

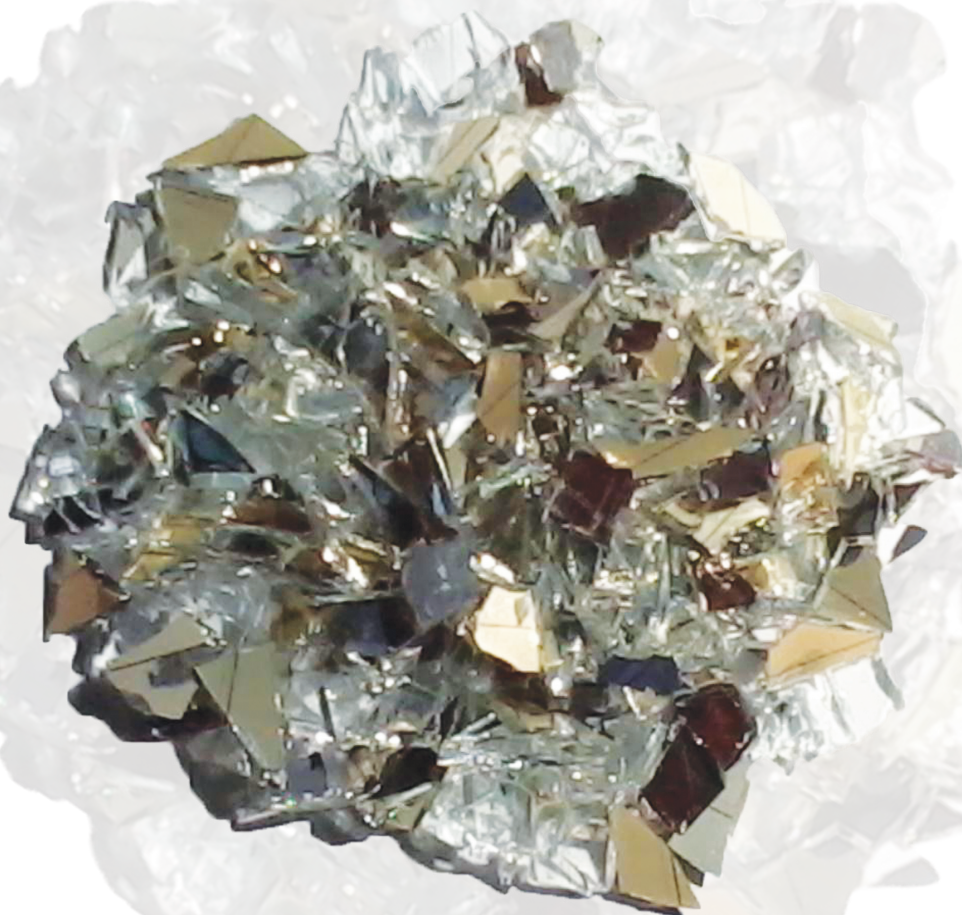


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“Στοιχειακός προσδιορισμός αποβλήτων
φωτοβολταϊκών πλαισίων 2ης γενιάς και διαχωρισμός
των δομικών στοιχείων τους με χρήση οργανικών
διαλυτών και ανοργάνων οξέων”



Αντωνίου Αλεξάνδρα

Εξεταστική επιτροπή:
Γιδαράκος Ευάγγελος (Επιβλέπων Καθηγητής)
Γεντεκάκης Ιωάννης (Καθηγητής)
Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος (καθηγητής)

Χανιά, Σεπτέμβριος 2015

Ευχαριστίες

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εμπιστοσύνη του ως προς την ανάθεση ενός τόσο καίριου θέματος, το οποίο αναμένεται να απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα τα επόμενα χρόνια. Με την πολύτιμη βοήθειά του και τις γνώσεις του συνέβαλλε καθοριστικά στην περαίωση αυτής της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, κ. Ιωάννη Γεντεκάκη και κ. Νικόλαο Ξεζουκουλωτάκη για τη συμμετοχή τους στην αξιολόγηση της εργασίας μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Υποψήφια Διδάκτορα Βασιλική Σαββιλωτίδου με την οποία ανέπτυξα μια άριστη συνεργασία κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Με την καθοδήγησή της, τις συμβουλές, τις παρατηρήσεις, την προθυμία της και τις γνώσεις της συνέβαλλε καθοριστικά στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, στους οποίους και αφιερώνω αυτή την εργασία, που πιστεύουν σε μένα και στάθηκαν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων, παρέχοντάς μου ηθική και οικονομική υποστήριξη για την επίτευξη των στόχων μου.

Περίληψη

Η συνεχής αύξηση της παραγωγής φωτοβολταϊκών (φ/β) συστημάτων αναμένεται να οδηγήσει σε ολοένα αυξανόμενες ποσότητες φ/β αποβλήτων στο εξής. Η διαχείριση και η τελική διάθεση των φωτοβολταϊκών πάνελ, που φτάνουν στο τέλος του κύκλου ζωής τους, αποτελεί αναμφισβήτητο ένα κρίσιμο περιβαλλοντικό ζήτημα σε παγκόσμιο επίπεδο. Με την ένταξη των φ/β αποβλήτων στα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) βάσει της Οδηγίας 2012/19/ΕΕ ακολούθησε διαδοχικά το έναυσμα για μελέτη και έρευνα που αφορά στην ορθή διαχείριση των αποβλήτων αυτών.

Σε αυτή την κατεύθυνση στοχεύει η παρούσα διπλωματική που εξετάζει αρχικά την σύσταση και την τοξικότητα απόβλητων φ/β πάνελ 2ης γενιάς (τύπου thin-film) και στη συνέχεια, τους τρόπους με τους οποίους δύναται να επεξεργαστούν τα απόβλητα αυτά. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζονται τρία πάνελ: i) πάνελ άμορφου υδρογονωμένου πυριτίου (a-Si:H), ii) πάνελ Χαλκού-Ινδίου-Δισεληνίου (CIS) και iii) πάνελ που συνδυάζει ταυτόχρονα χαρακτηριστικά 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς (παλιάς τεχνολογίας άμορφο πυρίτιο (a-Si)) το οποίο εκτιμήθηκε εν τέλει ως 1ης γενιάς.

Στα πλαίσια της εργασίας πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση με τη χρήση της μεθόδου ICP-MS προκειμένου να εξεταστεί σε στοιχειακό επίπεδο η σύσταση των αποβλήτων. Έλαβαν χώρα α) ολική χώνευση για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των τοξικών μετάλλων στα δείγματα, β) TCLP ανάλυση προκειμένου να χαρακτηριστούν τα απόβλητα ως τοξικά ή μη τοξικά όταν αυτά εναποτεθούν στο περιβάλλον. Παράλληλα, διερευνήθηκαν οι πιθανές μέθοδοι διαχείρισης των αποβλήτων με α) προσθήκη οργανικών διαλυτών, καθώς και, β) προσθήκη ανόργανων οξέων για το διαχωρισμό των δομικών στοιχείων από τα οποία αποτελούνται τα πάνελ.

Μέσα από την πειραματική διαδικασία διαπιστώθηκε ότι ο διαχωρισμός των κύριων συστατικών μερών αποδεικνύεται πολύτιμος και αποτελεί τη βάση για την επίτευξη όσο το δυνατόν πιο αποδοτικής ανάκτησης των τμημάτων αυτών από τα οποία απαρτίζεται το πάνελ.

Abstract

The increased production and use of photovoltaic systems (PV) has also led to a rapid increase of PV waste worldwide. Safe handling and disposing of end-of-life PV panels is a crucial environmental issue that is worth analyzing. The integration of the PV panels in the Waste of Electrical and Electronic Equipment (WEEE) with 2012/19/EU regulation is a trigger for further and more comprehensive research on recycling processes.

This thesis aims to examine toxicity of 2nd generation waste panels (Thin-Film) and to investigate the potential recycling processes of the produced PV wastes. Three different panel types have been analyzed that are listed as follows: i) amorphous hydrogenated silicon (a-Si:H) panel, ii) Copper-Indium-Diselenide (CIS) panel and iii) of unknown origin that matches both in 1st and 2nd generation panels.

Chemical analysis has been made with ICP-MS method in order to examine the metal content from PV samples. More specifically, the performed analysis consist of two parts: a) total digestion for the quantitative and qualitative determination of toxic metals in the used samples, b) TCLP analysis of the samples in order to measure the leachate toxicity in case of landfilling. Furthermore, possible alternatives to generally non sustainable methods of waste disposal were examined: a) inorganic acids and b) organic solvents, in order to recover the basic PV panel's components.

Through the experimental procedure, PV panel's segmentation into its basic components has been proved valuable given that contributes to more efficient recovery of the forthcoming components.

Περιεχόμενα

Περίληψη	I
Abstract	II
Ευρετήριο εικόνων, πινάκων και διαγραμμάτων	V
Κεφάλαιο 1°	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
Κεφάλαιο 2°	3
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
2.1 Φωτοβολταϊκά - ορισμοί	3
2.2 Ευρωπαϊκή νομοθεσία σχετικά με την ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών αποβλήτων	3
2.3 Ελληνική νομοθεσία για την ανακύκλωση των φ/β αποβλήτων	4
2.4 Η ανάγκη για τη σωστή διαχείριση των αποβλήτων φωτοβολταϊκών πλαισίων	5
2.5 Στάδια διαδικασιών ανακύκλωσης και τρόποι για την επίτευξή της	6
2.6 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο	8
2.6.1 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών στην εταιρεία First Solar	8
2.6.2 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών στην εταιρεία Deutsche Solar AG	9
2.7 Υφιστάμενη κατάσταση για την ανακύκλωση φ/β στην Ευρώπη	10
2.8 Υφιστάμενη κατάσταση για την ανακύκλωση φ/β στην Ελλάδα	11
2.9 Κατηγοριοποίηση φωτοβολταϊκών μονάδων (1η, 2η και 3η γενιά)	1
2.10 Επικίνδυνες ουσίες και πολύτιμα στοιχεία που εμπεριέχονται στα φ/β πάνελ	13
2.10.1 Επικίνδυνες ουσίες στα φ/β πάνελ	13
2.10.2 Σπάνια και πολύτιμα στοιχεία στα φ/β πάνελ	15
2.11 Φωτοβολταϊκά άμορφου πυριτίου	15
2.11.1 Από τα a-Si φ/β κελιά στα a-Si:H	15
2.11.2 Ηλιακά κελιά πολλαπλών διασταυρώσεων (multi-junction solar cells)	16
2.11.3 Φωτοβολταϊκά tandem a-Si:H/μc-Si:H	16
2.11.4 Δομή φωτοβολταϊκού tandem a-Si:H/μc-Si:H	17
2.11.5 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών άμορφου πυριτίου	18
2.12 Φωτοβολταϊκά Χαλκού-Ινδίου-Δισεληνίου (CIS)	18
2.12.1 Δομή φωτοβολταϊκών CIS	18
2.12.2 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών CIS/CIGS	21
Κεφάλαιο 3°	22
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	22
3.1 Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας	22
3.2 Συλλογή φωτοβολταϊκών πλαισίων	23
3.2.1 Φωτοβολταϊκό «1ης γενιάς άμορφου πυριτίου»	23

3.2.2 Φωτοβολταϊκό Sharp a-Si:H/μc-Si:H	24
3.2.3 Φωτοβολταϊκό CIS της Solar Frontier K.K.	25
3.3 Αποσυναρμολόγηση και διαχωρισμός των φωτοβολταϊκών πλαισίων	25
3.4 Τεμαχισμός	27
3.5 Κονιορτοποίηση	2 8
3.6 Χώνευση	30
3.7 Μέθοδος TCLP	31
3.8 Μέθοδος ανάλυσης ICP-MS	32
3.9 Μέθοδοι επεξεργασίας και διαχείρισης	34
3.9.1. Μέθοδος διαχωρισμού των δομικών στοιχείων με χρήση οργανικού διαλύτη	3 5
3.9.2 Μέθοδος διαχωρισμού με προσθήκη ανόργανων οξέων ως διαλύτες	37
3.10 Ανάλυση με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS)	38
Κεφάλαιο 4°	41
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	41
4.1 Αποτελέσματα ανάλυσης τοξικότητας με τη μέθοδο ICP-MS για τη χώνευση	41
4.1.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα όρια TTLC	4 6
4.1.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία	49
4.2 Αποτελέσματα ανάλυσης τοξικότητας με ICP-MS με τη μέθοδο TCLP και σύγκριση με τα όρια	50
4.3 Αποτελέσματα διαχωρισμού με τη χρήση διαλυτών	52
4.3.1 Αποτελέσματα διαχωρισμού με χρήση διαλυτών για το φωτοβολταϊκό της εταιρείας Sharp	52
4.3.2 Αποτελέσματα διαχωρισμού με διαλύτη για το φ/β CIS της εταιρείας Solar Frontier K.K.	57
4.3.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων χρήσης διαλυτών με τη βιβλιογραφία	60
4.4 Αποτελέσματα διαχωρισμού με χρήση οξέων	60
4.4.1 Αποτελέσματα διαχωρισμού με χρήση οξέων για το φ/β άμορφου πυριτίου της εταιρείας Sharp	60
4.4.2 Αποτέλεσμα διαχωρισμού με χρήση οξέων για το φ/β CIS της εταιρείας Solar Frontier K.K.	71
4.4.3 Σύγκριση για τη χρήση οξέων ως διαλυτικό μέσο με τη βιβλιογραφία	76
4.5 Σύγκριση των μεθόδων διαχωρισμού που χρησιμοποιήθηκαν	76
4.6 Αποτελέσματα ανάλυσης για την αποδόμηση της EVA με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	77
Κεφάλαιο 5°	81
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	81
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	117

Ευρετήριο εικόνων, πινάκων και διαγραμμάτων

Εικόνα 1:	Συνολική ποσότητα αποβλήτων φωτοβολταϊκών που συνέλεξε η PV Cycle το χρονικό διάστημα 2010-2013 (PV Cycle, 2013)	10
Εικόνα 2:	Φωτοβολταϊκό a-Si 1 ^{ης} γενιάς (α) μπροστινή επιφάνεια και (β) πίσω επιφάνεια	23
Εικόνα 3:	Φωτοβολταϊκό a-Si:H/μc-Si:H της εταιρείας Sharp (α) μπροστινή επιφάνεια και (β) πίσω επιφάνεια	24
Εικόνα 4:	Φωτοβολταϊκό Χαλκού-Ινδίου-Δισεληνίου (CIS) της Solar Frontier K.K.	25
Εικόνα 5:	Μέρη του φ/β «a-Si 1 ^{ης} γενιάς» μετά από την αποσυναρμολόγηση (α) πάνελ και (β) πλαίσιο	26
Εικόνα 6:	Μέρη του φ/β CIS μετά από την αποσυναρμολόγηση (α) πάνελ, (β) πλαίσιο και (γ) junction box	27
Εικόνα 7:	Τεμαχισμένα δείγματα του φ/β a-Si:H της Sharp (α) πάνελ, (β) junction box και (γ) καλώδια σύνδεσης	28
Εικόνα 8:	Συσκευή ομογενοποίησης puluerisette 19 FRITCH και κυκλώνας Nabertherm	28
Εικόνα 9:	Κονιορτοποιημένα δείγματα των φ/β που χρησιμοποιήθηκαν (αρίθμηση βάσει του πίνακα 10)	29
Εικόνα 10:	Υπολείμματα ρητίνης κατά την κονιορτοποίηση (αρίθμηση βάσει του πίνακα 10)	30
Εικόνα 11:	Mars 6 microwave reactor system CEM	30
Εικόνα 12:	(α) Στοιχειακός αναλυτής ICP-MS και (β) Autosampler ASX500	32
Εικόνα 13:	Διάταξη Ace Allihn condenser with Ace-Thred hose connections	35
Εικόνα 14:	Σχηματική απεικόνιση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και των εξαρτημάτων του	39
Εικόνα 15:	Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης-δείγματος	40
Εικόνα 16:	Μέρη από τα οποία αποτελούνται τα δείγματα του CIS για τη χώνευση	42
Εικόνα 17:	Χρωματισμός του δείγματος και του διαλύματος toluene σε δείγματα φ/β a-Si της Sharp	54
Εικόνα 18:	Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης Ethyl Lactate και Toluene σε δείγματα φ/β a-Si της Sharp	56
Εικόνα 19:	Παραμόρφωση του δείγματος CIS με την προσθήκη τολουολίου	58
Εικόνα 20:	Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης διαλυτών Ethyl Lactate και Toluene σε δείγματα του φ/β CIS της εταιρείας Solar Frontier K.K.	59
Εικόνα 21:	Διαχωρισμός «ασημί επίστρωσης» με την προσθήκη HCl στο φ/β a-Si της Sharp	63
Εικόνα 22:	Αποελέσματα δοκιμών προσθήκης H ₂ O ₂ , HNO ₃ , HNO ₃ /H ₂ O ₂ , HCl και Lactic acid στο φ/β a-Si της Sharp	65
Εικόνα 23:	Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης πυκνού H ₂ SO ₄ σε δείγματα φ/β a-Si της Sharp	68

Εικόνα 24: Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης αραιωμένου H_2SO_4/H_2O_2 σε δείγματα φ/β a-Si της Sharp	69
Εικόνα 25: Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης αραιωμένου H_2SO_4/H_2O σε δείγματα φ/β a-Si της Sharp	70
Εικόνα 26: Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης H_2SO_4 , H_2SO_4/H_2O , H_2SO_4/H_2O_2 , HCl, Lactic acid και Lactic acid/ H_2O_2 στο φ/β CIS της Solar Frontier K.K.	75
Εικόνα 27: α) delamination, καταστροφή των στρωμάτων από τα οποία απαρτίζεται μία φωτοβολταϊκή μονάδα λόγω εισχώρησης υγρασίας, β) hot spots (καμένα κελιά λόγω υπερθέρμανσης σε σημεία), γ) βλάβη σε κουτί σύνδεσης (Makenzi et al., 2015)	78
Εικόνα 28: Προσδιορισμός της μικροδομής και του μικροπορώδους της καθαρής επιφάνειας μικροσκοπικά	79
Εικόνα 29: Προσδιορισμός της μικροδομής και του μικροπορώδους της πληγείσας επιφάνειας μικροσκοπικά	80
Πίνακας 1: Τεχνολογίες ανακύκλωσης αποβλήτων φωτοβολταϊκών (Tao and Yu, 2015)	7
Πίνακας 2: Φωτοβολταϊκά 1ης γενιάς και τα χαρακτηριστικά τους	12
Πίνακας 3: Φωτοβολταϊκά 2ης γενιάς και τα χαρακτηριστικά τους	12
Πίνακας 4: Φωτοβολταϊκά 3ης γενιάς και τα χαρακτηριστικά τους	13
Πίνακας 5: Τοξικές ουσίες στα φωτοβολταϊκά (Werner, 2011)	14
Πίνακας 6: Τυπική αντίσταση και μετάδοση (στο οπτικό φάσμα) για διάφορα υλικά TCO που έχουν διερευνηθεί για εφαρμογές σε φ/β κελιά thin-film (Chopra et al., 2004)	19
Πίνακας 7: Εναλλακτικά window layers που διερευνήθηκαν για εφαρμογές σε φ/β κελιά thin-film (Chopra et al., 2004)	19
Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά Φωτοβολταϊκού της εταιρείας Sharp (multiwatt, 2005)	24
Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκού της εταιρείας Solar Frontier K.K. (Solar Frontier, προβολή: 15/09/2015)	25
Πίνακας 10: Κονιορτοποιημένα δείγματα των φ/β που χρησιμοποιήθηκαν	29
Πίνακας 11: Δείγματα χώνευσης	31
Πίνακας 12: Δείγματα φ/β που αναλύθηκαν με τη μέθοδο TCLP	32
Πίνακας 13: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των στοιχείων που αναλύθηκαν	34
Πίνακας 14: Συνθήκες πειραμάτων με τη χρήση διαλύτη για το φ/β a-Si της Sharp	36
Πίνακας 15: Συνθήκες πειραμάτων με τη χρήση διαλυτών για το φ/β CIS της Solar Frontier K.K.	37
Πίνακας 16: Δοκιμές με χρήση ανόργανων οξέων για το φ/β a-Si της εταιρείας Sharp	38
Πίνακας 17: Δοκιμές με τη χρήση ανόργανων οξέων για το φ/β CIS της εταιρείας Solar Frontier K.K.	38

Πίνακας 18: Κωδικοποιημένες ονομασίες δειγμάτων χώνευσης	41
Πίνακας 19: Στοιχεία που ανιχνεύτηκαν στα χωνευμένα δείγματα με τη μέθοδο ICP-MS (μονάδες μέτρησης:ppm)	43
Πίνακας 20: Τιμές κατωφλίου για ανόργανες ουσίες με τη μέθοδο TTLC	47
Πίνακας 21: Συγκεντρωτικός πίνακας δειγμάτων που υπερβαίνουν τα όρια της TTLC	48
Πίνακας 22: Συγκριτικός πίνακας με τη βιβλιογραφία για τα φ/β άμορφου πυριτίου 1 ^{ης} και 2 ^{ης} γενιάς	49
Πίνακας 23: Συγκριτικός πίνακας με τη βιβλιογραφία για το φ/β CIS	50
Πίνακας 24: Κωδικοποιημένες ονομασίες δειγμάτων της μεθόδου TCLP	50
Πίνακας 25: Στοιχεία που ανιχνεύτηκαν με την ICP-MS για τη μέθοδο TCLP (μονάδες μέτρησης: mg/L)	51
Πίνακας 26: Όρια χαρακτηρισμού επικινδυνότητας αποβλήτου σύμφωνα με την EPA για τη μέθοδο TCLP (Torrentlab, 1993)	51
Πίνακας 27: Συνθήκες δοκιμών και απόδοση με τη χρήση διαλύτη στο φ/β a-Si της Sharp	53
Πίνακας 28: Δοκιμές συνθηκών και αποτελέσματα με τη χρήση διαλύτη για το φ/β CIS της Solar Frontier K.K.	57
Πίνακας 29: Δοκιμές συνθηκών και αποτελέσματα με τη χρήση οξέων στο φ/β a-Si της Sharp	62
Πίνακας 30: Συγκεντρωτικός πίνακας χρονικών μέσων όρων για τις δοκιμές με το H ₂ SO ₄	66
Πίνακας 31: Δοκιμές συνθηκών και αποτελέσματα με τη χρήση οξέων στο φ/β CIS της Solar Frontier K.K.	72
Πίνακας 32: Συγκριτικός πίνακας βέλτιστων δοκιμών οργανικών οξέων και ανόργανων διαλυτών	76
Διάγραμμα 1: Σημαντικές είσοδοι και έξοδοι κατά τη διαδικασία ανακύκλωσης της Deutsche Solar (αναδιαμόρφωση από Müller, 2005)	9
Διάγραμμα2: Τυπική φασματική απόκριση ενός ηλιακού κελιού a-Si:H/μc-Si:H (Shah et al., 2003)	17
Διάγραμμα 3: Σχηματικό διάγραμμα της δομής ενός tandem a-Si:H/μc-Si ηλιακού κελιού thin-film (αναδιαμόρφωση από Tsai and Tsai, 2014)	18
Διάγραμμα 4: Τυπική δομή ενός thin-film ηλιακού κελιού για την κατηγορία των CIGS (Chopra et al., 2004)	20
Διάγραμμα 5: Δομή φωτοβολταϊκού CIS της Solar Frontier K.K. (αναδιαμόρφωση από Schneider, 2012)	20
Διάγραμμα 6: Η πειραματική διαδικασία σε βήματα για τα μέρη (α) και (β) όπως παρουσιάζονται στο σκοπό	22
Διάγραμμα 7: Σχηματικό διάγραμμα του ICP-MS 7500, Agilent (Agilent 7500 ICP-MS Student Manual, 2001)	33

Ελληνικά

ΑΗΗΕ: Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού

ΗΗΕ: Ηλεκτρικός και Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός

Ξενόγλωσσα

a-Si:H: άμορφο υδρογονωμένο πυρίτιο

CBD: Μέθοδος της Εναπόθεσης από Χημικό Λουτρό (Chemical Bath Deposition)

CIGS: φ/β Χαλκού-Ινδίου-Γαλλίου-Δισελινίου
(Copper-Indium-Gallium-Diselenide photovoltaic)

EVA: Αιθυλένιο-Οξικό Βινύλιο (Ethylene Vinyl Acetate)

EDS: Φασματομέτρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ
(X-ray Energy Dispersive Spectrometer)

ICP-MS: Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος
(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

ITO: Οξείδιο του Ινδίου και του Κασσιτέρου (Indium Tin Oxide)

LPCVD: Χαμηλής πίεσης χημική εναπόθεση ατμών
(Low Pressure Chemical Vapor Deposition)

PECVD: Χημική εναπόθεση ατμών ενισχυμένη με πλάσμα
(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

RoHS: Περιορισμός της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών
(Restriction on the use of certain Hazardous Substances)

SEM: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy)

TCLP: Διαδικασία έκπλυσης για το χαρακτηρισμό της τοξικότητας
(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

TCO: Διαφανές αγώγιμο οξείδιο (Transparent Conducting Oxide)

WEEE: Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού
(Waste Electrical and Electronic Equipment)

Κεφάλαιο 1°

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εξετάζοντας τον κύκλο ζωής των φωτοβολταϊκών συστημάτων, προκύπτει ότι αυτά παράγουν στερεά απόβλητα σε πολύ μικρότερο βαθμό συγκριτικά με τις παραδοσιακές-συμβατικές πηγές ενέργειας. Ωστόσο, η διαχείριση του απόβλητου φωτοβολταϊκού εξοπλισμού χρήζει ιδιαίτερης προσοχής από τις κατασκευαστικές εταιρείες, ώστε το προϊόν που παράγουν μετά την εκάστοτε επεξεργασία να είναι όσο το δυνατόν πιο φιλικό περιβαλλοντικά.

Τα φ/β παρουσιάζουν μέση διάρκεια ζωής που κυμαίνεται μεταξύ 20 και 30 ετών. Ωστόσο, προβλήματα λειτουργίας, αλλοιώσεις από την επίδραση καιρικών συνθηκών και ελαττωματικά πάνελ λόγω κατασκευαστικού λάθους εμφανίζονται τακτικά μειώνοντας τη διάρκεια ζωής τους και δημιουργώντας ανησυχία δεδομένου του μεγάλου όγκου που τα απόβλητα αυτά συνεπάγονται. Οι εταιρείες παραγωγής, σύμφωνα με την Οδηγία 2012/19/ΕΕ, ναι μεν αναλαμβάνουν την ευθύνη διαχείρισης των αποβλήτων τους (άρθρο 17 της ανωτέρω Οδηγίας), αλλά οι τεχνικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται επιβάλλεται να βελτιστοποιηθούν ακόμα και σε βιομηχανικό επίπεδο, καθώς πρόκειται για ένα νέο ρεύμα αποβλήτων που δεν έχει μελετηθεί ακόμα εκτενώς.

Οι ποσότητες των φ/β αποβλήτων στην παρούσα φάση θεωρούνται αρκετά μικρές δεδομένου ότι για τα περισσότερα εγκατεστημένα πάνελ δεν έχει επέλθει ακόμη ο προδιαγεγραμμένος χρόνος ζωής τους. Ωστόσο, στις επόμενες δεκαετίες αναμένεται να υπάρξει μεγάλος όγκος φ/β αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, για την Ευρώπη εκτιμάται πως το 2040 η ποσότητα των φ/β αποβλήτων θα προσεγγίσει τους 33500 τόνους, έναντι των 290 τόνων που σημειώθηκαν το 2010 (Müller et al., 2005).

Εκτός από την ανησυχία σχετικά με τον μεγάλο όγκο και αντιστοίχως τη μεγάλη μάζα των φ/β αποβλήτων, το κύριο πρόβλημα αφορά την τοξικότητα και τους κινδύνους που αυτά εγκυμονούν. Τα φ/β απόβλητα εμπεριέχουν τοξικές και επικίνδυνες ενώσεις (π.χ. μόλυβδος, κάδμιο, εξασθενές χρώμιο, υδράργυρος), οι ποσότητες των οποίων διαφοροποιούνται ανάλογα με την κατηγορία των φωτοβολταϊκών και την εταιρεία παραγωγής. Η παρουσία τέτοιων στοιχείων στα φωτοβολταϊκά προκαλεί προβληματισμό σχετικά με τον τρόπο διαχείρισής τους, ώστε να αποφευχθούν τυχόν περιβαλλοντικά προβλήματα στο μέλλον, όπως για παράδειγμα η ενδεχόμενη έκπλυση τοξικών στοιχείων, ενώσεων ή ουσιών στο περιβάλλον.

Ως απάντηση στα ανωτέρω, η Ευρωπαϊκή Ένωση στα πλαίσια θέσπισης μιας κοινής πολιτικής των κρατών μελών, τροποποίησε τις Οδηγίες 2002/96/ΕΚ και 2002/95/ΕΚ που αφορούσαν στη διαχείριση των Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), εντάσσοντας στη νέα Οδηγία 2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4ης Ιουλίου 2012 στην κατηγορία των ΑΗΗΕ και τα φωτοβολταϊκά απόβλητα. Η οδηγία αυτή υποστηρίζει την ανάκτηση και ανακύκλωση των ηλεκτρονικών συσκευών και έχει στόχο να περιορίσει τις επικίνδυνες ουσίες που εμπεριέχονται στα ΑΗΗΕ, συμπεριλαμβανομένων των τοξικών μετάλλων. Οι διατάξεις της

Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2012/19/ΕΕ ενσωματώθηκαν στο εθνικό νομικό πλαίσιο της Ελλάδας με την ΚΥΑ Η.Π. 23615/651/Ε.103. Στο μέλλον θα πρέπει να γίνονται έλεγχοι, ώστε να τηρούνται όλα όσα προβλέπει η Οδηγία τόσο κατά την κατασκευή, όσο και κατά τη διαχείριση των αποβλήτων.

Διαπιστώνεται ότι τόσο τα τοξικά στοιχεία που εμπεριέχονται στα φ/β πάνελ όσο και η ραγδαία εξέλιξη στον τομέα κατασκευής τους με την εμφάνιση νέων τεχνολογιών (φ/β 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς), απαιτούν τη συνεχή ενασχόληση και μελέτη σε ότι αφορά τον τομέα της διαχείρισης των φ/β αποβλήτων. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν τρεις φωτοβολταϊκές μονάδες (1^{ης} και 2^{ης} γενιάς). Η επιλογή νέας και παλαιότερης τεχνολογίας φωτοβολταϊκών μονάδων έγινε με απώτερο σκοπό να δοθεί μία εικόνα της εξελικτικής πορείας τους, που με τη σειρά της μπορεί να δώσει απάντηση στο ερώτημα αν και κατά πόσο έχει συμπεριληφθεί ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος στις κατασκευαστικές «συνήθειες» των εταιρειών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το βασικό πρόβλημα στη διαχείριση των φ/β πλασίων είναι η διάλυση της ρητίνης EVA (Ethylene vinyl acetate, Αιθυλένιο-Οξικό Βινύλιο). Η EVA αποτελεί ένα ενθυλακωτικό πολυμερές που τοποθετείται για τη συγκόλληση των στρωμάτων από τα οποία απαρτίζεται το πάνελ. Σε εργαστηριακό επίπεδο έχουν γίνει προσπάθειες που αφορούν την αποδόμησή της, αλλά δεν υπάρχει εκτενής έρευνα. Από την άλλη σε βιομηχανικό επίπεδο, οι εταιρείες που ανακυκλώνουν φ/β απόβλητα δεν αναπτύσσουν τεχνικές μεθόδους διαχείρισης με τις οποίες περιορίζεται επιτυχώς η δημιουργία νέων αποβλήτων (κατά την ανακύκλωση), παρά βασίζονται σε χρήση συμβατικών διαλυτών. Για τους λόγους αυτούς, στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε πέραν από τη χρήση συμβατικών διαλυτικών μέσων που έχουν ήδη εφαρμοστεί, έγιναν περεταίρω δοκιμές. Συν τοις άλλοις, με δεδομένο ότι ένα από τα απόβλητα που εξετάστηκαν υπέστη φυσική αποδόμηση και αλλοίωση της εν λόγω ρητίνης (EVA) από εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες (χωρίς σκόπιμη επέμβαση), πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM (Scanning Electron Microscopy) προκειμένου να γίνει σαφέστερη η αντίδραση και συμπεριφορά της EVA και ενδεχομένως να προταθούν νέοι τρόποι αποδόμησης της ρητίνης αποφεύγοντας τη χρήση διαλυτών.

Τα αποτελέσματα της εργασίας εκτιμάται ότι είναι ενθαρρυντικά ως προς την ανακύκλωση. Ωστόσο, το στοίχημα που παραμένει ανεκπλήρωτο στην τρέχουσα ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών είναι ο περιορισμός της περιβαλλοντικής ρύπανσης κατά την επεξεργασία των αποβλήτων με τον ταυτόχρονο περιορισμό των οικονομικών απαιτήσεων που αυτή περιλαμβάνει.

Κεφάλαιο 2°

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Φωτοβολταϊκά - ορισμοί

Φ/β στοιχείο (PV cell):

«Είναι η ηλεκτρονική διάταξη που παράγει ηλεκτρική ενέργεια όταν δέχεται ακτινοβολία. Λέγεται επίσης φωτοβολταϊκό κύτταρο ή φωτοβολταϊκή κυψέλη.»

Φ/β πάνελ ή πλαίσιο (PV panel):

«Το φωτοβολταϊκό πλαίσιο είναι συνδυασμός πολλών φωτοβολταϊκών κυψελών. Συνώνυμο του φωτοβολταϊκού πλαισίου είναι το φωτοβολταϊκό πάνελ το οποίο μπορεί να αποτελείται από πολλά φωτοβολταϊκά πλαίσια συνδεδεμένα μεταξύ τους.»

Φ/β συστοιχία ή σύστημα (PV array):

«Μία ομάδα από φωτοβολταϊκά πλαίσια ή πανέλα με ηλεκτρική αλληλοσύνδεση, τοποθετημένα συνήθως σε κοινή κατασκευή στήριξης.»

(“Ορισμοί”, Energeia, 2015; «Φωτοβολταϊκό Πλαίσιο ή Πανέλο», Ostria Solar, 2011)

2.2 Ευρωπαϊκή νομοθεσία σχετικά με την ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών αποβλήτων

Η πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης στον τομέα του περιβάλλοντος αποσκοπεί ιδίως στη διατήρηση, την προστασία και τη βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος, στην προστασία της υγείας του ανθρώπου και στη συνετή και ορθολογική χρησιμοποίηση των φυσικών πόρων. Η πολιτική αυτή στηρίζεται στην αρχή της προφύλαξης και στις αρχές της προληπτικής δράσης, της επανόρθωσης των ζημιών στο περιβάλλον, κατά προτεραιότητα στην πηγή, καθώς και στην αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει». Βάσει αυτών των στόχων έχουν θεσπιστεί οι παρακάτω Οδηγίες που αφορούν στην ανακύκλωση των αποβλήτων φωτοβολταϊκών.

☐ Οδηγία **2012/19/ΕΕ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 4^{ης} Ιουλίου 2012 που αφορά την τροποποίηση της Οδηγίας 2002/96/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 27^{ης} Ιανουαρίου 2003. **Πρόκειται για την πρώτη Οδηγία που εντάσσει στα ΑΗΗΕ τα φωτοβολταϊκά απόβλητα. Με αυτή την οδηγία θεσπίζονται οι ελάχιστοι στόχοι (σε τρία μέρη) για την ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών πάνελ (βάσει του βάρους τους), οι οποίοι αναφέρονται σε τρεις χρονικές φάσεις πραγμάτωσης των διατάξεων που εμπεριέχονται στην Οδηγία:**

☐ Μέρος 1: Ποσοστό ανάκτησης 75% και ποσοστό ανακύκλωσης 65% έως τις 14/08/2015.

☐ Μέρος 2: Ποσοστό ανάκτησης 80% και ποσοστό προετοιμασίας για επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση 70% έως τις 14/08/2018.

☐ Μέρος 3: Ποσοστό ανάκτησης 85% και ποσοστό προετοιμασίας για επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση 80% από τις 15/08/2018.

Στο κείμενο της Οδηγίας τα φ/β απόβλητα αναφέρονται ως εξοπλισμός με μεγάλο κύκλο ζωής (20-30 έτη), ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει αναφορά στα φωτοβολταϊκά συστήματα (πλαίσια μαζί με τις απαραίτητες συσκευές και διατάξεις για τη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας), παρά μόνο ειδική μνεία για τα φωτοβολταϊκά πλαίσια.

Άλλες Οδηγίες οι οποίες σχετίζονται με τα ΑΗΗΕ χωρίς όμως να συμπεριλαμβάνουν ως τώρα τα φ/β απόβλητα στις διατάξεις τους είναι:

☐ Οδηγία 2009/125/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 21^{ης} Οκτωβρίου 2009. Θεσπίζει πλαίσιο οικολογικού σχεδιασμού όσον αφορά τα προϊόντα που σχετίζονται με την ενέργεια και κατέστη δυνατή η θέσπιση ειδικών απαιτήσεων οικολογικού σχεδιασμού για αυτά. (Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 2009)

Σε αυτή την Οδηγία εισάγεται η έννοια του κύκλου ζωής στα προϊόντα που σχετίζονται με την ενέργεια. Ο οικολογικός σχεδιασμός των προϊόντων αποτελεί ζωτικό παράγοντα της κοινοτικής στρατηγικής για την ολοκληρωμένη πολιτική προϊόντων. Θα πρέπει να αναληφθεί δράση κατά τη φάση σχεδιασμού των συνδεόμενων με την ενέργεια προϊόντων, δεδομένου ότι, σε αυτό το στάδιο, καθορίζεται η ρύπανση που θα προκαλέσει το προϊόν σε ολόκληρο τον κύκλο της ζωής του και αυτό το στάδιο αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο μέρος του κόστους.

Προς το παρόν, τα φ/β πλαίσια δεν συμπεριλαμβάνονται στην Οδηγία. **Εν τούτοις στην περίπτωση των φ/β πλαισίων ο οικολογικός σχεδιασμός τους θα μπορούσε να λαμβάνει υπόψη τις ακόλουθες περιβαλλοντικές πτυχές:** i) προβλεπόμενη παραγωγή αποβλήτων, ii) δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης, ανακύκλωσης και ανάκτησης υλικών ή/και ενέργειας, λαμβανομένης υπόψη της οδηγίας 2002/96/ΕΚ, iii) βάρος και όγκος του προϊόντος, iv) χρήση υλικών που προέρχονται από δραστηριότητες ανακύκλωσης κ.α.

2.3 Ελληνική νομοθεσία για την ανακύκλωση των φ/β αποβλήτων

Η Ελλάδα ως κράτος μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης καλείται να συμμορφωθεί με τους νόμους και τις Οδηγίες που θέσπισε αυτή εντάσσοντας στο νομικό πλαίσιο με νόμους και κανονισμούς τις διατάξεις που συμπεριλαμβάνονται στις Ευρωπαϊκές Οδηγίες.

Το νομοθετικό πλαίσιο της Ελλάδας που καλύπτει τη διαχείριση των φ/β περιλαμβάνεται στην παρακάτω Υπουργική Απόφαση (Υ.Α.):

Καθορισμός κανόνων, όρων και προϋποθέσεων για την εναλλακτική διαχείριση των Αποβλήτων ειδών Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της Οδηγίας 2012/19/ΕΕ «σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)», του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4^{ης} Ιουλίου 2012 και άλλες διατάξεις (**ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε., 2015**).

Αναφορικά με τα φ/β πλαίσια επισημαίνεται ότι για αυτά που διατέθηκαν στην αγορά μετά τις 13 Αυγούστου 2005, αλλά η επιχείρηση του παραγωγού έπαυσε οριστικά να λειτουργεί πριν από την 14/2/2014, η χρηματοδότηση των δαπανών για τη συλλογή, την επεξεργασία, την ανάκτηση και την περιβαλλοντικώς ορθή διάθεση των αποβλήτων των φωτοβολταϊκών πλαισίων, **επιβαρύνει τους χρήστες.**

Διαπιστώνεται ότι το ευρωπαϊκό δίκαιο μεταφέρεται και προσαρμόζεται στην εκάστοτε χώρα βάσει των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της, στα πλαίσια ενός ενωσιακού χαρακτήρα και χωρίς να παραβαίνονται ουσιαστικές νομικές πτυχές.

2.4 Η ανάγκη για τη σωστή διαχείριση των αποβλήτων φωτοβολταϊκών πλαισίων

Σύμφωνα με παλαιότερες πηγές, στο παρελθόν τα φωτοβολταϊκά απόβλητα εναποτίθονταν ανεξέλεγκτα σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) (**Steinberger, 1994; Lee et al., 2013**). Ωστόσο, σήμερα η τάση αυτή έχει «εγκαταλειφτεί» με την ανάληψη ευθυνών από τις κατασκευάστριες εταιρείες για την ασφαλή διάθεση και επεξεργασία των αποβλήτων τους. Οι λόγοι για τους οποίους επήλθε η ανάγκη για σωστή διαχείριση συνοψίζονται παρακάτω.

Η ανεξέλεγκτη εναπόθεση των αποβλήτων φ/β πλαισίων σε χώρους υγειονομικής ταφής, χωρίς δηλαδή να έχει προηγηθεί η ανάλογη επεξεργασία πριν τη διάθεσή τους, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο περιβάλλον και στον άνθρωπο, επιδρώντας αρνητικά στην υγεία του. Πιο συγκεκριμένα, ενδέχεται να εκπλυθούν μόλυβδος (Pb) και καδμίο (Cd) τόσο στα υπόγεια, όσο και στα επιφανειακά ύδατα και έπειτα μέσω της τροφικής αλυσίδας να επηρεάσουν την ανθρώπινη υγεία.

Επιπλέον, το κλάσμα των οργανικών υλικών στα συμβατικά φ/β στοιχεία είναι μεγαλύτερο από 3% (αναφορικά με τη μάζα τους). Συνεπώς, κρίνεται σκόπιμη η ύπαρξη κάποιας προ-επεξεργασίας πριν αυτά διατεθούν στο ΧΥΤΑ (**Müller et al., 2005**).

Επίσης, η απώλεια σημαντικών ποσοτήτων συμβατικών πηγών (π.χ. γυαλί, αλουμίνιο, ίνδιο, γάλλιο, γερμάνιο, κ.α.) όταν αυτές δεν ανακυκλώνονται, οδηγεί σε εξάντληση των αντίστοιχων φυσικών πηγών λόγω μείωσης των αποθεμάτων. Από οικονομικής άποψης, η μείωση των αποθεμάτων προκαλεί ραγδαία αύξηση της τιμής των αντίστοιχων υλικών και αύξηση της τιμής πώλησης του φωτοβολταϊκού, η οποία κατ' επέκταση συνεπάγεται τη μείωση της ζήτησής τους (**Auer, 2015; Gi-acchetta et al., 2013**).

Τέλος, πρόκειται για μία κατηγορία αποβλήτων που συγκαταλέγονται στα πιο βαριά και ογκώδη απόβλητα. Συνεπώς, η ενδεχόμενη απόρριψή τους χωρίς επεξεργασία συνεπάγεται ότι αυτά θα καταλαμβάνουν πολύτιμο χώρο στο ΧΥΤΑ, ενώ παράλληλα η επερχόμενη αύξηση της παραγωγής τους, η οποία αναμένεται αναμφίβολα να συμβεί, θα οδηγήσει σε μία ανεξέλεγκτη – προς αποφυγή κατάσταση.

Για τους λόγους που επισημάνθηκαν, είναι σαφές ότι η ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών αποτελεί ίσως τη μόνη διέξοδο για το μεγάλο περιβαλλοντικό ζήτημα, που αναμένεται να προκύψει όταν αυτά έρθουν στο τέλος του κύκλου ζωής τους, και κυρίως διότι αναμένεται μαζική παραγωγή βάσει της αντίστοιχης περιόδου μαζικών εγκαταστάσεών τους.

Πρόκειται λοιπόν για ένα πολύπλοκο ζήτημα δεδομένης της ιδιαιτερότητας που παρουσιάζουν τα φ/β ως προς το χρόνο ζωής τους, καθώς και λόγω της γεωγραφικής διασποράς τους, που δυσχεραίνει τη διαδικασία της συλλογής των φ/β αποβλήτων. Ωστόσο, τα εμπόδια που υπάρχουν σε ότι αφορά την ανακύκλωση θα πρέπει στο εγγύς μέλλον να ξεπεραστούν, καταλήγοντας στην εδραίωση μιας κοινής πολιτικής από όλα τα κράτη για την ορθή διαχείρισή τους.

2.5 Στάδια διαδικασιών ανακύκλωσης και τρόποι για την επίτευξή της

Η διαδικασία ανακύκλωσης των φ/β πάνελ που έχουν φτάσει στο τέλος της ζωής τους μπορεί να χωριστεί σε τρία κυρίαρχα στάδια επεξεργασίας για τις διάφορες κατηγορίες φ/β:

- ☐ Διαχωρισμός των στρώσεων του φ/β (delamination)
- ☐ Διαχωρισμός των υλικών από τα οποία αποτελείται το φ/β (material separation)
- ☐ Εκχύλιση των μετάλλων (metal extraction or purification)

Οι διάφορες τεχνικές με τις οποίες έχουν επιτευχθεί τα επιθυμητά αποτελέσματα σε καθένα από τα παραπάνω στάδια επεξεργασίας των φ/β πάνελ παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Πρόκειται για τεχνικές οι οποίες έχουν εφαρμοστεί στη βιομηχανία ή βρίσκονται ακόμη σε πιλοτικό και ερευνητικό στάδιο (Tao and Yu, 2015).

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε το πρώτο στάδιο - **αποστρωματοποίηση των φωτοβολταϊκών πάνελ** με εφαρμογή κατάλληλων εργαστηριακών μεθόδων.

Available technologies		Status	Module type	Advantages		Disatvantages	
Delamination	Nitric acid dissolution	Pilot/research	c-Si	(1)Complete removal of EVA and metal coating on the wafer (2)Possible recovery of intact cell		(1)Cell defects due to inorganic acids (2)Harmfull emissions (3)Waste solution treatment	
	Solvent dissolution (organic chemistry)	Research	c-Si/thin film	(1)Easy access to the EVA (2)Less cell damage (3)Recovery of glass		(1)Necessary time for delamination depends on area (2)Waste solution treatment	
	Solvent and ultrasonic irradiation	Research	c-Si	(1)More efficient than solvent dissolution precess (2)Easy access to the EVA		(1)Expensive equipment (2)Waste solution treatment	
	Irradiation by laser	Research	Thin film	(1)Easy access to the EVA		(1)Slow process (2)Very expensive equipment	
	Mechanical separation by hotwire cutting	Research	c-Si/thin film	(1)Less cell damage (2)Recovery of glass		(1)Other separation processes required for full removal of EVA	
	Thermal treatment	Commercial/research	c-Si/thin film	(1)Full removal of EVA (2)Possible recovery of intact cell and direct reuse of wafers (for c-Si modules) (2)Simple and economically feasible process		(1)Harmfull emissions (2)High energy requirements (3)thin c-Si cell defects and degradation due to high temperature	
	Electro-thermal heating	Research	c-Si	(1)Easy removal of glass (2)No emission generated from EVA burning		(1)Slow process	
	Physical disintegration	Commercial	c-Si/thin film	(1)Capable of treating waste mixture		(1)Other separation processes required for full removal of EVA (2)Generation of dusts containing heavy metals (3)Breaking of solar cells, not possible to reuse (4)Equipment wear/tear/corrosion	
	Dry and wet mechanical process	Commercial	c-Si/thin film	(1)No chemical process (2)Simple processes (3)Equipment widely available (4)Low energy requirements		(1)No removal of dissolved solids	
	Vacuum blasting	Pilot	Thin film	(1)Removal of semiconductor layers without chemical dissolution (2)Recovery of clean glass		(1)Relatively slow process (2)emission of metallic fraction with abrasives (3)Further chemical or mechanical treatments needed before purification	
Material separation	Attrition	Pilot	Thin film	(1)No usage of chemicals (2)Recovery of clean glass		(1)Further chemical or mechanical treatments needed before purification	
	Flotation	Pilot	Thin film	(1)Relatively simple process (2)Less use of chemicals		(1)Considerable losses of valuables during rinsing and sieving of process inputs (2)Multi-stage flotation process required (3)Inadequate purities of separated materials	
	(Chemical) etching	Commercial/pilot/research	c-Si	(1)Recovery of high purity material (2)Simple and efficient process		(1)Use of chemicals	
	Dry etching	Commercial	Thin film	(1)Less complicated process		(1)High energy demand (2)High effort required for purification	
	Leaching	Commercial/pilot/research	Thin film	(1)Complete removal of metals (2)Further extraction of metals from solution possible		(1)High use of chemicals and possible generation of acidic fumes (2)Complicated control of chemical reactions	
	Tenside-based micro-emulsions	Pilot	Thin film	(1)Reusable tensides (2)Recovery of clean glass and semiconductors not dissolved in chemicals (3)Intact organic components (EVA) (4)Low energy requirements		(1)Emusions have to be adapted to different cell technologies	
Metal extraction /purification	Hydrometallurgical process, i.e. precipitation, liquid-liquid extraction, electro-wiring, ion-exchange, oxidation/reduction	Commercial/pilot	Thin film	(1)Commercially applicable in short time (2)Low and controllable emissions (3)Robust and proven process flow sheets based on technical feasible process options		(1)Facile water management (2)Many separation and concentration steps (3)Chemical process steps have to be adapted to respective technology	

Πίνακας 1:Τεχνολογίες ανακύκλωσης αποβλήτων φωτοβολταϊκών (Tao and Yu, 2015)

2.6 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο

Η ανακύκλωση των φ/β αποβλήτων αποτελεί ένα παγκόσμιο ζήτημα. Αρμόδιες εταιρείες έχουν αναπτύξει πιλοτικές μονάδες για τη δοκιμή διαφόρων τρόπων ανακύκλωσης (π.χ. η Sharp και η Deutsche Solar για φ/β κρυσταλλικού πυριτίου, η Showa Shell για φ/β τύπου CIGS, κ.α.). Οι σημαντικότερες εταιρείες στον τομέα της ανακύκλωσης ως τώρα είναι η First Solar και η Deutsche Solar.

Επιπλέον, εκτός των εταιρειών, έχουν εκπονηθεί μελέτες χρηματοδοτούμενες από την Ε.Ε. όπως το EU Project RESOLVED (Recovery of Solar Valuable Materials, Enrichment and Decontamination) και το Project SENSE (Sustainability Evaluation of Solar Energy Systems), στις οποίες ερευνάται η ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών άμορφου πυριτίου, CIS και CdTe με τη χρήση μηχανικής, θερμικής και χημικής επεξεργασίας (De Wild-Scholten et al., 2005; EU Life, 2007; Giacchetta et al., 2013).

2.6.1 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών στην εταιρεία First Solar

Η First Solar είναι μια εταιρεία που εδρεύει στις Η.Π.Α., στη Γερμανία και στη Μαλαισία. Παράγει φ/β πάνελ CdTe και έχει αναπτύξει ένα δίκτυο ανακύκλωσης που αφορά αποκλειστικά τα δικά της πάνελ (European commission DG ENV, 2011). Η ανακύκλωση της First Solar έχει σχεδιαστεί για να προσεγγίζει ποσοστά ανάκτησης ημιαγωγικού υλικού περίπου στο 95% και γυαλιού περίπου στο 90%. Το γυαλί που ανακτάται πρόκειται να επαναχρησιμοποιηθεί στην παραγωγή νέων προϊόντων.

Τα βήματα της διαδικασίας ανακύκλωσης που ακολουθεί η εταιρεία First Solar, σε γενικές γραμμές, είναι τα εξής:

- ☐ **Χρήση τεμαχιστή** για το σπάσιμο του γυαλιού σε κομμάτια και στη συνέχεια χρήση σφυρόμυλου (hammer mill) για την περαιτέρω μείωση του μεγέθους του γυαλιού σε **κομμάτια 4-5mm**.
- ☐ **Αφαίρεση του ημιαγωγού** από το συνολικό πάνελ σε περιστρεφόμενο τύμπανο έκλουσης **με τη χρήση διαλύματος θειϊκού οξέος (H_2SO_4) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2)**. Στη συνέχεια, χρήση ταξινομητή (classifier) για το διαχωρισμό του γυαλιού από το υγρό διάλυμα.
- ☐ **Διαχωρισμός του γυαλιού από τη ρητίνη EVA με τη χρήση οθόνης δόνησης**.
- ☐ **Έκπλυση του γυαλιού** με σκοπό την αφαίρεση πιθανών υπολειμμάτων ημιαγωγικού υλικού που βρίσκεται προσκολλημένο στο γυαλί.
- ☐ **Κατακρήμνιση των διαχωρισθέντων συστατικών μετάλλων** χρησιμοποιώντας **υπεροξείδιο του νατρίου (sodium hydroxide)** και στη συνέχεια συγκέντρωση σε δεξαμενή πάχυνσης. Από τη δεξαμενή πάχυνσης συλλογή του στρώματος που έχει συγκεντρωθεί στον πυθμένα και αποθήκευση για περαιτέρω επεξεργασία και ανάκτηση μετάλλων (Klugmann-Radziemska, 2013).

2.6.2 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών στην εταιρεία Deutsche Solar AG

Η Deutsche Solar λειτουργεί από το 2003, εδρεύει στη Γερμανία και ασχολείται με φωτοβολταϊκά 1ης γενιάς (κρυσταλλικού πυριτίου) (**European commission DG ENV, 14 April 2011**). Στην Deutsche Solar η διαδικασία στοχεύει κυρίως στην ανακύκλωση των ηλιακών κελιών (wafers), και όχι τόσο στην ανάκτηση του γυαλιού.

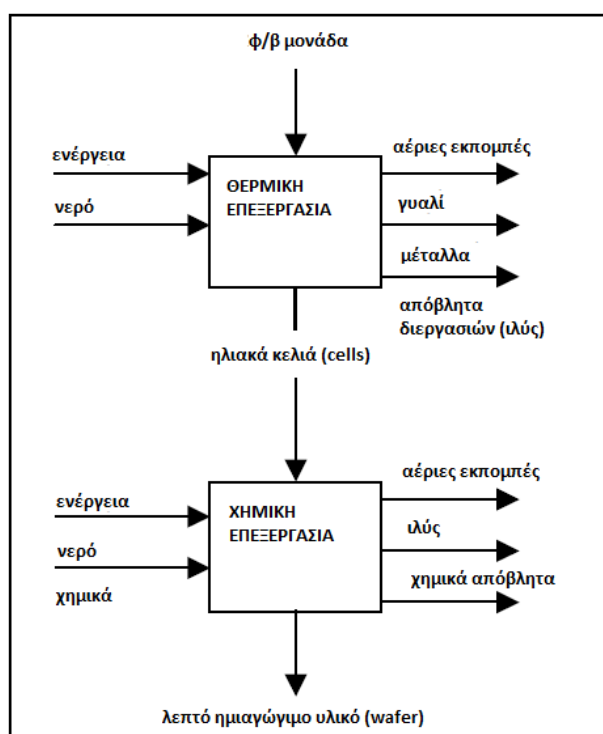
Η διαδικασία ανακύκλωσης που βρίσκεται σε πιλοτικό στάδιο, είναι η ακόλουθη:

❑ Αρχικά, στο στάδιο θερμικής επεξεργασίας **σε ειδικό φούρνο επιτυγχάνεται η καύση του πολυμερούς (EVA)**. Κατά την καύση της EVA, οι διάφορες στρώσεις από τις οποίες αποτελείται η δομή του φωτοβολταϊκού διαχωρίζονται.

❑ Μετά την ανάκτηση του ηλιακού κελιού, ακολουθεί μια διαδικασία **χημικής έκπλυσης** για την απομάκρυνση της επιμετάλλωσης, του αντιαντακλαστικού στρώματος και της ένωσης p-n.

❑ Το καθαρό πλέον ηλιακό κελί, που είναι το τελικό προϊόν της διαδικασίας ανακύκλωσης, δύναται να εισαχθεί σε μια νέα γραμμή παραγωγής ηλιακών κελιών και να αποτελέσει εκ νέου μέρος μιας φωτοβολταϊκής μονάδας (**Müller, 2005; Wild-Scholten et al., 2005**).

Η διαδικασία, οι απαιτήσεις εισόδου και οι περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις που αυτή η μέθοδος επιφέρει παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 1.

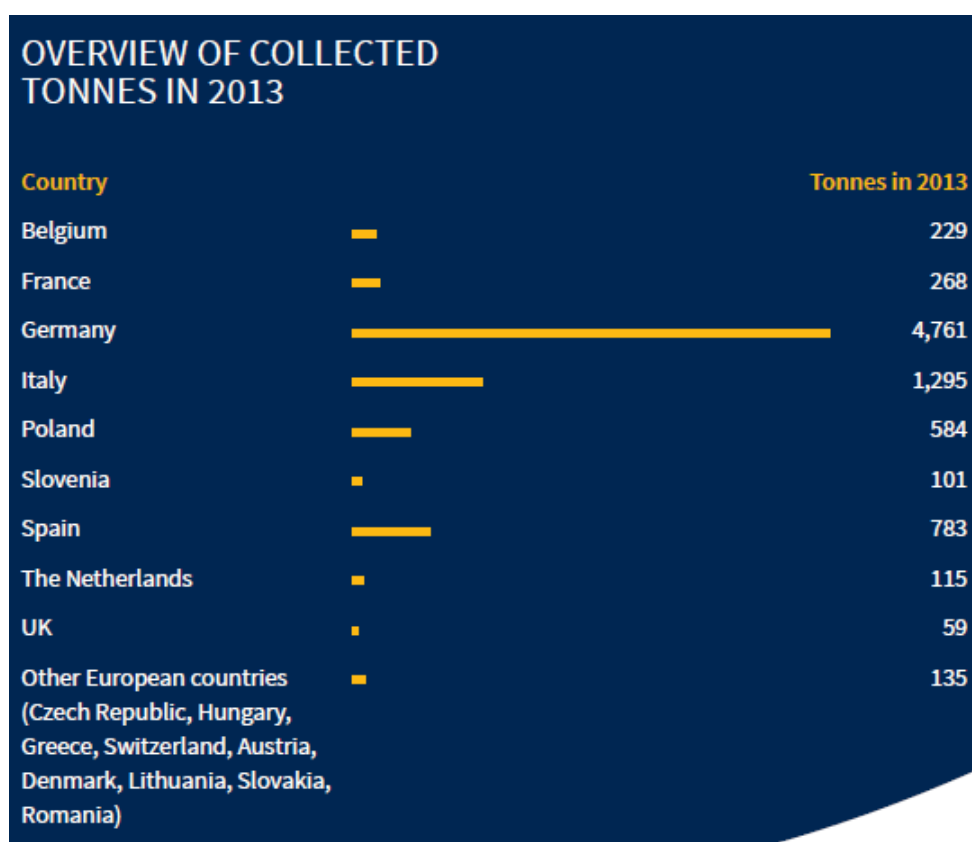


Διάγραμμα 1: Σημαντικές εισοδοι και έξοδοι κατά τη διαδικασία ανακύκλωσης της Deutsche Solar (αναδιαμόρφωση από Müller, 2005)

2.7 Υφιστάμενη κατάσταση για την ανακύκλωση φ/β στην Ευρώπη

Μέχρι την ένταξη της διαχείρισης των φ/β αποβλήτων στον κανονισμό των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων (WEEE Directive, Οδηγία 2012/19/ΕΕ) και την καθιέρωση της υπευθυνότητας του παραγωγού ως προς τη σωστή διάθεση του αποβλήτου, **η διαδικασία της ανακύκλωσης είχε καθαρά εθελοντικό χαρακτήρα**. Οι δυο πιο διαδεδομένες μέθοδοι ανακύκλωσης εθελοντικού χαρακτήρα, που έχουν τεθεί σε λειτουργία ύστερα από έλεγχο, είναι εκείνες της Deutsche Solar και της First Solar.

Με την ένταξη των αποβλήτων φ/β στην Οδηγία WEEE Directive, η **PV Cycle**, η οποία αποτελούσε από το 2007 που ιδρύθηκε μια μη κερδοσκοπική οργάνωση, **έγινε από το 2014 το επίσημο κέντρο συντονισμού της ανακύκλωσης των φωτοβολταϊκών πάνελ στην Ευρώπη**. Το 2013 η PV Cycle επεκτείνεται και αριθμεί 324 σημεία συλλογής αποβλήτων φωτοβολταϊκών σε όλη την Ευρώπη (8 από τα οποία βρίσκονται στην Ελλάδα), καταφέροντας έτσι να συλλέξει 3065 τόνους αποβλήτων φ/β. Οι τόνοι αποβλήτων που έχει συλλέξει από το 2010 που τέθηκε σε λειτουργία το σχέδιό της, παρουσιάζονται για το σύνολο της Ευρώπης στην Εικόνα 1 (**PV Cycle, 2013**).



Εικόνα 1: Συνολική ποσότητα αποβλήτων φωτοβολταϊκών που συνέλεξε η PV Cycle το χρονικό διάστημα 2010-2013 (PV Cycle, 2013)

Σύμφωνα με τα στοιχεία της PV Cycle (εικόνα 1), γίνεται σαφές πως η Γερμανία κατέχει τα ινία στην παραγωγή αποβλήτων φ/β (βάσει της μάζας), με 4761 τόνους για το χρονικό διάστημα 2010 έως 2013. Στην κατάταξη ακολουθεί η Ιταλία με 1295 τόνους και η Ισπανία με 783 τόνους. Όσον αφορά την Ελλάδα, αυτή συγκαταλέγεται στην κατηγορία “Other European Countries”, όπου μαζί με την Τσεχία, Ουγγαρία, Αυστρία, κ.α. συμπληρώνει τους 135 τόνους. Από τα στοιχεία προκύπτει ότι η Ελλάδα ως τώρα έχει μια πολύ μικρή συμμετοχή στην παραγωγή φ/β αποβλήτων στην Ευρώπη.

2.8 Υφιστάμενη κατάσταση για την ανακύκλωση φ/β στην Ελλάδα

Η παραγωγή των φ/β αποβλήτων προς το παρόν είναι περιορισμένη καθώς η εγκατάσταση των πρώτων φ/β πλαισίων στην Ελλάδα έγινε τη δεκαετία του 1990. Ωστόσο, η μεγαλύτερη εγκατάσταση των φ/β σημειώθηκε περίπου το 2010 με το Νόμο 3851/2010 «Επιτάχυνση της ανάπτυξης των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής και άλλες διατάξεις σε θέματα αρμοδιότητας του Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής» (ΦΕΚ 85/Α/04.06.2010).

Ως τώρα ο κύριος τρόπος διάθεσης των φ/β αποβλήτων ήταν η ανεξέλεγκτη διάθεσή τους σε ΧΥΤΑ. Ωστόσο, με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΕ για τα ΑΗΗΕ, η Ελλάδα, όπως και οι άλλες Ευρωπαϊκές χώρες είναι υποχρεωμένες να συμμορφωθούν με αυτήν και να εντάξουν την ανακύκλωση των φ/β πάνελ στο πρόγραμμά τους.

Η Ελλάδα συμμετέχει στην ανακύκλωση των φ/β μόνο μέσω του οργανισμού PV Cycle, ως εγγεγραμμένο μέλος της, διαθέτοντας 8 σημεία συλλογής των αποβλήτων φ/β (PV Cycle, 2013). Δεδομένου ότι πρόκειται για μια μικρή χώρα που σημειώνει ελάχιστη βιομηχανική δραστηριότητα, δεν υπάρχει εργοστάσιο για την ανακύκλωση φωτοβολταϊκών. Συνεπώς, η διαδικασία ανακύκλωσης δεν λαμβάνει χώρα στην Ελλάδα, αλλά σε εργοστάσια ανακύκλωσης της PV Cycle που βρίσκονται στις διάφορες χώρες της Ευρώπης.

2.9 Κατηγοριοποίηση φωτοβολταϊκών μονάδων (1^η, 2^η και 3^η γενιά)

Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση της αγοράς για ένα καλύτερο προϊόν το οποίο θα συνδυάζει το ελάχιστο κόστος κατασκευής και λειτουργίας με τη μέγιστη δυνατή αποδοτικότητα οδηγεί σε όλο και περισσότερες δοκιμές υλικών κατασκευής, τρόπων κατασκευής και μεθόδων. Συνεπώς, υπάρχει ένα μεγάλο εύρος διαθέσιμων τεχνολογιών στις οποίες εντάσσονται τα φ/β και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες (τρεις γενιές φωτοβολταϊκών) ως εξής (**Paiano, 2015; European commission DG ENV, 2011**):

Φωτοβολταικά 1ης γενιάς (φωτοβολταικά κρυσταλλικού πυριτίου, c-Si):

Φ/β 1 ^{ης} γενιάς	Χαρακτηριστικά
Φ/β μονοκρυσταλλικού πυριτίου (sc-Si)	1.Παρουσιάζουν μεγάλη απόδοση, η οποία οφείλεται στην ενεργειακή πυκνότητα, και για πλαίσια εμπορίου είναι 13-19%
	2.Κατασκευάζονται από υψηλής καθαρότητας πυρίτιο και παράγονται με μια πολύπλοκη διαδικασία
	3.Χαρακτηρίζονται από υψηλό κόστος κατασκευής και γι' αυτό συναντώνται σε μικρότερα ποσοστά στην αγορά σχετικά με τα mc-Si
Φ/β πολυκρυσταλλικού πυριτίου (mc-Si)	1.Το πυρίτιο δεν είναι υψηλής καθαρότητας και είναι εμφανείς οι διαφορετικές μονοκρυσταλλικές περιοχές στην επιφάνειά του
	2.Η απόδοση στο εμπόριο είναι 10-14%
	3.Είναι η πιο διαδεδομένη κατηγορία του εμπορίου
Ταινία πυριτίου (Ribbon-Si)	1.Δεν καταναλώνεται μεγάλη ποσότητα πυριτίου γιατί χρησιμοποιούνται λεπτά φύλλα (μείωση χρήσης περίπου 50% σε σχέση με τα c-Si)
	2.Δεν χρησιμοποιείται πυρίτιο υψηλής καθαρότητας
	3.Η απόδοση είναι περίπου στο 13%

Πίνακας 2: Φωτοβολταικά 1ης γενιάς και τα χαρακτηριστικά τους

Φωτοβολταικά 2ης γενιάς (φωτοβολταικά στοιχεία λεπτού υμενίου ή thin-film):

Φ/β 2 ^{ης} γενιάς	Χαρακτηριστικά
Άμορφου πυριτίου (a-Si)	1.Το πυρίτιο δεν είναι υψηλής καθαρότητας
	2. Η απόδοση κυμαίνεται στο 4-8% και είναι πολύ χαμηλότερη από των c-Si
	3.Αποτελείται από ένα πολύ λεπτό στρώμα πυριτίου και γι' αυτό είναι πιο οικονομικό
Τελλουριούχου Καδμίου (CdTe)	1.Ως ημιαγωγικό υλικό χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός καδμίου και τελλουρίου
	2.Η κατηγορία αυτή δημιουργεί ανησυχία για την τοξικότητα του καδμίου και την περιορισμένη ποσότητα τελλουρίου
	3.Η απόδοση είναι περίπου 6-8% στα πλαίσια εμπορίου
Χαλκού-Ινδίου-Γαλλίου-Δισεληνίου (CIGS)	1.Υψηλό κόστος κατασκευής λόγω πολύπλοκων διαδικασιών και λόγω χρήσης ακριβών και σπάνιων υλικών
	2.Η απόδοση κυμαίνεται στο 7-12% για πλαίσια εμπορίου και κοντά στο 20% σε εργαστηριακή κλίμακα

Πίνακας 3: Φωτοβολταικά 2ης γενιάς και τα χαρακτηριστικά τους

Φωτοβολταϊκά 3ης γενιάς:

Πρόκειται για τεχνολογίες οι οποίες είτε αρχίζουν σταδιακά να κάνουν την εμφάνισή τους στο εμπόριο, είτε βρίσκονται ακόμη σε στάδιο ερευνών.

Φ/β 3 ^{ης} γενιάς	Χαρακτηριστικά
Συγκεντρωτικά φ/β (CPV, Concentrator Photovoltaics)	1. Συγκεντρώνουν τις ηλιακές ακτίνες στα κελιά με τη χρήση φακών
	2. Παρουσιάζουν αυξημένη απόδοση περίπου στο 25%
	3. Ως ημιαγώγιμα υλικά χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες ακριβών υλικών που παρουσιάζουν υψηλή απόδοση, όπως είναι το πυρίτιο ή στοιχεία της III και IV στήλης του περιοδικού πίνακα (γενικά χρησιμοποιείται GaAs)
Ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψέλες (Dye-sensitized)	1. Χρησιμοποιείται κυρίως TiO ₂ (οξείδιο τιτανίου) το οποίο καλύπτεται από μια χρωστική ουσία που απορροφά το φως
	2. Παρουσιάζουν γενικά μεγάλο κόστος
Οργανικά φ/β (Organic Solar Cells)	1. Κατασκευάζονται από βιοδιασπώμενα υλικά (π.χ. οργανικά πολυμερή)
	2. Χαμηλό κόστος κατασκευής λόγω της μικρής ποσότητας υλικών και της δυνατότητας επεξεργασίας σε χαμηλή θερμοκρασία
	3. Η απόδοση είναι περίπου στο 5%
	4. Παρουσιάζουν προβλήματα ως προς την υποβάθμιση των κυττάρων τους
Υβριδικά φ/β (Hybrid cells)	1. Κατασκευάζονται από τις φ/β τεχνολογίες που υπάρχουν με το συνδυασμό διαφόρων ημιαγώγιμων υλικών (είναι δυνατή η χρήση συνδυασμού οργανικού και ανόργανου ημιαγωγού)
	2. Παρουσιάζουν αυξημένη απόδοση
Παθητικοποιημένα φ/β: PERC και PERL*	1. Η κατηγορία αυτή βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο λόγω του μεγάλου κόστους που απαιτεί
	2. Αναμένεται να έχει απόδοση πάνω από 20%

Πίνακας 4: Φωτοβολταϊκά 3ης γενιάς και τα χαρακτηριστικά τους

(*PERC=Passivated Emitter and Rear Cell, PERL=Passivated Emitter and Rear Locally diffused)

2.10 Επικίνδυνες ουσίες και πολύτιμα στοιχεία που εμπεριέχονται στα φ/β πάνελ

2.10.1 Επικίνδυνες ουσίες στα φ/β πάνελ

Η παρουσία τοξικών στοιχείων σε είδη Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού εξοπλισμού έχει επιβεβαιωθεί από μελέτες στο παρελθόν (Savvilotidou et al., 2015; Kolias et al., 2014; Maragkos et al., 2013). Ομοίως, επικίνδυνες και τοξικές ουσίες, οι οποίες κατά την ανεξέλεγκτη εναπόθεσή τους μπορούν να διαφύγουν και να προκαλέσουν κίνδυνο στο περιβάλλον και στον άνθρωπο, εμπεριέχονται στα φ/β πλαίσια.

Πιο συγκεκριμένα, ο Pb και το Cd είναι δύο στοιχεία τα οποία ανήκουν στα τοξικά μέταλλα και απαντώνται σε κάποιες από τις κατηγορίες φωτοβολταϊκών:

a-Si: Στην κατηγορία αυτή δεν εμπεριέχονται τοξικά μέταλλα, όπως ο Pb και το Cd.

c-Si: Η κόλλα που χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση των μετάλλων (strings) του κελιού περιέχει περίπου 36% Pb. Επιπλέον, ίχνη Pb και πιθανόν Cd μπορεί να υπάρχουν στο υλικό που χρησιμοποιείται κατά τη χάραξη της μπροστινής και της πίσω επαφής. Ωστόσο, το ποσοστό αυτό θεωρείται μικρό (0,2mg/W) συγκριτικά με

εκείνο που υπάρχει στις μεταλλικές κορδέλες (strings) του κελιού (19,8mg/W).

Cu(In,Ga)Se₂: Σε αυτού του είδους την τεχνολογία το ημιαγώγιμο υλικό δεν περιέχει μέταλλα. Ωστόσο, τα περισσότερα CIGS περιέχουν την ένωση CdS σε μια στρώση πάχους περίπου 50nm ως buffer layer πίσω από τη στρώση ZnO που χρησιμοποιείται ως Transparent Conductive Oxide (TCO) στην μπροστινή επιφάνεια του πάνελ.

CdTe: Στην περίπτωση αυτή το ημιαγώγιμο υλικό, πάχους περίπου 4μm, είναι τοξικό (**Werner, 2011**). Όσον αφορά τα φ/β CdTe έχουν διεξαχθεί αρκετές έρευνες και υπάρχουν πολλές βιβλιογραφικές μελέτες που έχουν αναφερθεί στην τοξικότητα του CdTe (**Cyrs et al., 2014; Fthenakis V., 2000; Paiano A., 2015**).

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι ποσότητες Pb, Cd και Te που εμπεριέχονται σε κάθε κατηγορία φωτοβολταϊκών.

Technology	Pb (mg/W)	CdTe (mg/W)	Cd (mg/W)	Te (mg/W)
a-Si				
c-Si	20			
Cu(In,Ga)Se ₂			0.18	
CdTe		129	61	68
		167	73	94

Πίνακας 5: Τοξικές ουσίες στα φωτοβολταϊκά (Werner, 2011)

Παρατίθενται κάποιες πληροφορίες αναφορικά με τα στοιχεία Pb και Cd:

Μόλυβδος:

Ο μόλυβδος είναι πολύ τοξικός για τους ανθρώπους, τα ζώα (και κυρίως για ολόκληρο τον υδάτινο πληθυσμό) και τα φυτά. Τα αποτελέσματα της τοξικής επίδρασης διαφοροποιούνται σύμφωνα με τον τρόπο που ο μόλυβδος έρχεται σε επαφή με τον οργανισμό (π.χ. μέσω εισπνοής, μέσω λήψης τροφής, κ.α.) και θεωρούνται μη αντιστρέψιμα. Για τους ανθρώπους η έκθεση στο μόλυβδο καλύπτει ένα μεγάλο εύρος επιπτώσεων συμπεριλαμβανομένων των καταστροφών του νευρικού και του αιμοποιητικού συστήματος (blood system), των επιδράσεων στο συκώτι και το αναπαραγωγικό σύστημα. Μεγάλη ανησυχία παρουσιάζει η επίδραση της έκθεσης των παιδιών σε μικρή ποσότητα μολύβδου, ικανή να προκαλέσει βλάβες στην ανάπτυξη του εγκεφάλου και του κεντρικού νευρικού συστήματος, κάτι το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε εγκεφαλική βλάβη (**Greenpeace, 2005**).

Κάδμιο:

Το κάδμιο συσσωρεύεται στο περιβάλλον κυρίως μέσω της έκπλυσής του στο υπόγειο και στο επιφανειακό νερό των ΧΥΤΑ. Σε πολλές χώρες έχουν θεσπιστεί όρια για τις ενώσεις του καδμίου καθώς αυτές θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικές για τα ψάρια και για άλλα ζώα, ενώ μπορούν να περάσουν στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας. Επιπλέον, το κάδμιο σχετίζεται με αρκετές ανθρώπινες ασθένειες και ειδικότερα με την καταστροφή των πνευμόνων, των νεφρών και των

οστών, ενώ παράλληλα έχει τη δυνατότητα να συσσωρεύεται στο σώμα (αφού εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό, παραμένει για δεκαετίες) (**McDonald and Pearce, 2010**).

2.10.2 Σπάνια και πολύτιμα στοιχεία στα φ/β πάνελ

Εκτός από επικίνδυνες ουσίες, ορισμένα φ/β πάνελ περιέχουν επιπλέον πολύτιμα και σπάνια στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους. Είναι λοιπόν σαφές πως το οικονομικό κέρδος που προκύπτει από την ανάκτηση τέτοιων στοιχείων (π.χ. ίνδιο) αποτελεί ένα βασικό παράγοντα για την εδραίωση της ανακύκλωσης των αποβλήτων φ/β πλαισίων από τις κατασκευαστικές εταιρείες.

Στα φ/β τύπου CIGS ως ημιαγώγιμα υλικά χρησιμοποιούνται το **Ίνδιο** (In) και το **Γάλλιο** (Ga), τα οποία συμπεριλαμβάνονται στη λίστα των πιο σπάνιων υλικών της Ευρώπης. Συνεπώς, η ανάκτηση και η επαναχρησιμοποίησή τους είναι εξέχουσας σημασίας. Οι **Rocchetti και Beolchini** έχουν κάνει έρευνα σχετικά με τις μεθόδους ανακύκλωσης των δυο αυτών σπάνιων στοιχείων από φ/β πάνελ CIGS χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους, όπως έκπλυση με οξέα, χρήση διαλυτών, θερμική επεξεργασία κ.α., για τα διάφορα στάδια επεξεργασίας (**Rocchetti and Beolchini, 2015**). Αξίζει να σημειωθεί πως στο παρελθόν έχουν εκπονηθεί μελέτες σχετικές με την ανάκτηση του In από άλλου είδους ΑΗΗΕ, π.χ. απόβλητα οθονών LCD's (**Savvilotidou et al., 2015**). Τα υψηλά ποσοστά ανάκτησης In λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του συγκεκριμένου στοιχείου ενθαρρύνουν την ανάκτησή του και από CIGS είτε CIS πλαίσια.

Ακόμη, το τελλούριο (Te) το οποίο χρησιμοποιείται ως ημιαγώγιμο υλικό σε φ/β CdTe είναι ένα σπάνιο στοιχείο. Εξάντληση Te δεν είναι πιθανόν να συμβεί άμεσα, ωστόσο ενδέχεται να παρουσιαστούν προσωρινές ελλείψεις στις προμήθειες αυτού, οι οποίες πρόκειται να προκαλέσουν ανάλογη αύξηση του κόστους του υλικού. Λόγω των παραπάνω, η βιομηχανία κατασκευής φ/β πάνελ CdTe πραγματοποιεί έρευνες με κατεύθυνση την ανακύκλωση αυτών των πάνελ για την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίησή του (**Marwede and Reller, 2012**).

2.11 Φωτοβολταϊκά άμορφου πυριτίου

Στο κεφάλαιο 2.11 δίνεται έμφαση στα χαρακτηριστικά, τη δομή και τη λειτουργία των συγκεκριμένων κατηγοριών φ/β που μελετώνται στην παρούσα εργασία.

2.11.1 Από τα a-Si φ/β κελιά στα a-Si:H

Κατά τις πρώτες εφαρμογές κελιών a-Si παρατηρήθηκε μειωμένη φωτοαγωγιμότητα του υλικού, καθιστώντας το ακατάλληλο για τη χρήση στην κατασκευή συσκευών. Η μειωμένη φωτοαγωγιμότητα οφείλεται στην ατομική δομή του a-Si λόγω της αδυναμίας σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών για όλα τα ηλεκτρόνια σθένους του (**Singh and Shimakawa, 2003**).

Βάσει μελετών που πραγματοποιήθηκαν από τους **Carlson και Wronski**, παρατηρήθηκε πως οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες του a-Si που παράγεται με την τεχνική της εναπόθεσης πλάσματος είναι ανώτερες από εκείνες του a-Si που παράγεται με απλή

εξάτμιση πυριτίου. Στη σύγχρονη εποχή, για τη βελτίωση της φωτοαγωγιμότητας του υλικού χρησιμοποιείται η τεχνική της υδρογονοποίησης (βασισμένη στις μελέτες των Carlson & Wronski) για την παραγωγή υδρογονωμένου άμορφου πυριτίου (**a-Si:H**). Η εξήγηση της συμπεριφοράς του υλικού που ανακάλυψαν οι Carlson & Wronski οφείλεται στο ότι τα άτομα υδρογόνου δεσμεύουν τα ηλεκτρόνια σθένους που δεν είχαν σχηματίσει ομοιοπολικό δεσμό, συμβάλλοντας σημαντικά στη βελτίωση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του υλικού (**Deng and Schiff, 2003**).

2.11.2 Ηλιακά κελιά πολλαπλών διασταυρώσεων (multi-junction solar cells)

Στα φωτοβολταϊκά άμορφου πυριτίου δύναται να χρησιμοποιηθούν περισσότερα από ένα στρώματα επαφών (ηλιακά κελιά πολλαπλών διασταυρώσεων), με σκοπό την αύξηση της απόδοσής τους.

Έτσι, αυτά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- ☐ Single-junction
- ☐ Tandem
- ☐ Triple-junction

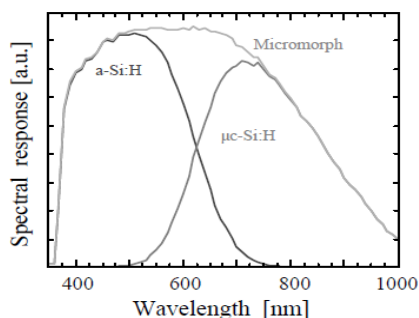
Τα ηλιακά κελιά πολλαπλών διασταυρώσεων (tandem και triple-junction cells) χρησιμοποιούνται ευρέως στην τεχνολογία του άμορφου πυριτίου καθώς παρουσιάζουν υψηλότερη σταθεροποιημένη απόδοση από εκείνη που παρουσιάζουν τα κελιά single-junction άμορφου πυριτίου. Για την κατασκευή τους υπάρχει μια πληθώρα συνδυασμών υλικών και μεθόδων. Δυο από τους πιο συνηθισμένους συνδυασμούς είναι εκείνοι του a-Si:H με a-Si:Ge που συναντάται τόσο σε διπλή, όσο και σε τριπλή διασταύρωση, καθώς και του a-Si:H με $\mu\text{c-Si:H}$ σε διπλή διασταύρωση. **Το φωτοβολταϊκό άμορφου πυριτίου της Sharp που εξετάζεται στην παρούσα εργασία είναι tandem a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ και για το λόγο αυτό θα αναλυθεί μόνο αυτός ο συνδυασμός στη συνέχεια (Deng and Schiff, 2003).**

2.11.3 Φωτοβολταϊκά tandem a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$

Τα φωτοβολταϊκά διπλής διαστάυρωσης (tandem) a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ αποτελούν έναν καλό συνδυασμό για την επίτευξη υψηλής απόδοσης. Ένας παράγοντας που συμβάλλει σε αυτό είναι ότι το μικροκρυσταλλικό πυρίτιο ($\mu\text{c-Si:H}$) είναι ένα σταθερό

υλικό, δηλαδή δεν παρουσιάζει το φαινόμενο της υποβάθμισης κατά την έκθεσή του στο φως (Stea-bler-Wronski effect) όπως συμβαίνει στο a-Si:H. Επιπλέον, είναι σαφές πως ο συνδυασμός των δύο υλικών με διαφορετική φασματική απόκριση ακτινοβολίας το καθένα, αυξάνει την απόδοση.

Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζεται η αυξημένη φασματική απόκριση του μικροκρυσταλλικού πυριτίου στην περιοχή κοντά στην υπέρυθη ακτινοβολία (700-1000nm) (**Shah et al., 2003**).



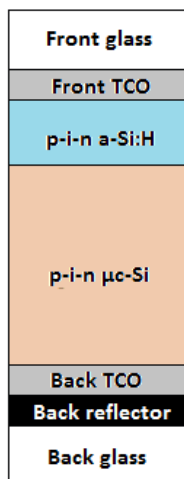
Διάγραμμα 2: Τυπική φασματική απόκριση ενός ηλιακού κελιού a-Si:H/μc-Si:H (Shah et al., 2003)

2.11.4 Δομή φωτοβολταϊκού tandem a-Si:H/μc-Si:H

Το φωτοβολταϊκό a-Si:H/μc-Si:H αποτελείται από ένα μπροστινό γυαλί καλυμμένο με ένα στρώμα TCO (Transparent Conducting Oxide), το οποίο τοποθετείται πάνω στο γυαλί με τη μέθοδο LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Στο παρελθόν τα πιο διαδεδομένα στρώματα TCO ήταν το οξείδιο του κασσιτέρου (SnO₂) και το ITO (indium tin oxide). Στην πιο σύγχρονη εποχή το TCO που χρησιμοποιείται συνηθέστερα σε φ/β άμορφου πυριτίου είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), καθώς και η ενισχυμένη μορφή αυτού με προσθήκη Αργίλου (ZnO:Al) (**Müller, 2004**).

Εν συνεχεία, πάνω στο TCO εναποτίθεται το στρώμα πυριτίου (a-Si:H/μc-Si:H) με την τεχνική PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Για την κατασκευή της βασικής δομής των ηλιακών κελιών χρησιμοποιείται η τεχνική της χάραξης με laser, ύστερα από την οποία τοποθετείται η μεταλλική «κορδέλα» καλωδίωσης (metal ribbon wiring), ένα στρώμα TCO και μια μεταλλική επιφάνεια υψηλής ανακλαστικότητας. Η μεταλλική επιφάνεια υψηλής ανακλαστικότητας αποτελείται συνήθως από αργίλιο (Al) ή άργυρο (Ag), με προτιμότερη τη χρήση Al δεδομένου ότι είναι πιο οικονομικό στην αγορά και παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες πρόσφυσης (**Müller, 2004**). Τέλος, τοποθετείται μια στρώση EVA πάνω στην οποία προσαρμόζεται το πίσω γυαλί και πίσω από αυτό τοποθετείται το junction-box (**Tsai & Tsai, 2014 ; NexPower, 2014**).

Η δομή του φωτοβολταϊκού a-Si:H/μc-Si:H φαίνεται στο Διάγραμμα 3.



Διάγραμμα 3: Σχηματικό διάγραμμα της δομής ενός tandem a-Si:H/μc-Si ηλιακού κελιού thin-film (αναδιαμόρφωση από Tsai and Tsai, 2014)

2.11.5 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών άμορφου πυριτίου

Η ανακύκλωση φωτοβολταϊκών άμορφου πυριτίου βρίσκεται σε πολύ πρώιμο στάδιο και δεν υπάρχουν σχετικές έρευνες που να αφορούν συγκεκριμένα την ανακύκλωση αυτού του είδους (**Klugmann-Radziemska, 2013**). Το γεγονός αυτό οφείλεται ενδεχομένως στο ότι τα φ/β άμορφου πυριτίου θεωρούνται πιο φιλικά προς το περιβάλλον σε σχέση με άλλα είδη, καθώς δεν περιλαμβάνουν τοξικά στοιχεία, όπως για παράδειγμα το κάδμιο που εμπεριέχεται στα φ/β CdTe. Συν τοις άλλοις, για την κατασκευή τους δεν χρησιμοποιούνται ακριβά και σπάνια υλικά, όπως για παράδειγμα το ίνδιο και το σελήνιο που εμπεριέχονται στα φ/β CIS.

Για τους παραπάνω λόγους και έχοντας ως κύριο γνώμονα το οικονομικό κέρδος οι εταιρείες δεν έχουν προχωρήσει στην ανακύκλωση σε αυτό το είδος. Ωστόσο, αυτή θα πρέπει να διερευνηθεί, καθώς η παραγωγή αποβλήτων αναμένεται αυξημένη στα επόμενα χρόνια. Οι έρευνες θα πρέπει να επικεντρωθούν στην αξιοποίηση αν όχι όλων των μερών του (ενδεχομένως οικονομικά ασύμφορη διαδικασία) τουλάχιστον κάποιων από αυτά, ή έστω να εφαρμοστεί συστηματικά κάποιου είδους επεξεργασία πριν την εναπόθεσή τους (**Auer, 2015**).

2.12 Φωτοβολταϊκά Χαλκού-Ινδίου-Δισεληνίου (CIS)

2.12.1 Δομή φωτοβολταϊκών CIS

Το φωτοβολταϊκό τύπου CIS αποτελείται από μια μπροστινή γυάλινη επιφάνεια πάνω στην οποία βρίσκεται μια στρώση TCO. Σε αυτή την κατηγορία φ/β η στρώση TCO αποτελείται από δύο επιμέρους στρώματα με διαφορετικές ιδιότητες το καθένα με σκοπό την κατασκευή φ/β υψηλής απόδοσης.

Η πρώτη στρώση είναι ένα εξαιρετικά αγώγιμο υλικό για χαμηλής αντίστασης επαφή και ένα πολύ λεπτότερο στρώμα υψηλής αντίστασης (Buffer Layer) για την ελαχιστοποίηση των ρευμάτων μέσω των οπών του window layer. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι TCO που χρησιμοποιούνται, με τα αντίστοιχα στοιχεία για την αντίσταση και τη διαφάνειά τους, φαίνονται στον Πίνακα 6.

Material	Resistivity (Ω cm)	Transparency (%)
SnO ₂	8×10^{-4}	80
In ₂ O ₃ :Sn (ITO)	2×10^{-4}	>80
In ₂ O ₃ :Ga (IGO)	2×10^{-4}	85
In ₂ O ₃ :F	2.5×10^{-4}	85
Cd ₂ SnO ₄ (CTO)	2×10^{-4}	85
Zn ₂ SnO ₄ (ZTO)	10^{-2}	90
ZnO:In	8×10^{-4}	85

Πίνακας 6: Τυπική αντίσταση και μετάδοση (στο οπτικό φάσμα) για διάφορα υλικά TCO που έχουν διερευνηθεί για εφαρμογές σε φ/β κελιά thin-film (Chopra et al., 2004)

Ως window layer στα ηλιακά κελιά CIGS χρησιμοποιείται συνήθως ένα στρώμα CdS, το οποίο εναποτίθεται πάνω στο CIGS με την τεχνική CBD (Chemical Bath Deposition). Ωστόσο, στην προσπάθεια αντικατάστασης του στρώματος CdS λόγω της τοξικότητας του καδμίου, έχει διερευνηθεί η χρήση εναλλακτικών τύπων window layers, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Alternate buffer Material	Deposition technique
In _x Se _y , In ₂ Se ₃	Co-evaporation
Ga _x Se _y , Ga ₂ S ₃ , Ga ₂ Se ₃	Co evaporation
In(OH) _x S _y , In(OH) ₃	CBD
ZnIn _x Se _y	ALD
Sn(S ₂ O) ₂	Spray
ZrO ₂	CBD, PLD
ZnO, GaZnO, ZnO:B	RF/DC/DC sputtering
ZnSe, ZnS	Sputter, co-evaporation
(ZnCd)S	Spray, PVD, CBD
a-CdS:O	Sputtering

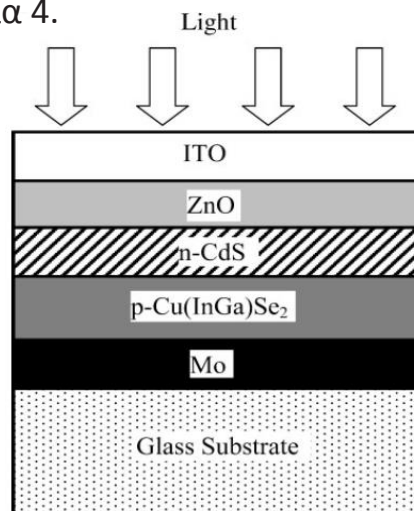
Πίνακας 7: Εναλλακτικά window layers που διερευνήθηκαν για εφαρμογές σε φ/β κελιά thin-film (Chopra et al., 2004)

Το φ/β κελί αποτελείται από την ένωση CuInSe₂, που ανήκει στην κατηγορία I-III-VI χαλκοκυριτικών υλικών, με ενεργειακό διάκενο 1eV και έχει αποδειχθεί πως είναι ένα από τα πιο απορροφητικά ημιαγώγιμα υλικά. Η δημιουργία κραμάτων CuInSe₂ και Ga, Al ή S αυξάνει το ενεργειακό διάκενο και προκύπτει υλικό υψηλής απόδοσης που χρησιμοποιείται σε διάφορες συσκευές.

Στη διαμόρφωση του υποστρώματος των ηλιακών κελιών CIGS χρησιμοποιείται το μολυβδένιο (Mo) ως το υλικό που έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα λόγω της σχετικά αδρανούς φύσης του κατά τη διάρκεια των συνθηκών υψηλής διάβρωσης που επικρατούν στην εναπόθεση του ημιαγώγιμου υλικού CIGS. Το Mo σχηματίζει μια ωμική επαφή με το CIGS μέσω του σχηματισμού ενός ενδιάμεσου λεπτού στρώματος

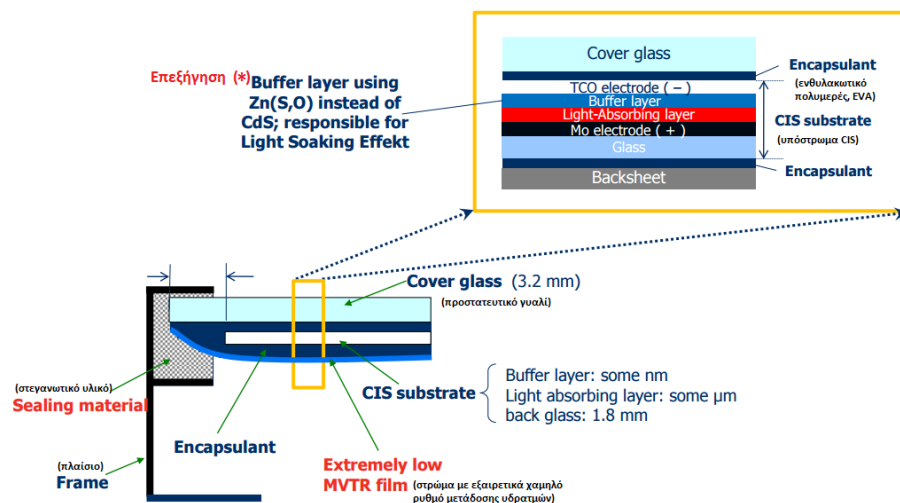
MoSe₂, το οποίο δημιουργείται κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης του CIGS πάνω στο υπόστρωμα (Chopra et al, 2004).

Γενικά, η πιο συνηθισμένη δομή φωτοβολταϊκών τύπου CIGS και CIS είναι αυτή που περιγράφεται στο Διάγραμμα 4.



Διάγραμμα 4: Τυπική δομή ενός thin-film ηλιακού κελιού για την κατηγορία των CIGS (Chopra et al., 2004)

Πιο συγκεκριμένα, η δομή του φωτοβολταϊκού CIS, της εταιρείας Solar Frontier K.K., που εξετάζεται στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται σχηματικά στο Διάγραμμα 5.



Διάγραμμα 5: Δομή φωτοβολταϊκού CIS της Solar Frontier K.K. (αναδιαμόρφωση από Schneider, 2012) Διάγραμμα 5: Δομή φωτοβολταϊκού CIS της Solar Frontier K.K. (αναδιαμόρφωση από Schneider, 2012)

Επεξήγηση (*): Όπως αναφέρεται και στο σχόλιο της εικόνας η εταιρεία έχει συμμορφωθεί με την Οδηγία RoHS που αφορά την αποφυγή χρησιμοποίησης τοξικών στοιχείων και προχώρησε στην αντικατάσταση του CdS με Zn(S,O) που είναι λιγότερο τοξικό.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως για την παραγωγή ανθεκτικών φ/β η συγκεκριμένη εταιρεία χρησιμοποιεί ως ενθυλακωτικό πολυμερές την EVA, τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως στα φ/β κρυσταλλικού πυριτίου 1ης γενιάς (Kushiya, 2014).

2.12.2 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών CIS/CIGS

Για την ανακύκλωση των φ/β CIS έχουν διεξαχθεί έρευνες και πλέον υπάρχουν διαθέσιμες τεχνικές ανακύκλωσης και ανάκτησης των στοιχείων τους τόσο σε πιλοτικό, όσο και σε εμπορικό επίπεδο. Οι **Marwede et al., 2013** αναφέρουν ορισμένες εταιρείες που ανέπτυξαν τέτοιες μεθόδους ανακύκλωσης για φ/β CIS (Metal refinery 5N Plus στον Καναδά, Umicore στη Βουλγαρία, Loser Chemie στη Γερμανία). Εκτός από αυτές τις τεχνικές έχουν διερευνηθεί επιπλέον μέθοδοι ανακύκλωσης των CIS στις ΗΠΑ, στην Ιαπωνία, καθώς και στην Ευρώπη.

Η εταιρεία Solar Frontier K.K. έχει αναπτύξει μια κατάλληλη τεχνολογία ανακύκλωσης για τα φ/β τύπου CIS στα πλαίσια ερευνών του NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization) (**Kushiya, 2014**).

Κεφάλαιο 3°

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας

Ο σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι: α) ο στοιχειακός προσδιορισμός τριών φωτοβολταϊκών πάνελ (1^{ης} και 2^{ης} γενιάς) με έμφαση στα 2^{ης} γενιάς πάνελ, άμορφου πυριτίου (a-Si:H) και Χαλκού-Ινδίου-Δισεληνίου (CIS), και β) ο διαχωρισμός των επιμέρους στρώσεων των φωτοβολταϊκών πάνελ με τη χρήση οργανικών διαλυτών και ανόργανων οξέων σε διάφορες συνθήκες (διαλύτης, θερμοκρασία, αναλογία στερεού:υγρού, αναλογία μίγματος διαλυτικών μέσων, ανάδευση). Απώτερος σκοπός είναι να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες για κάθε είδος φωτοβολταϊκού, στις οποίες επιτυγχάνεται διαχωρισμός των δομικών στοιχείων του φ/β μέσω μίας φιλικής προς το περιβάλλον και οικονομικά βιώσιμης μεθόδου.

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την επίτευξη των επιμέρους στόχων αναπαρίστανται σχηματικά στο Διάγραμμα 6 για τα μέρη (α) και (β) αντίστοιχα.



Διάγραμμα 6: Η πειραματική διαδικασία σε βήματα για τα μέρη (α) και (β) όπως παρουσιάζονται στο σκοπό

3.2 Συλλογή φωτοβολταϊκών πλαισίων

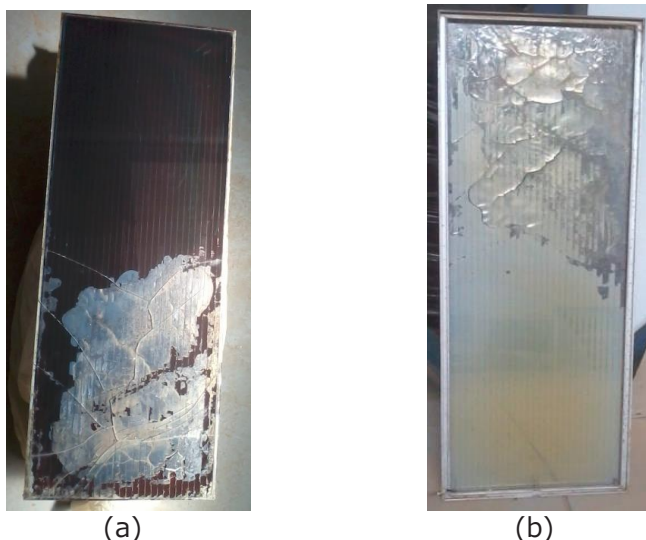
Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει την αναζήτηση και τη μεταφορά των αποβλήτων φωτοβολταϊκών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η δυσκολία της μεταφοράς των πλαισίων από άλλες περιοχές της Ελλάδας περιόρισε την έρευνα εντός των ορίων της Κρήτης. Ωστόσο, στην Κρήτη τα φωτοβολταϊκά τεχνολογίας άμορφου πυριτίου και CIS δεν αποτελούν μεγάλο ποσοστό εγκατεστημένων φωτοβολταϊκών και συνεπώς αντίστοιχα η ανεύρεση αποβλήτων τους, αποδείχθηκε δύσκολη. Η αναζήτηση αφορούσε φωτοβολταϊκά τα οποία είχαν φτάσει στο τέλος του κύκλου ζωής τους.

Εν τέλει συλλέχθηκαν δύο φ/β πλαίσια άμορφου πυριτίου, εκ των οποίων i) το ένα ανήκε στα thin film (a-Si:H) της Sharp, ενώ ii) το άλλο δεν έφερε κάποια ετικέτα, ούτε και σειριακό αριθμό. Με μια πρώτη ματιά το φ/β (ii) προσεγγίζει τα χαρακτηριστικά ενός φ/β a-Si, ωστόσο η συνδεσμολογία αλλά και τα εξωτερικά χαρακτηριστικά του συμπίπτουν με τα αυτά των φωτοβολταϊκών 1^{ης} γενιάς. Συνεπώς, στο εξής θα αναφέρεται ως φ/β «a-Si 1^{ης} γενιάς» στην εργασία (περιλαμβάνοντας τις δύο πιθανές κατηγορίες προέλευσης). Επίσης, συλλέχθηκε iii) ένα φ/β τεχνολογίας Χαλκού-Ινδίου-Δισεληνίου (CIS) της εταιρείας Solar Frontier K.K.

Οι λόγοι για τους οποίους τα τρία πάνελ έφτασαν στο τέλος του κύκλου ζωής τους αναφέρονται κατά σειρά i) θραύση στο μπροστινό γυαλί λόγω ζημιάς στο εξωτερικό πλαίσιο που το περιβάλλει περιμετρικά, ii) φυσική αποδόμηση λόγω καιρικών συνθηκών, iii) μειωμένη απόδοση στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

3.2.1 Φωτοβολταϊκό «1^{ης} γενιάς άμορφου πυριτίου»

Το υπό μελέτη φωτοβολταϊκό (Εικόνα 2 α, β) δεν έφερε ετικέτα προέλευσης και χαρακτηριστικών, όπως ήδη αναφέρθηκε. Οι διαστάσεις του είναι: 915mm x 30,5mm (μήκος x ύψος), ενώ το πάχος του πάνελ προσεγγίζει περίπου το 1cm.



Εικόνα 2: Φωτοβολταϊκό a-Si 1^{ης} γενιάς (α) μπροστινή επιφάνεια και (β) πίσω επιφάνεια

Από την εικόνα είναι εμφανής η αποδόμηση περίπου στο 40% του πάνελ. Στη συνέχεια, θα αναλυθούν τόσο η «πληγείσα περιοχή» του πάνελ, όσο και η «κανονική» για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων από τη μεταξύ τους σύγκριση.

3.2.2 Φωτοβολταϊκό Sharp a-Si:H/μc-Si:H

Τα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου φωτοβολταϊκού πάνελ παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 8.

Εμπορική ονομασία	NA-E135L5
Απόδοση	9,6%
Τύπος κελιού	Tandem: double junction of amorphous silicon and microcrystalline silicon (a-Si:H/μc-Si:H)
Διαστάσεις (μήκος x ύψος x πάχος), mm	1402x1001x6,7
Open circuit voltage, V_{oc}	61,3 V
Maximum power voltage, V_{pm}	47 V
Maximum power current, I_{pm}	2,88 A
Operation temperature, (°C)	-40 έως +90

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά Φωτοβολταϊκού της εταιρείας Sharp (multiwatt, 2005)

Η μπροστινή και η πίσω επιφάνεια του φ/β της Sharp φαίνεται στην Εικόνα 3 (α) & (b) αντίστοιχα.

(a)



(b)



Εικόνα 3: Φωτοβολταϊκό a-Si:H/μc-Si:H της εταιρείας Sharp (α) μπροστινή επιφάνεια και (b) πίσω επιφάνεια

3.2.3 Φωτοβολταϊκό CIS της Solar Frontier K.K.

Τα χαρακτηριστικά αυτού του φωτοβολταϊκού παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 9 και το φ/β απεικονίζεται στην Εικόνα 4 που ακολουθεί.

Εμπορική ονομασία	SF155-L
Απόδοση	12,6 %
Τύπος κελιού	CIS glass substrate (cadmium free)
Διαστάσεις (μήκος x ύψος x πάχος), mm	1,257 x 977 x 35
Μέγιστη ισχύς, P_{max}	155 W
Open circuit voltage, V_{oc}	108,0 V
Maximum power voltage, V_{pm}	80 V
Maximum power current, I_{pm}	1,95 A
Short circuit current, I_{sc}	2,20 A

Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά φωτοβολταϊκού της εταιρείας Solar Frontier K.K.
(Solar Frontier, προβολή: 15/09/2015)



Εικόνα 4: Φωτοβολταϊκό Χαλκού-Ινδίου-Δισεληνίου (CIS) της Solar Frontier K.K.

3.3 Αποσυναρμολόγηση και διαχωρισμός των φωτοβολταϊκών πλαισίων

Η αποσυναρμολόγηση των πάνελ περιελάμβανε αφαίρεση του εξωτερικού πλαισίου που βρίσκεται περιμετρικά των πάνελ, καθώς και του κουτιού σύνδεσης (junction box). Αναφορικά με το πάνελ «1^{ης} γενιάς άμορφου πυριτίου (a:Si)» δεν αφαιρέθηκε junction box, καθώς υπήρχε άλλου είδους συνδεσμολογία μεμονωμένων καλωδίων. Επίσης, αναφορικά με το πάνελ άμορφου πυριτίου 2^{ης} γενιάς (a:Si:H) δεν αποσπάστηκε το εξωτερικό πλαίσιο διότι είχε ήδη αφαιρεθεί όταν παρελήφθη. Πρέπει να σημειωθεί ακόμα ότι για το a:Si:H, σε αντίθεση με το CIS (πίσω επιφάνεια: φύλλο Al), η πίσω επιφάνεια αποτελείται από γυαλί.

Επομένως, αφαίρεση του junction box στο συγκεκριμένο πάνελ δεν επιχειρήθηκε λόγω πιθανού τραυματισμού από το γυαλί, δεδομένου ότι αυτό κατά την κατασκευή του πάνελ τοποθετείται με χρήση ισχυρής/ανθεκτικής κόλλας. Ωστόσο, ήταν εφικτό να ληφθεί δείγμα από το junction box με τη διαδικασία του τεμαχισμού απευθείας, ώστε να πραγματοποιηθεί στοιχειακή ανάλυση και TCLP.

Συγκρίνοντας τη διαδικασία της αποσυναρμολόγησης στις τρεις περιπτώσεις αρκεί να ειπωθεί ότι το πάνελ «a-Si 1^{ης} γενιάς» αποσυναρμολογήθηκε ευκολότερα. Η κόλλα που υπήρχε χαράχτηκε με κοπίδι χωρίς κοπιαστική δουλειά. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο ότι το εν λόγω πάνελ υπέστη αποδόμηση, η οποία μπορεί να είχε επηρεάσει και σημεία τα οποία δεν ήταν εμφανή με γυμνό μάτι.

Γενικά, στο στάδιο της αποσυναρμολόγησης χρησιμοποιήθηκαν ως εργαλεία κατσαβίδι, χάρακας, σφυρί και ως εξοπλισμός προφύλαξης γάντια, εργαστηριακή ποδιά, μάσκα και γυαλιά για την προστασία των ματιών. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διάφορα εξαρτήματα που αποσυναρμολογήθηκαν.

Τα μέρη των εξαρτημάτων που αποσυναρμολογήθηκαν παρουσιάζονται επίσης στις Εικόνες 5 και 6 για τα φ/β «a-Si 1^{ης} γενιάς» και CIS.

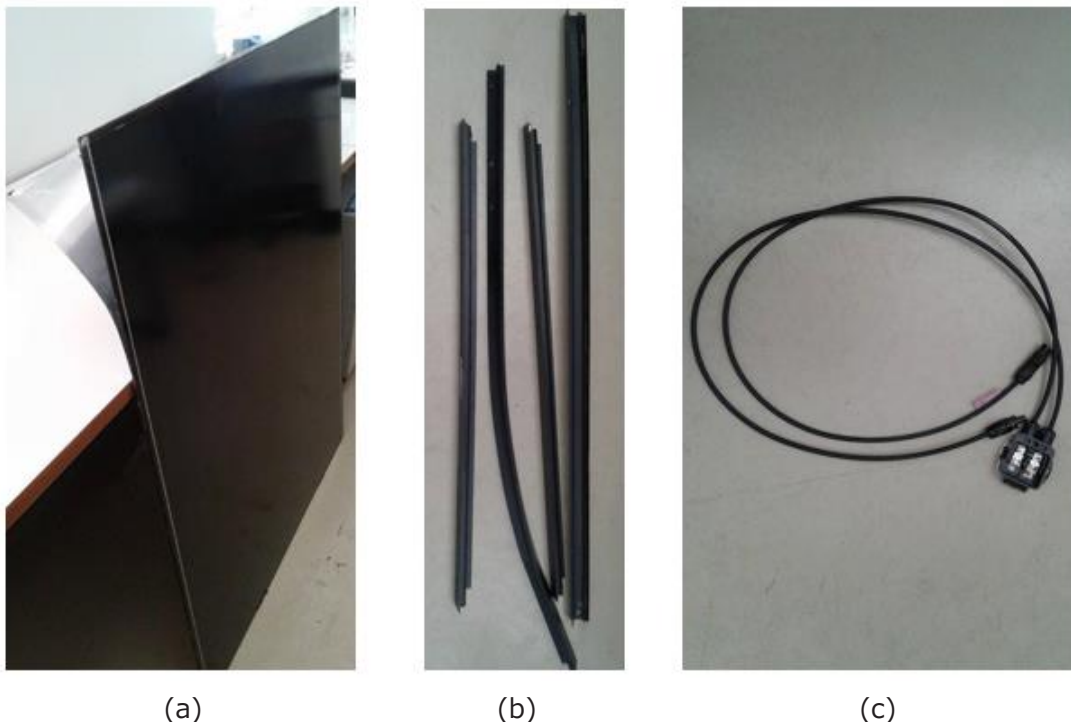


(a)



(b)

Εικόνα 5: Μέρη του φ/β «a-Si 1^{ης} γενιάς» μετά από την αποσυναρμολόγηση
(a) πάνελ και (b) πλαίσιο



Εικόνα 6: Μέρη του φ/β CIS μετά από την αποσυναρμολόγηση (a) πάνελ, (b) πλαίσιο και (c) junction box

3.4 Τεμαχισμός

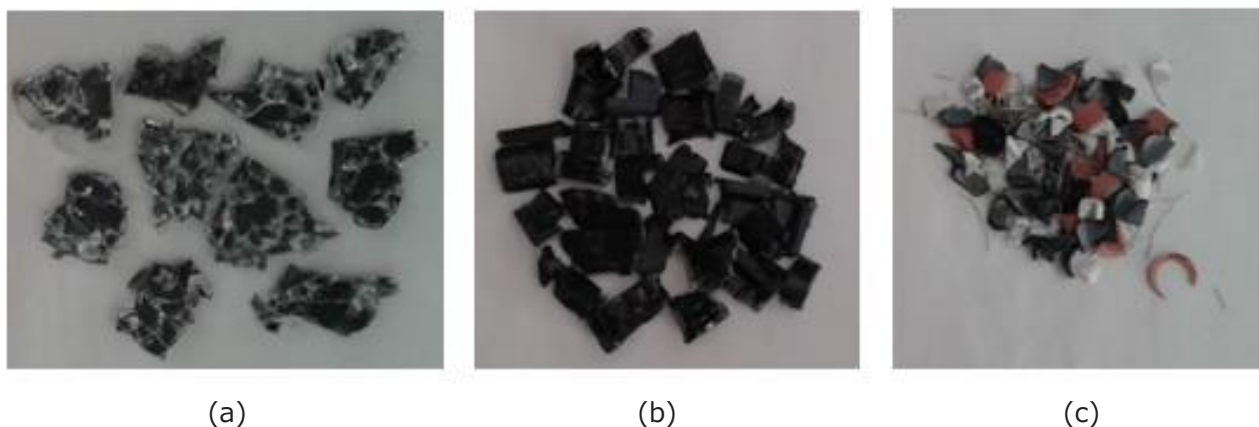
Αρχικά, τα πάνελ καθαρίστηκαν προκειμένου να μην υπάρχει σκόνη στο δείγμα. Τα απαραίτητα μέτρα ασφαλείας στον τεμαχισμό ήταν η χρήση γαντιών για να μην έρχεται σε επαφή το δείγμα με το δέρμα, η χρήση μάσκας και η χρήση γυαλιών για την προστασία των ματιών από τα θραύσματα, καθώς και η χρήση ποδιάς. Η διαδικασία έγινε πάνω σε καθαρή επιφάνεια στο χώρο επεξεργασίας, ώστε να μην υπάρξουν διάφορες προσμίξεις στο τεμαχισμένο δείγμα που συλλέγεται.

Κατά την κοπή προέκυψαν κομμάτια διαφόρων μεγεθών, αλλά συλλέχθηκαν εκείνα που ήταν **διαστάσεων περίπου 1 και 2cm² χωριστά, προκειμένου να υπάρχει ομοιομορφία όταν αυτά βυθιστούν σε διαλυτικό μέσο για το διαχωρισμό των στρώσεων από τις οποίες απαρτίζονται. Τα κομμάτια από τις άκρες κατά μήκος του παλιού φ/β συλλέχθηκαν ξεχωριστά, καθώς σε αυτά παρατηρήθηκε ότι υπήρχε διαφορετικό μεταλλικό καλώδιο το οποίο ενδεχομένως να επέφερε διαφορές στη στοιχειακή ανάλυση.**

Το φ/β πάνελ της Sharp έφερε όπως ήδη αναφέρθηκε κουτί σύνδεσης (junction-box), το οποίο επίσης τεμαχίστηκε προκειμένου να μελετηθεί η χημική του σύσταση. Για τον τεμαχισμό των τμημάτων του junction-box χρησιμοποιήθηκε ψαλίδι και κοπίδι για τα καλώδια (πλαστικό μέρος και σύρματα) και κατσαβίδι με σφυρί για το σπάσιμο του πλαστικού τμήματος που υπήρχε στο βίσμα για τη σύνδεση.

Στο φωτοβολταϊκό CIS χρησιμοποιήθηκε αρχικά σφυρί και στη συνέχεια ψαλίδι για τον τεμαχισμό του πάνελ σε κομμάτια διαστάσεων περίπου 1cm². Από αυτό συλλέχθηκαν ξεχωριστά δείγματα από το πάνελ και από τις άκρες του, καθώς παρατηρήθηκε ότι αυτές έφεραν μεταλλική κορδέλα περιμετρικά του πάνελ. Δείγμα επίσης λήφθηκε και από το junction-box με τον ίδιο τρόπο ακριβώς που αναφέρθηκε προηγουμένως για το φ/β της Sharp με απώτερο σκοπό τον έλεγχο της τοξικότητας του συνολικού πάνελ, όταν αυτό καταλήξει σε ΧΥΤΑ (TCLP μέθοδος) έχοντας ως δεδομένο ότι τυπικά σε μία φ/β μονάδα το junction-box αναλογεί περίπου στο 1:100 του πάνελ (**good-COMPANY, προβολή:15/09/2015**).

Ενδεικτικά παρατίθενται στην Εικόνα 7 τεμαχισμένα δείγματα του φωτοβολταϊκού a-Si της Sharp.



Εικόνα 7: Τεμαχισμένα δείγματα του φ/β a-Si:H της Sharp (a) πάνελ, (b) junction box και (c) καλώδια σύνδεσης

3.5 Κονιορτοποίηση

Για την κονιορτοποίηση των τεμαχίων του δείγματος, δηλαδή τη μετατροπή των τεμαχίων σε σκόνη, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή ομογενοποίησης puluerisette 19 FRITCH, η οποία συνδέεται με κυκλώνα Nabertherm (εικόνα 8). Αρχικά, τοποθετείται στη θέση του το μαχαίρι κοπής και το κόσκινο διαμέτρου 0,5mm, ώστε η σκόνη που θα προκύψει να έχει διάμετρο κόκκων ίση ή μικρότερη των 0,5mm. Ακόμη, τοποθετείται η χοάνη και βιδώνεται το γυάλινο δοχείο στο άκρο από το οποίο εξέρχεται η σκόνη/πούδρα που παράγεται.



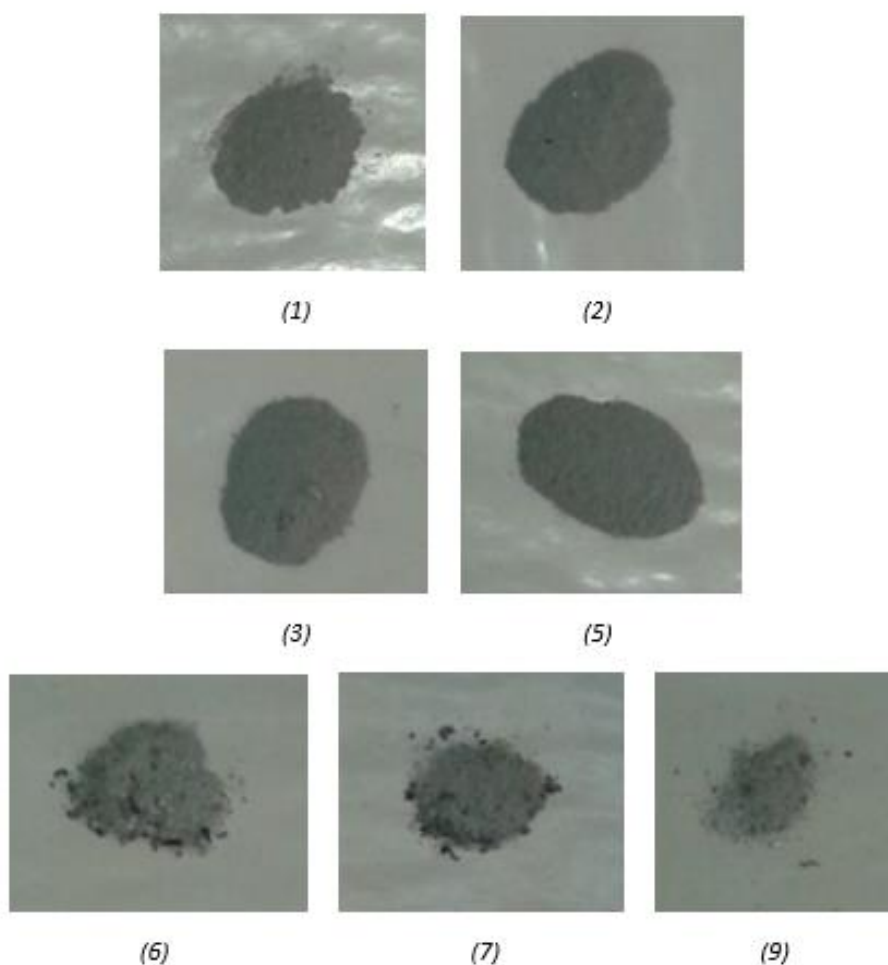
Εικόνα 8:Συσκευή ομογενοποίησης puluerisette 19 FRITCH και κυκλώνας Nabertherm

Πραγματοποιήθηκε για κάθε δείγμα ομογενοποίηση του δείγματος για την αποφυγή προσμίξεων στο καθώς και καλό πλύσιμο των εξαρτημάτων, ώστε τα δείγματα να είναι αντιπροσωπευτικά κατά το δυνατόν.

Τα δείγματα που προέκυψαν κατά το στάδιο της κονιορτοποίησης αναφέρονται στον Πίνακα 10 και φαίνονται συγκεντρωτικά στην Εικόνα 9. Η αρίθμηση της εικόνας είναι σε αντιστοιχία με την αρίθμηση του πίνακα, ενώ στην εικόνα δεν συμπεριλαμβάνονται τα δείγματα 4 και 8 που αφορούν στο junction box του a-Si:H και του CIS.

Κονιορτοποιημένα δείγματα
1: Δείγμα του 1 ^{ης} γενιάς πάνελ
2: Δείγμα από τις άκρες (1 ^{ης} γενιάς πάνελ)
3: Δείγμα της Sharp
4: Δείγμα του junction box της Sharp
5: Δείγμα του συνολικού φ/β της Sharp (πάνελ και junction box)
6: Δείγμα του CIS
7: Δείγμα από τις άκρες του CIS
8: Δείγμα του junction box του CIS
9: Δείγμα του συνολικού CIS (junction box και πάνελ)

Πίνακας 10:Κονιορτοποιημένα δείγματα των φ/β που χρησιμοποιήθηκαν



Εικόνα 9: Κονιορτοποιημένα δείγματα των φ/β που χρησιμοποιήθηκαν
(αρίθμηση βάσει του πίνακα 10)

Θα πρέπει να αναφερθεί πως κατά την κονιορτοποίηση του φ/β πάνελ της Sharp ένα μέρος της ρητίνης διαχωρίστηκε παραμένοντας στο κόσκινο και συλλέχθηκε από αυτό ως υπόλειμμα (Εικόνα 10, (3)). Το ίδιο συνέβη και κατά την κονιορτοποίηση του πάνελ CIS, όπου έμειναν υπολείμματα ρητίνης του πάνελ και της πίσω επιφάνειας αλουμινίου στο κόσκινο τα οποία και συλλέχθηκαν (Εικόνα 10, (6)). Στην Εικόνα 10,(7) παρατηρείται πως κατά το άλεσμα έχουν διαχωριστεί τα ribbons. Η αρίθμηση των δειγμάτων που παρατίθενται είναι σε αντιστοιχία με τον Πίνακα 10.



(3)



(6)

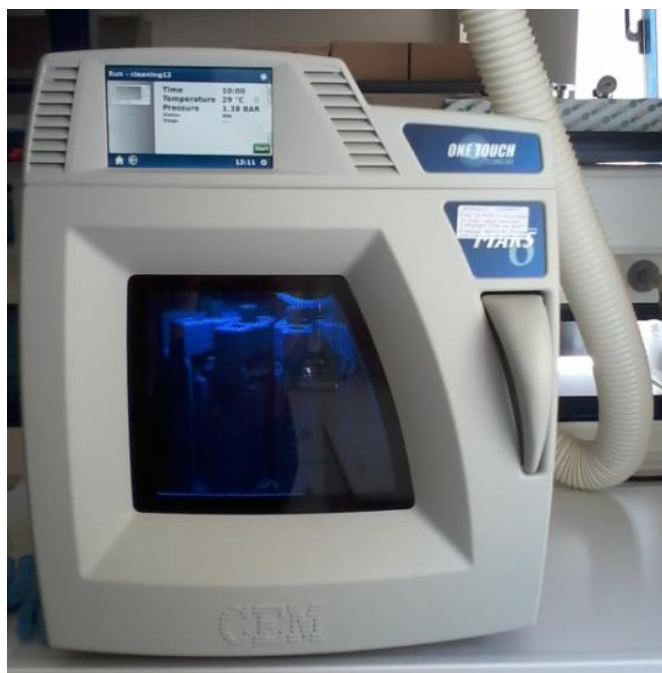


(7)

Εικόνα 10: Υπολείμματα ρητίνης κατά την κονιορτοποίηση (αρίθμηση βάσει του πίνακα 10)

3.6 Χώνευση

Κατά τη διαδικασία της χώνευσης πραγματοποιείται μετατροπή του στερεού (κονιορτοποιημένου δείγματος) σε υγρή μορφή με την προσθήκη των κατάλληλων οξέων. Η χώνευση γίνεται με τη βοήθεια του φούρνου μικροκυμάτων Mars 6 microwave reactor system CEM (Εικόνα 11), που βρίσκεται στο χώρο του εργαστηρίου.



Εικόνα 11: Mars 6 microwave reactor system CEM

Για τη χώνευση των συγκεκριμένων δειγμάτων έγινε επιλογή του προγράμματος Modified glass 3052 από τη λίστα προγραμμάτων του Mars 6 microwave reactor.

Χαρακτηριστικά του προγράμματος Modified glass 3052:

- Θερμοκρασία: 180°C
- Χρόνος προγράμματος: 15 min
- Ποσότητα δείγματος: 100mg
- Αναλογία οξέος: 10mL (HNO₃ και HCl σε αναλογία 1:5)

Στη χώνευση εισήχθησαν τα δείγματα όπως αυτά αναγράφονται στον Πίνακα 11:

Δείγμα
Συνολικό πάνελ και junction-box της Sharp
Συνολικό πάνελ της Sharp
Junction-box της Sharp
Πάνελ «a-Si 1 ^{ης} γενιάς»
«Άκρες» φ/β πάνελ «a-Si1 ^{ης} γενιάς»
Πάνελ CIS (χωρίς πίσω επιφάνεια)
Συνολικό πάνελ CIS (με πίσω επιφάνεια)
Συνολικό πάνελ και junction-box CIS
«Άκρες» πάνελ CIS
Junction-box του CIS

Πίνακας 11: Δείγματα χώνευσης

Για τα δείγματα που αναγράφονται στον Πίνακα 11 η διαδικασία της χώνευσης πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν, με σκοπό να ληφθεί η μέση τιμή των αποτελεσμάτων που θα προκύψουν στη συνέχεια από την μέθοδο ICP-MS για εξακριβωμένα εγκυρότερα αποτελέσματα (επαλήθευση διαδικασίας).

3.7 Μέθοδος TCLP

Η δοκιμή US EPA Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) είναι μια θεσμοθετημένη δοκιμή από την υπηρεσία περιβάλλοντος των ΗΠΑ ως αντικατάσταση της δοκιμής τοξικότητας (EP toxicity test) για την κατηγοριοποίηση των υλικών σε επικίνδυνα και μη επικίνδυνα. Η δοκιμή αυτή αναπτύχθηκε αρχικά για το χαρακτηρισμό βιομηχανικών αποβλήτων, με βάση το σενάριο της εναπόθεσής τους με αστικά απορρίμματα τα οποία παράγουν οργανικά οξέα κατά την αποσύνθεσή τους. Δηλαδή, η δοκιμή αυτή προσομοιάζει την εναπόθεση του δείγματος σε χώρο υγειονομικής ταφής με σκοπό το χαρακτηρισμό των στραγγισμάτων του δείγματος ως τοξικά ή μη.

Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε για τα εξής πέντε δείγματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.

Δείγμα 1 ^ο	«1 ^{ης} γενιάς a-Si»
Δείγμα 2 ^ο	a-Si της Sharp
Δείγμα 3 ^ο	Πάνελ a-Si της Sharp & junction box
Δείγμα 4 ^ο	Πάνελ CIS & junction box
Δείγμα 5 ^ο	Πάνελ CIS

Πίνακας 12: Δείγματα φ/β που αναλύθηκαν με τη μέθοδο TCLP

3.8 Μέθοδος ανάλυσης ICP-MS

Η μέθοδος ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) είναι μια τεχνική πολυστοιχειακής ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση στοιχείων σε υγρά δείγματα ή σε στερεά δείγματα ύστερα από χώνευση με οξέα. Για την ανάλυση των δειγμάτων στα οποία προηγήθηκε χώνευση (Πίνακας 11) και των δειγμάτων στα οποία εφαρμόστηκε η μέθοδος TCLP (Πίνακας 12), χρησιμοποιήθηκε το ICP-MS 7500cx (Εικόνα 12,α) σε συνδυασμό με το Asx-500 Series Autosampler (Εικόνα 12,β), Agilent Technologies. Ο αυτόματος δειγματολήπτης (autosampler) τυχαίας πρόσβασης συνδέεται περιφερειακά με το ICP-MS και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση μιας σειράς δειγμάτων χωρίς να απαιτείται η παρέμβαση του χειριστή (Agilent 7500 series ICP-MS Hardware Manual, 2001).



(a)



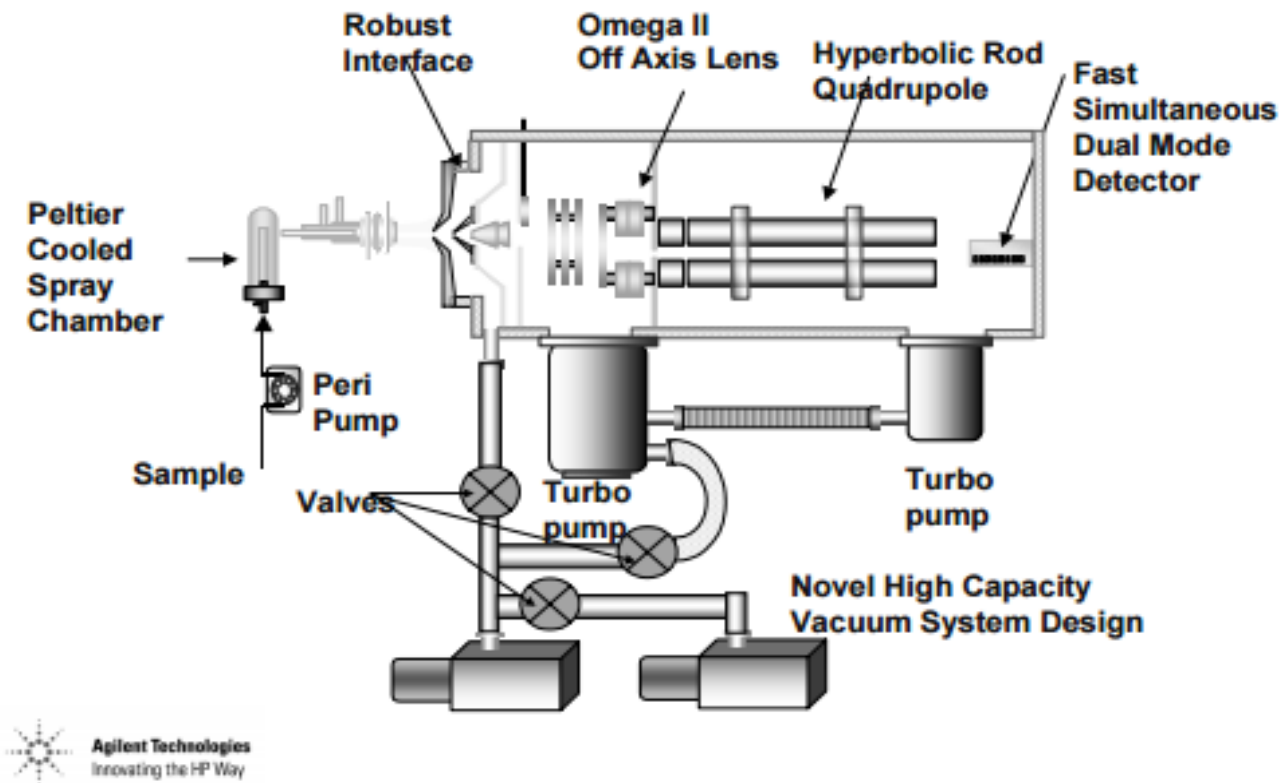
(b)

Εικόνα 12: (a) Στοιχειακός αναλυτής ICP-MS και (b) Autosampler ASX500

Τα επιμέρους τμήματα από τα οποία αποτελείται το ICP-MS, και τα οποία φαίνονται στο Διάγραμμα 7, είναι:

- ⊙ Σύστημα εισαγωγής δείγματος
- ⊙ Σύστημα ιοντισμού (ICP torch)
- ⊙ Διεπαφή αποτελούμενη από τα sample cone και skimmer cone.
- ⊙ Σύστημα κενού
- ⊙ Ion lenses
- ⊙ Αναλυτής μάζας
- ⊙ Ανιχνευτής ιόντων
- ⊙ RF generator 27,12 MHz που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του πλάσματος

Schematic Diagram of Agilent 7500s



Διάγραμμα 7: Σχηματικό διάγραμμα του ICP-MS 7500, Agilent
(Agilent 7500 ICP-MS Student Manual, 2001)

Η ICP-MS είναι μια τεχνική με κύρια χαρακτηριστικά της την ταχύτητα, την επαναληψιμότητα και τα πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης (της τάξεως του 0,01-1 $\mu\text{g/L}$) στο διάλυμα, ενώ επιπλέον παρέχει αποτελέσματα με μικρό εύρος αβεβαιότητας (Λυμπεροπούλου, 2013).

Στον Πίνακα 13 κατατάσσονται τα στοιχεία για τα οποία έγινε ανάλυση των δειγμάτων. Σε αυτόν αναγράφονται, τόσο τα κατώτερα όρια ανίχνευσης του οργάνου που αντιστοιχούν σε κάθε στοιχείο (Detection Limit), όσο και τα όρια ποσοτικοποίησης, τα οποία είναι ενδεικτικά της ποσότητας των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στο δείγμα.

Element Name	Mass	Tune Step	Concentration Units	Calibration DL	Calibration QL
Mg	24	1	ppm	1,78E-03	5,94E-03
Al	27	1	ppm	7,16E-05	2,39E-04
Si	28	1	ppm	8,19E-04	2,73E-03
Ca	43	1	ppm	1,05E-02	3,51E-02
Ti	47	1	ppb	5,21E-02	1,74E-01
Cr	52	2	ppb	1,79E-01	5,95E-01
Mn	55	2	ppb	5,93E-02	1,98E-01
Fe	56	3	ppm	7,28E-05	2,43E-04
Ni	60	2	ppb	3,78E-01	1,26E+00
Cu	63	2	ppb	1,74E-01	5,78E-01
Zn	66	2	ppb	1,39E+00	4,62E+00
Ga	69	2	ppb	1,71E-02	5,69E-02
As	75	2	ppb	1,21E-01	4,04E-01
Se	82	1	ppb	5,25E-01	1,75E+00
Sr	88	1	ppb	1,49E+00	4,98E+00
Ag	107	1	ppb	8,21E-02	2,74E-01
Mo	95	1	ppb	1,26E-02	4,20E-02
Cd	111	2	ppb	2,31E-02	7,70E-02
In	115	1	ppb	6,81E-02	2,27E-01
Sn	118	1	ppb	3,98E+00	1,33E+01
Sb	121	1	ppb	2,72E-02	9,06E-02
Hg	202	2	ppb	4,22E-02	1,41E-01
Pb	208	1	ppb	4,16E-01	1,39E+00

Πίνακας 13: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των στοιχείων που αναλύθηκαν

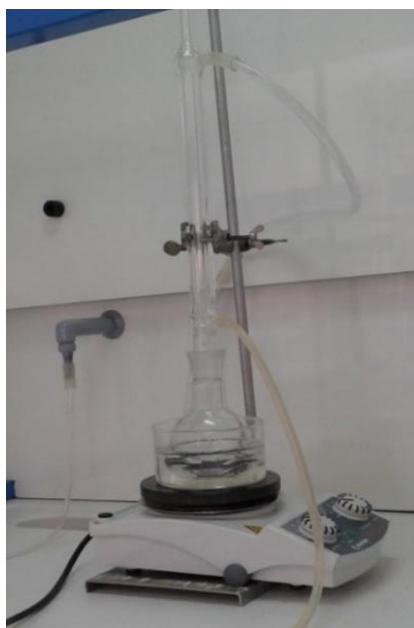
3.9 Μέθοδοι επεξεργασίας και διαχείρισης

Όπως επισημάνθηκε η ανάγκη για επεξεργασία των φ/β πλαισίων μελλοντικά αναμένεται να αυξηθεί ραγδαία. Για το λόγο αυτό απαιτείται διερεύνηση των πιθανών μεθόδων επεξεργασίας προκειμένου να αντιμετωπιστεί αυτό το νέο ρεύμα αποβλήτων. Στα πλαίσια της εργασίας έγιναν δοκιμές, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

3.9.1. Μέθοδος διαχωρισμού των δομικών στοιχείων με χρήση οργανικού διαλύτη

Η διαδικασία πραγματοποιείται στον απαγωγό στη διάταξη που φαίνεται στην Εικόνα 13. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιείται μάσκα και γάντια για προστασία και αποφυγή της επαφής του διαλύτη με το δέρμα. Η διάταξη διαθέτει συνδεσμολογία, ώστε να συνδέεται με τη βρύση (τρεχούμενο νερό θερμοκρασίας 20°C) με ένα σωλήνα και κατά συνέπεια ο διαλύτης που εξατμίζεται σε υψηλή θερμοκρασία να υγροποιείται ξανά. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται η ποσότητα του διαλύτη και αποφεύγεται η σπατάλη και ανανέωση αυτού, καθώς δεν απαιτείται συνεχής προσθήκη νέου διαλύτη στη διάταξη.

Για την αύξηση της θερμοκρασίας και την ανάδευση χρησιμοποιείται ηλεκτρικό μάτι με μαγνητικό αναδευτήρα (ανάδευση με την τοποθέτηση μαγνήτη). Ο μαγνήτης τοποθετείται μέσα στο δοχείο με τρόπο τέτοιο ώστε να μην πραγματοποιούνται κρούσεις μεταξύ των κομματιών φωτοβολταϊκού, αλλά να αναδεύεται μόνο ο διαλύτης. Το πείραμα παρακολουθείται μέχρι να παρουσιαστεί κάποια αλλαγή ως προς το διαχωρισμό, η οποία καταγράφεται.



Εικόνα 13: Διάταξη Ace Allihn condenser with Ace-Thred hose connections

3.9.1.1. Μέθοδος διαχωρισμού των δομικών στοιχείων με οργανικό διαλύτη για το φωτοβολταϊκό άμορφου πυριτίου της εταιρείας Sharp

Σκοπός αυτής της μεθόδου είναι να ελεγχθεί η δυνατότητα διαχωρισμού του γυαλιού με τη χρήση διαλυτών. Αρχικά, έγιναν δοκιμές με τη χρήση του βιοδιασπώμενου διαλύτη Ethyl Lactate της Sigma-Aldrich με σκοπό την όσο το δυνατόν πιο φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία. Ο διαλύτης αυτός επιλέχθηκε διότι εμφανίζει παρόμοιες ιδιότητες με τους συμβατικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.

Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με τολουόλιο (toluene). Πρόκειται για έναν ισχυρό διαλύτη συγκριτικά με το βιοδιασπώμενο διαλύτη που προτείνεται στην παρούσα εργασία και κατά το πλείστον χρησιμοποιείται στην επεξεργασία φ/β κρυσταλλικού πυριτίου (1^{ης} γενιάς) (**Kang et al., 2012**). Ωστόσο, εκτιμήθηκε ενδιαφέρουσα η εφαρμογή του σε 2^{ης} γενιάς φ/β. Τέλος, οι δύο διαλύτες συνδυάστηκαν. Με αυτή τη μέθοδο πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές στις οποίες κάθε φορά επιβάλλονταν διαφορετικές συνθήκες (π.χ. διαλύτης, ανάδευση, θερμοκρασία, αναλογία δείγματος-διαλύτη, ανάδευση) ώστε να προκύψει ο βέλτιστος συνδυασμός συνθηκών για την επίτευξη του καλύτερου διαχωρισμού των δομικών στοιχείων. Οι διάφορες συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα αναγράφονται στον Πίνακα 14.

Διαλύτης	Ethyl Lactate, Toluene, Ethyl Lactate:Toluene
Αναλογία στερεού-υγρού (S/L)	2:3
Αναλογία υγρού μίγματος	1:1, 2:3
Μέγεθος δειγμάτων	2cm ² , 1cm ²
Θερμοκρασία	25°C, 90°C, 120°C, 180°C
Ανάδευση	0rpm, 500rpm

Πίνακας 14: Συνθήκες πειραμάτων με τη χρήση διαλύτη για το φ/β a-Si της Sharp

Οι αναλυτικοί συνδυασμοί των παραπάνω συνθηκών παρουσιάζονται στον Πίνακα 27 της εργασίας.

3.9.1.2. Μέθοδος διαχωρισμού δομικών στοιχείων με οργανικό διαλύτη για το φωτοβολταϊκό χαλκού-ινδίου-δισεληνίου (CIS) της εταιρείας Solar Frontier K.K.

Όπως και στο φ/β άμορφου πυριτίου, έτσι και στο CIS χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιοι οργανικοί διαλύτες Ethyl Lactate, τολουόλιο, καθώς και συνδυασμός των δύο. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στη διάταξη της Εικόνας 13. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων έγιναν δοκιμές ως προς τις συνθήκες του πειράματος μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία, την ανάδευση, τη χρήση του διαλύτη, την αναλογία στερεού- υγρού και αναλογία υγρού μίγματος. Οι δοκιμές που έγιναν παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 15. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δοκιμές που είχαν υψηλή απόδοση επαναλήφθηκαν για να γίνει επαλήθευση των αποτελεσμάτων.

Διαλύτης	Ethyl Lactate, Toluene, Ethyl Lactate:Toluene
Αναλογία στερεού-υγρού (S/L)	1:1, 2:3
Αναλογία υγρού μίγματος	1:1, 2:3
Μέγεθος δειγμάτων	1cm ²
Θερμοκρασία	90°C
Ανάδευση	0rpm

Πίνακας 15: Συνθήκες πειραμάτων με τη χρήση διαλυτών για το φ/β CIS της Solar Frontier K.K.

Οι αναλυτικοί συνδυασμοί των παραπάνω συνθηκών παρουσιάζονται στον Πίνακα 28 της εργασίας.

3.9.2 Μέθοδος διαχωρισμού με προσθήκη ανόργανων οξέων ως διαλύτες

Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε υδατόλουτρο, το οποίο είναι τοποθετημένο εντός του απαγωγού του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων. Στο υδατόλουτρο δίνεται η δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και η επιλογή της ανάδευσης των δειγμάτων. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως προκειμένου η διαδικασία να εφαρμοστεί σε μικρο-ποσότητες και επομένως να περιοριστούν τα υγρά απόβλητα. Για την επίτευξη του καλύτερου αποτελέσματος έγιναν διάφορες δοκιμές μεταβάλλοντας κάθε φορά τις συνθήκες (π.χ. αναλογία διαλύματος, αναλογία στερεού-υγρού, θερμοκρασία, κ.α.).

3.9.2.1 Διαχωρισμός γυαλιού με προσθήκη ανόργανων οξέων για το φ/β a-Si:H της εταιρείας Sharp

Για το φωτοβολταϊκό άμορφου πυριτίου έγιναν δοκιμές με διάφορα οξέα καθώς και αραιώσεις οξέων (π.χ. θειϊκό οξύ με υπεροξειδίο του υδρογόνου) με μεταβολές στη θερμοκρασία την αναλογία στερεού:υγρού, την αναλογία μίγματος διαλυτικών μέσων και την ανάδευση. Οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα, φαίνονται στον Πίνακα 16, ενώ πιο αναλυτικά οι συνδυασμοί μεταξύ τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 29.

Σύμφωνα με τη μεθοδολογία της εταιρείας First Solar για την ανακύκλωση φωτοβολταϊκών thin-film CdTe (**Klugmann-Radziemska, 2013**), η προσθήκη θειϊκού οξέος (H₂SO₄) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) εφαρμόζεται αποδοτικά στην επεξεργασία τους. Εκκινώντας από τη διαδικασία ανακύκλωσης της First Solar, στην παρούσα εργασία έγιναν δοκιμές με αυτά τα διαλυτικά μέσα. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί πως οι ακριβείς αναλογίες οξέων, καθώς και οι συνθήκες υπό τις οποίες τελεί τα πειράματά της, δεν έχουν δημοσιοποιηθεί από την εταιρεία.

Διαλύτης (Οξύ)	H ₂ O ₂ , HNO ₃ , HNO ₃ & H ₂ O ₂ , HCl, H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ & H ₂ O, Lactic acid, Lactic acid & H ₂ O ₂
Αναλογία στερεού-υγρού (S/L)	1:1, 2:3
Αναλογία υγρού μίγματος	1:1
Μέγεθος δειγμάτων	0,5cm ² , 1cm ²
Θερμοκρασία	25°C, 50°C, 70°C
Ανάδευση	0rpm, 97,5rpm

Πίνακας 16: Δοκιμές με χρήση ανόργανων οξέων για το φ/β a-Si της εταιρείας Sharp

3.9.2.2 Διαχωρισμός γυαλιού με προσθήκη ανόργανων οξέων για το φωτοβολταϊκό CIS της εταιρείας Solar Frontier K.K.

Ομοίως, για το φ/β CIS πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με την προσθήκη διαφόρων συνδυασμών οξέων με σκοπό το διαχωρισμό των στρωμάτων του φ/β πάνελ. Οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές αυτές παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 17.

Διαλύτης (Οξύ)	HCl, H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ & H ₂ O, Lactic acid, Lactic acid & H ₂ O ₂ , Lactic acid & H ₂ O
Αναλογία στερεού-υγρού (S/L)	2:3
Αναλογία υγρού μίγματος	1:1
Μέγεθος δειγμάτων	1cm ²
Θερμοκρασία	25°C, 50°C, 80°C
Ανάδευση	0rpm, 97,5rpm

Πίνακας 17: Δοκιμές με τη χρήση ανόργανων οξέων για το φ/β CIS της εταιρείας Solar Frontier K.K.

Στον Πίνακα 31 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνδυασμοί μεταξύ αυτών των συνθηκών.

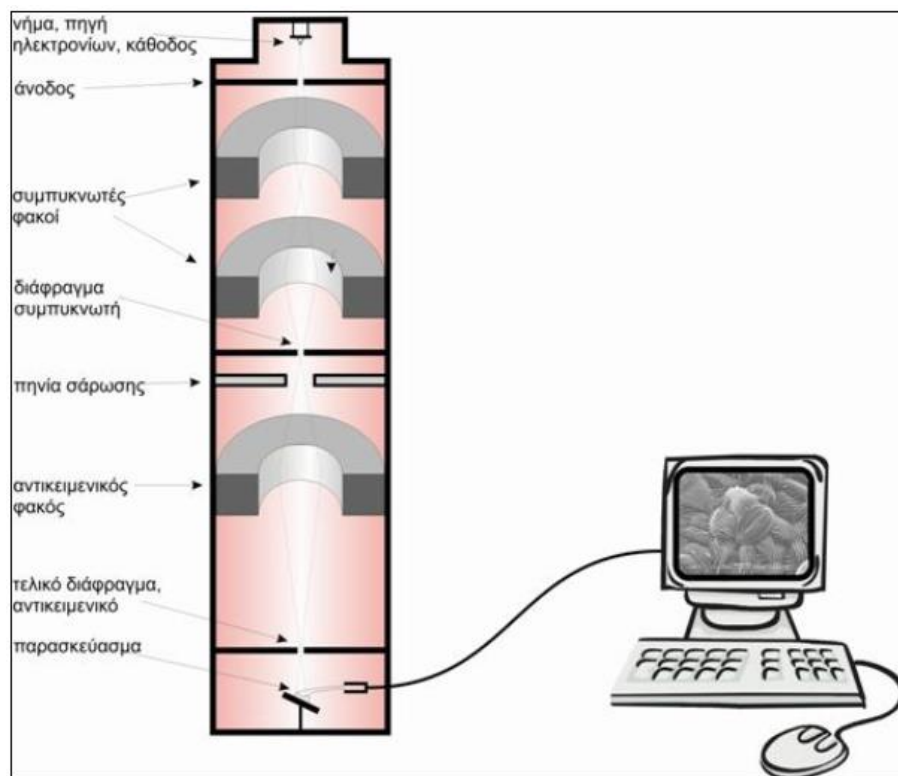
3.10 Ανάλυση με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS)

Τα πειράματα με τη χρήση διαλυτικών μέσων έχουν πρωταρχικό στόχο τη διάλυση της ρητίνης, η οποία «ευθύνεται» κατά κύριο λόγο για την υψηλού βαθμού συνοχή των στρωμάτων. Προκειμένου να προταθούν ενδεχομένως διαφορετικές μέθοδοι επεξεργασίας των φ/β (διάλυση με ακτινοβολία κλπ), έγινε ανάλυση SEM/EDS στο φωτοβολταϊκό αποβλήτο «άμορφου πυριτίου 1^{ης} γενιάς» το οποίο έχει υποστεί φυσική αποδόμηση της ρητίνης του. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων της παρούσας εργασίας

είναι τύπου FEI-Quanta Inspect D8334 και τα πειράματα διεξήχθησαν στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων με σκοπό την εξέταση αντικειμένων σε λεπτομερή κλίμακα (ανάλυση έως 10-20nm) ανιχνεύοντας την παραγόμενη δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων. Πρόκειται ουσιαστικά για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και για την παραγωγή εικόνων υψηλού βαθμού διείσδυσης.



Εικόνα 14: Σχηματική απεικόνιση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και των εξαρτημάτων του

Η λειτουργία του οργάνου βασίζεται σε μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων (ενέργειας 0-50 ke-V), η οποία διέρχεται από μια ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης που είναι συνδεδεμένοι με κατάλληλα διαφράγματα, σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Η σάρωση γίνεται με περιοδικό τρόπο μέσω της χρήσης ενός πηνίου που κατευθύνει τη δέσμη ηλεκτρονίων. Κατά την πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα προκαλείται η εκπομπή ενός σήματος από αυτό, που αποτελείται από δευτερογενή (με ενέργεια που κυμαίνεται από 2 έως 5eV) και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (με ενέργεια που κυμαίνεται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης ως περίπου 50eV). Επιπλέον, εκπέμπονται ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης, ακτίνες-X αλλά και φωταύγεια (Βαλουμά, 2014). Ταυτόχρονα με τη σάρωση του δείγματος πραγματοποιείται και σάρωση της επιφάνειας του δείγματος. Η εικόνα σάρωσης επιφανείας εμφανίζεται σε μεγέθυνση πάνω σε μια φθορίζουσα οθόνη καθοδικής λυχνίας. Οι αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του δείγματος και των ηλεκτρονίων δέσμης παρουσιάζονται στην Εικόνα 15.



Εικόνα 15: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης-δείγματος

Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-Χ (EDS)

Πρόκειται για μια μέθοδο στοιχειακής και ημιποσοτικής ανάλυσης (με ακρίβεια 2-5%) που απεικονίζει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων από τα οποία αποτελείται το δείγμα που εξετάζεται (χαρτογράφηση της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων στοιχείων του δείγματος). Μέσω της πρόσπτωσης των ακτινών-Χ που εκπέμπονται από το δείγμα, προκαλείται η εκπομπή φωτοηλεκτρονίων ενεργειακής στάθμης χαρακτηριστικής του στοιχείου από το οποίο προέρχεται η ακτινοβολία. Οι ανιχνευτές της συσκευής έχουν τη δυνατότητα να ανιχνεύσουν τα στοιχεία με ατομικό αριθμό 11(Na) έως 92(U) μέσω της ενίσχυσης των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων **(Βαλουμά, 2014)**.

Σε ότι αφορά την εφαρμογή του σε φωτοβολταϊκά, το SEM παρέχει τη δυνατότητα να παρατηρηθεί η εξέλιξη των διαφόρων στρωμάτων από τα οποία αποτελείται το δείγμα κατά την υποβάθμισή του λόγω της επίδρασης εξωτερικών συνθηκών **(Dyk et al., 2007)**.

Κεφάλαιο 4^ο

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

4.1 Αποτελέσματα ανάλυσης τοξικότητας με τη μέθοδο ICP-MS για τη χώνευση

Η ανάλυση με τη μέθοδο της ICP-MS που πραγματοποιήθηκε και στα τρία απόβλητα φωτοβολταϊκά πλαίσια, αφορά στην ανίχνευση χημικών στοιχείων που εμπεριέχονται σε κάθε φωτοβολταϊκό πάνελ, ή μέρος αυτού, που εξετάζεται.

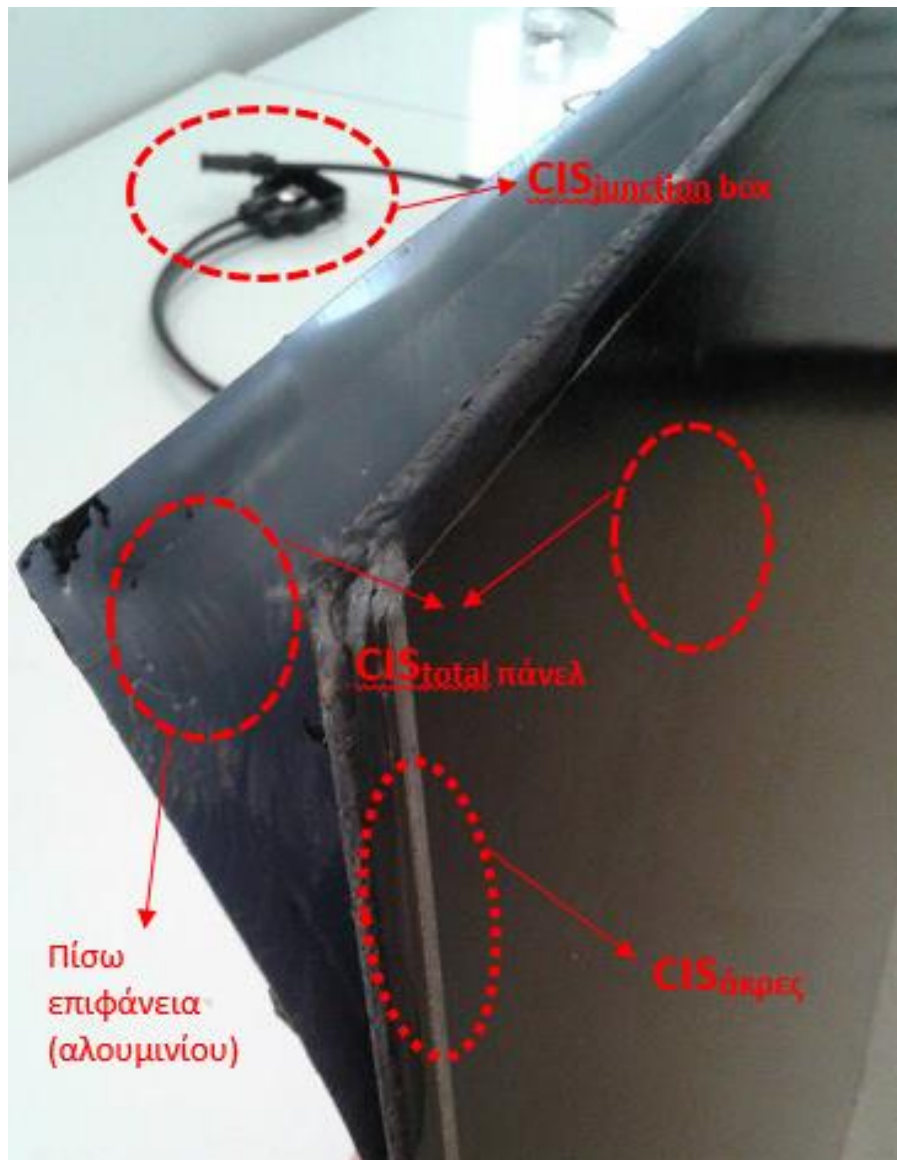
Οι ονομασίες των δειγμάτων της χώνευσης, στην κωδικοποιημένη τους μορφή παρουσιάζονται στον Πίνακα 18.

Πάνελ «a-Si 1^{ης} γενιάς»	a-Si _{πάνελ,old}
«Άκρες» φ/β πάνελ «a-Si 1^{ης} γενιάς»	a-Si _{άκρες,old}
Πάνελ & junction box της Sharp	a-Si _{total,Sharp}
Πάνελ της Sharp	a-Si _{πάνελ,Sharp}
Junction box της Sharp	a-Si _{junction box,Sharp}
Πάνελ CIS	CIS _{total} πάνελ
Πάνελ CIS (χωρίς πίσω επιφάνεια)	CIS _{πάνελ}
«Άκρες» πάνελ CIS	CIS _{άκρες}
Συνολικό πάνελ CIS & junction box	CIS _{total}
Junction box CIS	CIS _{junction box}

Πίνακας 18: Κωδικοποιημένες ονομασίες δειγμάτων χώνευσης

Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στα διάφορα δείγματα, καθώς και οι αποκλίσεις τους, όπως αυτές προέκυψαν από το μηχάνημα ανάλυσης ICP-MS, παρουσιάζονται στον Πίνακα 19. Όπως έχει αναφερθεί οι τιμές αντιπροσωπεύουν το μέσο όρο των αναλύσεων που έχουν γίνει σε κάθε δείγμα (εις τριπλούν ανάλυση των δειγμάτων).

Τα δείγματα που εξετάστηκαν διαφέρουν τόσο ως προς το πάνελ από το οποίο προέρχονται, αλλά και ως προς τα επιμέρους τμήματα του πάνελ που επιλέχθηκαν καθώς αυτά εκτιμήθηκε ότι φέρουν διαφορετική χημική σύσταση («άκρες» περιμετρικά του πάνελ, πίσω επιφάνια (φύλλο Al), junction box). Αναφορικά με το CIS τα διάφορα τμήματα από τα οποία προέκυψαν τα αντίστοιχα δείγματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 16.



Εικόνα 16: Μέρη από τα οποία αποτελούνται τα δείγματα του CIS για τη χώνευση

Αντίστοιχα, δείγμα ελήφθη από την «άκρη» του πάνελ του φ/β «a-Si 1^{ης} γενιάς» (ονομασία δείγματος: a-Si_{άκρες old}), καθώς και από το junction box του a-Si:H της Sharp (ονομασία δείγματος: a-Si_{junction box Sharp}).

Δείγματα	<i>α-Silicic acid</i>	<i>α-Silicic acid</i>	<i>α-Silicic Sharp</i>	<i>α-Silicic Sharp</i>	<i>α-Silicic function box Sharp</i>	<i>ClSi total nitric</i>	<i>ClSi nitric</i>	<i>ClSi spec</i>	<i>ClSi total</i>	<i>ClSi function box</i>
	<i>Mg</i>	<DL	2192,10±33,82	1268,29±42,47	<DL	1059,81±56,87	463,19±14,86	52,24±17,42	762,29±11,73	1721,01±1131,43
Στοιχεία	<i>Al</i>	1586,66±11,87	327,13±18,43	1775,84±19,50	810,03±30,89	51810,96±327,72	2217,85±31,61	1200,96±8,18	1182,04±4,43	2913,51±43,20
	<i>Si</i>	761,20±12,33	1276,45±54,29	2243,45±74,81	1191,35±35,82	1083,05±93,28	440,15±35,55	<DL	125,76±13,02	576,38±47,67
	<i>Ca</i>	-	3513,12±50,40	11984,15±211,84	9383,53±241,71	6159,37±116,76	1593,84±92,15	659,64±15,73	674,91±13,19	862,12±7,59
	<i>Ti</i>	-	1,43±0,20	71,93±1,36	7,72±0,86	537,98±5,48	3,73±0,20	<DL	<DL	18,29±0,40
	<i>Cr</i>	450,78±4,09	423,41±1,93	504,54±5,06	461,22±2,76	656,24±6,03	340,21±6,15	215,06±1,94	217,32±4,39	239,05±6,29
	<i>Mn</i>	44,06±0,46	47,44±0,45	65,70±0,75	57,43±0,74	175,69±1,18	26,57±0,78	17,94±0,14	16,78±0,30	18,69±0,30
	<i>Fe</i>	4157,03±55,32	2482,39±31,13	3479,99±72,99	2892,26±57,70	5769,05±104,55	1702,16±21,32	1118,55±8,37	1078,06±17,86	1196,82±18,32
	<i>Ni</i>	206,73±3,11	258,12±1,68	353,36±3,72	238,88±2,19	463,04±2,99	152,38±4,15	90,91±1,47	84,36±1,23	91,06±1,05
	<i>Cu</i>	72,8±1,65	99,59±0,80	882,65±11,19	376,24±4,51	146889,01±507,28	269,25±11,96	155,14±2,38	228,24±3,78	6432,47±116,62
	<i>Zn</i>	195,33±2,82	143,60±0,93	338,59±2,66	209,08±1,59	1380,72±6,39	1264,41±150,80	464,82±5,86	423,74±5,53	466,66±1,00
Στοιχεία	<i>Ga</i>	<DL	2,46±0,03	52,93±0,42	3,17±0,05	18,38±0,24	179,78±5,07	105,25±1,58	92,34±1,70	154,00±2,54
	<i>As</i>	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	<i>Se</i>	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	247,69±3,02	181,55±3,95	176,41±3,25	252,02±4,80
	<i>Sr</i>	8,27±0,56	25,56±0,38	27,48±0,42	17,88±0,55	27,21±0,46	2276,55±33,69	1262,41±6,73	1108,51±9,77	2050,62±24,45
	<i>Mo</i>	-	1,35±0,04	1,59±0,04	1,96±0,04	1,62±0,03	11,77±0,24	5,07±0,07	3,26±0,03	10,14±0,18
	<i>Cd</i>	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	<i>In</i>	<DL	<DL	<DL	<DL	4,42±0,05	76,88±1,15	51,54±0,38	55,42±0,26	78,70±0,95
	<i>Sn</i>	349,50±12,29	191,61±5,35	1198,11±11,98	14199,81±57,62	15078,93±150,79	712,05±19,31	136,21±1,07	7293,18±40,01	1562,18±25,29
	<i>Sb</i>	0,67±0,02	1,02±0,06	1,64±0,04	1,51±0,03	3,78±0,13	3,85±0,14	0,25±0,08	7,27±0,14	4,12±0,10
	<i>Hg</i>	32,28±1,53	3,82±0,25	7,56±0,24	6,35±0,33	5,61±0,29	11,91±0,42	3,17±0,14	3,45±0,10	3,90±0,30
Στοιχεία	<i>Pb</i>	31,20±1,05	56,83±0,55	3,26±0,40	<DL	37,93±0,47	<DL	<DL	<DL	<DL

Πίνακας 19: Στοιχεία που ανιχνεύτηκαν στα χωνευμένα δείγματα με τη μέθοδο ICP-MS (μονάδες, μέτρησης: mg/kg)

Στον Πίνακα 19 τα κελιά που φέρουν παύλα (-) είναι εκείνα για τα οποία σε κάποιο δείγμα δεν έχει γίνει ανάλυση του συγκεκριμένου στοιχείου, ενώ τα κελιά που φέρουν την ένδειξη «<DL» αφορούν στα στοιχεία εκείνα που η τιμή τους βρίσκεται κάτω από το όριο ανίχνευσης του μηχανήματος ICP-MS. Θα πρέπει επίσης, να αναφερθεί πως οι τιμές που παρουσιάζονται για κάθε στοιχείο του Πίνακα 19 έχουν προκύψει ύστερα από τη μετατροπή της συγκέντρωσης που εξήχθη από το μηχάνημα (συγκέντρωση σε υγρό δείγμα) σε συγκέντρωση στερεού δείγματος (σε ppm).

Δεδομένου ότι τα υπό εξέταση δείγματα προέρχονται από διαφορετικά πάνελ (εταιρεία), διαφορετικές τεχνολογίες φ/β, καθώς και διαφορετικά εξαρτήματα (πάνελ, junction box, «άκρες») ο σχολιασμός παρατίθεται σε υποκεφάλαια ανάλογα με το τι εξετάζεται κάθε φορά.

Σύγκριση που αφορά τις παλαιότερες και σύγχρονες κατασκευαστικές τεχνικές (εξελικτική πορεία)

Αναφορικά με τα τοξικά μέταλλα Cd και As, αυτά δεν ανιχνεύτηκαν σε κανένα δείγμα. Ωστόσο, Hg και Pb παρατηρήθηκαν στο πάνελ «a-Si 1^{ης} γενιάς» οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι στις νέες τεχνολογίες αποφεύγεται η χρήση τους. Αντίθετα, ο Sn διαπιστώνεται ότι έχει αυξημένες συγκεντρώσεις στα πάνελ 2^{ης} γενιάς. Επομένως, χρησιμοποιείται περισσότερο πλέον στην κατασκευή των φ/β. Αυτό πιθανόν να σχετίζεται με τον τρόπο κατασκευής των πάνελ. Συγκεκριμένα, τόσο το CIS, όσο και το a-Si:H (2^{ης} γενιάς) φέρουν μεταλλικές κορδέλες (ηλεκτρόδια), οι οποίες αναφέρεται βιβλιογραφικά ότι περιέχουν Sn, Ag και Cu (**pvribbon, 2015; WIRE AND TUBE NEWS, 2012**). Ομοίως, για τον ίδιο λόγο παρατηρούνται υψηλότερες τιμές Cu στα νεότερα φ/β.

Ακόμη, παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις Mo στα δείγματα του CIS συγκριτικά με εκείνες των άλλων δειγμάτων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη χρήση νέων υλικών στην κατασκευή των πιο σύγχρονων πάνελ (βλ. Διάγραμμα 5, υποκεφάλαιο 2.12.1). Αντίθετα, το Ni παρουσιάζει χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα φ/β πάνελ 2^{ης} γενιάς. Επιπλέον, διαπιστώνεται πως σπάνια (κρίσιμα) μέταλλα, όπως το In (**Savvilotidou et al., 2015**) και το Ga χρησιμοποιούνται στα σύγχρονα πάνελ και κατά κύριο λόγο στο CIGS, στο οποίο μάλιστα αποτελούν το ημιαγώγιμο υλικό, σε συνδυασμό με το Se που είναι τοξικό.

Όσον αφορά τον Zn, συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις του για τα δείγματα a-Si_{πάνελ old} (=195,33ppm), a-Si_{πάνελ SharP} (=209,08ppm) και CIS_{total πάνελ} (=1264,41ppm), παρατηρείται ότι το δείγμα του φ/β CIS έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση. Αυτό, εξηγείται καθώς το στρώμα CdS, που χρησιμοποιείται συνήθως στα φ/β CIS, έχει αντικατασταθεί από ένα στρώμα ZnS στο συγκεκριμένο φ/β. Υψηλές τιμές χρωμίου παρατηρούνται στο πάνελ «a-Si 1^{ης} γενιάς» καθώς και στα δείγματα 2^{ης} γενιάς που προέρχονται από το junction box.

Το χρώμιο χρησιμοποιείται γενικά σε πολλά φωτοβολταϊκά πάνελ ως επίστρωση για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας καθώς επίσης, σε βίδες και σε κυκλώματα των φωτοβολταϊκών. **(Silicon Valley Toxics Coalition, 2009)**

Τέλος, στο πάνελ άμορφου πυριτίου της εταιρείας Sharp, καθώς και στο πάνελ «a-Si 1^{ης} γενιάς» παρατηρείται ότι υπάρχει σημαντική ποσότητα Si, γεγονός αναμενόμενο καθώς το Si αποτελεί το ημιαγώγιμο υλικό. Η αλλαγή του ημιαγώγιμου υλικού αποτελεί σημαντικό μέρος των νέων κατασκευαστικών μεθόδων και επιβεβαιώνεται με τη στοιχειακή ανάλυση. Εν τούτοις, η μέτρηση του Si είναι αβέβαιη καθώς για την ολική διάλυση του πυριτίου, υπο κανονικές συνθήκες, χρησιμοποιείται διάλυμα HF και HNO₃ **(Henßge, 2006)**. Ωστόσο, λόγω της τοξικότητας του HF στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HNO₃, χωρίς την προσθήκη HF. Κατά συνέπεια, μέρος του πυριτίου μπορεί να μην διαλυτοποιήθηκε και να παρέμεινε αδιάλυτο στο φίλτρο.

Σύγκριση που αφορά στις «άκρες»: μεταλλικά ηλεκτρόδια περιμετρικά του πάνελ

Για το φ/β «a-Si 1^{ης} γενιάς» οι συγκεντρώσεις που προκύπτουν από το πάνελ και την περιοχή γύρω από το πάνελ («άκρες») είναι παραπλήσιες. Τα στοιχεία Pb και Ni εμφανίζουν ελάχιστα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο δείγμα a-Si_{άκρες,old}. Αναφορικά με το CIS παρατηρείται εμφανώς υψηλότερη συγκέντρωση Sn στις «άκρες» συγκριτικά με το υπόλοιπο πάνελ και ελάχιστα υψηλότερη τιμή Cu, οι οποίες εκτιμάται ότι οφείλονται στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο. Σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι το CIS περιλάμβανε μία πίσω επιφάνεια η οποία εύκολα αποκολλήθηκε με το χέρι. Προκειμένου να μελετηθεί η στοιχειακή συνεισφορά της στο δείγμα του πάνελ εξετάστηκαν χωριστά δύο δείγματα: με και χωρίς την επιφάνεια, CIS_{total πάνελ} και CIS_{πάνελ}, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε ότι η πίσω επιφάνεια είναι πλούσια σε Sn, Sr, Zn, Ni, Mg, Si, Ca.

Σύγκριση που αφορά στη σύσταση του κουτιού σύνδεσης (junction box)

Στο δείγμα CIS_{junction box} σημειώθηκε συγκέντρωση Hg της τάξεως των 264 ppm. Παρόλο που σπάνια στο κουτί σύνδεσης εμφανίζεται ζημιά συγκριτικά με τη συχνότητα και τις πηγές ζημιών στο υπόλοιπο πάνελ, αν ληφθεί υπόψη ότι ένα πάνελ στο τέλος του κύκλου ζωής του αναμένεται να απορριφθεί ολόκληρο, δημιουργείται ανησυχία για την πιθανή έκπλυση Hg στο περιβάλλον, η οποία σχετίζεται άμεσα με το αν το απόβλητο θα επεξεργαστεί σωστά. Παρατηρείται επίσης ότι τα δείγματα junction box του a:Si:H και του CIS περιέχουν σημαντική ποσότητα Sn, Zn, Cu, Al στοιχεία τα οποία συναντώνται στις καλωδιώσεις και τα πλαστικά. Επιπλέον, στο δείγμα a-Si_{junction box, Sharp} η συγκέντρωση του Pb είναι 37 ppm, ενώ του Cu 146889 ppm, αντίστοιχα. Αντίθετα, στο δείγμα CISjunction box δεν ανιχνεύτηκε Pb, ενώ η συγκέντρωση Cu ανέρχεται σε 706929 ppm.

Η ευρεία χρήση του Pb στα καλώδια των ηλεκτρονικών συσκευών σε συνδυασμό με την υψηλή τοξικότητά του για τον άνθρωπο, οδήγησαν στη χρήση ουσιών για την αντικατάσταση του μολύβδου όπως το τιτάνιο, το ασήμι και ο χαλκός (**Silicon Valley Toxics Coalition, 2009**). Στην προκειμένη περίπτωση φαίνεται πως στο junction box του CIS ο Pb έχει αντικατασταθεί από Cu που είναι λιγότερο τοξικός.

4.1.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα όρια TTLC

Η μέθοδος TTLC (Total Threshold Limit Concentration) είναι μια εναλλακτική μέθοδος που χρησιμοποιείται στην Καλιφόρνια και η οποία αφορά στον προσδιορισμό τοξικότητας ενός αποβλήτου που διατίθεται σε ΧΥΤΑ. Πιο συγκεκριμένα, με τη μέθοδο TTLC προσομοιάζονται οι συνθήκες που υπάρχουν σε ένα χώρο υγειονομικής ταφής όπου το νερό μπορεί διεισδύοντας από τα απόβλητα να περάσει στον υπόγειο υδροφόρο, μεταφέροντας διαλυτά υλικά σε αυτόν. Με την ανάλυση αυτή, καθορίζεται η συνολική συγκέντρωση για κάθε στοιχείο που αναλύεται σε ένα δείγμα και στη συνέχεια, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα όρια που δίνονται από την EPA για τις επικίνδυνες ουσίες.

Τα δείγματα αναλύονται με τη μέθοδο EPA 7420 για το μόλυβδο και την EPA 6010 για τα υπόλοιπα μέταλλα (**Micro Analytical Laboratories Inc., 2015**). Το δείγμα που χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο κατατάσσεται σε κατηγορίες ανάλογα με το στοιχείο που υπερβαίνει το όριο της EPA και φέρει τον αντίστοιχο κωδικό. Σε περίπτωση που η συγκέντρωση κάποιου από τα εξεταζόμενα στοιχεία είναι μεγαλύτερη από το επιτρεπόμενο όριο της EPA, τότε το δείγμα χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο χωρίς να χρήζει περαιτέρω μελέτη. Από την άλλη, εάν το δείγμα δεν χαρακτηριστεί επικίνδυνο, δηλαδή τα εξεταζόμενα στοιχεία δεν υπερβαίνουν το όριο, τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για να καθοριστεί αν χρειάζεται να εφαρμοστεί επιπλέον η μέθοδος STLC (Soluble Threshold Limit Concentration).

Τα όρια που ισχύουν για τον χαρακτηρισμό της επικινδυνότητας ενός δείγματος, ως προς τα ανόργανα συστατικά του, με τη μέθοδο TTLC παρουσιάζονται στον Πίνακα 20.

Ανόργανες ουσίες (μέταλλα και οι ενώσεις τους)	Όρια TTLC (σε mg/kg)
Αντιμόνιο, (Sb)	500
Αρσενικό, (As)	500
Βάριο, (Ba)	10000
Βυρήλλιο, (Be)	75
Κάδμιο, (Cd)	100
Χρώμιο, (Cr)	2500
Κοβάλτιο, (Co)	8000
Χαλκός, (Cu)	2500
Μόλυβδος, (Pb)	1000
Υδράργυρος, (Hg)	20
Μολυβδένιο, (Mo)	3500
Νικέλιο, (Ni)	2000
Σελήνιο, (Se)	100
Ασήμι, (Ag)	500
Θάλλιο, (Tl)	700
Βανάδιο, (V)	2400
Ψευδάργυρος, (Zn)	5000
Χρώμιο (VI), (Cr,VI)	500
Φθοριούχα άλατα (Fluoride salts)	18000
Αμίαντος (Asbestos)	1%

Πίνακας 20:Τιμές κατωφλίου για ανόργανες ουσίες με τη μέθοδο TTLC
(Torrentlab, προβολή:15/09/2015)

Συγκρίνοντας τις τιμές του πίνακα 19 με τις τιμές κατωφλίου για τη μέθοδο TTLC, προκύπτει ότι υπάρχουν στοιχεία τα οποία υπερβαίνουν αυτά τα όρια, όπως φαίνεται στον Πίνακα 21.

Δείγματα με περισσότερο Χαλκό (Cu)	Τιμές ICP-MS (ppm)	Τιμή κατωφλίου της μεθόδου TTLC για το χαλκό
a-Si _{Junction box Sharp}	146889,01 ± 507,28	2500 mg/kg
CIS _{Junction box}	706929,32 ± 5415,01	
CIS _{total}	6432,47 ± 116,62	
Δείγματα με περισσότερο Υδράργυρο (Hg)	Τιμές ICP-MS (ppm)	Τιμή κατωφλίου της μεθόδου TTLC για τον υδράργυρο
CIS _{Junction box}	264,53 ± 19,44	20 mg/kg
a-Si _{πάνελ old}	32,28 ± 1,53	
Δείγματα με περισσότερο σελήνιο (Se)	Τιμές ICP-MS (ppm)	Τιμή κατωφλίου της μεθόδου TTLC για το σελήνιο
CIS _{total πάνελ}	247,69 ± 3,02	100 mg/kg
CIS _{πάνελ}	181,55 ± 3,95	
CIS _{άκρες}	252,02 ± 4,8	
CIS _{Junction box}	756,86 ± 142,21	
Δείγματα με περισσότερο ψευδάργυρο (Zn)	Τιμές ICP-MS (ppm)	Τιμή κατωφλίου της μεθόδου TTLC για τον ψευδάργυρο
CIS _{Junction box}	14910,83 ± 326,73	5000 mg/kg

Πίνακας 21: Συγκεντρωτικός πίνακας δειγμάτων που υπερβαίνουν τα όρια της TTLC

Από τον πίνακα 21 ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση για το στοιχείο Hg. Διαπιστώνεται ότι 2 δείγματα ξεπερνούν το όριο TTLC για τον Hg και χαρακτηρίζονται τοξικά δημιουργώντας προβληματισμό. Ο Hg είναι ένα ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο με την ικανότητα να συσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα. Οι επιδράσεις του στον άνθρωπο αφορούν κυρίως στο κεντρικό νευρικό σύστημα, όπου μπορεί να προκαλέσει απώλεια μνήμης και ακοής, και στα νεφρά (**Friedman et al., 2015**). Επίσης, 4 δείγματα CIS χαρακτηρίζονται τοξικά ως προς το Se. Η έκθεση του ανθρώπου σε μεγάλη συγκέντρωση Se μπορεί να προκαλέσει καρκίνο, κυτταροτοξικότητα (cytotoxicity) και γονοτοξικότητα (genotoxicity) (**Sun et al., 2014**).

Επιπλέον, τα δείγματα που αναγράφονται στον Πίνακα 21 για τον Cu είναι τοξικά και μάλιστα υπερβαίνουν κατά πολύ την τιμή κατωφλίου της TTLC, ενώ το ίδιο συμβαίνει και για το δείγμα του junction box του CIS, στο οποίο παρατηρείται σχεδόν τριπλάσια συγκέντρωση Zn από εκείνη που αναφέρεται ως κατώφλιο TTLC. Η μεγάλη συγκέντρωση Cu επιδρά κυρίως στο συκώτι και μπορεί να οδηγήσει στην καταστροφή του (**Song and Li, 2015**), ενώ η μεγάλη συγκέντρωση Zn επιδρά αρνητικά στην ανάπτυξη του ατόμου και στο αναπαραγωγικό σύστημα (**Duruibe et al., 2007**).

4.1.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων ορισμένων στοιχείων που προέκυψαν από την ανάλυση ICP-MS στα δείγματα συνολικού πάνελ των φ/β α-Si:H τόσο της εταιρείας Sharp, όσο και του φ/β «α-Si 1^{ης} γενιάς» με δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, παρουσιάζεται στον Πίνακα 22.

Στοιχείο	Συγκέντρωση (ppm) για α-Si:H (Hahne and Hirn, προβολή: 15/09/2015)	Συγκέντρωση (ppm) για α-Si:H (Paiano, 2015)	Συγκέντρωση (ppm) για το δείγμα α-Si _{πάνελ, Sharp}	Συγκέντρωση (ppm) για το δείγμα α-Si _{πάνελ, old}
Zn	<1000	-	209,08	195,33
Pb	<1000	-	<DL	31,20
Cu	-	9000	376,24	72,80
In	-	5000	<DL	<DL
Se	-	-	<DL	<DL
Si	<1000	64	1191,35	761,20
Al	100000	350	810,03	1586,66
Cd	-	-	<DL	<DL

Πίνακας 22: Συγκριτικός πίνακας με τη βιβλιογραφία για τα φ/β άμορφου πυριτίου 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς

Γενικά είναι δύσκολο να γίνει σύγκριση των τιμών με αντίστοιχες βιβλιογραφικές πηγές, δεδομένου ότι δεν είναι κοινή η προεπεξεργασία του δείγματος (χώνευση με διαφορετικά οξέα κλπ). Επίσης, ενδέχεται οι συγκεντρώσεις να αποκλίνουν ενδεχομένως λόγω προέλευσης από διαφορετική εταιρεία. Ωστόσο, μπορεί να παρατηρηθεί συμφωνία στις τιμές Zn, Pb και Si. Οι διαφορές εντοπίζονται στα στοιχεία Al και Cu, αλλά δικαιολογούνται από τους λόγους που προαναφέρθηκαν.

Στον Πίνακα 23 παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων για ορισμένα στοιχεία που προέκυψαν από την ανάλυση ICP-MS στα δείγματα CIS_{total, πάνελ} με δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία.

Διαπιστώνονται διαφορές στα στοιχεία Al, Cu και Pb. Ενώ αντίθετα οι τιμές Zn, In και Se είναι παραπλήσιες. Όσον αφορά το Cd και τον Pb, τα στοιχεία αυτά βρίσκονται κάτω του ορίου ανίχνευσης στα αποτελέσματα του φ/β της παρούσας εργασίας, ενώ στα δεδομένα της βιβλιογραφίας έχουν ανιχνευτεί. Η μη ανίχνευση των στοιχείων αυτών στο φ/β της Solar Frontier οφείλεται στην απόφαση της εταιρείας να προχωρήσει σε αντικατάσταση των τοξικών ενώσεων στις οποίες εμπεριέχεται το Cd (αντικατάσταση στρώσης CdS).

Στοιχείο	Συγκέντρωση (ppm) για CIS (Hahne and Hirn, προβολή: 15/09/2015)	Συγκέντρωση (ppm) για CIS (Paiano, 2015)	Συγκέντρωση (ppm) για το δείγμα CIS _{total,πάνελ}
Zn	1200	1200	1264,41
Pb	1000	500	<DL
Cu	8500	8000	269,25
In	200	200	76,88
Se	300	300	247,69
Si	-	-	440,15
Al	120000	120000	2217,85
Cd	-	5	<DL

Πίνακας 23: Συγκριτικός πίνακας με τη βιβλιογραφία για το φ/β CIS

4.2 Αποτελέσματα ανάλυσης τοξικότητας με ICP-MS με τη μέθοδο TCLP και σύγκριση με τα όρια

Η ανάλυση με τη μέθοδο TCLP πραγματοποιήθηκε και στα τρία φωτοβολταϊκά («1^{ης} γενιάς a-Si», a-Si της Sharp και CIS της Solar Frontier). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης (οι τιμές τους και οι αντίστοιχες αποκλίσεις τους) παρουσιάζονται στον Πίνακα 25. Οι ονομασίες των δειγμάτων που αναλύθηκαν, παρουσιάζονται με την κωδικοποιημένη τους μορφή στον Πίνακα 24.

Πάνελ «1^{ης} γενιάς a-Si»	a-Si _{πάνελ,old}
Πάνελ της Sharp	a-Si _{πάνελ,Sharp}
Πάνελ & junction box της Sharp	a-Si _{total,Sharp}
Πάνελ CIS & junction box	CIS _{total}
Πάνελ CIS (με πίσω επιφάνεια)	CIS _{total} _{πάνελ}

Πίνακας 24: Κωδικοποιημένες ονομασίες δειγμάτων της μεθόδου TCLP

Δείγματα		a-Si _{πάνελ,old}	a-Si _{πάνελ,Sharp}	a-Si _{total,Sharp}	CIS _{total}	CIS _{total} _{πάνελ}
Στοιχεία	Mg	-	0,4800±0,0680	<DL	1,6700±0,0700	0,8300±0,0363
	Al	0,5000±0,0005	<DL	<DL	8,2600±0,1400	4,0900±0,0172
	Si	3,1200±0,0056	<DL	<DL	<DL	<DL
	Ca	-	137,7900±2,3010	112,1400±0,7289	10,5900±0,2300	6,1000±0,0494
	Ti	-	<DL	<DL	<DL	<DL
	Cr	0,0400±0,0012	0,0586±0,0007	0,0545±0,0006	0,2400±0,0018	0,1500±0,0009
	Mn	0,1300±0,0016	0,0597±0,0006	0,0647±0,0004	0,1100±0,0023	0,0400±0,0004
	Fe	9,4700±0,1193	4,4300±0,1179	6,8100±0,1626	5,0000±0,0400	3,3000±0,0191
	Ni	0,0500±0,0011	0,0799±0,0006	0,1070±0,0014	0,1900±0,0030	0,0900±0,0000
	Cu	0,0040±0,0005	0,3358±0,0014	0,2042±0,0007	1,6200±0,0200	0,1300±0,0015
	Zn	0,4400±0,0163	1,6054±0,01140	1,5496±0,0062	20,6700±0,2200	18,01±0,158451
	Ga	0,0100±0,0007	0,0181±0,0003	0,0167±0,0002	0,0800±0,0015	0,0600±0,0003
	As	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	Se	<DL	<DL	<DL	0,0100±0,0027	0,0400±0,0016
	Sr	0,3600±0,0034	0,2960±0,0033	0,2146±0,0006	1,2900±0,0200	0,8200±0,0057
	Mo	-	0,0041±0,0002	0,0041±0,0000	0,1000±0,0007	0,1000±0,0002
	Ag	<DL	-	-	-	-
	Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	In	<DL	<DL	<DL	0,0100±0,0001	0,0200±0,0001
	Sn	<DL	<DL	<DL	0,3200±0,0200	0,0800±0,0052
	Sb	0,0040±0,0001	0,0083±0,0001	0,0103±0,0002	0,0200±0,0010	0,0100±0,0002
	Hg	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	Pb	0,0300±0,0041	0,1329±0,0074	0,2118±0,0007	<DL	<DL

Πίνακας 25: Στοιχεία που ανιχνεύτηκαν με την ICP-MS για τη μέθοδο TCLP
(μονάδες μέτρησης: mg/L)

Σύγκριση με τα όρια

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις συστατικών για το χαρακτηρισμό της τοξικότητας ενός δείγματος σύμφωνα με τα Αμερικανικά όρια της EPA, παρουσιάζονται στον Πίνακα 26. Στο συγκεκριμένο πίνακα περιλαμβάνονται μόνο τα στοιχεία εκείνα για τα οποία έχει πραγματοποιηθεί ανάλυση στην παρούσα εργασία.

Κωδικός επικίνδυνου αποβλήτου βάσει της EPA	Συστατικό	Όριο TCLP (mg/L)
D004	Αρσενικό (As)	5,0
D006	Κάδμιο (Cd)	1,0
D007	Χρώμιο (Cr)	5,0
D008	Μόλυβδος (Pb)	5,0
D009	Υδράργυρος (Hg)	0,2
D010	Σελήνιο (Se)	1,0

Πίνακας 26: Όρια χαρακτηρισμού επικινδυνότητας αποβλήτου σύμφωνα με την EPA
για τη μέθοδο TCLP (Torrentlab, 1993)

⊙ Ως προς το As, το Cd και τον Hg τα δείγματα δεν χαρακτηρίζονται τοξικά καθώς, όπως φαίνεται στους Πίνακες 25 και 26, βρίσκονται κάτω του ορίου ανίχνευσης του οργάνου.

⊙ Το Cr που έχει ανιχνευτεί σε όλα τα δείγματα, σημειώνει την υψηλότερη τιμή του στο δείγμα CIS_{total} (περίπου 0,24mg/L). Συνεπώς, η τιμή αυτή είναι κατώτερη του ορίου της EPA και άρα δεν αρκεί για να χαρακτηριστεί ως επικίνδυνο το δείγμα. Ομοίως, το Se παρουσιάζει τιμές πολύ κατώτερες του αντίστοιχου ορίου.

© Ο Pb ανιχνεύτηκε μόνο στα φ/β α-Si (1^{ης} και 2^{ης} γενιάς) σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκριτικά με τα όρια της EPA. Συνεπώς, ως προς το μόλυβδο δεν μπορεί να χαρακτηριστεί τοξικό το δείγμα.

Δεδομένου ότι καμία από τις τιμές των στοιχείων που εξετάστηκαν δεν υπερβαίνουν τα αντίστοιχα όρια της EPA, τα δείγματα των αποβλήτων που εξετάστηκαν δεν χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα με απόρριψή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής.

4.3 Αποτελέσματα διαχωρισμού με τη χρήση διαλυτών

Ο όγκος των φ/β που βρίσκονται στο τέλος του κύκλου ζωής τους, καθώς και ο τρόπος διαχείρισής τους αποτελούν ένα κρίσιμο ζήτημα για το περιβάλλον. Τα αποτελέσματα αυτού του κεφαλαίου αφορούν τη χρήση οργανικών διαλυτών με σκοπό τον διαχωρισμό των δομικών στοιχείων των υπό μελέτη πάνελ.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τις επικείμενες δοκιμές είναι ο Ethyl Lactate και το τολουόλιο της εταιρείας Sigma Aldrich. Αντίστοιχες δοκιμές δεν έλαβαν χώρα στο «α-Si 1^{ης} γενιάς» φ/β δεδομένου ότι είχε επέλθει αποδόμηση της EVA και ο διαχωρισμός των στρωμάτων ήταν εμφανής. Οι δοκιμές και οι διάφορες συνθήκες που εφαρμόστηκαν, καθώς και η απόδοση του διαχωρισμού παρουσιάζονται για το φ/β της Sharp στον Πίνακα 27 και για το φ/β της Solar Frontier στον Πίνακα 28, αντίστοιχα.

4.3.1 Αποτελέσματα διαχωρισμού με χρήση διαλυτών για το φωτοβολταϊκό της εταιρείας Sharp

Παρατίθεται ο Πίνακας 27 και στη συνέχεια ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων:

Διαλύτης	Αναλογία στερεού- υγρού (S/L)	Αναλογία διαλυτών	Μέγεθος δειγμάτων (cm ²)	Θερμοκρασία (°C)	Ανάδευση (rpm)	Διάρκεια πειράματος	Απόδοση
Ethyl lactate	2:3=10g:15mL	-	2	25	0	1 μήνας	Κανένα αποτέλεσμα
Ethyl lactate	2:3=10g:15mL	-	1	25	0	1 μήνας	Διαχωρισμός πετρίτου στο 1/5 του δείγματος
Ethyl lactate	2:3=10g:15mL	-	1	90	0	24h στη διάταξη	Διαχωρισμός πετρίτου στα 2/5 του δείγματος
Ethyl lactate	2:3=10g:15mL	-	1	90	500	24h στη διάταξη & 24h εκτός διάταξης	Διαχωρισμός πετρίτου στα 3/5 του δείγματος
Ethyl lactate	2:3=10g:15mL	-	1	120	500	21h στη διάταξη & 32 εκτός διάταξης	Διαχωρισμός πετρίτου στο 1/5 του δείγματος
Ethyl lactate	2:3=10g:15mL	-	1	180	500	7,5h στη διάταξη & 22,5h εκτός διάταξης	Διαχωρισμός πετρίτου στο 1/5 του δείγματος
Toluene	2:3=6g:9mL	-	1	90	500	1h στη διάταξη	Ολικός διαχωρισμός του γυαλιού
Toluene	2:3=6g:9mL	-	1	90	500	2h & 20min στη διάταξη	Ολικός διαχωρισμός του γυαλιού
Ethyl lactate:Toluene	2:3=6g:9mL	1:1=4,5mL:4,5mL	1	90	500	2h & 45min στη διάταξη	Διαχωρισμός πετρίτου στα 3/5 του δείγματος
Ethyl lactate:Toluene	2:3=6g:9mL	1:1=4,5mL:4,5mL	1	90	500	5h & 25min στη διάταξη	Ολικός διαχωρισμός του γυαλιού
Toluene:Ethyl lactate	2:3=6g:9mL	2:3=3mL toluene:6mL ethyl lactate	1	90	0	4h στη διάταξη	Διαχωρισμός πετρίτου στα 3/5 του δείγματος
Ethyl lactate:Toluene	2:3=6g:9mL	2:3=3mL Ethyl lactate:6mL toluene	1	90	0	4h στη διάταξη	Ολικός διαχωρισμός του γυαλιού

Πίνακας 27: Συνθήκες δοκιμών και απόδοση με τη χρήση διαλύτη στο φ/β a-Si της Sharp

Προσθήκη διαλύτη Ethyl Lactate

Εφαρμόζοντας Ethyl Lactate στο φωτοβολταϊκό άμορφου πυριτίου της Sharp, **δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες αλλαγές** παρά μόνο με το πέρας του χρόνου χωρίς όμως να επιτυγχάνονται ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ωστόσο, η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει ελαφρώς τη διαδικασία διαχωρισμού. Από την άλλη, υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας (στους 120°C και στους 180°C) οδηγεί ενδεχομένως σε μείωση της απόδοσης του διαλύτη, καθώς σύμφωνα με τις δοκιμές αποδεικνύεται πως χάνει τις ιδιότητές του επιβραδύνοντας τη διαδικασία διαχωρισμού (γυαλί με υπολείμματα φ/β στοιχείου, αλλοίωση στις μεσαίες στρώσεις του φ/β (σε κάποια σημεία έλιωσε το φ/β)).

Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του βιοδιασπώμενου διαλύτη Ethyl Lactate, μπορεί να θεωρηθεί πως η καλύτερη δοκιμή σημειώθηκε σε θερμοκρασία 90°C, με ανάδευση 500 rpm και αναλογία στερεού-υγρού 2:3 και είχε ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό του δείγματος περίπου στα 3/5 αυτού σε χρονική διάρκεια 48 ωρών (24h στη διάταξη και 24h εκτός). Αξίζει να σημειωθεί ότι το γυαλί που διαχωρίζεται με τη χρήση του Ethyl Lactate είναι καθαρό (διαυγές) και στο φωτοβολταϊκό δείγμα δεν παρατηρείται καμία αλλοίωση.

Προσθήκη διαλύτη Toluene

Η δοκιμή με τη χρήση τολουολίου είχε ως αποτέλεσμα τον **ολικό διαχωρισμό** του μπροστινού από το πίσω γυαλί σε θερμοκρασία 90°C, αναλογία στερεού υγρού 2:3 και χρονική διάρκεια μόλις 2 ώρες στη διάταξη. Ωστόσο, παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος του διαλυτικού μέσου από διαφανές σε γκρι-μαύρο (Εικόνα 17), καθώς και χρωματισμός του γυαλιού που διαχωρίστηκε, σε γκρι απόχρωση. Μετά το πέρας του πειράματος έγινε προσπάθεια αποχρωματισμού του γυαλιού με τη χρήση ακετόνης, η οποία όμως δεν είχε αποτέλεσμα.



Εικόνα 17: Χρωματισμός του δείγματος και του διαλύματος toluene σε δείγματα φ/β a-Si της Sharp

Από τους δύο διαλύτες προτιμήθηκε ο Ethyl Lactate, ωστόσο δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα. Προκειμένου να διαπιστωθεί αν ο συνδυασμός των δύο διαλυτών είναι καταλληλότερος για την απόσπαση των κύριων μερών του φ/β πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω δοκιμές.

Προσθήκη διαλυτών Ethyl Lactate και Toluene

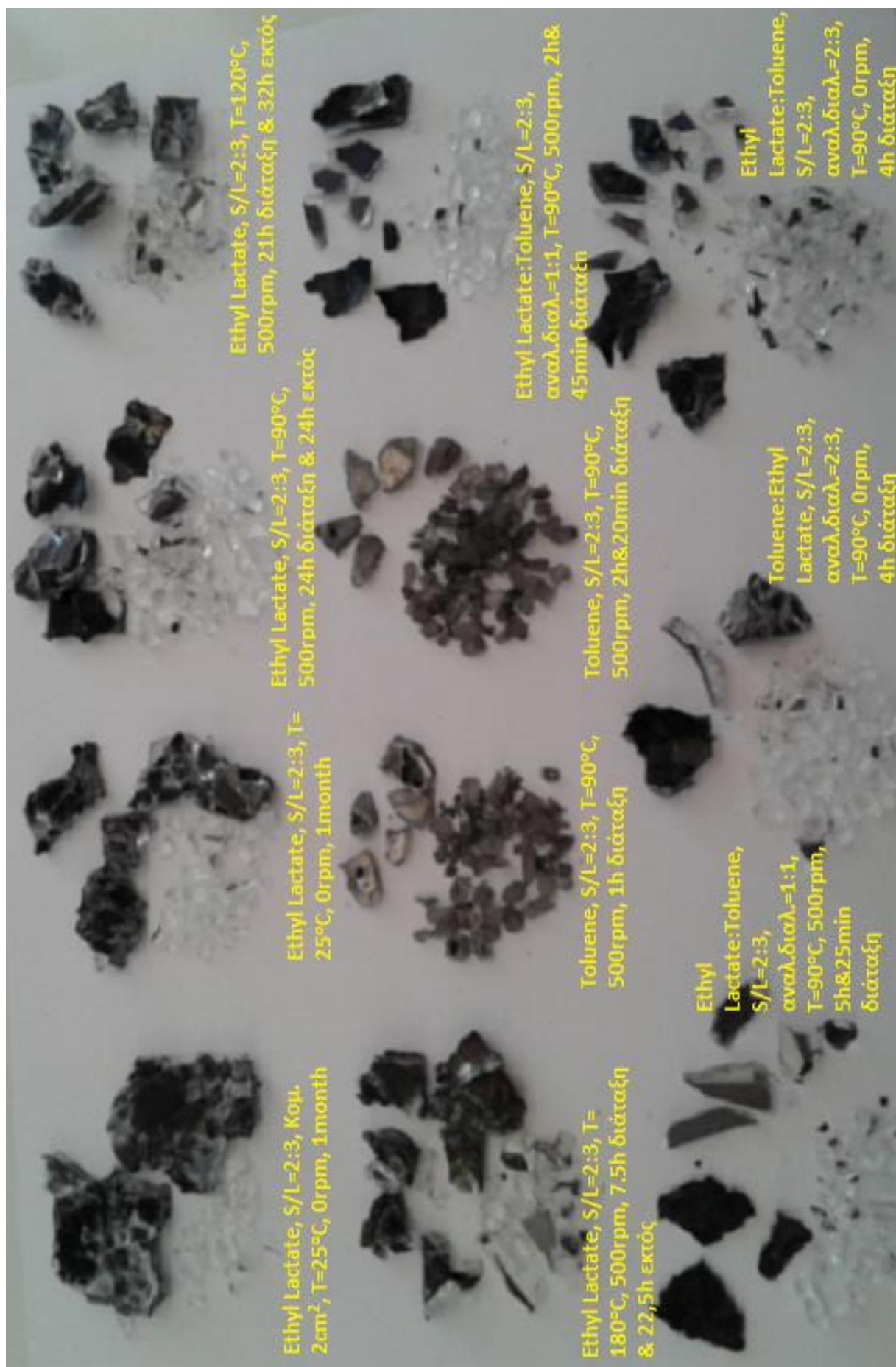
Με το συνδυασμό των δύο διαλυτών (τολουόλιο και Ethyl Lactate), παρατηρείται πως το τολουόλιο δεν προκαλεί το χρωματισμό του γυαλιού, ενώ επιτυγχάνεται και **ολικός διαχωρισμός** του γυαλιού. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε διαφορετικές συνθήκες, με αναλογίες διαλυτών: τολουόλιο:Ethyl Lactate=1:1, τολουόλιο:Ethyl Lactate=2:3 και Ethyl Lactate:τολουόλιο=2:3. Στη δοκιμή με αναλογία διαλυτών τολουόλιο:Ethyl Lactate=2:3, παρατηρήθηκε ότι απαιτείται μεγαλύτερη διάρκεια για την επίτευξη του ολικού διαχωρισμού.

Συγκρίνοντας τη δοκιμή με αναλογία τολουόλιο:Ethyl Lactate ίση με **1:1** με τη δοκιμή αναλογίας διαλυτών Ethyl Lactate:τολουόλιο ίση με **2:3**, διαπιστώθηκε ότι και στις δύο περιπτώσεις σημειώνεται ολικός διαχωρισμός του γυαλιού. Ωστόσο, για να προκύψει το ίδιο αποτέλεσμα (ολικός διαχωρισμός) στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιείται περισσότερη ποσότητα τολουολίου σε συντομότερο χρονικό διάστημα έναντι της δεύτερης.

Προκειμένου να επιλεχθεί η βέλτιστη δοκιμή θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το τολουόλιο είναι τοξικός διαλύτης, καθώς και το γεγονός ότι απαιτείται λιγότερος χρόνος έκλουσης του δείγματος, συνεπώς χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας (ηλεκτρικό ρεύμα για τη διατήρηση της θερμοκρασίας). Το περιβαλλοντικό κόστος, το οικονομικό κόστος που αφορά στις τιμές των δύο διαλυτών, αλλά και το κόστος κατανάλωσης ρεύματος για τη διατήρηση σταθερών συνθηκών είναι παράγοντες που πρέπει να συνυπολογιστούν και να αξιολογηθούν κατά την εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών με την προσθήκη των διαλυτών Ethyl Lactate και Toluene τόσο μεμονωμένα όσο και σε συνδυασμό μεταξύ τους, παρουσιάζονται στην Εικόνα 18 για τα δείγματα του φ/β α-Si της Sharp.

Επισημαίνεται ότι το δείγμα ήταν τεμαχισμένο σε διαστάσεις 1 και 2cm². Ο κύριος λόγος για τον οποίο τεμαχίστηκε το δείγμα ήταν για την επίσπευση του χρόνου επεξεργασίας. Η δοκιμή με μεγαλύτερου μεγέθους τεμάχια δεν ήταν τόσο αποδοτική. Γενικά, εκτιμήθηκε ότι έχοντας τεμάχια αυξάνεται η διεπιφάνεια στερεού-υγρού και με αυτό τον τρόπο ο διαχωρισμός των στρώσεων (στην προκειμένη περίπτωση απομάκρυνση του γυαλιού) επιτυγχάνεται πιο άμεσα. Τέλος, θεωρείται ότι η εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανικό επίπεδο θα μπορούσε να περιλαμβάνει έναν τεμαχιστήρα πριν την εισαγωγή του δείγματος σε διαλύτη, αποφέροντας μεγαλύτερα κέρδη, τόσο οικονομικά όσο και περιβαλλοντικά.



Εικόνα 18: Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης Ethyl Lactate και Toluene σε δείγματα φ/β α-Si της Sharp

4.3.2 Αποτελέσματα διαχωρισμού με διαλύτη για το φ/β CIS της εταιρείας Solar Frontier K.K.

Οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές με τη χρήση οργανικών διαλυτών στο φ/β CIS της εταιρείας Solar Frontier καθώς και τα αποτελέσματα αυτών παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 28.

Διαλύτης	Αναλογία στερεού-υγρού (S/L)	Αναλογία διαλύτη	Μέγεθος δειγμάτων (cm ²)	Θερμοκρασία (°C)	Ανάδευση (rpm)	Διάρκεια πειράματος	Απόδοση
Ethyl lactate: Toluene	2:3=6g:9mL	1:1=4,5mL:4,5 mL	1	90	0	4,5h στη διάταξη	Διαχωρισμός περίπου στα 2/5 του δείγματος
Ethyl lactate	2:3=6g:9mL	-	1	90	0	4h στη διάταξη	Καμία αλλαγή στο δείγμα
Toluene	2:3=6g:9mL	-	1	90	0	1,5h στη διάταξη	Ολικός διαχωρισμός
Toluene	1:1=5g:5mL	-	1	90	0	1,5h στη διάταξη	Διαχωρισμός περίπου στο 1/2 του δείγματος
Toluene	1:1=6g:6mL	-	1	90	0	2h & 45min στη διάταξη	Ολικός διαχωρισμός

Πίνακας 28: Δοκιμές συνθηκών και αποτελέσματα με τη χρήση διαλύτη για το φ/β CIS της Solar Frontier K.K.

Προσθήκη Ethyl Lactate και Toluene

Δεδομένου ότι στο φ/β a-Si ως καλύτερη δοκιμή διαπιστώθηκε αυτή στην οποία εφαρμόστηκε συνδυασμός των δύο διαλυτών, το πείραμα εφαρμόστηκε με συνδυασμό διαλυτών και στο φ/β CIS. Η δοκιμή με το συνδυασμό των δύο διαλυτών (αναλογία διαλυτών Ethyl Lactate:Toluene 1:1) επέφερε **μερικό διαχωρισμό του γυαλιού**, ενώ το γυαλί που διαχωρίστηκε ήταν καθαρό. Παρατηρήθηκε μια μικρή διόγκωση της EVA, καθώς και μια τάση του πίσω φύλλου του φωτοβολταϊκού (back sheet, πίσω μαύρη επιφάνεια) να διαχωριστεί.

Προσθήκη Ethyl Lactate

Σε αντίθεση με την προσθήκη του συνδυασμού διαλυτών, με την προσθήκη μόνο του διαλύτη Ethyl Lactate δεν παρατηρήθηκε **καμία αλλαγή** στο δείγμα, μετά από την παραμονή του στο διαλύτη για 4 ώρες στους 90°C.

Προσθήκη διαλύτη Toluene

Στις τρεις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν μόνο με προσθήκη Toluene, εκτιμάται ότι έχει γίνει **ολικός διαχωρισμός** του γυαλιού. Το μπροστινό γυαλί που διαχωρίζεται είναι καθαρό ενώ στο πίσω γυαλί βρίσκεται το φωτοβολταϊκό στοιχείο. Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατηρήθηκε παραμόρφωση του δείγματος λόγω της διόγκωσης της EVA (Εικόνα 19). Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος, η EVA και η πίσω μαύρη επιφάνεια (back sheet) διαχωρίστηκαν από το γυαλί και συνεπώς αναμένεται πως με περεταίρω χρονικά επεξεργασία θα ανακτώνταν.



Εικόνα 19: Παραμόρφωση του δείγματος CIS με την προσθήκη τολουολίου

Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο φωτοβολταϊκό CIS, προτιμώνται οι δοκιμές με το τολουόλιο σε αναλογία στερεού-υγρού 1:1 και 2:3 αντίστοιχα, με βέλτιστη επιλογή από τις δύο εκείνη με αναλογία 1:1 δεδομένου ότι καταναλώνεται λιγότερη ποσότητα διαλύτη.

Τα αποτελέσματα του διαχωρισμού που επιτεύχθηκε με την προσθήκη των διαλυτών, τόσο μεμονωμένα, όσο και σε συνδυασμό μεταξύ τους, παρουσιάζονται στην Εικόνα 20.



Εικόνα 20: Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης διαλυτών Ethyl Lactate και Toluene σε δείγματα του φ/β CIS της εταιρείας Solar Frontier K.K.

4.3.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων χρήσης διαλυτών με τη βιβλιογραφία

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές προσθήκης διαφόρων οργανικών διαλυτών (petroleum benzene, tetrahydrofuran, trichloroethylene, toluene, glycerol, κ.α.) σε δείγματα φ/β mc-Si για το διαχωρισμό του γυαλιού. Από τους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στα βιβλιογραφικά δεδομένα, προτιμάται η προσθήκη toluene γιατί είναι πιο σταθερός και οικονομικός. Το αποτέλεσμα της δράσης του toluene είναι η διόγκωση της EVA, η οποία όταν διαχωριστεί επιπλέει στο διαλύτη ενώ ένα μέρος της διαλύεται.

Επιπλέον, οι **Kang et al.**, 2012 παρατήρησαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας στους 90°C, καθώς και η ανάδευση επιταχύνουν τη διόγκωση και το ρυθμό διάλυσης της EVA στο διαλύτη. Αξίζει να αναφερθεί πως για την επιτάχυνση της διόγκωσης και διάλυσης της EVA, έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα συνδυάζοντας τη χρήση οργανικών διαλυτών με υπερηχητική ακτινοβολία (**Kim and Lee, 2012**).

Η χρήση toluene και Ethyl Lactate στα δείγματα των φ/β a-Si:H και CIS της παρούσας εργασίας, είχε ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό του γυαλιού από την EVA. **Ο διαλύτης toluene στο δείγμα του φ/β CIS σε αναλογίες στερεού:υγρού 2:3 και 1:1 στους 90°C, χρειάστηκε 1,5 έως 2h και 45min για να δράσει.** Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία για τη χρήση toluene σε δείγμα φ/β mc-Si, επιτεύχθηκε διαχωρισμός ύστερα από 2 ημέρες παραμονής του δείγματος στο διάλυμα στους 90°C (**Kang et al.**, 2012).

Οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται είτε στο είδος του φ/β που χρησιμοποιείται στην κάθε μία περίπτωση, είτε στις παραμέτρους που λειτουργούν συνεργιστικά. Ενδεχομένως σημαντικό ρόλο κατείχε το μέγεθος των τεμαχίων που στην παρούσα μελέτη ήταν 1cm² και πιθανώς ευνόησε την επίσπευση της διαδικασίας. Περαιτέρω σύγκριση δεν υφίσταται καθώς δεν υπάρχουν αναλυτικά στοιχεία για τις συνθήκες των πειραμάτων που εφάρμοσαν οι **Kang et al.**, 2012 (π.χ. αναλογία διαλύτη-δείγματος κ.α.).

4.4 Αποτελέσματα διαχωρισμού με χρήση οξέων

Για το διαχωρισμό της στρωματοποίησης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με τη χρήση διαφόρων διαλυμάτων οξέων. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, αναλογίας υγρού:στερεού, αναλογίας οξέων, ανάδευσης και χρήσης οξέων.

4.4.1 Αποτελέσματα διαχωρισμού με χρήση οξέων για το φ/β άμορφου πυριτίου της εταιρείας Sharp

Παρατίθεται ο Πίνακας 29 με τις αντίστοιχες δοκιμές:

Οξύ	Επαναχρησιμοποίηση διαλύτη	Αναλογία στερεού:υγρού (S/L)	Αναλογία διαλυτικών μέσων	Μέγεθος δειγμάτων (cm ²)	Θερμοκρασία (°C)	Ανάδευση (rpm)	Διάρκεια	Αποτέλεσμα
H ₂ O ₂		2:3=6g:9mL	-	1cm ²	50	97,5	1h	καμία αλλαγή
HNO ₃		2:3=6g:9mL	-	1cm ²	50	97,5	3h & 30min	διαχωρισμός περίπου στο 1/2 του δείγματος
HNO ₃ & H ₂ O ₂		2:3=6g:9mL	1:1	1cm ²	50	97,5	1 h	διαχωρισμός περίπου στο 1/2 του δείγματος
HCl		2:3=6g:9mL	-	1cm ²	25	0	2h & 30min	40-50% διαχωρισμός
HCl		2:3=6g:9mL	-	1cm ²	70	97,5	3h & 40min	διαχωρισμός περίπου στα 3/4 του δείγματος
H ₂ SO ₄		2:3=6g:9mL	-	1cm ²	25	0	50min	ολικός διαχωρισμός με Φ/β στοίχειο στο πίσω γυαλί
H ₂ SO ₄		2:3=6g:9mL	-	1cm ²	25	0	2h & 30min	ολικός διαχωρισμός
H ₂ SO ₄	1η	2:3=6g:9mL	-	1cm ²	50	97,5	45min	ολικός διαχωρισμός με Φ/β στοίχειο στο πίσω γυαλί
H ₂ SO ₄	2η	2:3=6g:9mL	-	1cm ²	50	97,5	10min	ολικός διαχωρισμός με Φ/β στοίχειο στο πίσω γυαλί
H ₂ SO ₄	3η	2:3=6g:9mL	-	1cm ²	50	97,5	40min	ολικός διαχωρισμός με Φ/β στοίχειο στο πίσω γυαλί
H ₂ SO ₄	4η	2:3=6g:9mL	-	1cm ²	50	97,5	50min	ολικός διαχωρισμός με Φ/β στοίχειο στο πίσω γυαλί
H ₂ SO ₄	5η	2:3=6g:9mL	-	1cm ²	50	97,5	40min	ολικός διαχωρισμός με Φ/β στοίχειο στο πίσω γυαλί
H ₂ SO ₄		2:3=6g:9mL	-	1cm ²	50	97,5	30min	ολικός διαχωρισμός με Φ/β στοίχειο στο πίσω γυαλί
H ₂ SO ₄		1:1=6g:6mL	-	1cm ²	50	97,5	50min	ολικός διαχωρισμός με Φ/β στοίχειο στο πίσω γυαλί
H ₂ SO ₄		2:3=6g:9mL	-	1cm ²	50	97,5	35min	ολικός διαχωρισμός με Φ/β στοίχειο στο πίσω γυαλί
H ₂ SO ₄		1:1=6g:6mL	-	1cm ²	50	97,5	2h & 10min	ολικός διαχωρισμός με Φ/β στοίχειο στο

H₂SO₄		2:3=5g:7,5mL	-		0,5cm ²	50	97,5	35min	ολικός διαχωρισμός με φ/β στοχείο στο πίσω γυαλί
H₂O₂ & H₂SO₄	1η	2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	50	97,5	1h	ολικός διαχωρισμός με φ/β στοχείο στο πίσω γυαλί
H₂O₂ & H₂SO₄	2η	2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	50	97,5	45min	ολικός διαχωρισμός με φ/β στοχείο στο πίσω γυαλί
H₂O₂ & H₂SO₄	3η	2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	50	97,5	1h & 20min	ολικός διαχωρισμός με φ/β στοχείο στο πίσω γυαλί
H₂O₂ & H₂SO₄	4η	2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	50	97,5	1h & 5min	ολικός διαχωρισμός με φ/β στοχείο στο πίσω γυαλί
H₂O₂ & H₂SO₄		2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	70	97,5	40min	ολικός διαχωρισμός με φ/β στοχείο στο πίσω γυαλί
H₂SO₄ & H₂O (με εκλούσεις)		2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	25	0	40min	διαχωρισμός σε ποσοστό περίπου 90%
H₂SO₄ & H₂O		2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	25	0	2h & 30min	ολικός διαχωρισμός
H₂SO₄ & H₂O		2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	50	97,5	25min	ολικός διαχωρισμός με φ/β στοχείο στο πίσω γυαλί
H₂SO₄ & H₂O		2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	50	97,5	45min	ολικός διαχωρισμός με φ/β στοχείο στο πίσω γυαλί
H₂SO₄ & H₂O		1:1=6g:6mL	1:1		1cm ²	50	97,5	1h & 45min	ολικός διαχωρισμός με φ/β στοχείο στο πίσω γυαλί
H₂SO₄ & H₂O		2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	70	97,5	15min	ολικός διαχωρισμός με φ/β στοχείο στο πίσω γυαλί
Lactic acid (LA)		2:3=5g:7,5mL	-		1cm ²	25	0	4days	διαχωρισμός περίπου στο 1/2 του δείγματος
Lactic acid (LA)		2:3=6g:9mL	-		1cm ²	50	97,5	3h στη διάταξη & 3,5days εκτός	λίγος διαχωρισμός χωρίς ιδιαίτερο αποτέλεσμα
LA & H₂O₂		2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	25	0	8days	ολικός διαχωρισμός δείγματος
LA & H₂O₂		2:3=6g:9mL	1:1		1cm ²	50	97,5	3h στη διάταξη και 8days εκτός	ολικός διαχωρισμός δείγματος

Πίνακας 29: Δοκιμές συνθηκών και αποτελέσματα με τη χρήση οξέων στο φ/β α-Si της Sharp

Προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και νιτρικού οξέος (HNO_3)

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με H_2O_2 , HNO_3 καθώς και το συνδυασμό αυτών δεν επέφεραν το επιθυμητό ποσοστό διαχωρισμού στα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, με την **προσθήκη H_2O_2 δεν παρατηρείται απολύτως καμία αλλαγή στο δείγμα**. Το νιτρικό οξύ τόσο στην πυκνή του μορφή, όσο και στην δοκιμή με αραιώση, είχε μέτρια απόδοση η οποία όμως δεν πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος, αλλά αφού αφέθηκε 1-2 μέρες μέσα στο διάλυμα (σε συνθήκες περιβάλλοντος).

Προσθήκη υδροχλωρικού οξέος (HCl)

Στη δοκιμή με το HCl το δείγμα αφέθηκε στο διάλυμα στις συνθήκες πειράματος για 3h και 40min για να επιτευχθεί διαχωρισμός περίπου στα 3/4 του δείγματος. Σε αυτό το διάλυμα παρατηρείται πως «ένα στρώμα από φύλλα» όπως φαίνεται στην Εικόνα 21 τα οποία προέκυψαν από τις μεσαίες στρώσεις του φ/β έχουν διαχωριστεί και επιπλέουν στο διαλυτικό μέσο. Το δείγμα αφέθηκε για περίπου μια εβδομάδα επιπλέον στο διάλυμα σε συνθήκες περιβάλλοντος, με σκοπό την παρατήρηση πιθανών αλλαγών. Κατά τη διάρκεια της εβδομάδας παρατηρήθηκε πως το διάλυμα σταδιακά απέκτησε έντονο κίτρινο χρώμα, χωρίς όμως να προκαλεί ανάλογο χρωματισμό του γυαλιού.



Εικόνα 21: Διαχωρισμός «ασημί επίστρωσης» με την προσθήκη HCl στο φ/β a-Si της Sharp

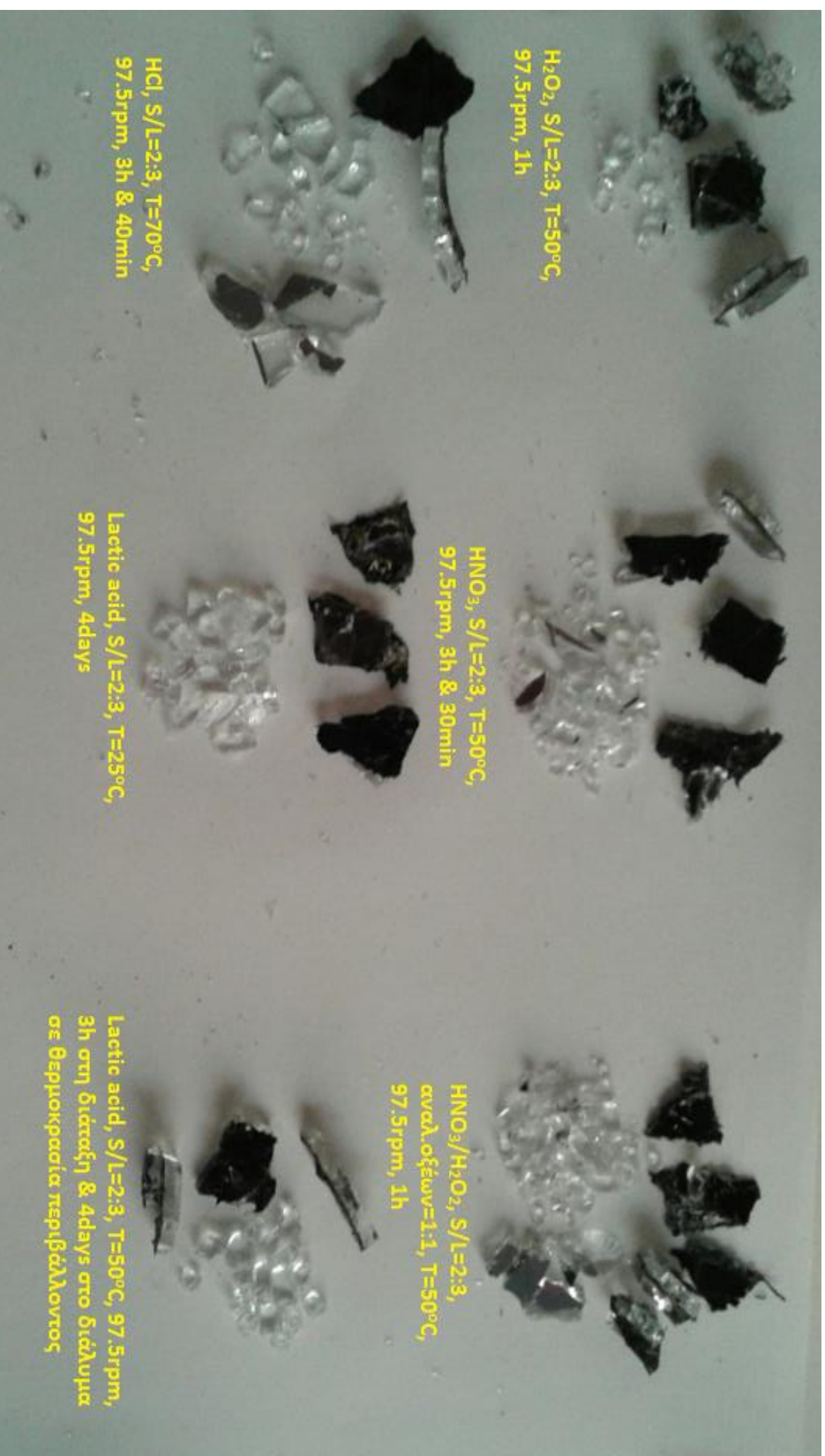
Προσθήκη γαλακτικού οξέος (Lactic acid)

Με τη χρήση του γαλακτικού οξέος (**οργανικό οξύ**) στην πυκνή του μορφή (Lactic acid) καθώς και στην αραιωμένη του μορφή (Lactic acid & H_2O_2) παρατηρήθηκε πως ο διαχωρισμός απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα για να πραγματοποιηθεί. Ακόμη, διαπιστώθηκε πως οι διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας (δοκιμές σε θερμοκρασία 25°C και 50°C) δεν επιφέρουν διαφορές τόσο στο διαχωρισμό, όσο και στο χρονικό διάστημα που χρειάζεται για την επίτευξη αυτού.

Στο δείγμα που τοποθετήθηκε σε διάλυμα του **γαλακτικού οξέος με H_2O_2 επήλθε ολικός διαχωρισμός του γυαλιού σε χρονικό διάστημα περίπου 8 ημερών σε συνθήκες περιβάλλοντος**. Ωστόσο, η επιλογή του γαλακτικού οξέος δεν θεωρείται

η βέλτιστη δυνατή καθώς το πυκνό γαλακτικό οξύ **προκάλεσε κάποια αλλοίωση στο φωτοβολταϊκό στοιχείο.**

Στην Εικόνα 22 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των δοκιμών για την προσθήκη των οξέων H_2O_2 , HNO_3 , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, HCL και Lactic acid, σε δείγματα του φωτοβολταϊκού a-Si της εταιρείας Sharp.



Εικόνα 22: Αποεξόσματα δοκιμών προσθήκης H_2O_2 , HNO_3 , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, HCl και Lactic acid στο ϕ/β a-Si της Sharp

Προσθήκη θειϊκού οξέος (H_2SO_4)

Στα δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα πυκνού θειϊκού οξέος και αραιωμένου είτε με H_2O_2 είτε με H_2O , πραγματοποιήθηκε ολικός διαχωρισμός σε ικανοποιητικό χρονικό διάστημα. Η χρήση θειϊκού οξέος δεν προκάλεσε κάποια αλλοίωση στην επιφάνεια του δείγματος. Ο χρονικός μέσος όρος, όπως αυτός έχει προκύψει βάσει των πειραμάτων, για τις δοκιμές με πυκνό και αραιωμένο H_2SO_4 παρουσιάζεται συνοπτικά στον Πίνακα 30.

Διάλυμα	Αναλογία στερεού υγρού, S/L	Αναλογία διαλυτικών μέσων	Θερμοκρασία (°C)	Χρονικός μέσος όρος δοκιμών
H_2SO_4	2:3	-	50	40 min
H_2SO_4	1:1	-	50	90 min
H_2SO_4 & H_2O_2	2:3	1:1	50	62 min
H_2SO_4 & H_2O	2:3	1:1	50	58 min

Πίνακας 30: Συγκεντρωτικός πίνακας χρονικών μέσων όρων για τις δοκιμές με το H_2SO_4

Ο συγκεντρωτικός πίνακας αποδεικνύει ότι ο χρόνος παραμονής του δείγματος στα διάφορα διαλύματα οξέων που αναγράφονται είναι παραπλήσιος. Η προσθήκη H_2O στο H_2SO_4 εμφανίζεται ως η καλύτερη επιλογή (σε αναλογία στερεού-υγρού 2:3, αναλογία μίγματος διαλυτικών μέσων 1:1 και θερμοκρασία 50°C), με χαμηλότερο οικονομικό κόστος, αλλά και ελαχιστοποιημένη περιβαλλοντική επιβάρυνση, δεδομένου ότι χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό.

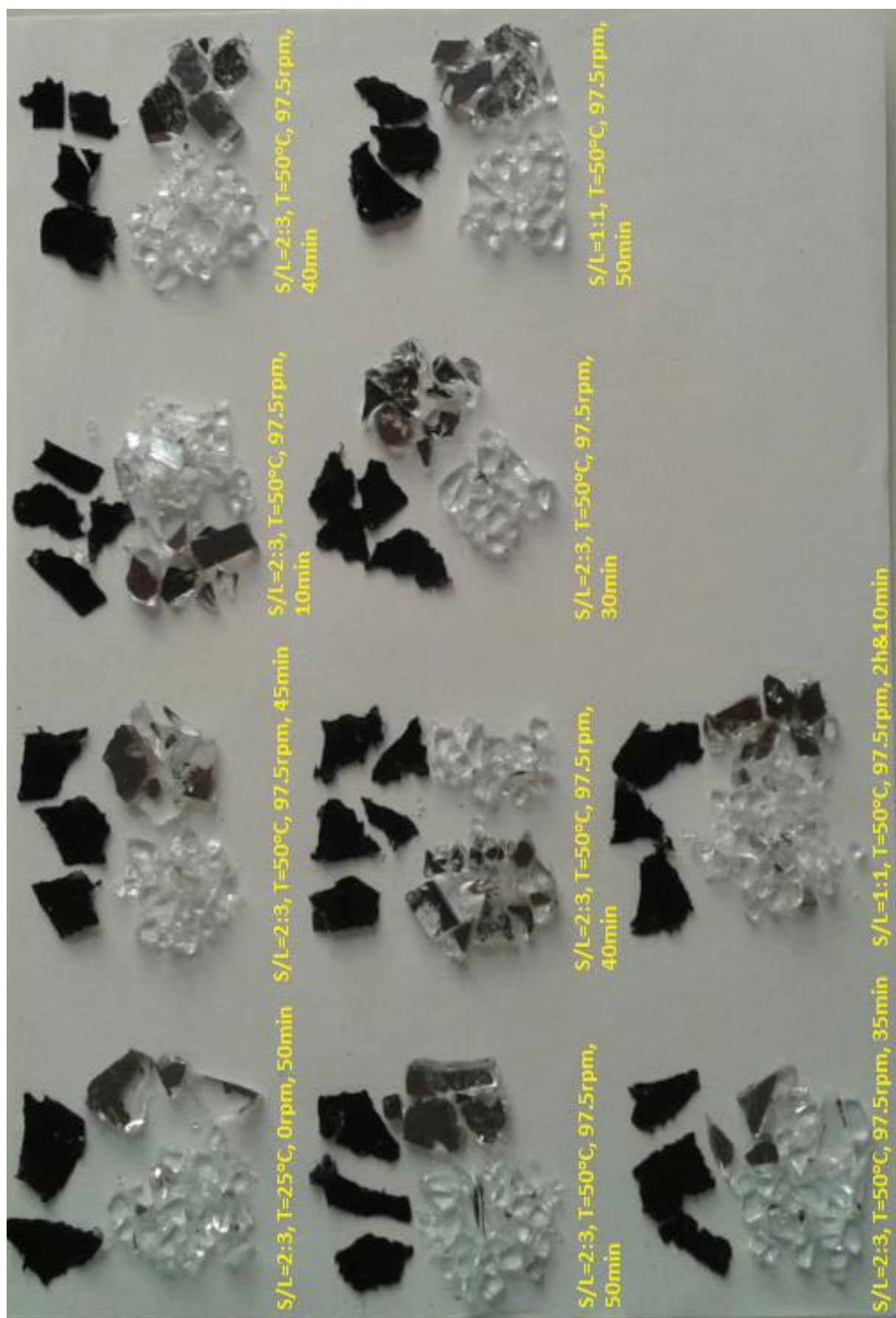
Στην περίπτωση του πυκνού **θειϊκού οξέος** πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στις οποίες χρησιμοποιήθηκε για περισσότερες από μια φορές το ίδιο διάλυμα, ώστε να διαπιστωθεί αν με την προσθήκη νέων δειγμάτων μειώνεται η απόδοσή του. Από τις επαναχρησιμοποιήσεις του ίδιου διαλύτη διαπιστώθηκε πως δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά η απόδοση. Οι πιθανές μεταβολές που σημειώνονται στα χρονικά διαστήματα που απαιτούνται για τον ολικό διαχωρισμό του γυαλιού, πιθανόν να οφείλονται στη διαφοροποίηση του σχήματος και του μεγέθους των δειγμάτων καθώς αυτά δεν έχουν τεμαχιστεί ομοιόμορφα, αλλά έχουν περίπου διαστάσεις 1cm^2 .

Δοκιμή με εκλούσεις H_2O σε διάλυμα πυκνού H_2SO_4

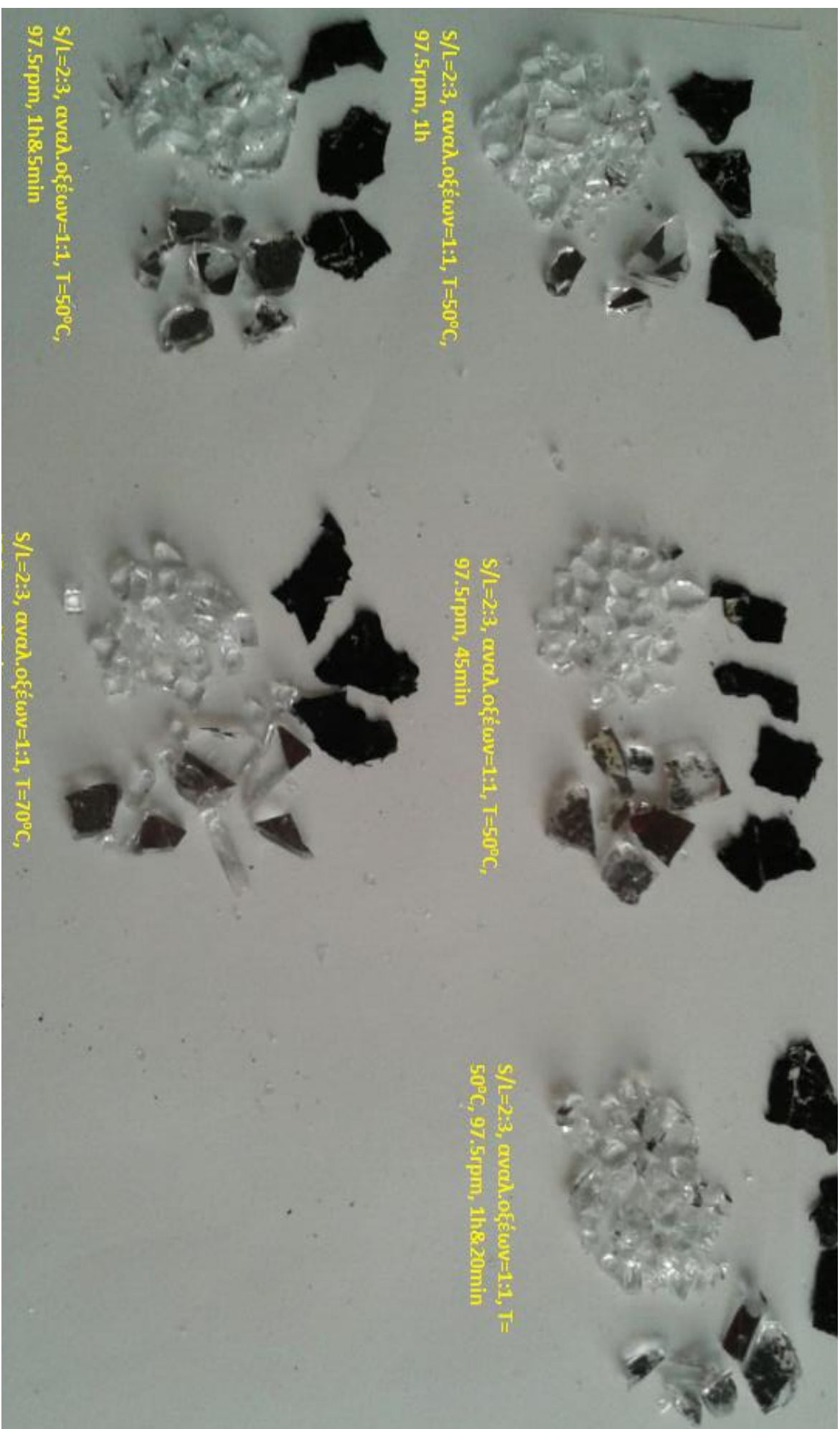
Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί πως κατά την αραιώση του πυκνού διαλύματος H_2SO_4 με προσθήκη H_2O και H_2O_2 παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος λόγω της εξώθερμης αντίδρασης που έλαβε χώρα. Βάσει αυτής της παρατήρησης έγινε δοκιμή με εκλούσεις (προσθήκη H_2O σε δόσεις), ώστε να μην απαιτείται περεταίρω ενέργεια για την αύξηση της θερμοκρασίας.

Σε αυτή την προσπάθεια με αναλογία στερεού-υγρού 2:3, αναλογία διαλυτικών μέσων 1:1 και τη θερμοκρασία της εξώθερμης αντίδρασης, επιτεύχθηκε σχεδόν ολικός διαχωρισμός του δείγματος σε περίπου 40min. Συνεπώς και αυτή η δοκιμή θεωρείται ως μια αποδεκτή λύση για την επεξεργασία των δειγμάτων. Ωστόσο, η διατήρηση των συνθηκών για την ορθή διεξαγωγή της διαδικασίας σε περίπτωση εφαρμογής αυτής σε βιομηχανικό επίπεδο (μεγάλη ποσότητα αποβλήτων φ/β) κρίνεται δύσκολη.

Στις Εικόνες 23, 24 και 25 παρουσιάζονται οι προαναφερθείσες δοκιμές.



Εικόνα 23: Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης πυκνού H_2SO_4 σε δείγματα ϕ/β α-Si της Sharp



Εικόνα 24: Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης αραιωμένου H_2SO_4/H_2O_2 σε δείγματα ϕ/β α-Si της Sharp



Εικόνα 25: Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης αραιωμένου $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ σε δείγματα ϕ/β α -Si της Sharp

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δοκιμών προκύπτει πως το θειικό οξύ αποτελεί μια καλή επιλογή ως προς το διαχωρισμό των δομικών στοιχείων του πάνελ (μπροστινό γυαλί, ενδιάμεσο στρώμα, πίσω γυαλί) καθώς σε όλες τις περιπτώσεις επιτυγχάνει ολικό διαχωρισμό, ενώ παράλληλα δεν αλλοιώνει το δείγμα. Ωστόσο, για την επιλογή της βέλτιστης λύσης θα πρέπει να ληφθεί υπόψη το οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος της χρήσης οξέων, καθώς και το κόστος που απαιτείται για τη σωστή διαχείριση των υγρών παραγόμενων αποβλήτων (νέο ρεύμα αποβλήτων) και την ασφαλή διάθεσή τους μετά το πέρας της διαδικασίας.

4.4.2 Αποτέλεσμα διαχωρισμού με χρήση οξέων για το φ/β CIS της εταιρείας Solar Frontier K.K.

Παρατίθεται ο Πίνακας 31 με τις αντίστοιχες δοκιμές για το φ/β CIS.

Οξύ	Αναλογία στερεού: υγρού (S/L)	Αναλογία οξέων	Μέγεθος δειγμάτων (cm ²)	Θερμοκρασία (°C)	Ανάδευση (rpm)	Διάρκεια	Αποτελεσμα
H ₂ SO ₄	2:3=5g:7,5mL	-	1cm ²	25	0	6day	Ολικός διαχωρισμός
H ₂ SO ₄	2:3=5g:7,5mL	-	1cm ²	80	97,5	2h & 45min στη διάταξη & 8 days εκτός διάταξης στο διάλυμα	Ολικός διαχωρισμός
H ₂ SO ₄ & H ₂ O	2:3=5g:7,5mL	1:1	1cm ²	25	0	1day	Διαχωρισμός του γυαλιού (με EVA) από το υπόλοιπο φ/β
H ₂ SO ₄ & H ₂ O	2:3=5g:7,5mL	1:1	1cm ²	80	97,5	2h & 45min & 4days παραμονή στ διάλυμα στους 25oC	Διαχωρισμός του γυαλιού (με EVA) από το υπόλοιπο φ/β
H ₂ O ₂ & H ₂ SO ₄	2:3=5g:7,5mL	1:1	1cm ²	25	0	1day	Καμία αλλαγή
H ₂ O ₂ & H ₂ SO ₄	2:3=5g:7,5mL	1:1	1cm ²	80	97,5	2h & 45min & 4days παραμονή στ διάλυμα στους 25oC	Καμία αλλαγή
HCl	2:3=5g:7,5mL	-	1cm ²	25	0	1day	Καμία αλλαγή
Lactic acid	2:3=5g:7,5mL	-	1cm ²	25	0	4days	Διαχωρισμός γυαλιού (μαζί με EVA) από το υπόλοιπο φ/β
Lactic acid	2:3=5g:7,5mL	-	1cm ²	25	0	4days	Διαχωρισμός γυαλιού (μαζί με EVA) από το υπόλοιπο φ/β
Lactic acid	2:3=6g:9mL	-	1cm ²	50	97,5	3h στη διάταξη & 4days στο διάλυμα σε συνθήκες περιβάλλοντος	Διαχωρισμός 1/4 του δείγματος
Lactic acid & H ₂ O ₂	2:3=5g:7,5mL	1:1	1cm ²	25	0	4days	Καμία αλλαγή
Lactic acid & H ₂ O ₂	2:3=6g:9mL	1:1	1cm ²	50	97,5	3h στη διάταξη & 4days στο διάλυμα σε συνθήκες περιβάλλοντος	Διαχωρισμός 1/4 του δείγματος
Lactic acid & H ₂ O	2:3=6g:9mL	1:1	1cm ²	25	0	4days	Διαχωρισμός γυαλιού (μαζί με EVA) από το υπόλοιπο φ/β
Lactic acid & H ₂ O	2:3=6g:9mL	1:1	1cm ²	50	0	3h στη διάταξη & 3days στο διάλυμα σε συνθήκες περιβάλλοντος	Διαχωρισμός γυαλιού (μαζί με EVA) από το υπόλοιπο φ/β

Πίνακας 31: Δοκιμές συνθηκών και αποτελέσματα με τη χρήση οξέων στο φ/β CIS της Solar Frontier Κ.Κ.

Προσθήκη θειϊκού οξέος (H_2SO_4)

Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με χρήση **πυκνού θειϊκού οξέος** παρατηρήθηκε ότι χρειάστηκε περίπου μια εβδομάδα για την επίτευξη ολικού διαχωρισμού του φωτοβολταϊκού. Αρχικά, παρατηρείται πως διαχωρίζεται σταδιακά η πίσω επιφάνεια του φωτοβολταϊκού (back sheet) και στη συνέχεια διαχωρίζεται το γυαλί στο οποίο βρίσκεται προσκολλημένο το φ/β στοιχείο.

Έπειτα από λίγες ώρες παραμονής του δείγματος στο διάλυμα, είναι εμφανής η μεταβολή στο χρώμα του διαλύματος (σταδιακά παίρνει σκούρο γκρι χρώμα), χωρίς ωστόσο να επηρεαστεί η καθαρότητα του γυαλιού. Επιπλέον, μετά το πέρας του πειράματος προκύπτει πως έχει προκληθεί σκουριά στο δείγμα, αποτέλεσμα μη επιθυμητό για τη διαδικασία της ανακύκλωσης καθώς ανακτάται «υποβαθμισμένο προϊόν».

Προσθήκη θειϊκού οξέος (H_2SO_4) με απιονισμένο νερό (H_2O)

Η προσθήκη του δείγματος σε αραιωμένο διάλυμα H_2SO_4 με H_2O έχει ως αποτέλεσμα **το διαχωρισμό του μπροστινού γυαλιού** (μαζί με την EVA) από το υπόλοιπο φ/β. Το διάλυμα παραμένει διαυγές, ωστόσο **παρατηρείται σκουριά στο δείγμα**. Επιπλέον, στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν διαπιστώθηκε πως η παραμονή του δείγματος για περισσότερη ώρα στο διάλυμα δεν επέφερε καλύτερα αποτελέσματα (το 1ο δείγμα παρέμεινε 1 ημέρα στο διάλυμα και το 2ο 4 ημέρες περίπου).

Προσθήκη θειϊκού οξέος (H_2SO_4) με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και HCl

Τα δείγματα που τοποθετήθηκαν τόσο στο διάλυμα $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ όσο και στο **υδροχλωρικό οξύ**, δεν είχαν καμία πρόοδο ως προς το διαχωρισμό τους, στην πρώτη περίπτωση σε διάστημα περίπου 4 ημερών και στη δεύτερη περίπτωση σε διάστημα 1 ημέρας.

Προσθήκη γαλακτικού οξέος (Lactic acid)

Η χρήση πυκνού **Lactic acid** στο δείγμα έχει ως αποτέλεσμα σε περίπου 4 ημέρες (σε αναλογία στερεού-υγρού 2:3 και θερμοκρασίες 25°C χωρίς ανάδευση και 50°C με ανάδευση 97,5 rpm) το διαχωρισμό του μπροστινού γυαλιού από το υπόλοιπο φ/β. Πάνω στο μπροστινό γυαλί βρίσκεται η EVA, ενώ το φ/β στοιχείο είναι προσκολλημένο στο πίσω γυαλί. Επομένως, επιτεύχθηκε ανάκτηση του γυαλιού μαζί με τη ρητίνη και των υπολοίπων στρωμάτων μαζί με το φ/β στοιχείο.

Παρόμοια συμπεριφορά έχει το δείγμα στις δοκιμές με συνδυασμό **Lactic acid/ H_2O** σε αναλογία στερεού-υγρού 2:3, αναλογία διαλυτικών μέσων 1:1 και θερμοκρασίες

25 και 50°C χωρίς ανάδευση. Σε καμία από τις δύο περιπτώσεις δεν παρατηρήθηκε αλλοίωση του δείγματος ή του φ/β στοιχείου. Στο δείγμα που τοποθετήθηκε στο διάλυμα Lactic acid/H₂O₂, δεν σημειώθηκαν σημαντικές αλλαγές στην απόδοση στις θερμοκρασίες 25 και 50°C, ενώ στους 50°C παρατηρήθηκε αλλοίωση του φ/β στοιχείου.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στην εικόνα 26.



Εικόνα 26: Αποτελέσματα δοκιμών προσθήκης H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, HCl , Lactic acid και Lactic acid/ H_2O_2 στο φ/β CIS της Solar Frontier K.K.

Συγκρίνοντας τις διάφορες δοκιμές που έχουν γίνει στο φ/β αυτό, ως πιο αποτελεσματικές θεωρούνται οι δοκιμές με πυκνό γαλακτικό οξύ, καθώς και με συνδυασμό γαλακτικού οξέος με απιονισμένο νερό. Από τις δυο αυτές επιλογές είναι προφανές πως η πιο συμφέρουσα οικονομικά και περιβαλλοντικά λύση είναι η επιλογή του αραιωμένου διαλύματος με H_2O σε αναλογία στερεού-υγρού 2:3, αναλογία διαλυτικών μέσων 1:1, θερμοκρασία $50^{\circ}C$ και ανάδευση 97,5rpm (διάρκεια περίπου 4 ημέρες). Ωστόσο, για το διαχωρισμό των υπόλοιπων στρωμάτων του φ/β απαιτείται περεταίρω επεξεργασία καθώς το πίσω γυαλί δεν έχει διαχωριστεί.

Γενικά, συγκριτικά με το φωτοβολταϊκό a-Si της Sharp, παρατηρείται πως το φωτοβολταϊκό CIS της Solar Frontier απαιτεί περισσότερο χρόνο για την επίτευξη του διαχωρισμού του, δεδομένου πως ο χρόνος που απαιτήθηκε για το διαχωρισμό στο ένα φ/β ήταν περίπου 1 ώρα και στο άλλο περίπου 4 ημέρες, αντίστοιχα.

4.4.3 Σύγκριση για τη χρήση οξέων ως διαλυτικό μέσο με τη βιβλιογραφία

Από τη διεξαγωγή των πειραμάτων κατέστη σαφές πως το H_2SO_4 είναι πιο αποτελεσματικό ως προς το διαχωρισμό των επιμέρους στρώσεων των φ/β.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (**Sinha, 2015**) παρατίθενται στοιχεία που επιβεβαιώνουν την αύξηση της διαλυτότητας των υλικών των φ/β πάνελ σε περιβάλλον με όξινες και αερόβιες συνθήκες. Σε εμπορική εφαρμογή (First Solar) για την ανακύκλωση φ/β CdTe χρησιμοποιείται διάλυμα H_2SO_4/H_2O_2 , για την έκπλυση του ημιαγώγιμου υλικού. Ωστόσο, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρατηρήθηκε πως η προσθήκη θειϊκού οξέος έχει αποτελέσματα και ως προς τη διάλυση της EVA.

4.5 Σύγκριση των μεθόδων διαχωρισμού που χρησιμοποιήθηκαν

Για τη σύγκριση των μεθόδων διαχωρισμού με προσθήκη οργανικών διαλυτών και ανόργανων οξέων, παρατίθεται ο Πίνακας 32.

Είδος φ/β	Διαλυτικό μέσο	Συνθήκες πειράματος	Χρόνος
a-Si Sharp	Ethyl Lactate:Toluene	Αναλογία στερεού-υγρού 2:3, Αναλογία διαλυτών 1:1, Θερμοκρασία $90^{\circ}C$, Ανάδευση 500rpm	5h και 25min στη διάταξη
a-Si Sharp	H_2SO_4/H_2O	Αναλογία στερεού-υγρού 2:3, Αναλογία διαλυτικών μέσων 1:1, Θερμοκρασία $50^{\circ}C$, Ανάδευση 97,5rpm	1h στη διάταξη
CIS Solar Frontier	Toluene	Αναλογία στερεού-υγρού 2:3, Θερμοκρασία $90^{\circ}C$, Ανάδευση 0rpm	2h και 45min στη διάταξη
CIS Solar Frontier	Lactic acid/ H_2O	Αναλογία στερεού-υγρού 2:3, Αναλογία διαλυτικών μέσων 1:1, Θερμοκρασία $50^{\circ}C$, Ανάδευση 97,5rpm	3h στη διάταξη και 4days στο διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Πίνακας 32: Συγκριτικός πίνακας βέλτιστων δοκιμών οργανικών οξέων και ανόργανων διαλυτών

Στην παρούσα εργασία δεν έχει εκπονηθεί οικονομική μελέτη για το κόστος των διαδικασιών (π.χ. ηλεκτρικό ρεύμα) και των μέσων που απαιτούνται (π.χ. κόστος διαλυτικών μέσων) για την επίτευξη διαχωρισμού των δομικών μερών των φ/β. Συνεπώς, η σύγκριση πραγματοποιείται σε επίπεδο φιλικότητας των διαλυτών προς το περιβάλλον και ταχύτητας δράσης τους στα δείγματα.

Σε κάθε περίπτωση, οι χρόνοι που απαιτούνται για το διαχωρισμό του α-Si δεν διαφοροποιούνται ιδιαίτερα μεταξύ τους. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των διαλυτικών μέσων στο περιβάλλον η χρήση των οργανικών διαλυτών θεωρείται λιγότερο επιβαρυντική συγκριτικά με το ισχυρό θειϊκό οξύ. Αντίθετα, στην περίπτωση του φ/β CIS παρατηρείται πως με την προσθήκη οργανικού διαλύτη toluene, η διαδικασία διαχωρισμού είναι ταχύτερη συγκριτικά με τη χρήση του Lactic acid. Ωστόσο, το γεγονός ότι το τολουόλιο είναι ένας τοξικός διαλύτης ο οποίος μάλιστα στην περίπτωση αυτή δεν έχει αραιωθεί, καθιστά δύσκολη την επιλογή του βέλτιστου διαλυτικού μέσου για το φ/β CIS.

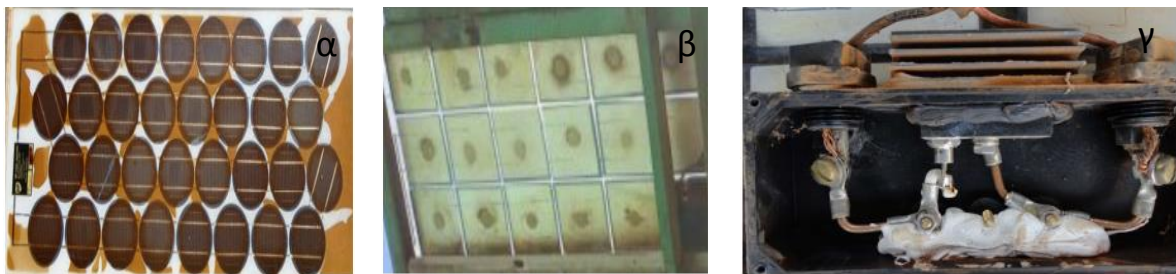
Επιπλέον, είναι προφανές πως η προσθήκη του ανόργανου οξέος (H_2SO_4) συγκριτικά με το οργανικό οξύ (Lactic acid) έχει ταχύτερη απόδοση στο διαχωρισμό του φ/β. Αυτό οφείλεται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά τόσο των φ/β που εξετάζονται, όσο και των διαλυτικών μέσων που χρησιμοποιούνται (οργανικό και ανόργανο οξύ) σε κάθε περίπτωση.

4.6 Αποτελέσματα ανάλυσης για την αποδόμηση της EVA με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Διερεύνηση της αποδόμησης της EVA χωρίς διαλυτικό μέσο

Κύριος στόχος των κατασκευαστών είναι η παραγωγή «ανθεκτικών-αξιόπιστων» φωτοβολταϊκών συστημάτων, τα οποία προορίζονται για μεγάλο χρόνο ζωής, περίπου 20-25 χρόνια λειτουργίας. Συνήθως πριν τη χρήση τα προϊόντα εκτίθενται σε «επιταχυνόμενες δοκιμές/tests», οι οποίες σπάνια προσομοιάζουν/ανταποκρίνονται ακριβώς στις συνθήκες του εξωτερικού περιβάλλοντα χώρου. Επομένως, αστοχίες ενδέχεται να συμβούν κατά τη διάρκεια έκθεσης των πάνελ στο εξωτερικό περιβάλλον. Εκτός από τα ελαττώματα λόγω κατασκευής, η άγνοια χρήσης/ εγκατάστασης έχει αποδειχθεί ότι συνεισφέρει στη μειωμένη διάρκεια ζωής ορισμένων πάνελ. Τα γενικά στοιχεία δείχνουν ότι τόσο η αποδόμηση, όσο και η αστοχία των μηχανισμών μίας μονάδας εξαρτώνται και από την τοποθεσία στην οποία αυτό έχει εγκατασταθεί. Οι κύριες συνηθέστερες καταστροφές αφορούν delamination (αποκόλληση), browning (αμαύρωση) και σπανιότερα θραύση του γυαλιού, ηλεκτροχημική διάβρωση και παραμόρφωση του κουτιού σύνδεσης.

Ως εκ τούτου, υπάρχει ένα τεράστιο κενό γνώσης για τις διάφορες μορφές αποδόμησης που δημιουργούνται από μεσοπρόθεσμη, είτε μακροχρόνια χρήση των πάνελ.



Εικόνα 27: α) delamination, καταστροφή των στρωμάτων από τα οποία απαρτίζεται μία φωτοβολταϊκή μονάδα λόγω εισχώρησης υγρασίας, β) hot spots (καμένα κελιά λόγω υπερθέρμανσης σε σημεία), γ) βλάβη σε κουτί σύνδεσης (Makenzi et al., 2015)

Ως εκ τούτου, υπάρχει ένα τεράστιο κενό γνώσης για τις διάφορες μορφές αποδόμησης που δημιουργούνται από μεσοπρόθεσμη, είτε μακροχρόνια χρήση των πάνελ.

Στο υπό μελέτη πάνελ, «1^{ης} γενιάς α-Si», παρατηρήθηκε οξείδωση-διάβρωση η οποία επέφερε εμφανή αποστρωματοποίηση με γυμνό μάτι. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε: (browning) αλλοίωση του χρώματος του cell-συνοδευόμενη από εύκολη θραύση, αποελασματοποίηση-αποκόλληση-αποστρωματοποίηση-υποβάθμιση. Εκτιμάται ότι η οξείδωση προέρχεται από την εισχώρηση υγρασίας με αποτέλεσμα περίπου το 40% της επιφάνειας του πάνελ να έχει υποστεί φυσική φθορά. Προκειμένου να μελετηθεί η ευαισθησία των στρωμάτων του πάνελ και κατά κύριο λόγο η συμπεριφορά της EVA κατά τη φυσική αποδόμησή της από εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες (διακύμανση θερμοκρασίας περιβάλλοντος, υπεριώδης ακτινοβολία, υγρασία) πραγματοποιήθηκε ανάλυση με μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων, SEM.

Παρατηρήσεις: Το ενθυλακωτικό (EVA) αποκολλήθηκε στην πληγείσα περιοχή και συνενώθηκε με το φωτοβολταϊκό στοιχείο.

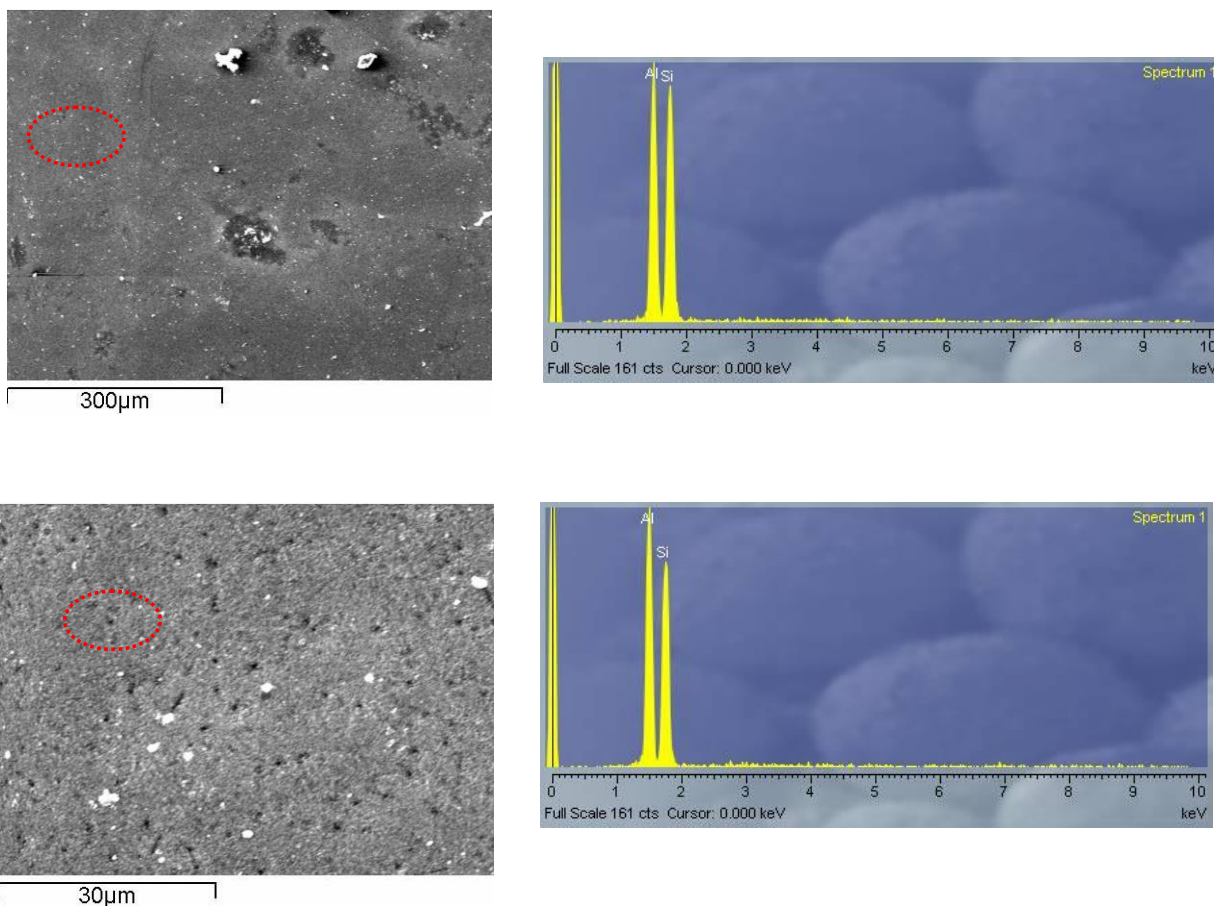
Στην πληγείσα περιοχή, το στρώμα EVA, το οποίο είναι ένα συν-πολυμερές, απέκτησε κίτρινο-καφέ χρώμα. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην έκθεση της μονάδας σε υπεριώδη ακτινοβολία και την εισχώρηση υγρασίας. Μία κοινή παρατήρηση είναι ότι η αποκόλληση είναι πιο συχνή και πιο σοβαρή σε ζεστά και υγρά κλίματα. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, **(Dyk et al., 2007)**, το κίτρινο-καφέ χρώμα αποδίδεται στο σχηματισμό συζευγμένων δομών πολυενίου¹ ή/και α, β-ακόρεστων καρβονυλικών ομάδων². Η διείσδυση υγρασίας μεταξύ του κελιού και της EVA δημιούργησε κάποιες πιέσεις στην EVA. Για το λόγο αυτό το στρώμα της EVA απέκτησε πιο εύθραυστη μορφή με αποτέλεσμα να έχει σπάσει/ να σπάει σε ορισμένες περιοχές του προσβεβλημένου τμήματος της μονάδας. Εκτός από την ακτινοβολία UV, το νερό και το οξυγόνο, που υπάρχουν στην υγρασία, συνέβαλαν αθροιστικά ώστε να επέλθει η αλλαγή στη δομή και τη σύνθεση της EVA.

¹ (συνοπτική ονομασία των ακόρεστων υδρογονανθράκων, αλειφατικών ή αλκυκλικών, που περιλαμβάνουν σταμόρια τους δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς άνθρακα) ² καρβονυλομάδα είναι μια χαρακτηριστική ομάδα που αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα ενωμένο με διπλό δεσμό με ένα άτομο οξυγόνου: C=O. Οι α,β-ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις είναι μια σημαντική τάξη των καρβονυλικών ενώσεων με τη γενική δομή (O=CR)-C^a=C -R. Σε αυτές τις ενώσεις η καρβονυλομάδα είναι συζευγμένη με ένα αλκένιο.

Έχει αποδειχθεί ότι όταν η EVA υποβάλλεται σε κιτρίνισμα/ αμαύρωση παράγεται οξικό οξύ, καθώς η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία διαβρώνει τους δεσμούς συγκόλλησης και τις ηλεκτρικές επαφές (**Makenzi et al., 2015**). Αυτό, επίσης, αντιστοιχεί σε αυξημένο ρεύμα διαρροής μέσα στο ενθυλακωτικό. Τέλος, hotspots δεν παρατηρήθηκαν στο δείγμα που διερευνάται.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, ως μέσο απεικόνισης της φυσικής φθοράς (ορατά σημάδια, φυσικές ατέλειες) χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο μικροσκόπιο. Στη συνέχεια, παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM από α) την κανονική περιοχή (300μm, 30μm), β) την πληγείσα περιοχή (300μm, 60μm). Πραγματοποιήθηκε επίσης ανάλυση φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας, EDS, η οποία αφορά στοιχειακή ανάλυση ή χημικό χαρακτηρισμό ενός δείγματος. Η ανάλυση EDS αναμένεται να προσδιορίσει αν το υλικό του φωτοβολταϊκού στοιχείου έχει ιονιστεί και «μεταναστεύσει» στο ενθυλακωτικό, δηλαδή μεταφορά πυριτίου στον άνθρακα και το οξυγόνο του πολυμερούς, συνεισφέροντας με αυτόν τον τρόπο στον αποχρωματισμό.

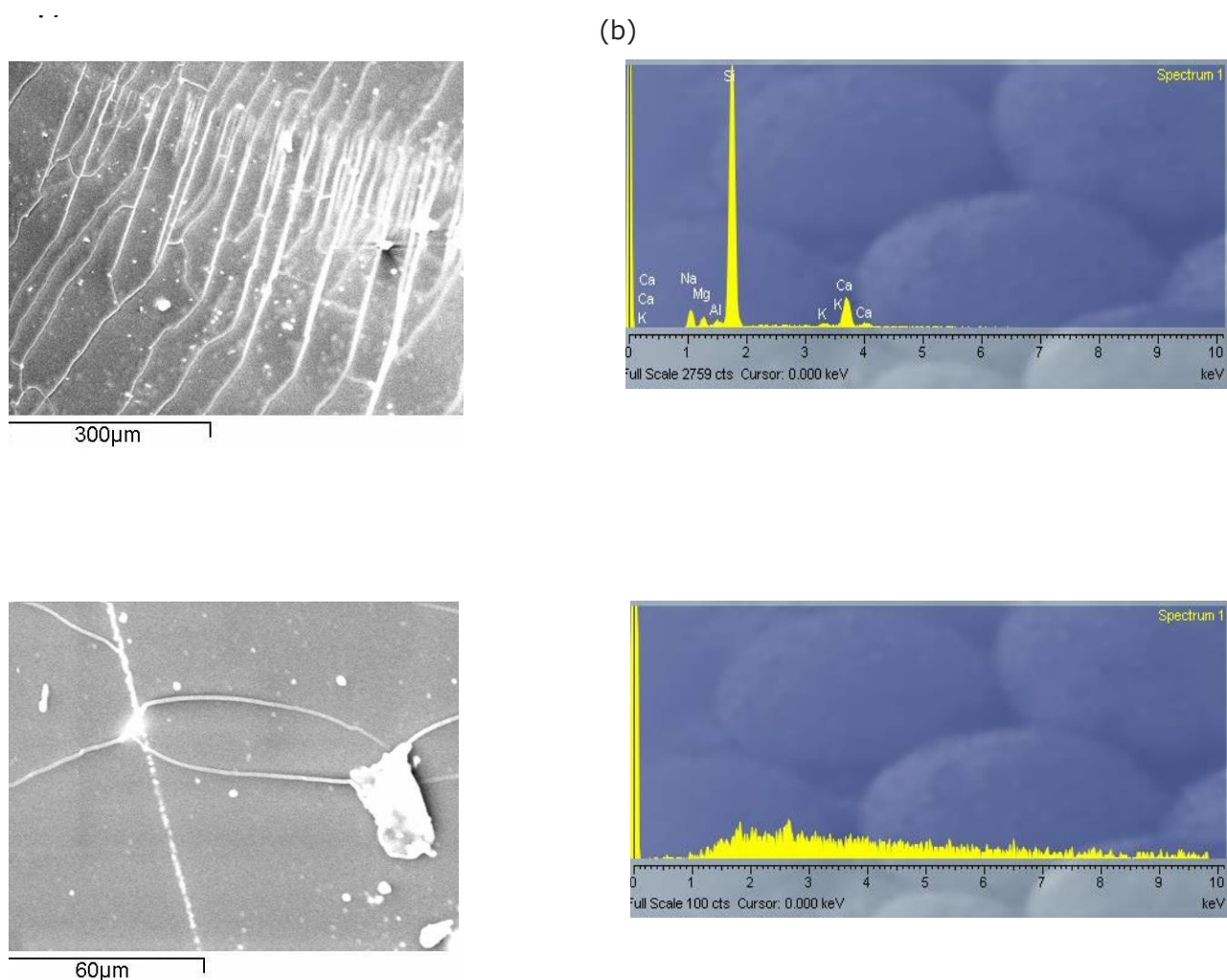
(a)



Εικόνα 28: Προσδιορισμός της μικροδομής και του μικροπορώδους της καθαρής επιφάνειας μικροσκοπικά

Οι εικόνες που προηγήθηκαν, (α), παρουσιάζουν το δείγμα και τις ιδιότητές του στην περιοχή που δεν έχει αποδομηθεί. Μπορεί να διαπιστωθεί ότι πρόκειται για υλικό με υψηλό πορώδες. Τα διαγράμματα απεικονίζουν υψηλές συγκεντρώσεις πυριτίου (Si) και αργιλίου (Al) οι οποίες «συμφωνούν»/ εξακριβώνονται και από την ανάλυση με τη μέθοδο ICP-MS.

Διαπιστώνεται επίσης ότι ακόμα και στην καθαρή περιοχή υπάρχει πυρίτιο. Αυτό ενδεχομένως μπορεί να δικαιολογηθεί ως εξής: στην καθαρή περιοχή έχει επέλθει επίσης αποδόμηση και μεταφορά του κελιού στο ενθυλακωτικό. Ωστόσο, η αποδόμηση δεν έχει προχωρήσει σε βαθμό ορατού αποχρωματισμού.



Εικόνα 29: Προσδιορισμός της μικροδομής και του μικροπορώδους της πληγείσας επιφάνειας μικροσκοπικά

Είναι σαφές ότι μετά την οξείδωση το πορώδες μικραίνει σύμφωνα με τις εικόνες (β). Ως επακόλουθο, πρακτικά το υλικό γίνεται πιο εύθραυστο. Συγκεκριμένα, η συμπύκνωση των δύο στρωμάτων, cell και EVA, αρχικά δημιουργείται λόγω της εισχώρησης υγρασίας και έπειτα σταθεροποιείται με την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία προκαλώντας μετέπειτα στην επιφάνεια ρωγμές (cracks).

Λόγω της οξείδωσης και των αντιδράσεων που έλαβαν χώρα συμπυκνώθηκε αέρας, κατά την εξάτμιση του οποίου δημιουργούνται ρωγμές, ώστε ο αέρας να απεγκλωβιστεί διαμέσου αυτών. Αναφορικά με το EDS, με τη μεγέθυνση δεν προέκυψαν καθαρές κορυφές. Η κοντινή ανάλυση αφορά όλη την επιφάνεια και γι' αυτό τον λόγο έχουν καταμετρηθεί περισσότερα στοιχεία.

Κεφάλαιο 5°

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Συμπεράσματα:

➤ Η ανακύκλωση στον τομέα των φωτοβολταϊκών αποβλήτων πρόκειται να αποτελέσει στο μέλλον (περίπου το 2020-2030) ένα μείζων περιβαλλοντικό ζήτημα. Ο ρυθμός παραγωγής αποβλήτων φωτοβολταϊκών αυξάνεται με μεγάλους ρυθμούς και η σωστή διαχείρισή τους αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα της βιωσιμότητας αυτών των τεχνολογιών. Στη θέσπιση μιας ορθής περιβαλλοντικής πολιτικής συνέδραμε σημαντικά η Οδηγία 2012/19/ΕΕ με την είσοδο των αποβλήτων φ/β στην κατηγορία των ΑΗΗΕ και με τη θέσπιση της ευθύνης του παραγωγού. Ωστόσο, υπάρχουν πολλά ακόμη βήματα που πρέπει να υλοποιηθούν για την επίτευξη αυτού του στόχου, ενώ η ανακύκλωση των φ/β αποβλήτων βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο.

➤ Από τις χημικές αναλύσεις επιβεβαιώνεται η εξελικτική πορεία που αφορά στην αλλαγή των κατασκευαστικών τεχνικών των φ/β μονάδων. Συγκεκριμένα, τις πιο εμφανείς διαφορές συγκεντρώσεων παρουσίασαν τα στοιχεία που αποτελούν τον ημιαγωγό όπως In, Si, Ga κλπ. Επίσης, τονίζεται ότι στα νεότερα πλαίσια δεν ανιχνεύονται ίχνη τοξικών μετάλλων (Cd, Pb, Hg, As).

➤ Η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα TTLC όρια έδειξε ότι το δείγμα CIS_{junction_box} το οποίο προέρχεται από το κουτί σύνδεσης υπερβαίνει την επιτρεπόμενη τιμή κατωφλίου του Hg συνεπάγοντας ότι το δείγμα χαρακτηρίζεται τοξικό. Επίσης, 4 ακόμα δείγματα κρίθηκαν τοξικά ως προς το Se για το δείγμα CIS. Τέλος, το CIS χαρακτηρίστηκε τοξικό και βάσει του ορίου του Zn και του Cu. Συνολικά, 10 δείγματα χαρακτηρίστηκαν τοξικά εκ των οποίων μόνο ένα αφορούσε το «α-Si 1^{ης} γενιάς» φ/β (Hg) και αντίστοιχα ένα αφορούσε το α-Si:H (α-Si_{junction_box,Sharp}).

➤ Η ανάλυση τοξικότητας με τη μέθοδο TCLP αποκάλυψε ότι οι τιμές των τοξικών στοιχείων που αναλύθηκαν ήταν κατώτερες του ορίου TCLP. Κανένα δείγμα δε χαρακτηρίστηκε τοξικό βάσει των αποτελεσμάτων. Επομένως, τα απόβλητα μπορούν να απορριφθούν χωρίς να προκαλέσουν ενδεχόμενο κίνδυνο στο περιβάλλον.

➤ Κατά την προσπάθεια διαχωρισμού του φ/β α-Si 2^{ης} γενιάς με τη χρήση οργανικών διαλυτών, το βέλτιστο αποτέλεσμα λαμβάνοντας υπόψη την ποσότητα του διαλύτη, το χρόνο δράσης του και το ποσοστό διαχωρισμού είναι η προσθήκη Ethyl Lactate:Toluene (1:1) με θέρμανση στους 90°C και ανάδευση 500rpm. Ο χρόνος που απαιτήθηκε για τον ολικό διαχωρισμό του

γυαλιού είναι περίπου 4h στη διάταξη (προέκυψε από το χρονικό μέσο όρο των δοκιμών).

➤ Αντίστοιχα, ως προς το φ/β CIS, οι αποτελεσματικότερες δοκιμές θεωρούνται εκείνες που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση διαλύτη toluene, τόσο σε αναλογία στερεού:υγρού 2:3 (απαιτούμενος χρόνος 1h & 30min στη διάταξη), όσο και σε αναλογία 1:1 (απαιτούμενος χρόνος περίπου 2h στη διάταξη) στους 90°C. Από τις δύο αυτές επιλογές προτιμάται η αναλογία στερεού:υγρού 1:1 δεδομένου ότι σε αυτή χρησιμοποιείται μικρότερη ποσότητα οργανικού διαλύτη.

➤ Από τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν για το διαχωρισμό των στρώσεων του φ/β άμορφου πυριτίου της Sharp με τη χρήση οξέων, καλύτερη απόδοση παρουσίασε η χρήση H_2SO_4 καθώς και το μίγμα H_2SO_4 και H_2O ή H_2O_2 . Η προτιμότερη περιβαλλοντικά λύση από τις προαναφερθείσες είναι εκείνη του H_2SO_4/H_2O (σε: θερμοκρασία 50°C, αναλογία στερεού-υγρού 2:3, αναλογία διαλυτικών μέσων 1:1 και ανάδευση 97,5rpm), η οποία επιτεύχθηκε μετά από έκθεση του στερεού δείγματος στο διάλυμα για περίπου 1h.

➤ Στα αποτελέσματα των δοκιμών προσθήκης οξέων στο φ/β CIS της Solar Frontier, πιο αποδοτική είναι η προσθήκη Lactic acid σε αναλογία στερεού: υγρού 2:3 στους 25°C με απαιτούμενο χρόνο για τον ολικό διαχωρισμό περίπου στις 4 ημέρες. Όσον αφορά τις θερμοκρασίες των πειραμάτων για τις δοκιμές με το Lactic acid, η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επέφερε σημαντικές διαφοροποιήσεις στο αποτέλεσμα και συνεπώς προτιμάται η θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου 25°C). Σε αντίθεση με το φ/β της Sharp, η χρήση του H_2SO_4 στο υπό μελέτη φ/β προκάλεσε αλλοίωση (σκουριά) στο δείγμα και για το λόγο αυτό η δοκιμή απορρίφθηκε ως μη αποδοτική.

➤ Όπως αναφέρθηκε, το βασικό πρόβλημα στην επεξεργασία είναι η αποδόμηση - διόγκωση - διάλυση της ρητίνης EVA προκειμένου έπειτα να επέλθει αποστρωματοποίηση των πάνελ. Τόσο με τη μέθοδο των οργανικών διαλυτών, όσο και με τα οξέα ο διαχωρισμός των στρωμάτων επιτεύχθηκε. Ωστόσο, οι υδατικές μέθοδοι εκχύλισης του δείγματος που εφαρμόστηκαν για απόσπαση των κύριων μερών του πάνελ παράγουν ένα νέο ρεύμα υγρών αποβλήτων. Η ανάλυση SEM έδειξε ότι η ρητίνη μπορεί να αποδομηθεί και από άλλους παράγοντες οι οποίοι πιθανόν είναι πιο φιλικοί προς το περιβάλλον. Στην προκειμένη περίπτωση η αποδόμηση επιτεύχθηκε από αστοχία. Ωστόσο, ενδέχεται η εφαρμογή μίας ανάλογης «σκόπιμης αστοχίας» να εφαρμοστεί επιτυχώς σε απόβλητα φ/β πλαίσια.

➤ Εν περιλήψει, διαπιστώθηκαν τα εξής: α) ως προς τη μελέτη τοξικότητας τα δείγματα δε θεωρήθηκαν τοξικά σύμφωνα με τη μέθοδο TCLP, β) ως προς το διαχωρισμό των δομικών στοιχείων επιτεύχθηκε αποστρωματοποίηση η οποία εκτιμάται ότι αποτελεί βασικό βήμα για την ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών. Δεδομένου ότι η απόδοση και η ποιότητα της ανάκτησης σχετίζεται με την καθαρότητα του ανακτηθέντος υλικού, όσο πιο καλά διαχωρίζεται το απόβλητο, τόσο μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης δύναται να προκύψουν από την επεξεργασία του.

Προτάσεις:

➤ Ως προς τις μεθόδους διαχωρισμού είναι σαφές πως η χρήση οργανικών διαλυτών έχει λιγότερες περιβαλλοντικές συνέπειες από εκείνη των ισχυρών οξέων, και για το λόγο αυτό είναι προτιμότερη. Ακόμη, υπάρχει δυνατότητα βελτίωσης της μεθόδου αυτής (μικρότερη χρήση διαλύτη και χρόνος δράσης) με το συνδυασμό οργανικών διαλυτών και υπερηχητικών κυμάτων (**Kim and Lee, 2012**).

➤ Η τεχνητή υπεριώδης ακτινοβολία (UV irradiation) έχει χρησιμοποιηθεί από τους **Jentsch et al., 2015** για τη μελέτη της επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας στο ενθυλακωτικό πολυμερές (EVA) των φ/β. Ωστόσο, αυτή η τεχνική θα μπορούσε να αποτελέσει μια μέθοδο διάλυσης της EVA για το διαχωρισμό των κύριων συστατικών μερών του πάνελ χωρίς να έχει σημαντική επιβάρυνση στο περιβάλλον.

➤ Θεωρητικά θα μπορούσε να εφαρμοστεί ένας συνδυασμός πυρόλυσης και ηλεκτρικής αμμοβολής κενού σε ότι αφορά τις ακέραιες ενότητες και χημική επεξεργασία για το μίγμα που εμπεριέχει τα μέταλλα. Ένας άλλος τρόπος επεξεργασίας θα μπορούσε αρχικά να περιλαμβάνει μηχανική επεξεργασία (τριβή) και στη συνέχεια με τη χρήση κόσκινου την αφαίρεση του κλάσματος με διάμετρο μικρότερη των 200μm για περεταίρω χημική επεξεργασία. Σε αυτή την περίπτωση μόνο το 1/5 του αρχικού υλικού θα χρειαστεί να υποστεί χημική επεξεργασία, καθώς το καθαρό γυαλί που αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του φ/β παραμένει στο κόσκινο (**Marwede et al., 2013**).

Βιβλιογραφία

Ξένη Βιβλιογραφία:

- Agilent 7500 series ICP-MS, Hardware Manual
- Agilent 7500 ICP-MS, Student Manual
- A Silicon Valley Toxics Coalition White paper, (2009), "Toward a just and sustainable solar energy industry", διαθέσιμο στο internet: http://svtc.org/wp-content/uploads/Silicon_Valley_Toxics_Coalition_-_Toward_a_Just_and_Sust.pdf
- Auer A., (2015), "Photovoltaic module decommissioning and recycling in Europe and Japan-current methodologies, norms and future trends", Swedish University of Agricultural Science, Uppsala
- Chopra K. L., Paulson P. D., Dutta V., (2004), "Thin Film Solar Cells: An Overview", Progress in photovoltaics: Research and application, 12, 69-92
- Cyrs W., Avens H., Capshaw Z., Kingsbury R., Sahmel J., Tvermoes B., (2014), "Landfill waste and recycling: Use of a screening-level risk assessment tool for end-of-life cadmium telluride (CdTe) thin-film photovoltaic (PV) panels", Energy Policy 68, 524-533
- Deng X., Schiff E. A., (2003), "Amorphous Silicon-based Solar Cells", Handbook of Photovoltaic Science and Engineering
- Duruibe J. O., Ogwuegbu M. O. C., Egwurugwu J. N., (2007), "Heavy metal pollution and human biotoxic effects", International Journal of Physical Science 2, 112-118
- Dyk E. E., Audouard A., Meyer E. L., Woolard C. D., (2007), "Investigation of the degradation of a thin-film hydrogenated amorphous silicon photovoltaic module", Science Direct, Solar Energy Material & Solar Cells 91, 167-173
- Fthenakis V., (2000), "End-of-life management and recycling of PV modules", Energy Policy 28, 1051-1058
- Giacchetta G., Leporini M., Marchetti B., (2013), "Evaluation of the environmental benefits of new high value process for the management of the end of life of thin film photovoltaic modules", Journal of cleaner production, 51, 214-224

- Greenpeace, (2005), "TOXIC TECH – The dangerous chemicals in electronic products", διαθέσιμο στο internet: <http://www.greenpeace.org/international/en/publications/reports/toxic-tech-chemicals-in-elec/>)
- Hahne A., Hirn G., ημερομηνία προβολής: 15/09/2015, BINE Informationsdienst, "Recycling photovoltaic modules", Berlin, Germany, διαθέσιμο στο internet: http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Projekt-Infos/2010/Projektinfo_02-2010/projekt_0210_internetx.pdf
- Henßge A., Acker J., Müller C., (2006), "Titrimetric determination of silicon dissolved in concentrated HF-HNO₃-etching solutions", Science Direct, Talanta 68, 581-585
- Jentsch A., Eichhorn K. – J., Voit B., (2015), "Influence of typical stabilizers on the aging behavior of EVA foils for photovoltaic applications during artificial UV-weathering", Polymer Testing 44, 242-247
- Kang S., Yoo S., Lee J., Boo B., Ryu H., (2012), "Experimental investigation for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules", Renewable Energy, 47, 152-159
- Kim Y., Lee J., (2012), "Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasound irradiation and organic solvent", Solar Energy Materials & Solar Cells, 98, 317-322
- Klugmann-Radziemska E., (2012), "Current trends in recycling of photovoltaic solar cells and module waste", CHEM DIDACT ECOL METROL, 17(1-2), 89-95
- Kolias K., Hahladakis J., Gidakos E., (2014), "Assessment of toxic metals in waste personal computers", Waste Management 34, 1480-1487
- Kushiya K., (2014), "CIS-based thin-film PV technology in solar frontier K.K.", Solar Energy Materials and Solar Cells 122, 309-313
- Makenzi M., Timonah N., Benedict M., Abisai I., (2015), "Degradation Prevalence Study of Field-Aged Photovoltaic Modules Operating Under Kenyan Climatic Conditions", Science Journal of Energy Engineering, 3, 1-5
- Maragkos K., Hahladakis J., Gidakos E., (2013), "Qualitative and quantitative determination of heavy metals in waste cellular phones", Waste Management 33, 1882-1889

- Marwede M., Reller A., (2012), "Future recycling flows of tellurium from cadmium telluride photovoltaic waste", *Resource, Conservation and Recycling* 69, 35-49

- Marwede M., Berger W., Schlummer M., Mäurer A., Reller A., (2013), "Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste-Current feasible processes", *Renewable Energy* 55, 220-229

- McDonald N. C., Pearce J. M., (2010), "Producer responsibility and recycling solar photovoltaic modules", *Energy Policy*, 38, 7041-7047

- Müller A., Wambach K., Alsema E., (2005), "Life cycle analysis of a solar module recycling process", 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain

- Müller J., Rech B., Springer J., Vanecek M., (2004), "TCO and light trapping in silicon thin film solar cells", *Solar Energy*, 77, 917-930

- Lee J.-S., Jang B.-Y., Kim J.-S., Ahn Y.-S., Kang G.-H., Wang J.-P., (2013), "Recovery of Copper from Spent Photovoltaic Ribbon in Solar Module", *Research Gate* 22, 50-55

- Paiano A., "Photovoltaic waste assessment in Italy", (2015), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 99-112

- PV Cycle, (2013), "European association for the recovery of photovoltaic modules", Annual report 2013

- Pvribbon, (2015), "Thin Film Bus Wire", διαθέσιμο στο internet: <http://www.pvribbon.com/pv-ribbon-products/thin-film-bus-wire/>

- Rocchetti L., Beolchini F., (2015), "Recovery of valuable materials from end-of-life thin-film photovoltaic panels: environmental impact assessment of different management options", *Journal of Cleaner Production* 89, 59-64

- Savvilotidou V., Hahladakis J., Gidakos E., (2014), "Determination of toxic metals in discarded Liquid Crystal Displays (LCDs)", *Resources, Conservation and Recycling* 92, 108-115

- Savvilotidou V., Hahladakis J., Gidakos E., (2015), "Leaching capacity of metals-metalloids and recovery of valuable materials from waste LCD's", *Waste Management*, doi: 10.1016/j.wasman.2015.05.025

- Shah A. V., Meier J., Vallat-Sauvain E., Wyrsh N., Kroll U., Droz C., Graf U., (2003), "Material and solar cell research in microcrystalline silicon", Solar Energy Materials and Solar Cells 78,issue 1-4, 469-491
- Schneider H., (2012), "Introduction of Solar Frontier", διαθέσιμο στο internet: http://www.nobility.cz/files/Solar_Frontier_En_Nobility_Solar_Projects.pdf
- Singh J., Shimakawa K., (2003), "Advances in amorphous semiconductors", CRP Press LLC, 5, διαθέσιμο στο internet: <https://books.google.gr/books?id=YYeb5JqgCkAC&printsec=frontcover&hl=el#v=onepage&q&f=false>
- Sinha P., (2015), "Cadmium telluride leaching behavior: Discussion of Zeng et al. (2015)", Journal of Environmental Management 163, 184-185
- Song Q., Li J., (2015), "A review on human health consequences of metals exposure to e-waste in China", Environmental Pollution 196, 450-461
- Steinberger H., Thumm W., Freitag R., Moskowitz P. D., Chapin R., (1994), "Environmental and health aspects of copper-indium-diselenide thin-film photovoltaic modules", United States Department of Energy
- Sun H., Rathinasabapathi B., Wu B., Luo J., Pu L., Ma L., (2014), "Arsenic and selenium toxicity and their interactive effects in humans", Environmental International 69, 148-158
- Tao J., Yu S., (2015), "Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules", Solar Energy Materials & Solar Cells, 141, 108-124
- Tsai C. Y., Tsai C. Y., (2014), "Development of Amorphous/Microcrystalline Silicon Tandem Thin-Film Solar Modules with Low Output Voltage, High Energy Yield, Low Light-Induced Degradation, and High Damp-Heat Reliability", Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials, Article ID 861741
- Werner J. H., Zapf-Gottwick R., Koch M., Fischer K., (2011), "Toxic Substances in Photovoltaic Modules", The 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Japan
- Wild-Scholten M. J., Wambach K., Alsema E. A., Jäger-Waldau A., (2005), "Implications Of European Environmental Legislation For Photovoltaic Systems", 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain

- WIRE AND TUBE NEWS, (2012), "PV Ribbon: Overview of Product Specifications and Comparison of Production Processes", διαθέσιμο στο internet: <http://www.wireandtubenews.com/2012/11/21/pv-ribbon-overview-of-product-specifications-and-comparison-of-production-processes/>
- "Study on photovoltaic panels supplementing the impact assessment for a recast of a WEEE Directive", European Commission DG ENV, 14 April 2011, διαθέσιμο στο internet: <http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/Study%20on%20PVs%20Bio%20final.pdf>

Ελληνική Βιβλιογραφία:

- Αργυράκη Α., (2007), «Σημειώσεις του μαθήματος αναλυτική Γεωχημεία», Αθήνα
- Βαλουμά Κ., (2014), «Αποτοξικοποίηση χρυσοτυλικού αμιάντου και αμιαντοτσιμέντου, μέσω διεργασιών πυριτοποίησης, σε όξινες και βασικές συνθήκες», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Λυμπεροπούλου Θ., Μπαλτά-Μηρούμα Κ., Τσακανίκα Λ.Α., Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., (2013), «Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με ICP-MS και εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων στο πλαίσιο διεργαστηριακών δοκιμών», 9ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 23-25/05/2013

Διαδίκτυο:

- goodCOMPANY, (ημερομηνία προβολής: 15/09/2015), "Health and Safety Concerns of Photovoltaic Solar Panels", διαθέσιμο στο internet: <http://www.oregon.gov/odot/hwy/oipp/docs/life-cyclehealthandsafetyconcerns.pdf>
- Micro Analytical Laboratories, Inc., (2015), "Hazardous Waste Characterization", διαθέσιμο στο internet: <http://www.labmicro.com/chemistry/ICP/waste.htm>
- Multiwatt, (2014), "Sharp, NA-ExxxL5, Frameless thin film modules", διαθέσιμο στο internet: <http://www.multiwatt.de/pdfs/Solarmodul-Sharp-NA-ExxxL5-glassglass-frameless-EN.pdf>
- NexPower, (2014), "Silicon Thin-Film Technology", διαθέσιμο στο internet: http://www.nexpw.com/Technology/Technology_stt

- Solar Frontier, (ημερομηνία προβολής: 15/09/2015), "Product Data Sheet", διαθέσιμο στο internet: http://www.ubisol.it/prodotti/Solar_frontier_data-sheet_SF140-155.pdf

- Torrentlab, (1993), "Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) Regulatory Limits", διαθέσιμο στο internet: http://www.torrentlab.com/torrent/resources/resource/TCLP_Regulatory_Levels.pdf

- Torrentlab, (ημερομηνία προβολής: 15/09/2014), "STLC and TTLC Regulatory Limits", διαθέσιμο στο internet: http://www.torrentlab.com/torrent/resources/resource/STLC_and_TTLC_Limits.pdf

- "ΟΔΗΓΙΑ 2009/125/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 21ης Οκτωβρίου 2009", (2009), Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, διαθέσιμο στο internet: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/HTML/?uri=CELEX:32009L0125&from=EN>

- «Ορισμοί», Energeia, 2015, διαθέσιμο στο internet: http://www.energia.gr/entries.asp?en_id=1305

- "Υ.Α. Η.Π. 23615/651/Ε.103/2014", (2015), ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε., διαθέσιμο στο internet: http://www.elinyae.gr/el/item_details.jsp?item_id=10228&cat_id=2822

- «Φωτοβολταϊκό Πλαίσιο ή Πανέλο», (2011), Ostria Solar, διαθέσιμο στο internet: <http://www.ostriasolar.gr/index.php/2011-03-04-23-39-51>

