό διαλύτη. Η εκχύλιση χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάκτηση μετάλλων από διάφορα υλικά που τα περιέχουν.

Όπως σημειώθηκε και παραπάνω, η υδροθερμική επεξεργασία, και πιο συγκεκριμένα η υδροθερμική εκχύλιση (hydrothermal leaching) εφαρμόζεται για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Αποτελεί μία μέθοδο που συναντάται συχνά σε πολλές μελέτες στη διεθνή βιβλιογραφία τα τελευταία χρόνια και φαίνεται να αποδίδει τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Έτσι, η υδροθερμική εκχύλιση για την ανάκτηση αργύρου από απόβλητα φωτοβλαϊκά πλαίσια είναι και η μέθοδος επεξεργασίας που επιλέχθηκε και στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

3ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, θα γίνει αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε. Τα βήματά της παρουσιάζονται συνοπτικά στο Διάγραμμα 3.1 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.

3.1 Συλλογή Φωτοβολταϊκού Πάνελ

Για την εκπόνηση του πειραματικού μέρους της παρούσας διπλωματικής εργασίας, συλλέχθηκαν απόβλητα φωτοβολταϊκά πάνελ. Τα πάνελ αυτά χρησιμοποιούνταν σε τοπική επιχείρηση των Χανίων και λόγω της μείωσης της απόδοσής τους, αλλά και λόγω του πέρατος της διάρκειας ζωής τους, έπαψαν να χρησιμοποιούνται, απεγκαταστάθηκαν και χαρακτηρίστηκαν απόβλητα.

Όπως έχει προαναφερθεί, η μελέτη των απόβλητων φωτοβολταϊκών πάνελ κρίνεται αναγκαία και απαραίτητη στις μέρες μας, καθώς όλα τα φωτοβολταϊκά που εγκαταστάθηκαν από την δεκαετία του 2000 κι έπειτα, φτάνουν στο τέλος του κύκλου

της ζωής τους. Τα απόβλητα αυτά δεν αρκεί απλώς να αποσυρθούν. Αντιθέτως, χρίζουν προσοχής, μελέτης, επεξεργασίας και κατάλληλης ανακύκλωσης.

3.2 Τεμαχισμός Φωτοβολταϊκών Πάνελ

Πρώτο στάδιο της προεπεξεργασίας των φωτοβολταϊκών αποβλήτων αποτελεί η αποσυναρμολόγηση και ο τεμαχισμός τους σε μικρότερα τμήματα, ώστε να είναι εύκολα διαχειρίσιμα στο εργαστήριο.

Αρχικά, χρησιμοποιούνται σφυρί και ηλεκτρικό πριόνι, ώστε να αφαιρεθεί ο εξωτερικός μεταλλικός σκελετός του πάνελ, ο οποίος είναι από αλουμίνιο και ανακυκλώνεται απευθείας, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Έπειτα, αφαιρείται χειρωνακτικά το κουτί σύνδεσης και στη συνέχεια, αξιοποιώντας και πάλι το ηλεκτρικό πριόνι, το πάνελ τεμαχίζεται σε μικρότερα κομμάτια μεγέθους 10x10cm περίπου.



Εικόνα 3.2.1: Τεμαχισμός φωτοβολταϊκού πάνελ.

Τέλος, έγινε προσπάθεια χειρωνακτικής αφαίρεσης της λευκής πλαστικής επιφάνειας που καλύπτει το πίσω μέρος του πάνελ (Tedlar), ωστόσο σε ελάχιστα μόνο κομμάτια επιτεύχθηκε η αποκόλλησή του με αυτόν τον τρόπο, καθώς η κόλλα που το συγκρατεί είναι ισχυρή. Η αφαίρεση του Tedlar είναι απαραίτητη σε αυτό το στάδιο, καθώς σε περίπτωση καύσης του εκλύονται επικίνδυνα αέρια.

Έτσι, στα κομμάτια που το Tedlar αποκολλήθηκε επιτυχώς, πραγματοποιήθηκε θερμική προεπεξεργασία για την αποδόμηση και των λοιπών δομικών υλικών, ενώ σε αυτά που δεν αποκολλήθηκε, η προεπεξεργασία συνεχίστηκε με χρήση τολουενίου.

3.3 Θερμική Προεπεξεργασία

Κατά την θερμική προεπεξεργασία, το μέρος των τεμαχισμένων τμημάτων του πάνελ από τα οποία πραγματοποιήθηκε χειρωνακτική αφαίρεση του Tedlar, τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινα σκεύη κι έπειτα στον κλίβανο (Controller b 170 Nabertherm) σε

θερμοκρασία 600 °C για 30 min, με σκοπό τον διαχωρισμό του γυαλιού από το πάνελ, την αποσύνθεση της ρητίνης (EVA) και της κόλλας που την συγκρατεί.

Τα κομμάτια του πάνελ τοποθετήθηκαν με την πλευρά του γυαλιού να βρίσκεται στον πάτο κάθε πορσελάνινου δοχείου, για μέγιστα αποτελέσματα.



Εικόνα 3.3.1: Τοποθέτηση πάνελ σε πορσελάνινα σκεύη.



Εικόνα 3.3.2 Τοποθέτηση σκευών στον κλίβανο.

Έπειτα το πέρας των 30 min, τα σκεύη αφαιρέθηκαν από τον κλίβανο με την βοήθεια θερμομονωτικών γαντιών και λαβίδας και αφέθηκαν σε ηρεμία έως ότου αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου, ώστε να συνεχιστεί η μετέπειτα επεξεργασία τους.

Στο τέλος αυτής της διαδικασίας σημειώθηκε ότι η ρητίνη (EVA), το γυαλί, οι ημιαγωγοί και το πάνελ είχαν αποκολληθεί εντελώς.

3.4 Προεπεξεργασία με Χρήση Τολουενίου

Στα εναπομείναντα κομμάτια πάνελ, τα οποία ήταν και περισσότερα, για την αποκόλληση του Tedlar έγινε χρήση τολουενίου.

Το τολουένιο (C_7H_8) αποτελεί μία αρωματική οργανική χημική ένωση, παράγωγο του βενζολίου, είναι εύφλεκτο και χρησιμοποιείται ευρέως ως διαλύτης.

Κατά την προεπεξεργασία ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: αρχικά, όλα τα τμήματα πάνελ τοποθετήθηκαν μέσα σε ένα μεγάλης επιφάνειας δοχείο και καλύφθηκαν εντελώς με τολουένιο για 24 ώρες. Μετά την παρέλευση 24 ωρών κι έπειτα της χρήσης αιχμηρών εργαλείων, όπως μαχαίρι και κοπίδι, κατέστη δυνατός ο διαχωρισμός του Tedlar από το πάνελ και το γυαλί, καθώς διαλύθηκε η ρητίνη (EVA) και η κόλλα που το συγκρατούσε.

Για την ανάκτηση του μεγαλύτερου μέρους του δείγματος που είχε βυθιστεί στο τολουένιο, πραγματοποιήθηκε διήθηση του μείγματος τολουενίου-φωτοβολταϊκού-γυαλιών-ημιαγωγών, διαχωρίζοντας έτσι το υγρό από τα στερεά. Στη συνέχεια τα στερεά αυτά τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους $120^{\circ}C$ για 24 ώρες, προκειμένου να εξατμιστεί η περίσσεια τολουενίου που περιείχαν.



Εικόνα 3.4.1: Διήθηση του μείγματος για τον διαχωρισμό υγρού-στερεών.



Εικόνα 3.4.2: Τα στερεά (πάνελ & γυαλί) μετά την εξάτμιση του τολουενίου.

3.5 Κοσκίνισμα και Χειρωνακτική Διαλογή

Στο τελικό βήμα της προεπεξεργασίας, αφού όλα τα δείγματα έφτασαν σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα διαφόρων μεγεθών, ώστε να κοσκινιστούν και να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός μεταξύ του πάνελ, του γυαλιού και των ημιαγωγών. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα με διαμέτρους οπών 4mm, 3,26mm, 2,80mm, 2,36mm και 1mm.

Η διαδικασία της κοσκίνισης ξεκίνησε αξιοποιώντας πρώτα το κόσκινο με τη μεγαλύτερη διάμετρο οπών (4mm), ώστε να απομακρυνθούν τα μεγάλα κομμάτια γυαλιού και οι ημιαγωγοί κι έπειτα συνεχίστηκε με τα υπόλοιπα κόσκινα, προχωρώντας κάθε φορά σε αυτό με την αμέσως μικρότερη διάμετρο οπών, έως και το τελευταίο, με διάμετρο 1mm.

Σε κάθε βήμα της κοσκίνισης συγκρατούνταν στο εκάστοτε κόσκινο, και ύστερα αφαιρούνταν από αυτό, όλο και μικρότερα κομμάτια γυαλιού. Έτσι, η διαδικασία της κοσκίνισης οδήγησε σε ένα μίγμα θραυσμάτων πάνελ-γυαλιού, όπου ο περαιτέρω διαχωρισμός τους με κόσκινα δεν ήταν δυνατός. Για τον λόγο αυτό, στο μίγμα θραυσμάτων πάνελ-γυαλιού ακολούθησε χειρωνακτική διαλογή με τη βοήθεια λαβίδας, ώστε να κρατηθεί μόνο το πάνελ για το υπόλοιπο του πειράματος.

Τελικά, η προεπεξεργασία των δειγμάτων καταλήγει σε τρία διαφορετικά μέρη: το γυαλί, τους ημιαγωγούς και το καθαρό πάνελ.



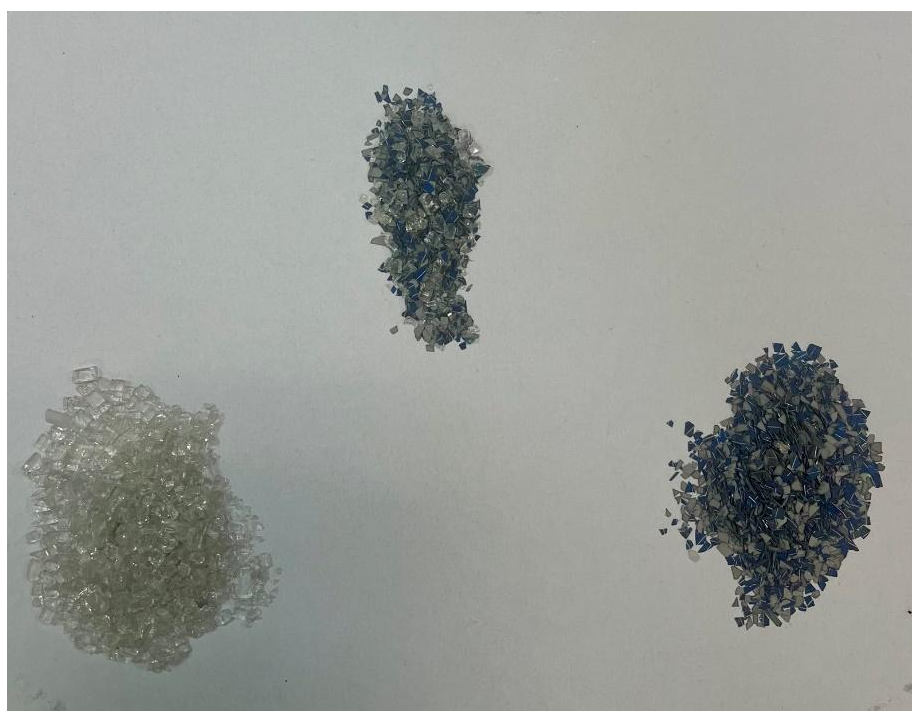
Εικόνα 3.5.1: Κάποια από τα κόσκινα διαφόρων διαμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 3.5.2: Ημιαγωγοί που αποκολλήθηκαν.



Εικόνα 3.5.3: Μίγμα θραυσμάτων πάνελ-γυαλιού που στη συνέχεια διαχωρίστηκε χειρωνακτικά με λαβίδα.



Εικόνα 3.5.4: Χειρωνακτικός διαχωρισμός γυαλιού και πάνελ.

3.6 Υδροθερμική Επεξεργασία

Η υδροθερμική επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με σκοπό την ανάκτηση του αργύρου από τα φωτοβολταϊκά πάνελ.

Για να επιτευχθεί αυτό, η επεξεργασία χωρίστηκε σε δύο βήματα, ώστε να σημειωθούν τα μέγιστα αποτελέσματα. Αρχικά έγινε απομάκρυνση του αλουμινίου κι έπειτα η ανάκτηση του αργύρου.

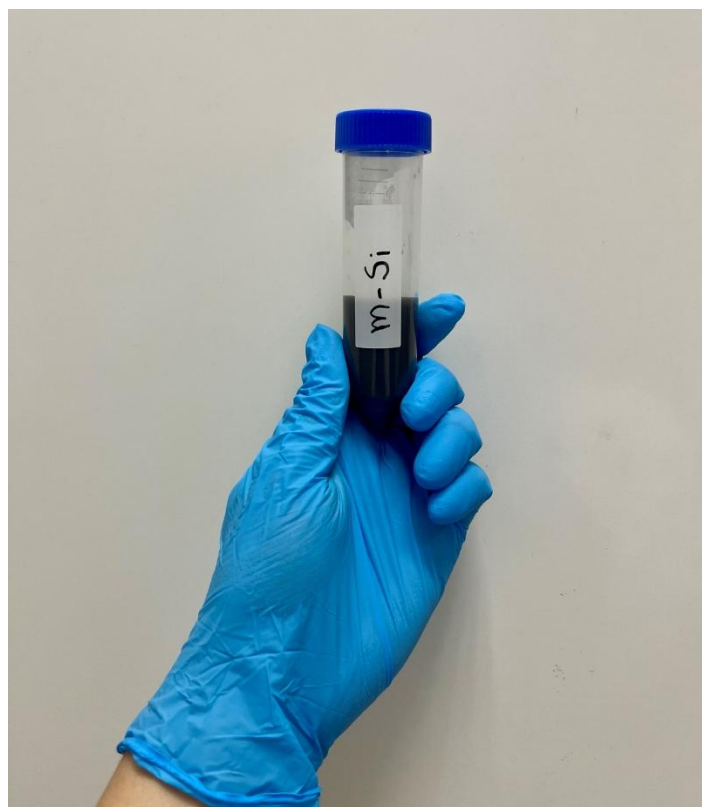
3.6.1 Απομάκρυνση Αλουμινίου

Για κάθε πείραμα που έγινε, πραγματοποιήθηκε αρχικά λειοτρίβηση 1,1g δείγματος πάνελ. Το επιπλέον 0,1g χρησιμοποιήθηκε για την μείωση των απωλειών κατά τη λειοτρίβηση και την μεταφορά του δείγματος σε Falcon.

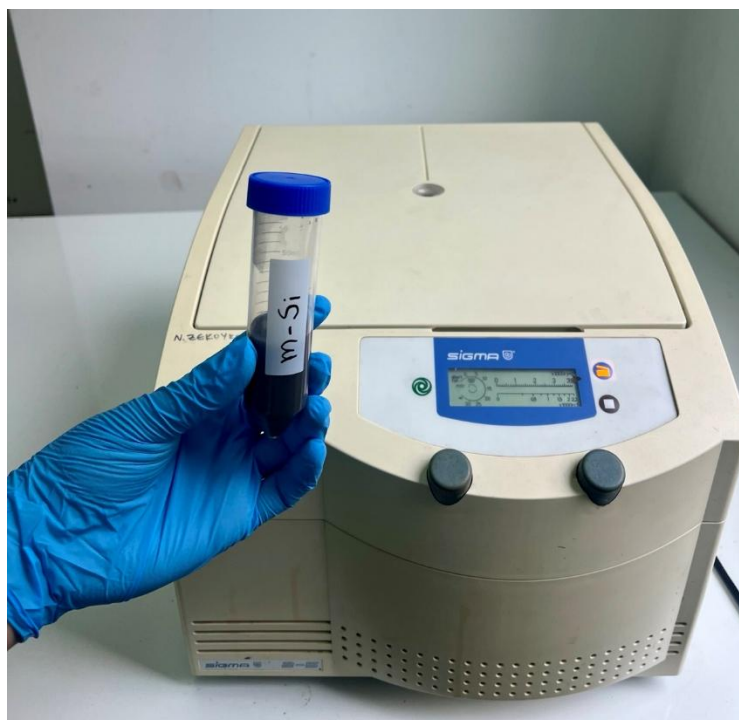


Εικόνα 3.6.1.ι: Λειοτρίβηση δείγματος πάνελ.

Το 1,1 g δείγματος τοποθετήθηκε σε ένα Falcon και στη συνέχεια, προστέθηκαν 20mL διαλύματος HCl συγκέντρωσης 4M με σκοπό την απομάκρυνση του αλουμινίου. Το μείγμα αφέθηκε σε ηρεμία για 1 ώρα και ακολούθησε φυγοκέντρηση, ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός του στερεού υπολείμματος από το υπερκείμενο διάλυμα.



Εικόνα 3.6.1.ii: Μείγμα πάνελ και HCl έπειτα του χρόνου ηρεμίας και προ φυγοκέντρησης.



Εικόνα 3.6.1.iii: Μείγμα προ φυγοκέντρησης και εργαστηριακό όργανο για φυγοκέντρηση.



Εικόνα 3.6.1.iv: Διαχωρισμένο μείγμα έπειτα της φυγοκέντρησης.

Μετά τη φυγοκέντρηση, το υγρό κλάσμα απορρίφθηκε, ενώ το στερεό υπόλειμμα μεταφέρθηκε σε υδροθερμικό αντιδραστήρα, όπου προστέθηκε κιτρικό οξύ για την επακόλουθη επεξεργασία.

3.6.2 Ανάκτηση Αργύρου

Το στερεό υπόλειμμα κάθε φυγοκεντρημένου δείγματος προστέθηκε μέσα σε έναν υδροθερμικό αντιδραστήρα με συγκεκριμένη, κάθε φορά, ποσότητα κιτρικού οξέος, ο οποίος αφού σφραγίστηκε, τοποθετήθηκε μέσα σε κλίβανο για ορισμένο χρονικό διάστημα, σύμφωνα με τις συνθήκες που απαιτούσε η κάθε πειραματική δοκιμή.

Γενικά, πραγματοποιήθηκαν 15 πειράματα αλεσμένου μονοκρυσταλλικού πανέλ με 30ml κιτρικό οξύ, συγκεντρώσεων 1M, 15,5M και 2M, αντίστοιχα για το κάθε ένα, με τις ακόλουθες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου. Οι τιμές τις θερμοκρασίας που επιλέχθηκαν ήταν 150°C, 180°C και 210°C, ενώ αυτές του χρόνου ήταν 60min, 105min και 150min.

(Τα πειράματα και οι συνθήκες τους περιγράφονται σε παρακάτω Πίνακα 3.8.1)



Εικόνα 3.6.2.i: Υδροθερμικοί αντιδραστήρες στον κλίβανο.

Μετά την απομάκρυνσή του από τον κλίβανο, ο κάθε υδροθερμικός αντιδραστήρας αφέθηκε να ψυχθεί ελάχιστα ώστε να μειωθεί λίγο η θερμοκρασία του. Στη συνέχεια, για την επίτευξη θερμοκρασίας περιβάλλοντος και τη διασφάλιση ασφαλούς χειρισμού, τοποθετήθηκε σε υδρόλουτρο για περίπου 10 λεπτά, με επαρκή ποσότητα νερού ώστε να καλύπτεται πλήρως.



Εικόνα 3.6.2.ii: Υδροθερμικοί αντιδραστήρες σε ενυδρείο.

Ακολουθώντας, όλοι οι αντιδραστήρες ανοίχθηκαν με προσοχή, λαμβάνοντας υπόψη την εσωτερική πίεση του συστήματος. Από κάθε αντιδραστήρα συλλέχθηκε δείγμα 5mL, το οποίο διηθήθηκε μέσω φίλτρου μεμβράνης nylon 0,45μm και μεταφέρθηκε σε καθαρό Falcon, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η ανάλυση της απομάκρυνσης του αργύρου.



Εικόνα 3.6.2.iii: Εσωτερικό υδροθερμικού αντιδραστήρα, μετά τον κλίβανο.



Εικόνα 3.6.2.iv: Συλλογή δείγματος 5mL από κάθε αντιδραστήρα.



Εικόνα 3.6.2. ν: Διηθημένο δείγμα 5mL, μέσω φίλτρου μεμβράνης nylon 0,45μm.

Τέλος, για τη ρύθμιση και σταθεροποίηση του pH, σε κάθε Falcon προστέθηκαν 200μL υπερκάθαρου HNO_3 με τη χρήση ηλεκτρονικής πιπέτας.

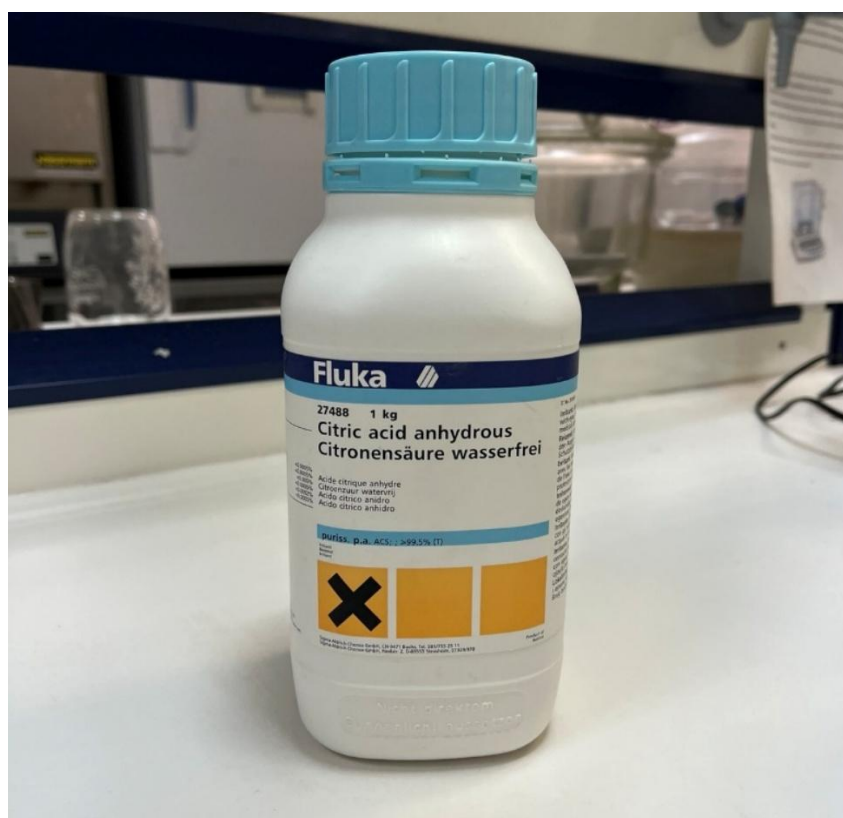
3.6.3 Παρασκευή Διαλυμάτων

Για την διεξαγωγή όλης της πειραματικής διαδικασίας που περιγράφηκε, χρειάστηκε να κατασκευαστούν τα ακόλουθα διαλύματα:

- Διάλυμα HCl 4M.
- Διαλύματα Κιτρικού Οξέος ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) σε συγκεντρώσεις 1M, 1,5M και 2M.
- Διαλύματα Νιτρικού Οξέος (HNO_3) σε συγκεντρώσεις 0,5ppm, 1ppm, 2ppm, 3ppm και 4ppm.



Εικόνα 3.6.3.i: Αρχικά πυκνά διαλύματα υδροχλωρικού οξέος (HCl) και νιτρικού οξέος (HNO₃).



Εικόνα 3.6.3. ii: Το κιτρικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε (C₆H₈O₇).

Ξεκινώντας, παρασκευάστηκε το διάλυμα HCl 4M χρησιμοποιώντας αρχικό πυκνό διάλυμα HCl 37%w/w, με πυκνότητα 1,18 g/mL και μοριακό βάρος 36,46g/mol. Υπολογίζονται:

- ο αρχικός όγκος αυτού του διαλύματος: $\frac{100 \text{ g}}{1,18 \text{ g/mL}} = 84,75 \text{ mL}$.
- Τα mol HCl: $\frac{37 \text{ g}}{36,46 \text{ g/mol}} = 1,015 \text{ mol}$.
- Η συγκέντρωση του πυκνού διαλύματος: $\frac{1,015 \text{ mol}}{0,08475 \text{ L}} = 11,98 \text{ M}$.

Έπειτα, γίνεται αραίωση αξιοποιώντας τον Νόμο Αραίωσης του Ostwald για να βρεθεί ο όγκος που πρέπει να χρησιμοποιηθεί από το πυκνό διάλυμα για να παρασκευαστεί το διάλυμα συγκέντρωσης 4M και όγκου 1 L:

$$C_{\text{αρχικό}} * V_{\text{αρχικό}} = C_{\text{τελικό}} * V_{\text{τελικό}} \rightarrow 11,98 \text{ M} * V_{\text{αρχικό}} = 4 \text{ M} * 1 \text{ L} \rightarrow V_{\text{αρχικό}} = 334 \text{ mL}$$

Έτσι, σε μία ογκομετρική φιάλη του 1L τοποθετούνται 600mL απιονισμένου νερού και με την χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου προστίθενται 334mL πυκνού HCl, αφού πρώτα έχουν μετρηθεί. Το HCl προστίθεται αργά και προσεκτικά στο απιονισμένο νερό, για την αποφυγή εξώθερμης αντίδρασης και ατυχήματος. Στη συνέχεια γίνεται καλή ανάδευση και συμπληρώνεται απιονισμένο νερό έως την ένδειξη των 1000mL στην ογκομετρική φιάλη.

Έπειτα παρασκευάστηκαν τα διαλύματα του κιτρικού οξέος (C₆H₈O₇). Το κιτρικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε ήταν σε μορφή σκόνης, με μοριακό βάρος 192,43g/mol. Έτσι, για τις ανάγκες του πειράματος έγιναν τρία διαλύματα με συγκέντρωση 1M, 1,5M και 2M το κάθε ένα, σε ογκομετρική φιάλη των 200 mL, 250 mL και 200mL, αντίστοιχα.

Από το μοριακό βάρος του κιτρικού οξέος (192,43g/mol) υπολογίζεται ότι για 1000mL διαλύματος 1M χρειάζονται 192,43g C₆H₈O₇. Έτσι, για το διάλυμα κιτρικού οξέος συγκέντρωσης 1M σε ογκομετρική φιάλη των 200 mL, υπολογίζονται:

- Η μοριακότητα: $C = \frac{n}{V} \rightarrow n = C * V \rightarrow n = 1 * 0,200 \text{ mL} = 0,2 \text{ mol}$.
- Η απαιτούμενη μάζα κιτρικού οξέος: $m = n * M = 0,2 \text{ mol} * \frac{192,43 \text{ g}}{\text{mol}} = 38,486 \text{ g}$.

Οπότε, για την Παρασκευή του διαλύματος, ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας ποσότητα 38,486g οξέος και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 200mL. Έπειτα προστέθηκαν 150mL απιονισμένο νερό κι έγινε ανάδευση για να επιτευχθεί ομοιογένεια. Τέλος προστέθηκε ξανά απιονισμένο νερό έως την χαραγή, ώστε το διάλυμα να αποκτήσει των τελικό απαραίτητο όγκο των 200mL.

Με την ίδια διαδικασία παρασκευάστηκαν και τα άλλα δύο διαλύματα. Για αυτό με συγκέντρωση 1,5M σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL, τοποθετήθηκε σε αυτή ποσότητα 72,161g οξέος και για αυτό με συγκέντρωση 2M σε ογκομετρική φιάλη των 200 mL, τοποθετήθηκε σε αυτή ποσότητα 76,970g οξέος.



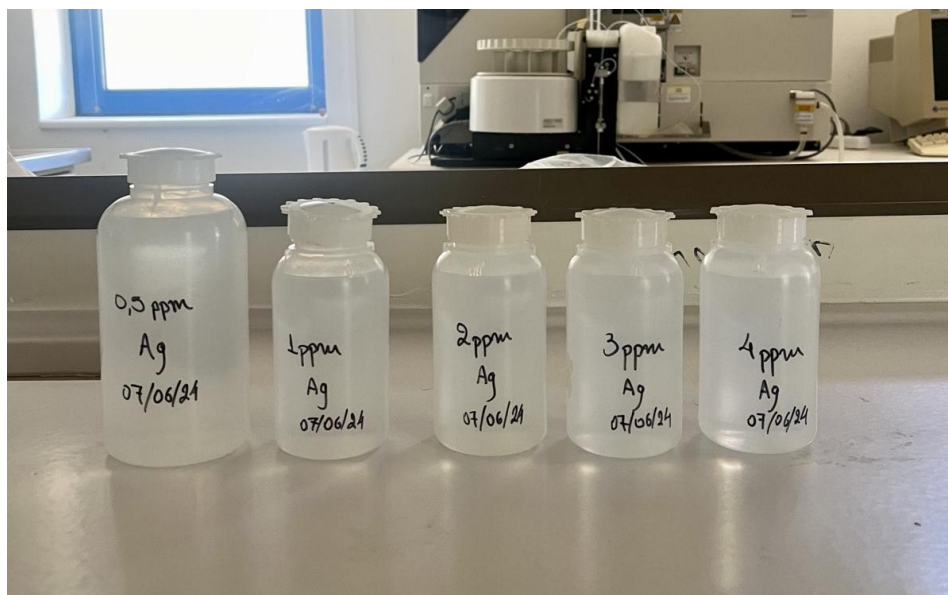
Εικόνα 3.6.3.iii: Διαλύματα νιτρικού οξέος διάφορων συγκεντρώσεων.

Τέλος, για την βαθμονόμηση του φασματοφωτόμετρου μάζας που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων, παρασκευάστηκαν διαλύματα νιτρικού οξέος σε συγκεντρώσεις 0,5ppm, 1ppm, 2ppm, 3ppm και 4ppm, σε ογκομετρικές φιάλες των 500mL, 250mL, 250mL, 250mL και 250mL, αντίστοιχα. Το αρχικό διάλυμα HNO_3 , είχε περιεκτικότητα 65%w/w, συγκέντρωση 14,576M, πυκνότητα 1,413g/mL και μοριακό βάρος 63,01g/mol.

Και πάλι, αξιοποιώντας τον Νόμο Αραίωσης του Ostwald, προέκυψε ότι για το διάλυμα συγκέντρωσης 0,5ppm σε ογκομετρική των 500mL χρειάστηκαν 250μL αρχικού διαλύματος HNO_3 , όπως παρουσιάζεται παρακάτω:

$$C_{\text{αρχικό}} * V_{\text{αρχικό}} = C_{\text{τελικό}} * V_{\text{τελικό}} \rightarrow 1000\text{ppm} * V_{\text{αρχικό}} = 0,5\text{ppm} * 500\text{mL} \rightarrow \\ V_{\text{αρχικό}} = 0,25\text{mL} = 250\mu\text{L}.$$

Αντίστοιχα, για το διάλυμα συγκέντρωσης 1ppm σε ογκομετρική των 250mL χρειάστηκαν 250μL αρχικού διαλύματος HNO_3 . Για το διάλυμα συγκέντρωσης 2ppm σε ογκομετρική των 250mL χρειάστηκαν 500μL αρχικού διαλύματος HNO_3 . Για το διάλυμα συγκέντρωσης 3ppm σε ογκομετρική των 250mL χρειάστηκαν 750μL αρχικού διαλύματος HNO_3 . Και για το διάλυμα συγκέντρωσης 4ppm σε ογκομετρική των 250mL χρειάστηκαν 1000μL αρχικού διαλύματος HNO_3 .



Εικόνα 3.6.3.iv: Διαλύματα νιτρικού οξέος διάφορων συγκεντρώσεων.

3.7 Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο πειραματικός σχεδιασμός πραγματοποιήθηκε με χρήση της μεθοδολογίας της επιφάνειας απόκρισης (Response Surface Methodology - RSM). Η μεθοδολογία αυτή αποτελεί μια στατιστική και μαθηματική προσέγγιση για τη μελέτη της σχέσης μεταξύ πολλαπλών ανεξάρτητων μεταβλητών και μίας, ή περισσότερων, εξαρτημένων μεταβλητών. Πρόκειται για μια μεθοδολογία που προτείνει εκτέλεση μίας σειράς πειραμάτων, με σκοπό τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών, καθώς και τον συνδυασμό παραγόντων που αποδίδουν τα μέγιστα.

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία οι μεταβλητές που εξετάστηκαν ήταν η συγκέντρωση του κιτρικού οξέος, ο χρόνος παραμονής στον υδροθερμικό αντιδραστήρα, καθώς και η θερμοκρασία επεξεργασίας. Έτσι, αξιοποιώντας την μέθοδο RMS, ο αριθμός των πειραμάτων που εκτελέστηκαν μειώθηκε σημαντικά και με τον τρόπο αυτό εξοικονομήθηκαν πόροι, υλικά, ενέργεια, χρόνος και αποφεύχθηκε παραγωγή περαιτέρω αποβλήτων.

3.8 Πίνακας Πειραμάτων

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται όλα τα πειράματα που εκτελέστηκαν, καθώς και οι συνθήκες του κάθε ενός. Οι παράγοντες που εξετάζονταν κάθε φορά ήταν η συγκέντρωση του κιτρικού οξέος, ο χρόνος παραμονής του υδροθερμικού αντιδραστήρα στον κλίβανο, καθώς και η θερμοκρασία του κλίβανου, ενώ η αναλογία υγρού – στερεού εντός του υδροθερμικού αντιδραστήρα έμενε πάντα σταθερή. Σε κάθε πείραμα ο συνδυασμός των παραπάνω παραγόντων ήταν διαφορετικός.

Run Order	Συγκέντρωση [M]	Χρόνος [min]	Θερμοκρασία [°C]	Αναλογία υγρού - στερεού
1	1,5	105	180	1:30
2	1	60	180	1:30
3	1,5	150	210	1:30
4	1	150	180	1:30
5	2	105	150	1:30
6	1,5	60	210	1:30
7	1	105	210	1:30
8	1,5	105	180	1:30
9	2	105	210	1:30
10	1,5	150	150	1:30
11	1	105	150	1:30
12	1,5	60	150	1:30
13	2	60	180	1:30
14	2	150	180	1:30
15	1,5	105	180	1:30

Πίνακας 3.8.1: Πίνακας περιγραφής πειραμάτων και συνθηκών.

3.9 Ανάλυση Δειγμάτων

Το τελευταίο στάδιο του πειράματος αποτέλεσε η ανάλυση των δειγμάτων. Ανάλυση έγινε για δύο διαφορετικούς λόγους και με δύο διαφορετικούς τρόπους και διαδικασίες.

Σε πρώτη φάση πραγματοποιήθηκε ανάλυση των δειγμάτων με φασματοφωτόμετρο μάζας (ICP-MS), ώστε να υπολογιστεί η ανάκτηση του αργύρου μετά την πειραματική επεξεργασία, ενώ σε δεύτερη φάση έγινε ανάλυση με φασματοσκοπία με φθορισμό των ακτίνων Χ (XRF), με σκοπό τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

3.9.1 Ανάλυση με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Όλα τα δείγματα, έπειτα της υδροθερμικής τους επεξεργασίας αναλύθηκαν με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy - ASS). Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης αποτελεί μια αξιόπιστη αναλυτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης στοιχείων σε ένα υγρό δείγμα, κυρίως μετάλλων. Η βασική της αρχή σημειώνεται στην απορρόφηση φωτός από ελεύθερα άτομα σε αέρια φάση.

Για την μέτρηση, το υγρό δείγμα εισάγεται σε μια φλόγα, όπου νεφελοποιείται και τα άτομα του στοιχείου που αναλύεται μετατρέπονται σε ελεύθερα, όντας σε αέρια φάση. Στη συνέχεια, ένα μονοχρωματικό φως, συγκεκριμένου μήκους κύματος που αντιστοιχεί στην απορρόφηση του στοιχείου που μετράται, περνά μέσα από το νέφος των ελεύθερων ατόμων. Τα άτομα απορροφούν φωτόνια συγκεκριμένου μήκους κύματος και το ποσό του φωτός που δεν απορροφάται, δηλαδή αυτό που περνά μέσα από το δείγμα, ανιχνεύεται από έναν ανιχνευτή. Η διαφορά στην ένταση πριν και μετά την απορρόφηση είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα.

Η απορρόφηση του φωτός από τα άτομα σχετίζεται με τη συγκέντρωσή τους μέσω του νόμου του Beer-Lambert, σύμφωνα με τον οποίο λειτουργεί και η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης [Christian G. D., et al, (2020), Skoog et al., (2014), (Welz et al., (2008))].

3.9.2 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Φασματοφωτομετρία με Φθορισμό των Ακτινών Χ (XRF)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) αποτελεί μια ταχεία και εύκολη τεχνική για τη στοιχειακή ανάλυση ολικών δειγμάτων. Η μέθοδος βασίζεται στην ακτινοβολήση του δείγματος με δέσμη ακτίνων Χ, προκαλώντας την εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων Χ, τις φθορίζουσες ακτινοβολίες. Τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ επιτρέπουν την αναγνώριση των χημικών στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα και οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών υπολογίζονται βάσει της έντασης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

4ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Στοιχειακή Ανάλυση και Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

Από την στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιώντας την φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF), αποτυπώθηκαν τα ποσοστά των χημικών στοιχείων που βρίσκονταν στο δείγμα μονοκρυσταλλικού πάνελ πυριτίου που μελετήθηκε. Σε μεγαλύτερη ποσότητα εντοπίστηκε το πυρίτιο (Si) με ποσοστό 65,18% w/w, έπειτα ακολουθεί το αλουμίνιο (Al) με ποσοστό 9,87% w/w και ο άργυρος με 1,37% w/w. Στη συνέχεια συναντάται χαλκός (Cu) σε ποσοστό 0,93% w/w, μόλυβδος (Pb) με 0,35% w/w, και τέλος κασσίτερος (Sn) με ποσοστό 0,28% w/w.

Χημικό Στοιχείο	Ποσοστό % w/w
Si	65,18
Al	9,87
Cu	0,93
Ag	1,37
Sn	0,28
Pb	0,35

Πίνακας 4.1: Ποσοστό χημικών στοιχείων στο μονοκρυσταλλικό πάνελ πυριτίου.

4.2 Αποτελέσματα Πειραμάτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά την υδροθερμική εκχύλιση μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές παράμετροι:

- η συγκέντρωση του οργανικού οξέος (κιτρικού οξέος)
- ο χρόνος, και
- η θερμοκρασία

Ο πειραματικός σχεδιασμός πραγματοποιήθηκε αξιοποιώντας την μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης τύπου Box-Behnken (BBD). Έτσι, αντί της μεμονωμένης μεταβολής κάθε παραμέτρου, ο εν λόγω σχεδιασμός επιτρέπει την ταυτόχρονη τροποποίηση όλων των εξεταζόμενων παραγόντων, με σκοπό την αξιολόγηση της επίδρασής τους στην αποδοτικότητα της εκχύλισης και την ανάδειξη πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Χρησιμοποιώντας αυτή την μεθοδολογία, μειώνεται τόσο ο χρόνος της πειραματικής διαδικασίας, όσο και οι αναγκαίοι πόροι για την εκτέλεση των απαραίτητων πειραμάτων.

Στον πίνακα που ακολουθεί έχουν σημειωθεί όλα τα πειράματα που εκτελέστηκαν, καθώς και οι συνθήκες τους και τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης αργύρου έπειτα της υδροθερμικής τους επεξεργασίας.

Run Order	Συγκέντρωση [M]	Χρόνος [min]	Θερμοκρασία [°C]	Αναλογία υγρού - στερεού	Συγκέντρωση εκχύλισης Ag [ppb]
1	1,5	105	180	1:30	193,1
2	1	60	180	1:30	240,8
3	1,5	150	210	1:30	279,4
4	1	150	180	1:30	314,9
5	2	105	150	1:30	188,6
6	1,5	60	210	1:30	223,9
7	1	105	210	1:30	219
8	1,5	105	180	1:30	381,6
9	2	105	210	1:30	413,4
10	1,5	150	150	1:30	197,1
11	1	105	150	1:30	163,7
12	1,5	60	150	1:30	136,5
13	2	60	180	1:30	178,6
14	2	150	180	1:30	121,2
15	1,5	105	180	1:30	121,2

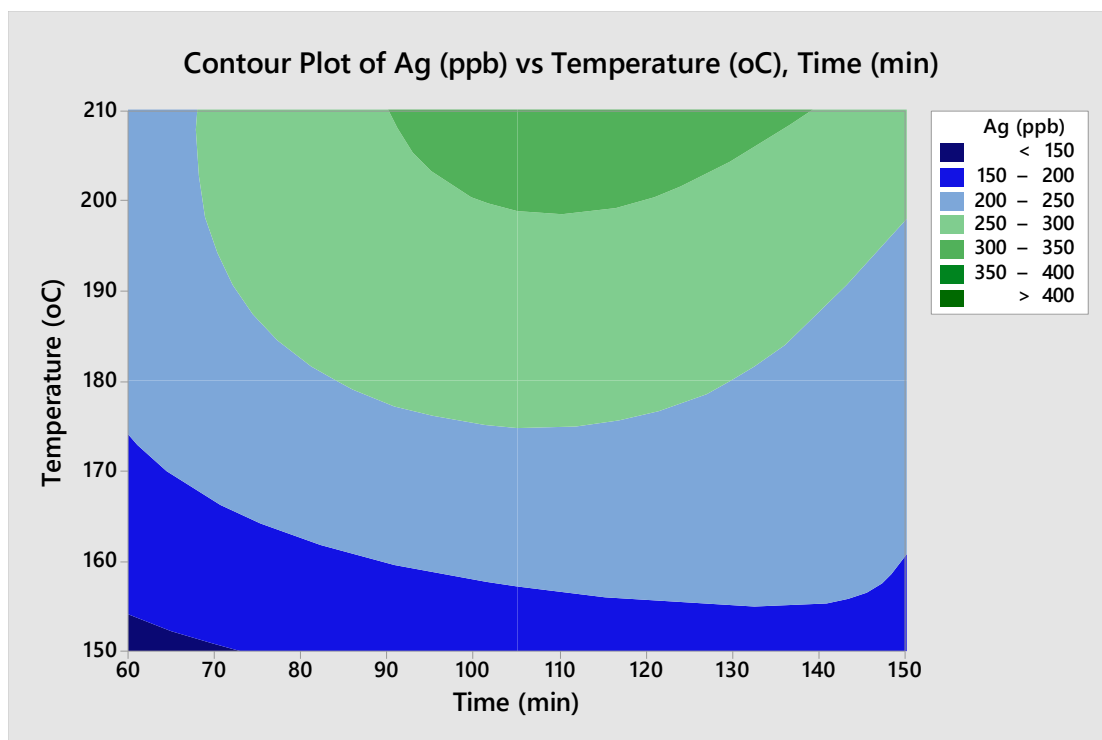
Πίνακας 4.2.1: Πίνακας πειραμάτων.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, τα πειράματα στα οποία σημειώθηκε η μεγαλύτερη απόδοση ήταν αυτά με συνθήκες χρόνου στα 105 min, θερμοκρασίες 180-210 °C και συγκεντρώσεις 1,5-2 M.

Η αύξηση του χρόνου στα 150 min, με τις υπόλοιπες συνθήκες να είναι 1-2 M, 150-180 °C, οδήγησε σε μείωση της απόδοσης, υποδεικνύοντας ότι οι πολύ μεγάλοι χρόνοι επεξεργασίας δεν είναι ευνοϊκοί κι επιθυμητοί. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην αύξηση της πίεσης με το χρόνο, καθώς οι σταθερές διάσπασης των ασθενών οξέων αυξάνονται με την υψηλότερη εφαρμοζόμενη πίεση, καθιστώντας τα οξέα πιο αδύναμα [Hamann, 1982].

Αντίστοιχα, η μείωση του χρόνου κάτω των 60 min δεν ευνόησε τα αποτελέσματα, πιθανώς λόγω του απαραίτητου χρόνου που απαιτεί ο υδροθερμικός αντιδραστήρας ώστε να φτάσει την εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία. Αναλυτικότερα, ο χρόνος καταγράφεται από τη στιγμή τοποθέτησης του υδροθερμικού αντιδραστήρα στον φούρνο, γεγονός το οποίο περιγράφει ότι η παραμονή στις επιθυμητές συνθήκες είναι μικρότερη από αυτή που απαιτείται σε κάθε πείραμα.

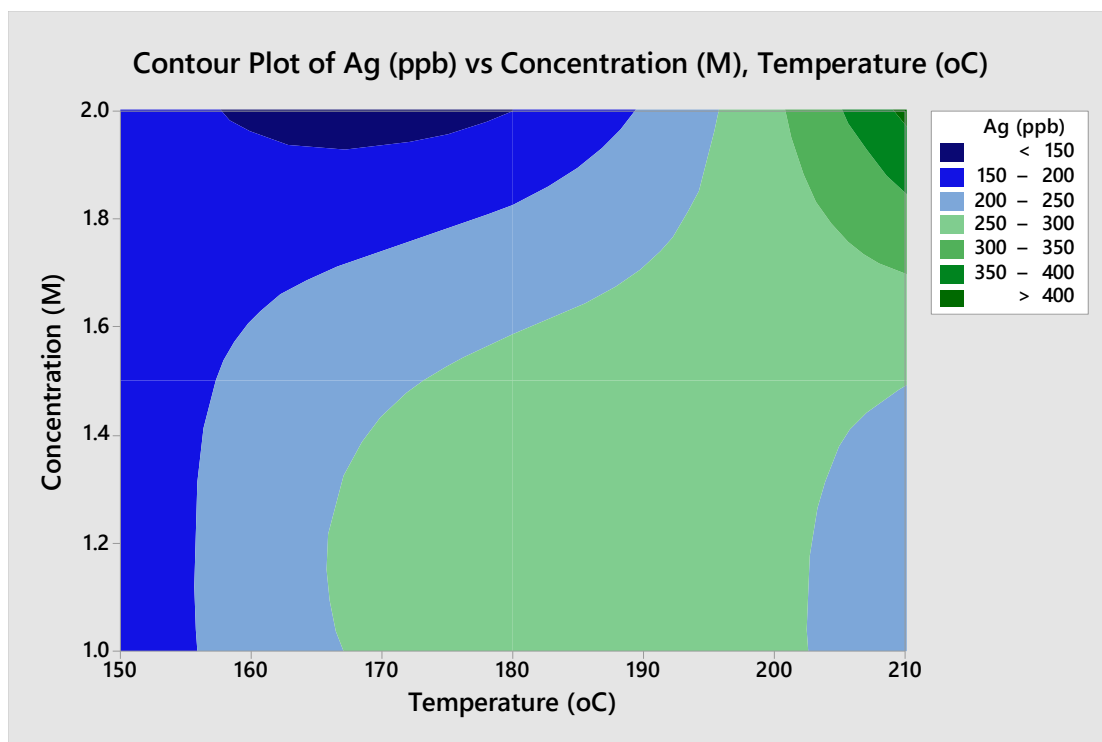
Τα συμπεράσματα αυτά απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.2.1 που ακολουθεί, στο οποίο φαίνονται οι ισοϋψείς της συγκέντρωσης αργύρου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τον χρόνο.



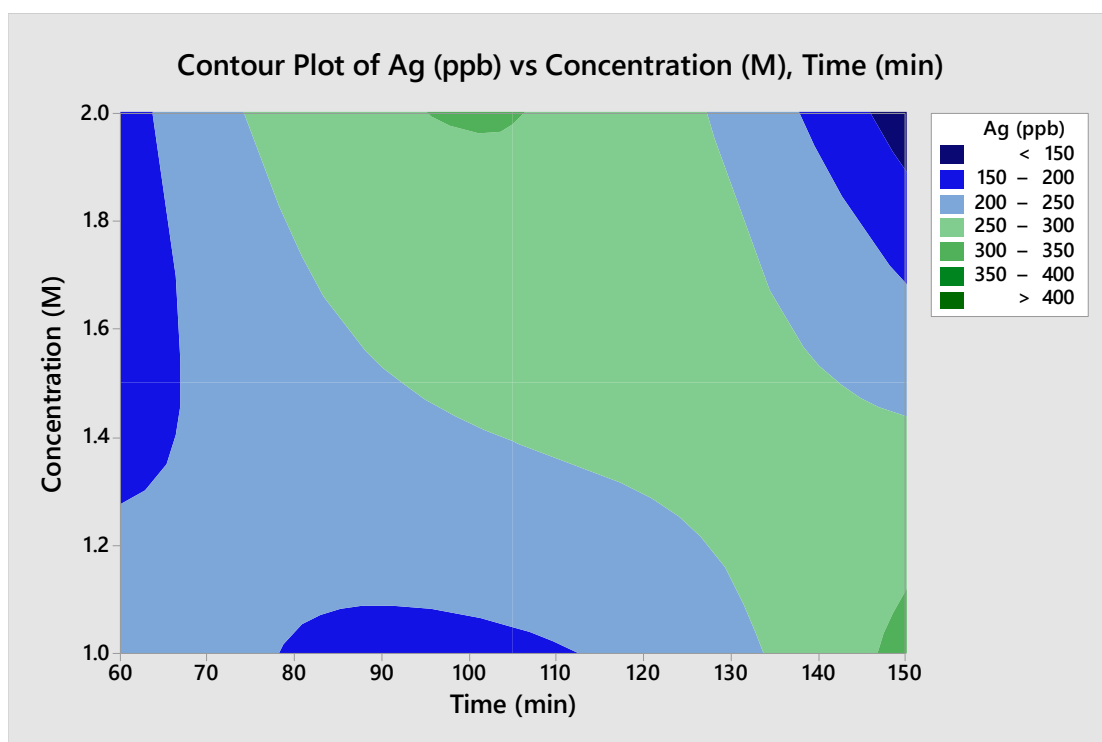
Διάγραμμα 4.2.1: Ισοϋψείς της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία [oC] και τον χρόνο [min].

Από το Διάγραμμα 4.2.1, γίνεται αντιληπτό πως η συγκέντρωση του αργύρου αυξάνεται όταν ο χρόνος είναι περίπου 105 min και η θερμοκρασία 210°C. Αυτές οι συνθήκες έδωσαν και τα καλύτερα αποτελέσματα, όταν η συγκέντρωση του κιτρικού οξέος ήταν 2 M (413 ppb). Γενικά, τα σύμπλοκα μετάλλων με οργανικά οξέα γίνονται πιο διαλυτά σε υψηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που βελτιώνει τη διαλυτότητα των μετάλλων [Zheng et al., 2020].

Ακόμη, τα αποτελέσματα αυτά επαληθεύονται και από το Διάγραμμα 4.2.2 που περιγράφει την συγκέντρωση του αργύρου σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του οξέος και τη θερμοκρασία, καθώς και από το Διάγραμμα 4.2.3 που απεικονίζει την συγκέντρωση του αργύρου σε συνάρτηση με την συγκέντρωση οξέος και τον χρόνο.

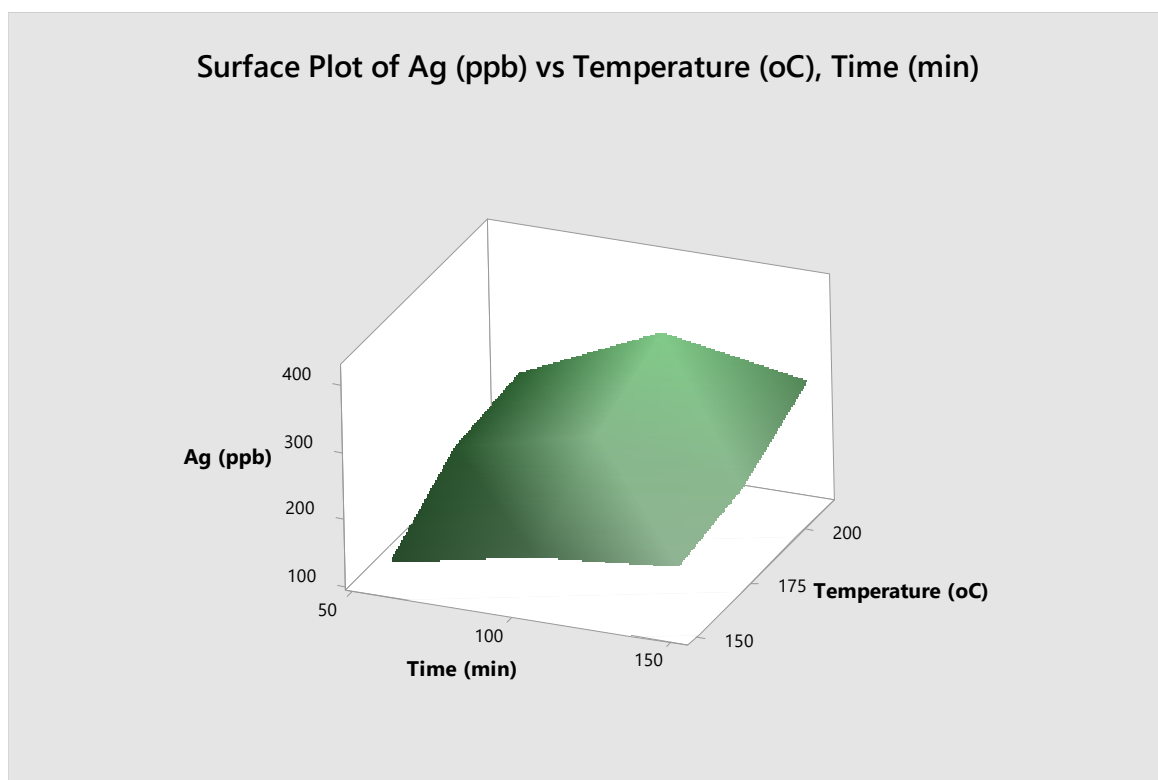


Διάγραμμα 4.2.2: Ισοϋψείς της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με την συγκέντρωση οξέος [M] και τη θερμοκρασία [°C].



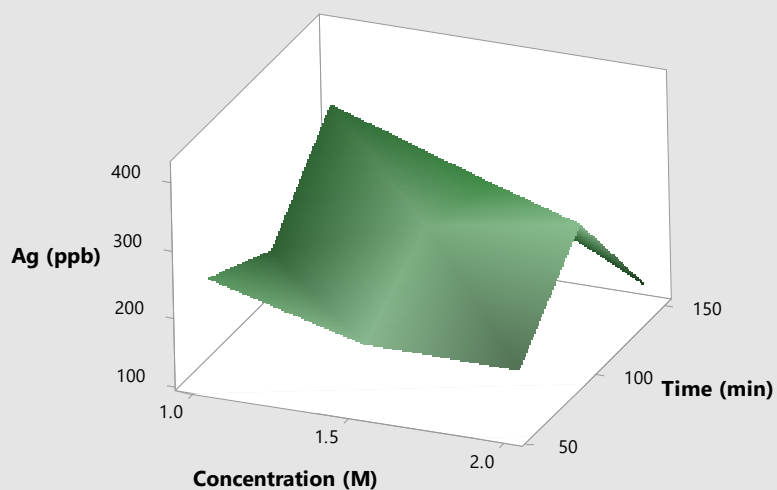
Διάγραμμα 4.2.3: Ισοϋψείς της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με την συγκέντρωση οξέος [M] και τον χρόνο [min].

Οι επιδράσεις της συγκέντρωσης του αργύρου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και τον χρόνο, με τον χρόνο και την συγκέντρωση του κιτρικού οξέος, με τον χρόνο και την θερμοκρασία, καθώς και με την θερμοκρασία και την συγκέντρωση του κιτρικού οξέος, απεικονίζονται επίσης στο Διάγραμμα 4.2.4, στο Διάγραμμα 4.2.5, στο Διάγραμμα 4.2.6, και, τέλος, στο Διάγραμμα 4.2.7, αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας αυτές τις παρατηρήσεις.



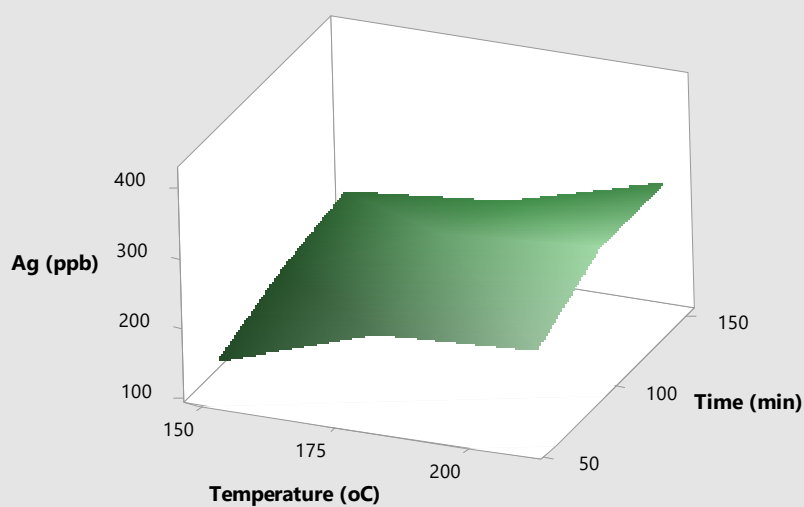
Διάγραμμα 4.2.4: Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με την θερμοκρασία [°C] και τον χρόνο [min] κατά την διάρκεια της εκχύλισης με κιτρικό οξύ.

Surface Plot of Ag (ppb) vs Time (min), Concentration (M)



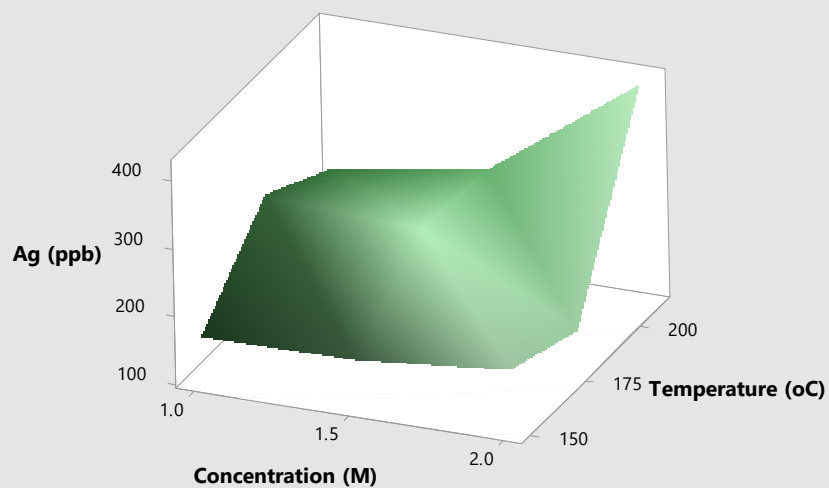
Διάγραμμα 4.2.5: Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με τον χρόνο [min] και την συγκέντρωση κιτρικού οξέος [M].

Surface Plot of Ag (ppb) vs Time (min); Temperature (oC)



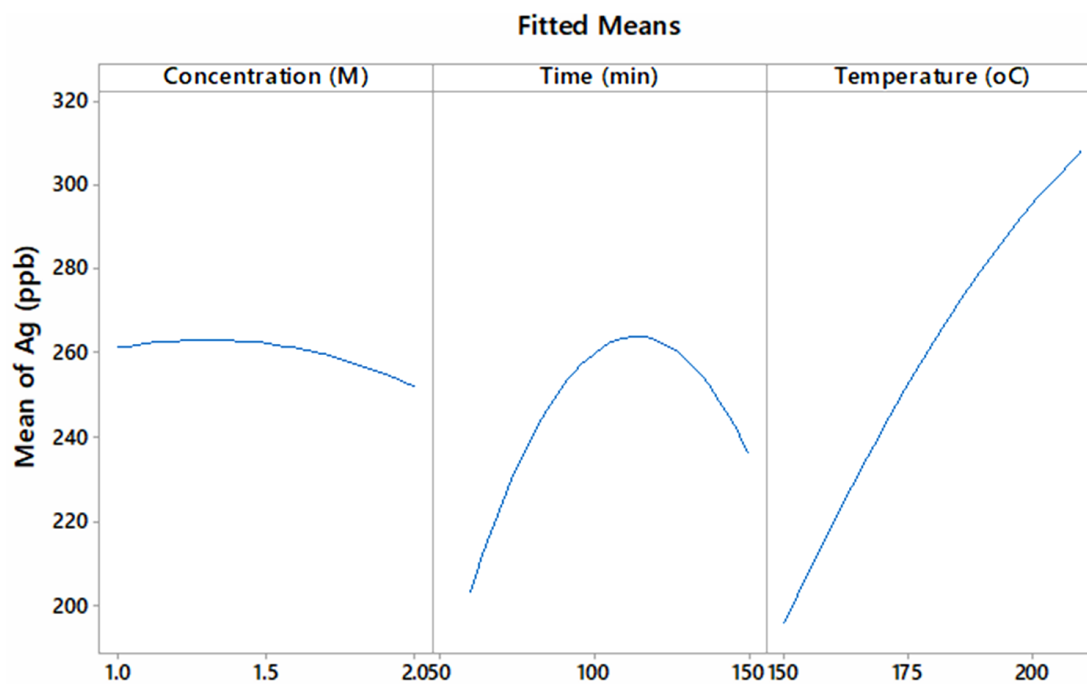
Διάγραμμα 4.2.6: Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με τον χρόνο [min] και την θερμοκρασία [°C].

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



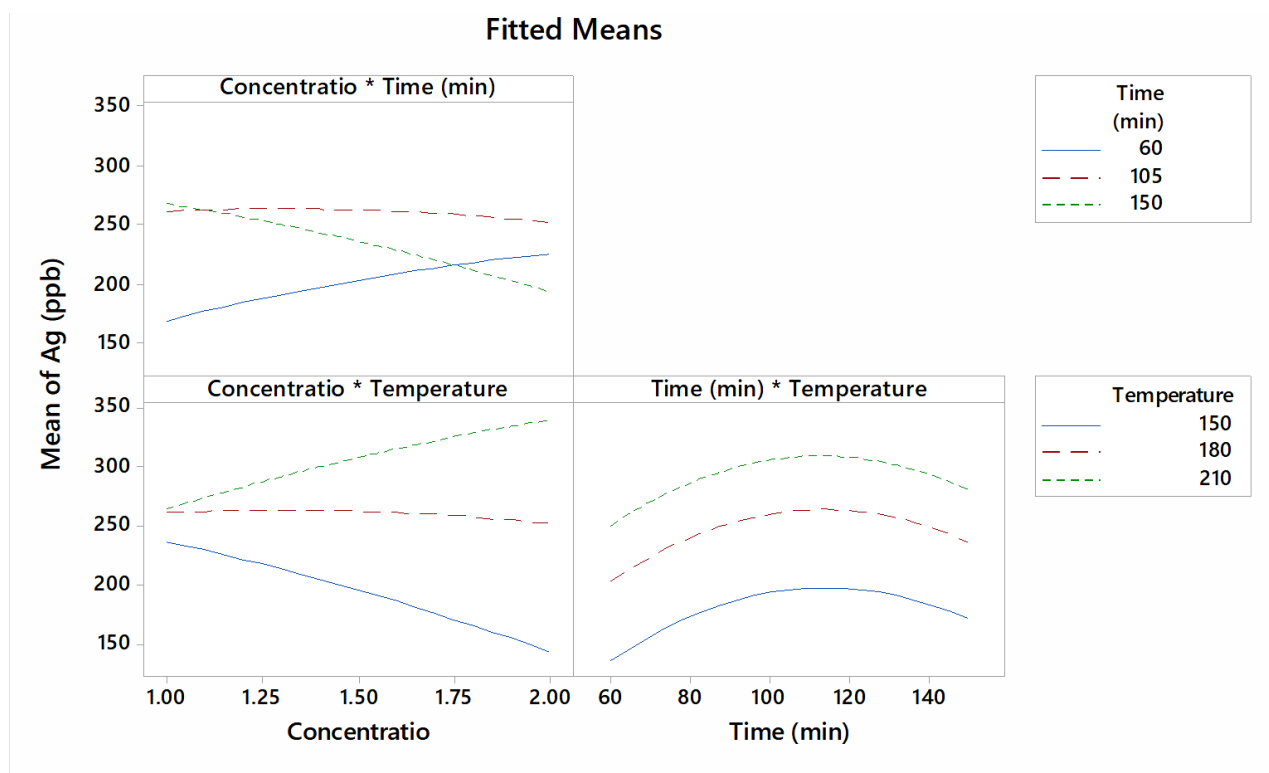
Διάγραμμα 4.2.7: Τρισδιάστατο διάγραμμα της συγκέντρωσης αργύρου [ppb] σε συνάρτηση με την θερμοκρασία [°C] και την συγκέντρωση του κιτρικού οξέος [M].

Επίσης, η επίδραση των τριών παραμέτρων (συγκέντρωση, χρόνος, θερμοκρασία) στην απόδοση της εκχύλισης απεικονίζεται στο Διάγραμμα 4.2.8. Ο βέλτιστος χρόνος είναι περίπου 100 min, η βέλτιστη θερμοκρασία είναι 210°C, ενώ η επίδραση της συγκέντρωσης είναι λιγότερο έντονη.



Διάγραμμα 4.2.8: Επίδραση των τριών παραμέτρων (συγκέντρωση [M], χρόνος [min], θερμοκρασία [°C]) στην απόδοση της εκχύλισης αργύρου με κιτρικό οξύ.

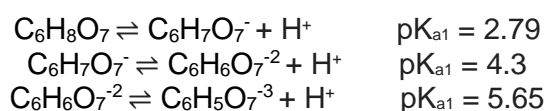
Από το Διάγραμμα 4.2.9 που ακολουθεί, συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ συγκέντρωσης και θερμοκρασίας. Το ίδιο ισχύει και για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ χρόνου και θερμοκρασίας, ενώ ήπιες αλληλεπιδράσεις παρατηρούνται μόνο μεταξύ συγκέντρωσης και χρόνου.



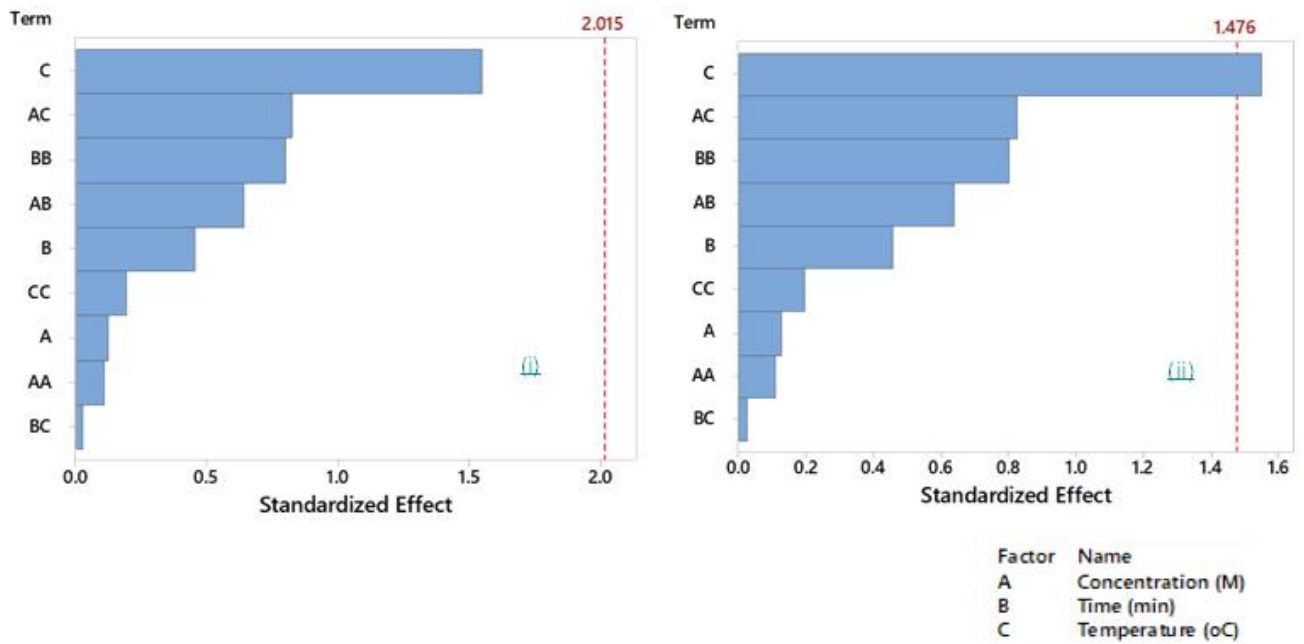
Διάγραμμα 4.2.9: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης των παραμέτρων κατά την εκχύλιση αργύρου με κιτρικό οξύ.

Όταν ο χρόνος επεξεργασίας είναι στα 60 min, η απόδοση αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος, ενώ όταν ο χρόνος είναι στα 150 min η απόδοση μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης, καθώς οι παρατεταμένοι χρόνοι μπορεί να οδηγήσουν σε αυξημένη πίεση που επηρεάζει τις σταθερές διάστασης (pK_a).

Η σταθερά διάστασης οξέος (pK_a) και οι αντιδράσεις διάστασης του κιτρικού οξέος εμφανίζονται παρακάτω, όπου οι τιμές pK_a αναφέρονται στους 25°C.



Από τα δύο γραφήματα Pareto που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.2.10, φαίνεται ότι όλες οι παράμετροι δεν είναι στατιστικά σημαντικές στο επίπεδο (i) $\alpha=0,1$. Ωστόσο, στο επίπεδο (ii) $\alpha=0,2$, η θερμοκρασία γίνεται στατιστικά σημαντική, ενώ οι άλλοι παράγοντες όχι.



Διάγραμμα 4.2.10: Γραφήματα Pareto των τυποποιημένων επιδράσεων για την εκχύλιση με κιτρικό οξύ, με (i) $\alpha=0,1$ (ii) $\alpha=0,2$, όπου η απόκριση (α) είναι ο άργυρος.

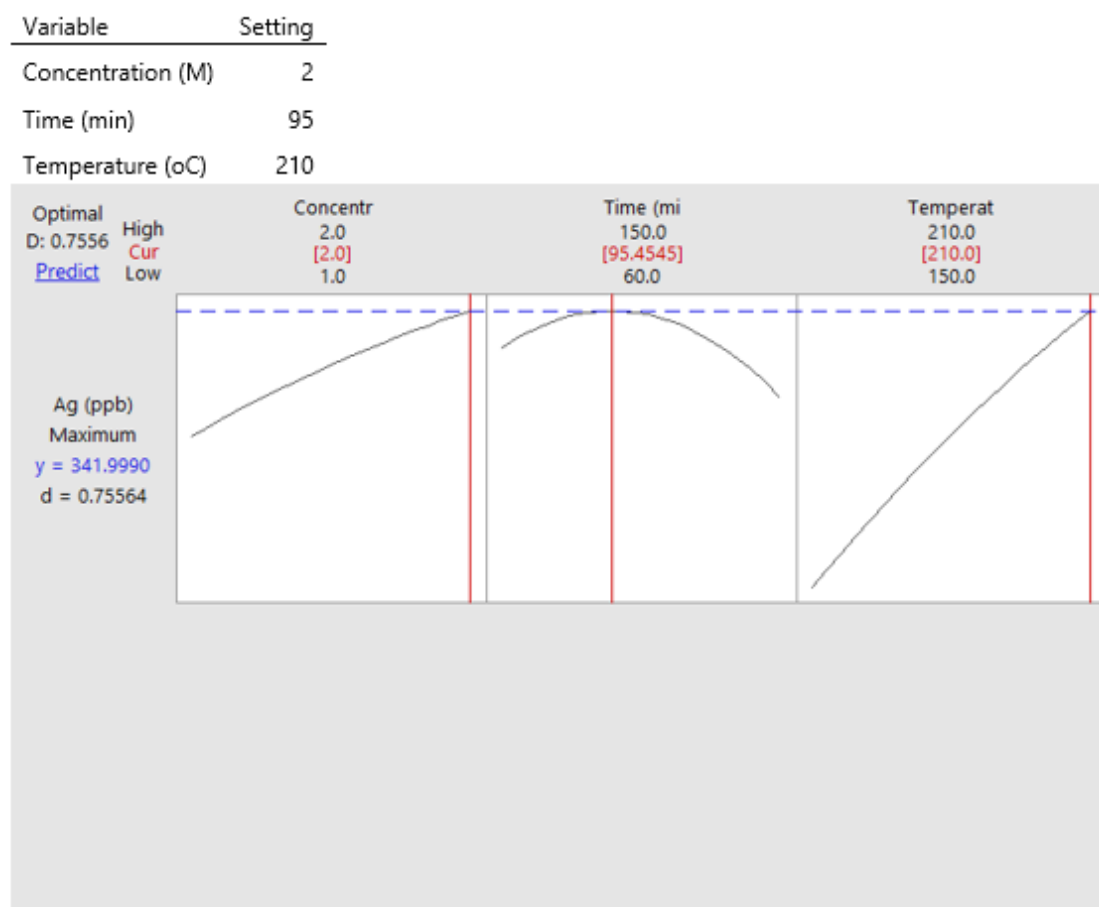
Σύμφωνα με τον βέλτιστο σχεδιασμό του RSM, οι ιδανικές συνθήκες για την εκχύλιση αργύρου με κιτρικό οξύ είναι:

- i. Συγκέντρωση κιτρικού οξέος: 2 M,
- ii. Χρόνος: 95 min,
- iii. Θερμοκρασία: 210°C.

Οι συνθήκες αυτές περιγράφονται στο Διάγραμμα 4.2.11 που ακολουθεί.

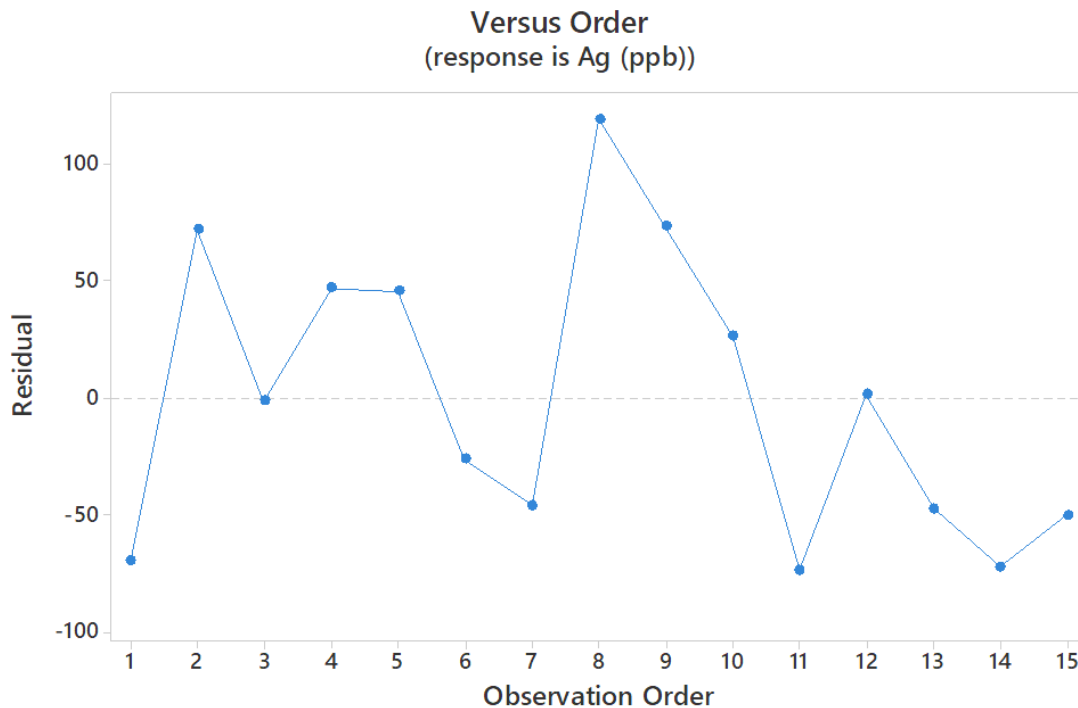
Prediction for Ag (ppb)

Multiple Response Prediction



Διάγραμμα 4.2.11: Ιδανικές συνθήκες πειράματος, σύμφωνα με το τον βέλτιστο σχεδιασμό του RSM.

Όσο αναφορά την σύγκριση μεταξύ των υπολοίπων (residuals), τη διαφορά, δηλαδή, μεταξύ των τιμών που καταγράφηκαν και των προβλεπόμενων από το πρόγραμμα RMS τιμών, διαπιστώνεται ότι δεν παρουσιάζεται συσχέτιση, αλλά ότι είναι ανεξάρτητα. Η διαπίστωση αυτή απεικονίζεται στο Διάγραμμα 4.2.12.. Σε αυτό, απεικονίζεται η σειρά των τιμών των παρατηρήσεων σε συνάρτηση με τις τιμές των υπολοίπων.



Διάγραμμα 4.2.12: Σειρά παρατήρησης (observation order) σε συνάρτηση με τα υπόλοιπα (residuals).

Παρατηρείται ότι οι τιμές των υπολοίπων κατανέμονται τυχαία γύρω από την κεντρική γραμμή και ότι δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια τάση ή μοτίβο όταν παρουσιάζονται με χρονολογική σειρά. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι είναι μη συσχετισμένες και ανεξάρτητες μεταξύ τους, πράγμα που δηλώνει ότι δεν υφίσταται κάποιος συγκεκριμένος παράγοντας που έχει αμεληθεί και δεν έχει εξεταστεί.

4.3 Σύγκριση Αποτελεσμάτων Με Νιτρικό Οξύ (HNO_3)

Ως τελικό βήμα, για σύγκριση, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με νιτρικό οξύ (HNO_3) (65%) σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Dias et al [2016]. Το ισχυρό ανόργανο οξύ (HNO_3) αποδείχθηκε πολύ πιο αποτελεσματικό στην εκχύλιση του αργύρου, υποδηλώνοντας ότι η αποδοτικότητα του οργανικού οξέος ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) ήταν μικρότερη από 5% σε σύγκριση με το 65% του HNO_3 . Τα ανόργανα οξέα δεν περιέχουν άτομα άνθρακα, σε αντίθεση με τα οργανικά οξέα. Τα τελευταία, επειδή περιέχουν άτομα άνθρακα, είναι λιγότερο όξινα από τα ανόργανα οξέα και κατά συνέπεια, παρουσιάζουν χαμηλότερη αποδοτικότητα στην εκχύλιση.

5ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί κι έχει γίνει κατανοητό, τα φωτοβολταϊκά απόβλητα αποτελούν μία ταχέως αναπτυσσόμενη μορφή αποβλήτων, καθώς αναμένεται σημαντική αύξησή τους μέσα στα επόμενα χρόνια, στο άμεσο μέλλον. Ακριβώς για αυτόν τον λόγο η συλλογή, η ανακύκλωση και η επεξεργασία τους είναι απαραίτητη και αναγκαία.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η εκχύλιση αργύρου από απόβλητα φωτοβολταϊκά μονοκρυσταλλικού πυριτίου με υδροθερμική επεξεργασία και πιο συγκεκριμένα, αυτό πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή ενός οργανικού οξέος, του κιτρικού. Η εφαρμογή αυτή είναι αξιοσημείωτη, καθώς είναι η πρώτη φορά διεθνώς που χρησιμοποιείται ένα οργανικό οξύ με αυτόν τον σκοπό και τον τρόπο.

Στόχος της υδροθερμικής εκχύλισης αργύρου ήταν η ανάπτυξη μιας γρήγορης, οικονομικής και φιλικής προς το περιβάλλον μεθόδου, η οποία δεν απαιτεί τη χρήση οξειδωτικών και μπορεί να χρησιμοποιεί ένα οργανικό οξύ για την επίτευξη του στόχου. Το κιτρικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι φθηνό και ασφαλές για το περιβάλλον.

Ο πειραματικός σχεδιασμός της υδροθερμικής εκχύλισης με κιτρικό οξύ πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τον σχεδιασμό Box-Behnken (BBD) και την μεθοδολογία της επιφάνειας απόκρισης (Response Surface Methodology – RSM).

Οι βέλτιστες συνθήκες για την εκχύλιση με κιτρικό οξύ ήταν:

- i. Συγκέντρωση κιτρικού οξέος: 2 M,
- ii. Χρόνος: 95 min,
- iii. Θερμοκρασία: 210°C.

5.1 Προτάσεις για μελλοντικές έρευνες

Έχοντας ως γνώμονα τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε κατά την διεξαγωγή αυτής της διπλωματικής εργασίας, τις παρατηρήσεις που έγιναν τόσο κατά την διάρκεια, όσο κι έπειτα του τέλους της, καθώς και την διεθνή βιβλιογραφία, προκύπτουν κάποιες προτάσεις για μελλοντικές έρευνες:

- Διεξαγωγή περαιτέρω πειραμάτων σε χρόνους 60-150min, επειδή, όπως φάνηκε, οι πολύ μεγάλοι χρόνοι επεξεργασίας (μεγαλύτεροι των 150min), καθώς και οι χρόνοι κάτω των 60 min δεν ήταν ευνοϊκοί για τα αποτελέσματα.
- Δοκιμές εκχύλισης αργύρου με χαμηλότερες συγκεντρώσεις κιτρικού οξέος (χαμηλότερες από 1M).
- Σχεδιασμός νέων πειραμάτων εκχύλισης αργύρου με κιτρικό οξύ σε υψηλότερες θερμοκρασίες από 210°C, που δεν πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική.
- Δοκιμή περισσότερων οργανικών οξέων για την επίτευξη εκχύλισης αργύρου.
- Διεξαγωγή πειραμάτων με διαφορετικούς, καινούριους και περισσότερους συνδυασμούς θερμοκρασιών, συγκεντρώσεων και χρόνων παραμονής για την ανάκτηση αργύρου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

- Farrell, C. C., Osman, A. I., Doherty, R., Saad, M., Zhang, X., Murphy, A., Harrison, J., Vennard, A. S. M., Kumaravel, V., Al-Muhtaseb, A. H., & Rooney, D. W. (2020). *Technical challenges and opportunities in realising a circular economy for waste photovoltaic modules*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 128, 109911.
- Padoan, F. C., Altimari, P., & Pagnanelli, F. (2019). *Solar Energy, Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development* (p.746-761).
- Abdo D. A., El-Shazly A. D., Medici F. (2023) *Recovery of Valuable Materials from End-of-Life Photovoltaic Solar Panels, Recent Advance in Industrial Waste Materials Recovery*.
- Chung J., Seo B., Lee J., Kim J. Y. (2021) *Comparative analysis of I₂-KI and HNO₃ leaching in a life cycle perspective: Towards sustainable recycling of end-of-life c-Si PV panel*, *Journal of Hazardous Materials, Volume 404, Part B*.
- Dias P., Javimczik S., Benevit M., Veit H., Bernardes A. M., (2016) *Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules*, *Waste Management, Volume 57* (p. 220-225).
- Jung B., Park J., Seo D., Park N. (2016) *Sustainable System for Raw-Metal Recovery from Crystalline Silicon Solar Panels: From Noble-Metal Extraction to Lead Removal*, *ACS Sustainable Chem. Eng*, ACS Publications.
- Kanellos G., Tremouli A., Tsakiridis P., Remoundaki E., Lyberatos G. (2023) *Silver Recovery from End-of-Life Photovoltaic Panels Based on Microbial Fuel Cell Technology*, *Waste Biomass Valor*.
- Kuczyńska-Łażewska A., Klugmann-Radziemska E., Sobczak Z., Klimczuk T. (2018) *Recovery of silver metallization from damaged silicon cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 176*, (p. 190-195).
- Lim S., Imaizumi Y., Mochidzuki K., Koita T., Namihira T., Tokoro C. (2021) *Recovery of Silver From Waste Crystalline Silicon Photovoltaic Cells by Wire Explosion*, *IEEE Transactions on Plasma Science, Volume: 49 Issue: 9*.
- Oliveira L. S. S., Carneiro Lima M. T. W. D., Yamane L. H., Siman R. R. (2020) *SILVER RECOVERY FROM END-OF-LIFE PHOTOVOLTAIC PANELS*, *Multidisciplinary Journal for Waste Resources & Residues, detritus*.
- Rubino A., Schiavi P. G., Altimari P., Pagnanelli F. (2021) *Valorization of polymeric fractions and metals from end of life photovoltaic panels*, *Waste Management, Volume 122*, (p. 89-99).
- Savvilitidou V., Gidarakos E. (2020) *Pre-concentration and recovery of silver and indium from crystalline silicon and copper indium selenide photovoltaic panels*, *Journal of Cleaner Production, Volume 250*.
- Tammaro M., Rimauro J., Fiandra V., Salluzzo A. (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, Volume 81, (p. 103-112).

Theocharis M., Pavlopoulos C., Kousi P., Hatzikioseyan A., Zarkadas I., Tsakiridis P. E., Remoundaki E., Zoumboulakis L., Lyberatos G. (2022) *An Integrated Thermal and Hydrometallurgical Process for the Recovery of Silicon and Silver from End-of-Life Crystalline Si Photovoltaic Panels, Waste and Biomass Valorization 13, (p. 4027–4041).*

Yang E. H., Lee J. K., Lee J. S., Ahn Y. S., Kang G. H., Cho C. H. (2017) *Environmentally friendly recovery of Ag from end-of-life c-Si solar cell using organic acid and its electrochemical purification”, Hydrometallurgy, Volume 167, (p. 129-133).*

Yashas S. R., Ruck E. B., Demissie H., Manor-Korin N., Gendel Y. (2023) *Catalytic recovery of metals from end-of-life polycrystalline silicon photovoltaic cells: Experimental insights into silver recovery”, Waste Management, Volume 171, (p. 184-194).*

Yue Y., Zhuo Y., Li Q., Shen Y., (2022) *Experimental and numerical study of extracting silver from end-of-life c-Si photovoltaic solar cells in rotating systems”, Resources, Conservation and Recycling Volume 186.*

Zhang C., Jiang J., Ma E., Zhang L., Bai J., Wang J., Bu Y., Fan G., Wang R. (2022) *Recovery of silver from crystal silicon solar panels in Self-Synthesized choline Chloride-Urea solvents system”, Waste Management, Volume 150, (p. 280-289).*

Zhao P., Guo J., Yan G., Zhu G., Zhu X., Zhang Z., Zhang B. (2020) *A novel and efficient method for resources recycling in waste photovoltaic panels: High voltage pulse crushing, Journal of Cleaner Production, Volume 257.*

Zheng, Q., Watanabe, M., Iwatate, Y., Azuma, D., Shibazaki, K., Hiraga, Y., Kishita, A., & Nakayasu, Y. (2020). *Hydrothermal leaching of ternary and binary lithium-ion battery cathode materials with citric acid and the kinetic study. The Journal of Supercritical Fluids, 165, 104990.*

Kastanaki, E., Lagoudakis, E., Kalogerakis, G., & Giannis, A. (2023). *Hydrothermal Leaching of Silver and Aluminum from Waste Monocrystalline and Polycrystalline Photovoltaic Panels. Applied Sciences.*

Dias, P.R.; Benevit, M.G.; Veit, H.M. *Photovoltaic Solar Panels of Crystalline Silicon: Characterization and Separation. Waste, Manag Res 2016, 34, 235–245.*

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2014). *Principles of Instrumental Analysis. 7th edn. Boston: Cengage Learning.*

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

Ελληνική Βιβλιογραφία

Γιδαράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ. (2021). *Επικίνδυνα Απόβλητα (σσ.583-621) Εκδόσεις Πολυτεχνείου Κρήτης.*

Τσούτσος, Θ., Κανάκης, Ι. (2013). *Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας* (σσ.119-159), Εκδόσεις Παπασωτηρίου.

Καλδέλλης, Ι., Καβαδίας, Κ., (2001). *Εργαστηριακές Εφαρμογές Ήπιων Μορφών Ενέργειας* (σσ.239), Εκδόσεις Σταμούλης.

Λακιωτάκη, Α. (2015). *Εκτίμηση τοξικότητας φωτοβολταϊκών αποβλήτων πρώτης γενιάς και ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών* (Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά).

Σαββιλωτίδου, Β., (2015). *Ανάπτυξη Τεχνικών Ανακύκλωσης Σε Απόβλητα Φωτοβολταϊκά Πλαίσια 1^{ης} και 2^{ης} Γενιάς* (Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά).

Χατζόπουλος, Γ., (2017). *Φωτοβολταϊκά συστήματα τρίτης γενιάς* (Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα).

Christian G. D., et al, (2020). *Αναλυτική Χημεία* (σσ. 527-529), Εκδόσεις Odysseus Publishing.

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

IRENA. (2016). *End-of-life management Solar Photovoltaic Panels*.
(<https://www.irena.org/publications/2016/Jun/End-of-life-management-Solar-Photovoltaic-Panels>)

National Geographic, *Wind Energy*
(<https://education.nationalgeographic.org/resource/wind-energy/>)

National Geographic, *Renewable Resources*
(<https://education.nationalgeographic.org/resource/renewable-resources/>)

National Geographic, *Biomass Energy*
(<https://education.nationalgeographic.org/resource/biomass-energy/>)

National Geographic, *Hydroelectric Energy*
(<https://education.nationalgeographic.org/resource/hydroelectric-energy-power-running-water/>)

ΔΕΗ, *Ανανεώσιμες Πηγές – Υπάρχουσες Εγκαταστάσεις*
(<https://www.ppcr.gr/el/projects/current-projects>)

Υπουργείο Περιβάλλοντος & Ενέργειας, *Αιολική Ενέργεια*
(<https://ypen.gov.gr/energeia/ape/technologies/aioliki/>).

Υπουργείο Περιβάλλοντος & Ενέργειας, *Γεωθερμία*
(<https://ypen.gov.gr/energeia/ape/technologies/geothermia/>).

Υπουργείο Περιβάλλοντος & Ενέργειας, *Βιομάζα*
(<https://ypen.gov.gr/energeia/ape/technologies/viomaza-viorefst-vioaerio/>).

U.S Department of Energy, *PV Cells 101: A Primer on the Solar Photovoltaic Cell* (2019)
(<https://www.energy.gov/eere/solar/articles/pv-cells-101-primer-solar-photovoltaic-cell>).

U.S Department of Energy, *Multijunction III-V Photovoltaics Research*
(<https://www.energy.gov/eere/solar/multijunction-iii-v-photovoltaics-research>).

Clean Energy Institute, University of Washington, *Copper Indium Selenide (CIS) Solar Cell*
(<https://www.cei.washington.edu/wp-content/uploads/2014/04/PVcelldisplaycards.pdf>).

Hamann, S. D. (1982). The influence of pressure on ionization equilibria in aqueous solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 11(1), 63–68.
(<https://doi.org/10.1007/BF00664335>)

Οδηγία 2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 4^{ης} Ιουλίου 2012 σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)
(<https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2012/19/oj?locale=el>)