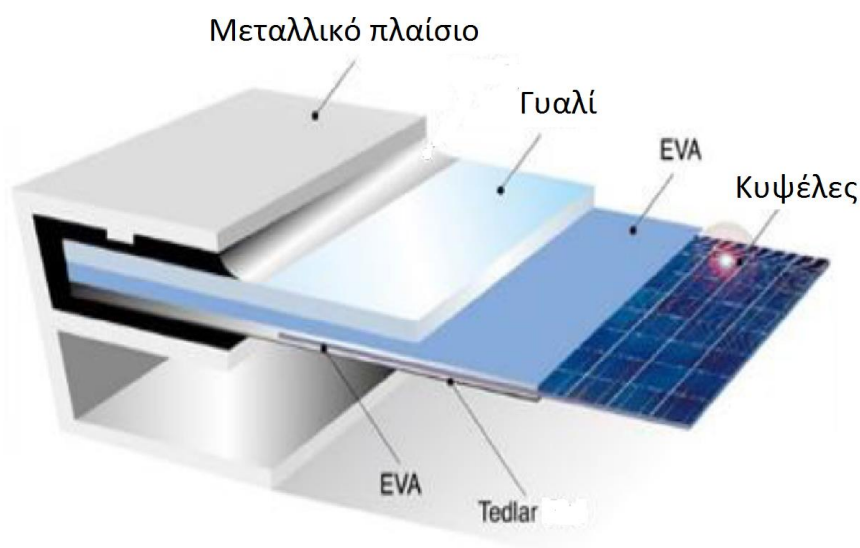




**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**  
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

## **Διπλωματική Εργασία**

**«Εκτίμηση τοξικότητας φωτοβολταϊκών αποβλήτων  
πρώτης γενιάς και ανάκτηση ανακυκλώσιμων  
υλικών»**



## **Αργυρή Λακιωτάκη**

**Εξεταστική Επιτροπή:**  
**Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων Καθηγητής)**  
**Ιωάννης Γεντεκάκης (Καθηγητής)**  
**Δανάη Βενιέρη (Επικ. Καθηγήτρια)**

**Χανιά, Οκτώβριος 2015**

## **Ευχαριστίες**

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην εκπόνησή της. Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο που μου έδωσε την ευκαιρία να κατανοήσω βαθύτερα τον τομέα της διαχείρισης ηλεκτρονικών αποβλήτων μέσω της ανάθεσης αυτού του θέματος. Επίσης, τον ευχαριστώ για τη καθοριστική συμβολή του στη συνέχιση των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την υποψήφια διδάκτορα Βασιλική Σαββιλωτίδου για τη βοήθειά της και την άμεση ανταπόκρισή της σε οποιαδήποτε απορία μου. Ήταν πάντα διαθέσιμη και πρόθυμη να παρέμβει σε οποιαδήποτε δυσκολία παρουσιάστηκε καθ' όλη τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων και εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές της σχολής ΜΗΠΕΡ του Πολυτεχνείου Κρήτης που με καθοδήγησαν τα τελευταία 5 χρόνια στο αντικείμενο του Μηχανικού Περιβάλλοντος και ιδιαιτέρως τους καθηγητές κ. Ιωάννη Γεντεκάκη και την κ. Δανάη Βενιέρη για την αποδοχή τους να συμμετέχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, που με στηρίζει πάντα, αλλά και τους φίλους και τις φίλες που γέμισαν με αναμνήσεις τα φοιτητικά μου χρόνια.

Αργυρή Λακιωτάκη  
Χανιά, Οκτώβριος 2015

## Περίληψη

Η ραγδαία ανάπτυξη της παραγωγής και εγκατάστασης (φ/β) συστημάτων τα τελευταία χρόνια αναμένεται να οδηγήσει σε αυξημένες ποσότητες αποβλήτων στο εγγύς μέλλον. Καθώς για τα περισσότερα φ/β πλαίσια δεν έχει επέλθει ο προκαθορισμένος χρόνος λειτουργίας τους (20-30 χρόνια), η μαζική αύξηση αυτών που βρίσκονται στο στάδιο της απόρριψης πρόκειται να παρουσιαστεί έντονα τις επόμενες δεκαετίες συνιστώντας αναμφίβολα ένα σύγχρονο περιβαλλοντικό ζήτημα. Ως συνέπεια της περιορισμένης ροής αποβλήτων, σήμερα δεν υπάρχει επαρκής γνώση και εμπειρία που αφορά στη διαχείρισή τους.

Για το λόγο αυτό, η παρούσα εργασία έχει δυο στόχους: i) εξετάζει την επικινδυνότητα των απόβλητων φ/β πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου, δεδομένου ότι αποτελούν την πιο διαδεδομένη τεχνολογία πλασίων που απαντάται σήμερα, ii) εφαρμόζει μεθόδους επεξεργασίας και διαχείρισής τους, με σκοπό την ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών, τα οποία δύνανται να επαναχρησιμοποιηθούν εκ νέου.

Αναλυτικότερα, μελετήθηκαν δύο φωτοβολταϊκά πάνελ, μονοκρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού πυριτίου αντίστοιχα, προκειμένου να διεξαχθούν συμπεράσματα από τη μεταξύ τους σύγκριση που αφορούν α) στην χημική τους σύσταση, β) στην τοξικότητα των εκπλυμάτων τους (δοκιμή TCLP & δοκιμή NEN 7343) σε περίπτωση απόρριψής τους σε ΧΥΤΑ, γ) στην συμπεριφορά των δύο ειδών αποβλήτων (διαφορετική δομή και σύσταση) κατά την διεξαγωγή μεθόδων διαχείρισης.

Αναφορικά με τις μεθόδους διαχείρισης, οι τεχνικές που αναπτύχθηκαν περιλαμβάνουν **χρήση οργανικών διαλυτών** και **θερμική επεξεργασία** του υλικού. Βάσει των αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι οι δύο μέθοδοι ευνοούν την αποστρωματοποίηση του πάνελ διογκώνοντας ή αποσυνθέτοντας τη ρητίνη EVA (Ethyl- Vinyl Acetate), αντίστοιχα για κάθε μία από τις μεθόδους και διαχωρίζουν τα κύρια συστατικά μέρη {γυαλί, φωτοβολταϊκό κελί, ribbon (μεταλλικά ηλεκτρόδια), tedlar}, τα οποία αποτελούν ανακυκλώσιμα υλικά των πάνελ.

## Abstract

The rapid increase of production and installation of PV-systems within the last few years has led to increased waste quantities. Since most of the PV panels have not yet completed their predetermined operating time (20-30 years), an increase of those who are in the process of disposal is expected to occur more strongly in the coming decades resulting in a contemporary environmental issue. Consequently, today there is no adequate knowledge and experience concerning management of this waste stream.

Due to this fact, this project i) analyzes the potential hazardousness of waste crystalline silicon PV panels as it is the most widespread PV technology at the moment, ii) applies management and treatment methods of in order to recover recyclable materials which can be reused.

Particularly, two solar panels of monocrystalline and polycrystalline silicon were studied, in order to draw inference from the comparison between them regarding to a) their chemical composition, b) the toxicity of their leachate (TCLP analysis & NEN 7343 analysis) in the case of depositing them in landfills b) the effectiveness of management of both waste types.

As regards to the management methods, **organic solvents** and **heat treatment** were included in the experimental procedure.

According to the results, it was found that both techniques contribute in the panel delamination by swelling or decomposing EVA layer(Ethyl- Vinyl Acetate), and as a consequence separate the structural components {Glass, photovoltaic cell, ribbon (metal electrodes), tedlar}, which are recyclable.

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	ii
Abstract .....	iii
ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ .....	ix
1 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
2 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ-ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2.1 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ .....	3
2.1.1 Υφιστάμενη κατάσταση φωτοβολταϊκής βιομηχανίας στην Ελλάδα και σε παγκόσμιο επίπεδο .....	3
2.1.1.1 Παραγωγή φωτοβολταϊκών αποβλήτων .....	5
2.1.2 Νομοθετικό πλαίσιο σχετικά με τα απόβλητα φωτοβολταϊκού εξοπλισμού ..	6
2.1.3 Κατηγορίες φωτοβολταϊκών πλαισίων .....	7
2.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ .....	9
2.2.1 Δομή φ/β πλαισίου κρυσταλλικού πυριτίου .....	9
2.2.2 Σύσταση φ/β πλαισίου κρυσταλλικού πυριτίου .....	12
2.2.3 Επικίνδυνες ουσίες φ/β πλαισίου κρυσταλλικού πυριτίου .....	14
2.2.4 Διαχείριση αποβλήτων φ/β εξοπλισμού .....	16
2.2.4.1 Υφιστάμενα προγράμματα ανακύκλωσης .....	17
2.2.4.2 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων φ/β εξοπλισμού .....	19
2.2.4.3 Συλλογή .....	19
2.2.4.4 Αποσυναρμολόγηση-Διαχωρισμός φ/β δομικών στοιχείων .....	20
2.2.4.5 Υγειονομική Ταφή .....	20
2.2.4.6 Αποτέφρωση .....	21
2.2.4.7 Ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση .....	22
3 <sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
3.1 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ .....	27
3.2 ΣΥΛΛΟΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ.....	29
3.3 ΑΠΟΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ .....	31
3.4 ΤΕΜΑΧΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ .....	32
3.5 ΚΟΝΙΟΡΤΟΠΟΙΗΣΗ .....	33

3.6 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	35
3.6.1 Ολική Χώνευση .....	35
3.6.1.1 Ανάλυση δειγμάτων στο ICP-MS.....	36
3.6.2 Χαρακτηρισμός τοξικότητας .....	37
3.6.2.1 Δοκιμή εκπλυσιμότητας TCLP .....	37
3.6.2.2 Δοκιμή εκπλυσιμότητας NEN 7343 με στήλη .....	38
3.7 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ (1 <sup>ΗΣ</sup> ΓΕΝΙΑΣ).....	40
3.7.1 Ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών με τη χρήση οργανικών διαλυτών .....	40
3.7.1.1 Επίδραση οργανικών διαλυτών σε απόβλητο φ/β πάνελ.....	40
3.7.1.2 Διερεύνηση της συμπεριφοράς του απόβλητου φ/β πάνελ σε διάλυμα γαλακτικού αιθυλεστέρα .....	44
3.7.2 Ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών με θερμική μέθοδο .....	47
3.7.2.1 Θερμική επεξεργασία φ/β πάνελ– Κοσκίνηση- Χώνευση .....	47
4 <sup>Ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
4.1 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ (1 <sup>ΗΣ</sup> ΓΕΝΙΑΣ) .....	49
4.1.1 Αποτελέσματα ολικής χώνευσης .....	49
4.1.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων με τα Όρια TTLC .....	54
4.1.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων με βιβλιογραφικά δεδομένα .....	56
4.1.4 Αποτελέσματα μεθόδου εκπλυσιμότητας TCLP .....	58
4.1.5 Αποτελέσματα μεθόδου εκπλυσιμότητας NEN 7343.....	60
4.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ Φ/Β ΠΑΝΕΛ- ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	66
4.2.1 Απόδοση ανάκτησης ανακυκλώσιμων υλικών με τη χρήση διαλυτών.....	67
4.2.1.1 Επίδραση οργανικών διαλυτών σε απόβλητο φ/β πάνελ .....	67
4.2.1.2 Διερεύνηση της συμπεριφοράς του απόβλητου φ/β πάνελ σε διάλυμα γαλακτικού αιθυλεστέρα .....	71
4.2.2 Απόδοση ανάκτησης ανακυκλώσιμων υλικών με θερμική μέθοδο .....	76
4.2.2.1 Αποτελέσματα κοσκίνισης .....	77
4.2.2.2 Επιβεβαίωση διαδικασίας κοσκίνισης.....	80
4.2.2.3 Εκτίμηση ποσοστού ανάκτησης γυαλιού.....	83
4.2.3 Σύγκριση μεθόδων διαχωρισμού .....	90
5 <sup>Ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	92
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	97

## Ευρετήριο Εικόνων, Πινάκων, Διαγραμμάτων

<b>Εικόνα 1:</b> Παγκόσμια εγκατεστημένη Ισχύς φωτοβολταϊκών το έτος 2012 (MW,%) (αναδιαμόρφωση από Ραϊάνο, 2015) .....	3
<b>Εικόνα 2:</b> Εξέλιξη της φωτοβολταϊκής βιομηχανίας στην Ελλάδα τα έτη 2007-2013 (Helarco, 2013).....	4
<b>Εικόνα 3:</b> Παραγωγή φ/β αποβλήτων (τόνοι) εκφρασμένη σε MW για το χρονικό διάστημα 1998-2038 (αναδιαμορφωμένο από McDonald and Pearce, 2010).....	5
<b>Εικόνα 4:</b> Τυπική δομή φωτοβολταϊκού κρυσταλλικού πυριτίου (αναδιαμόρφωση από Tammaro, 2015) .....	11
<b>Εικόνα 5:</b> Απεικόνιση των υπό μελέτη πάνελ α) μονοκρυσταλλικού και β) πολυκρυσταλλικού πυριτίου .....	30
<b>Εικόνα 6:</b> Αποσυναρμολόγηση πλαισίου μονοκρυσταλλικού πυριτίου .....	31
<b>Εικόνα 7:</b> Αποσυναρμολόγηση πλαισίου πολυκρυσταλλικού πυριτίου .....	31
<b>Εικόνα 8:</b> Κουτί συνδέσεως πριν α) και μετά β) την αποσυναρμολόγηση .....	32
<b>Εικόνα 9:</b> Δείγμα από τα πάνελ α) μονοκρυσταλλικού πυριτίου και β) πολυκρυσταλλικού πυριτίου μετά τον τεμαχισμό .....	33
<b>Εικόνα 10:</b> Δείγμα από το κουτί σύνδεσης μετά τον τεμαχισμό .....	33
<b>Εικόνα 11:</b> α) Μαχαιρόμυλος FRITCH puluerisette 19 και β) κυκλώνας .....	34
<b>Εικόνα 12:</b> Δείγματα α) mono(c-Si) πάνελ, β) poly(c-Si) πάνελ και γ) κουτιού σύνδεσης μετά την κονιορτοποίηση.....	34
<b>Εικόνα 13:</b> MARS 6 Microwave Reactor System CEM .....	35
<b>Εικόνα 14:</b> α) ICP-MS 7500cx, β) Autosampler ASX-500.....	36
<b>Εικόνα 15:</b> Πειραματική διάταξη της δοκιμής εκπλυσιμότητας NEN 7343 .....	38
<b>Εικόνα 16:</b> Διερεύνηση δράσης του διαλύτη .....	41
<b>Εικόνα 17:</b> Τοποθέτηση κλιπ περιμετρικά των φ/β πάνελ .....	43
<b>Εικόνα 18:</b> Διάταξη Ace Allihn Condenser with Ace-Thred hose connections .....	45
<b>Εικόνα 19:</b> Επίδραση τολουολίου σε α) mono(c-Si) πάνελ και β) poly(c-Si) πάνελ ....	68
<b>Εικόνα 20:</b> Επίδραση χουμικού οξέος σε α) mono(c-Si) πάνελ και β) poly(c-Si) πάνελ .....	68
<b>Εικόνα 21:</b> Ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών, α) Tedlar, ribbons, β) γυαλί και γ) ρητίνη, του mono(c-Si) πάνελ .....	69
<b>Εικόνα 22:</b> Αποτελέσματα εφαρμογής γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα poly(c-Si) πάνελ.....	72
<b>Εικόνα 23:</b> Αποτελέσματα εφαρμογής γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα mono(c-Si) πάνελ.....	74
<b>Εικόνα 24:</b> Αποτελέσματα κοσκίνησης δείγματος mono(c-Si) πάνελ μετά την θερμική αποσύνθεση.....	78

<b>Εικόνα 25:</b> Αποτελέσματα κοσκίνησης δείγματος <i>poly(c-Si)</i> πάνελ μετά την θερμική αποσύνθεση.....	79
<b>Εικόνα 26:</b> Ανακτήσιμα υλικά φωτοβολταϊκού κρυσταλλικού πυριτίου με τη μέθοδο θερμικής αποσύνθεσης .....	83
<b>Εικόνα 27:</b> Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για το δείγμα <i>mono(c-Si)</i> πάνελ.....	88
<b>Εικόνα 28:</b> Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για το δείγμα <i>poly(Si)</i> πάνελ .....	88
<b>Εικόνα 29:</b> Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για το δείγμα <i>mono(c-Si)</i> γυαλιού .....	89
<b>Εικόνα 30:</b> Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για το δείγμα <i>poly(Si)</i> γυαλιού.....	89

<b>Πίνακας 1:</b> Τυπική περιεκτικότητα ενός φωτοβολταϊκού πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου ( <i>Tammaro et al.,2015</i> ) .....	12
<b>Πίνακας 2:</b> Μέση εκατοστιαία περιεκτικότητα φ/β πάνελ διαφόρων ειδών σύμφωνα με μελέτη της PV CYCLE ( <i>Karlsruhe, 2010</i> ) .....	13
<b>Πίνακας 3:</b> Δραστηριότητες ανακύκλωσης φ/β πάνελ ( <i>Monier and Hestin,2011</i> )....	17
<b>Πίνακας 4:</b> Χαρακτηριστικά πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου .....	30
<b>Πίνακας 5:</b> Χαρακτηριστικά πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου.....	30
<b>Πίνακας 6:</b> Συνθήκες της διαδικασίας χώνευσης για τα εξεταζόμενα δείγματα .....	36
<b>Πίνακας 7:</b> Δοκιμές διαλυτών σε δείγματα <i>mono(c-Si)</i> πάνελ και <i>poly(c-Si)</i> πάνελ...	41
<b>Πίνακας 8:</b> Εφαρμογή τολουολίου σε δείγμα <i>mono(c-Si)</i> και <i>Poly(c-Si)</i> πάνελ με κλιπ .....	44
<b>Πίνακας 9:</b> Δοκιμές με τη χρήση γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα <i>poly(c-Si)</i> πάνελ .....	46
<b>Πίνακας 10:</b> Δοκιμές με χρήση γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα <i>mono(c-Si)</i> πάνελ .....	47
<b>Πίνακας 11:</b> Αποτελέσματα ICP-MS για το <i>mono(c-Si)</i> και το <i>poly(c-Si)</i> πάνελ, το κουτί σύνδεσης και το δείγμα <i>mono(c-Si)</i> πάνελ αναμεμιγμένου με το κουτί σύνδεσης , εκφρασμένο σε ppm .....	50
<b>Πίνακας 12:</b> Οριακές τιμές TTLC για στοιχεία .....	55
<b>Πίνακας 13:</b> Αποτελέσματα ICP-MS - Οριακές τιμές TTLC εκφρασμένες σε mg/kg ...	55
<b>Πίνακας 14:</b> Αποτελέσματα ICP-MS για δείγματα <i>mono c-Si</i> )και <i>poly(c-Si)</i> πάνελ - Βιβλιογραφικά στοιχεία για (c-Si) πάνελ εκφρασμένα σε mg/kg (ppm) .....	57
<b>Πίνακας 15:</b> Οριακές τιμές TCLP για μέταλλα εκφρασμένες σε mg/L, ( <i>EHSO, 2015</i> )	58
<b>Πίνακας 16:</b> Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης TCLP για δείγματα <i>mono(c-Si)</i> και <i>poly(c-Si)</i> πάνελ - Οριακές τιμές TCLP εκφρασμένες σε mg/L.....	59
<b>Πίνακας 17:</b> Αποτελέσματα μετρήσεων PH και δυναμικού οξειδοαναγωγής των υγρών έκλυσης της μεθόδου NEN 7343 .....	61
<b>Πίνακας 18:</b> Αποτελέσματα συγκεντρώσεων τοξικών στοιχείων κατά την διάρκεια της μεθόδου εκχύλισης NEN 7343 (μg/L) και συνολική συγκέντρωση για κάθε στοιχείο, εκφρασμένη σε (mg/kg) σε σύγκριση με τα επιτρεπόμενα όρια .....	63



<b>Πίνακας 19:</b> Αποτελέσματα εφαρμογής διαλυτών σε δείγματα μονο(c-Si) και poly(c-Si) πάνελ.....	67
<b>Πίνακας 20:</b> Αποτελέσματα εφαρμογής γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα poly(c-Si) πάνελ.....	71
<b>Πίνακας 21:</b> Αποτελέσματα εφαρμογής γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα μονο(c-Si) πάνελ.....	73
<b>Πίνακας 22:</b> Στοιχειακή ανάλυση κοσκινισμένου δείγματος μονο(c-Si) πάνελ.....	81
<b>Πίνακας 23 :</b> Στοιχειακή ανάλυση κοσκινισμένου δείγματος μονο(c-Si) πάνελ.....	82
<b>Πίνακας 24:</b> Ποσοστό ανάκτησης γυαλιού, μετά από θερμική αποσύνθεση φ/β πάνελ.....	84
<b>Πίνακας 25:</b> Αποτελέσματα παρούσας εργασίας- Ποσοστά ανάκτησης σύμφωνα με την Οδηγία 2012/19/ΕΚ.....	85
<b>Πίνακας 26:</b> Αποτελέσματα παρούσας εργασίας-Βιβλιογραφικά στοιχεία για (c-Si) πάνελ εκφρασμένα σε ποσοστό (%).....	86
<b>Πίνακας 27:</b> Σύγκριση στοιχειακής ανάλυσης Μονο(c:Si) γυαλιού και Poly (c:Si) γυαλιού μετά από εφαρμογή διαλύτη με την αντίστοιχη μετά από θερμική αποσύνθεση του φ/β πλαισίου .....	87

<b>Διάγραμμα 1:</b> Μέσες συγκεντρώσεις στοιχείων σε δείγμα από μονο(c-Si) πάνελ σε σύγκριση με δείγμα από poly(c-Si)πάνελ .....	50
<b>Διάγραμμα 2:</b> Μεταβολή του pH του υγρού έκπλυσης κατά την εφαρμογή της δοκιμής NEN 7343.....	62
<b>Διάγραμμα 3:</b> Μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του υγρού έκπλυσης (σε mV) κατά την εφαρμογή της δοκιμής NEN 7343 .....	62

## ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

### Ελληνικά

ΑΗΗΕ: Απόβλητα Ηλεκτρικού & Ηλεκτρονικού εξοπλισμού

ΑΣΑ: Αστικά Στερεά Απόβλητα

ΗΗΕ: Ηλεκτρικός & Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός

ΧΥΤΑ: Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων

### Ξενόγλωσσα

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

EVA: Ethyl- Vinyl Acetate (Αιθυλο-Οξικό Βινύλιο)

CCR: California Code of Regulations (Κώδικας Κανονισμών της Καλιφόρνιας)

TCLP: Toxicity Characterization Leachate Procedure (Μέθοδος Χαρακτηρισμού  
Τοξικότητας στραγγισμάτων)

DTSC: Department of Toxic Substances Control (Τμήμα Ελέγχου Τοξικών Ουσιών)

TTLC: Total Threshold Limit Concentration (Κατώτατο Όριο Ολικής Συγκέντρωσης)

STLC: Soluble Threshold Limit Concentration (Κατώτατο Όριο Διαλυτής  
Συγκέντρωσης)

WET: Waste Extraction Test (Δοκιμή Εξόρυξης Αποβλήτων)

USEPA: United States Environmental Protection Agency (Υπηρεσία Προστασίας του  
Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών)

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φ/β βιομηχανία ξεκίνησε το 1980 με την εμφάνιση των φωτοβολταϊκών πλαισίων κρυσταλλικού πυριτίου (μονοκρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό και ribbon sheets) που σήμερα καταλαμβάνουν πάνω από το 80% της αγοράς. Ακολούθησε η γενιά των thin-film πλαισίων με τις επιμέρους κατηγορίες (άμορφου πυριτίου, τελουριούχου Καδμίου, multi-junction κυττάρων, CIGS, CIS). Πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί περισσότερες φ/β τεχνολογίες που είτε τώρα αρχίζουν να διατίθενται στο εμπόριο είτε βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό επίπεδο.

Τα τελευταία χρόνια η Ελλάδα έχει αρχίσει, έστω και με καθυστέρηση μιας δεκαετίας περίπου, να αξιοποιεί τις δυνατότητες που της προσφέρει η μεγάλη ηλιοφάνεια εξαιτίας της γεωγραφικής της θέσης, επενδύοντας στον τομέα των φωτοβολταϊκών συστημάτων και διευρύνοντας με αυτόν τον τρόπο τις εφαρμογές του ΗΗΕ (1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> γενιάς φωτοβολταϊκά πάνελ).

Ωστόσο, η ανάπτυξη της φ/β βιομηχανίας δημιουργεί ανάλογη αύξηση του όγκου των αποβλήτων που προέρχονται από τον ηλεκτρονικό εξοπλισμό που τα απαρτίζει. Σε αντίθεση με άλλου τύπου βιομηχανικά απόβλητα, τα απόβλητα φ/β πλαισίων παρουσιάζουν την ιδιομορφία της χρονικής καθυστέρησης (περίπου 20 με 30 χρόνια), από την στιγμή που παράγονται έως τη στιγμή που αποσύρονται, καθώς αποτελούν εξοπλισμό με μεγάλο κύκλο ζωής. Επιπλέον, αντιπροσωπεύουν μια ακμαία πηγή περιβαλλοντικής ρύπανσης επειδή περιέχουν τοξικές ουσίες, που ενδέχεται να θέσουν σε κίνδυνο το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, σε περίπτωση απελευθέρωσής τους. Είναι χαρακτηριστικό ότι στην Κίνα η πώληση φ/β μονάδων που περιέχουν τοξικά μέταλλα έχει απαγορευθεί (**Kang et al., 2012**). Οι παραπάνω λόγοι σε συνάρτηση με την κατασπατάληση πολύτιμων φυσικών πόρων για την κατασκευή των πάνελ, οδηγούν στην αναγκαιότητα ορθής διαχείρισης των απόβλητων φ/β πλαισίων.

Στην Ευρώπη μόλις από το 2014 τα κράτη-μέλη υποχρεούνται να ενσωματώσουν στην εθνική τους νομοθεσία, την Ευρωπαϊκή Οδηγία που εντάσσει τα φωτοβολταϊκά πλαίσια στα είδη Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΗΗΕ)

και προβλέπει τη συλλογή και ανακύκλωσή τους από τους παραγωγούς **(Οδηγία 2002/19/ΕΚ)**. Το ζήτημα της διαχείρισης αυτής της κατηγορίας αποβλήτων έχει απασχολήσει κατά καιρούς πολλές ερευνητικές ομάδες, οι οποίες αναζητούν καινοτόμες προτάσεις διαχείρισης ή τρόπους βελτιστοποίησης των ήδη υπαρχόντων τεχνικών.

Με αφορμή το γεγονός ότι το μεγαλύτερο ποσοστό απόβλητου φ/β εξοπλισμού αντιστοιχεί σε πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου, η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την ποσοτική εκτίμηση τοξικών στοιχείων που ανιχνεύονται στα υπό μελέτη δείγματα, στο έκπλυμα αυτών κατά την εναπόθεσή τους, καθώς και τις τεχνικές ανάκτησης των κύριων τμημάτων τους. Οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την αποστρωματοποίηση των φ/β πάνελ είναι η χρήση οργανικών διαλυτών και η θερμική επεξεργασία σε κλίβανο. Και στις δύο περιπτώσεις **επιτεύχθηκε απομάκρυνση της ρητίνης EVA, διαχωρισμός των επιμέρους φ/β στρωμάτων και ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών. Μετά τη θερμική επεξεργασία, το γυάλινο στρώμα, ως ανακυκλώσιμο υλικό, ανακτήθηκε σε ποσοστό που καλύπτει τους στόχους της Ευρωπαϊκής Οδηγίας που αφορούν την ανακύκλωση των φ/β πλαισίων βάσει του βάρους τους. Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά (μηχανική αντοχή, διαύγεια, καθαρότητα) του ανακτημένου γυαλιού διατηρήθηκαν.**

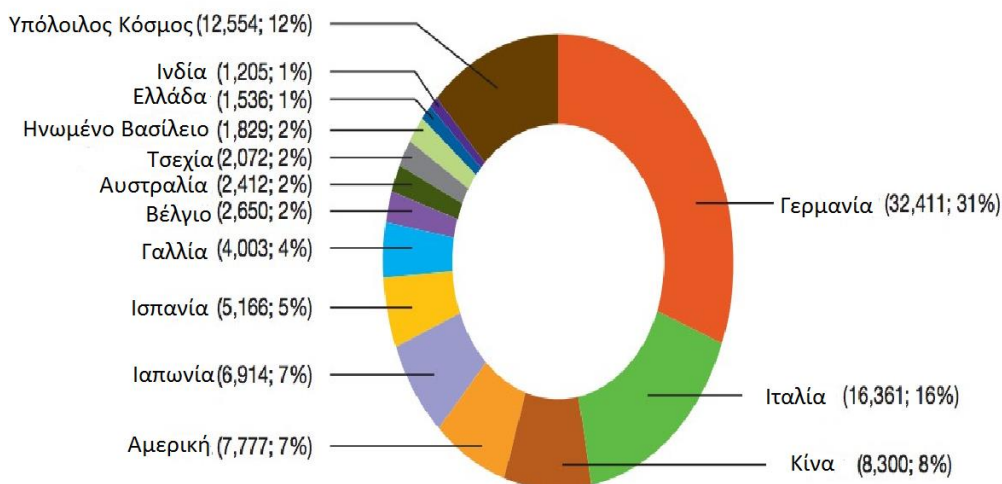
Διαπιστώθηκε ότι η «συμβατική ανακύκλωση» (ανάκτηση γυαλιού) αποτελεί σημαντική βάση για την ορθή διαχείριση. Βέβαια, ο στόχος είναι πέραν από τη «συμβατική ανακύκλωση» να επιτευχθεί ανάκτηση πολύτιμων υλικών (κρίσιμα μέταλλα-ημιαγωγοί όπως το ίνδιο κλπ) στοχεύοντας παράλληλα την ελάχιστη περιβαλλοντική επιβάρυνση και το μέγιστο δυνατό οικονομικό όφελος από την εφαρμογή της διαδικασίας.

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

#### 2.1.1 Υφιστάμενη κατάσταση φωτοβολταϊκής βιομηχανίας στην Ελλάδα και σε παγκόσμιο επίπεδο

Η φ/β βιομηχανία μπορεί να χαρακτηριστεί ως μία πολύ δυναμική βιομηχανία που έφτασε στο απόγειο της το 2013 όταν η εγκατεστημένη ισχύς ξεπέρασε τα 38 GW. Αξιοσημείωτη εκείνη τη περίοδο είναι η ταχεία ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών στην Ασία, με την Ευρώπη να έρχεται δεύτερη σε παγκόσμια κατάταξη εγκατεστημένης ισχύος. Ενδεικτικά, στην **Εικόνα 1** παρουσιάζεται η Παγκόσμια εγκατεστημένη Ισχύς φωτοβολταϊκών το έτος 2012.

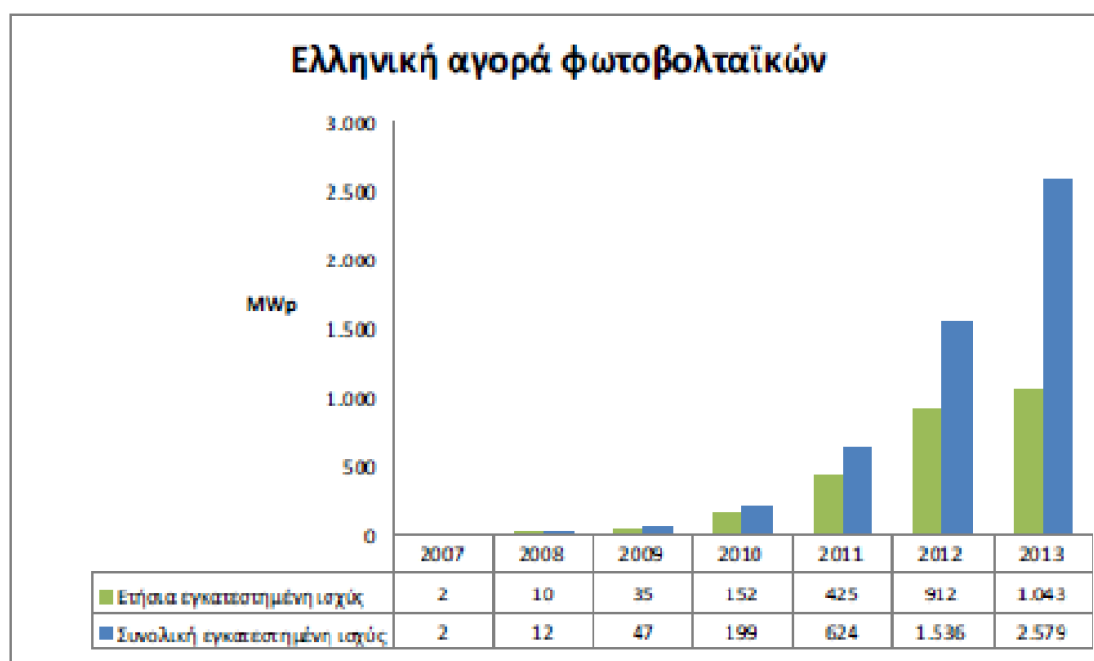


**Εικόνα 1:** Παγκόσμια εγκατεστημένη Ισχύς φωτοβολταϊκών το έτος 2012 (MW,%) (αναδιαμόρφωση από Ραϊάνο, 2015)

Πολλές ευρωπαϊκές χώρες έχουν ήδη επωφεληθεί οικονομικά, αλλά και περιβαλλοντικά από την ραγδαία ανάπτυξη της φ/β τεχνολογίας, αποδεικνύοντας έτσι στον υπόλοιπο κόσμο ότι πρόκειται για μια ελπιδοφόρα (**Jager-Waldau, 2007**), και πραγματικά βιώσιμη (**Pearce, 2002**) πηγή ενέργειας. Το 2012 ήταν η πρώτη χρονιά μετά από μία δεκαετία περίπου, που η εγκατάσταση νέων ηλιακών

συστημάτων μειώθηκε σε σύγκριση με το προηγούμενο έτος, από 74 σε 55%, αντίστοιχα.

Ωστόσο, στην **Ελλάδα** το 2012 η εγκατεστημένη ισχύς αυξήθηκε κατά πολύ με αποτέλεσμα το **2013** να είναι **δεύτερη διεθνώς** σε ότι αφορά τη συμβολή των **φωτοβολταϊκών** στη συνολική κατανάλωση ενέργειας, καλύπτοντας το 6,7% της εγχώριας κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και στις δέκα πρώτες χώρες της παγκόσμιας κατάταξης σε ότι αφορά την εγκατάσταση νέων φ/β πλαισίων (Helarco, 2013). Η **Εικόνα 2** δείχνει την πορεία της φ/β τεχνολογίας στον ελλαδικό χώρο το χρονικό διάστημα 2007-2013.



**Εικόνα 2:** Εξέλιξη της φωτοβολταϊκής βιομηχανίας στην Ελλάδα τα έτη 2007-2013 (Helarco, 2013)

Να σημειωθεί ότι η συνολική εγκατεστημένη ισχύς που αναφέρθηκε συνυπολογίζεται για όλες τις φ/β κατηγορίες. Ωστόσο, τα πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου είναι η πιο συνηθισμένη μορφή που κατασκευάζεται ανά τον κόσμο. Το 2008, το 86-88% της παραγωγής ηλιακών κυττάρων είχαν μονοκρυσταλλική και πολυκρυσταλλική σύνθεση (European Commision, 2009; McDonald and Pearce, 2010). Σήμερα, εξακολουθούν να καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μερίδιο της

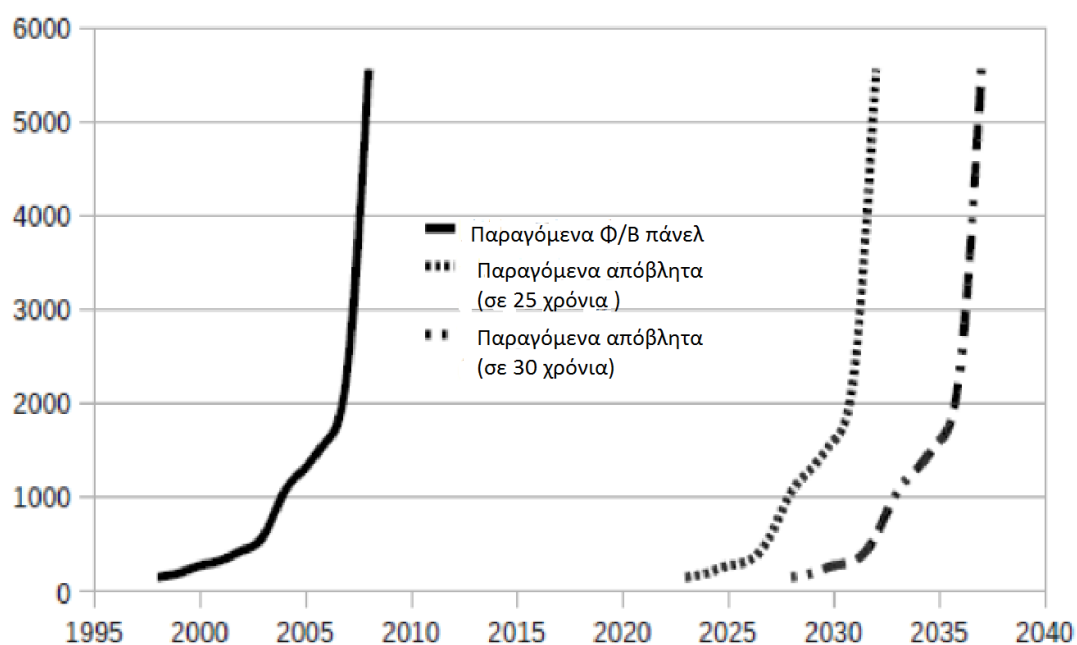
αγοράς, ενώ ακολουθούν τα πάνελ άμορφου πυριτίου (8%) και τα CdTe πάνελ (2%) (Παναγιωτόπουλος, 2015).

#### 2.1.1.1 Παραγωγή φωτοβολταϊκών αποβλήτων

Η εγκατάσταση φ/β μονάδων είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την παραγωγή απόβλητου φ/β εξοπλισμού. Συγκεκριμένα 1 MWp εγκατεστημένης ισχύος αντιστοιχεί σε 70 με 80 περίπου τόνους αποβλήτων (McDonald and Pearce, 2010).

Η **Εικόνα 3** δείχνει την παγκόσμια παραγωγή φ/β μονάδων στη δεκαετία μεταξύ 1998 και 2008 (ΕΡΙΑ, 2009) και τη συνακόλουθη αναμενόμενη παραγωγή αποβλήτων μέχρι το 2038, από φ/β τεχνολογίες τύπου κρυσταλλικού πυριτίου και thin-film.

Η ποσότητα των παραγόμενων φ/β μονάδων για κάθε έτος καθορίζει την ποσότητα των αποβλήτων που θα προκύψουν, δεδομένου ότι οι μονάδες αυτές θα σταματήσουν να λειτουργούν μετά το χρόνο που προβλέπει η εγγύηση (περίπου 30 έτη) που παρέχουν οι κατασκευαστές τους, ώστε να αποδίδουν τουλάχιστον το 80% της αρχικής ονομαστικής ισχύος (Kazmerski, 2006).



**Εικόνα 3:** Παραγωγή φ/β αποβλήτων (τόνοι) εκφρασμένη σε MW για το χρονικό διάστημα 1998-2038 (αναδιαμορφωμένο από McDonald and Pearce, 2010)

Όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3**, η ποσότητα αποβλήτων φ/β πλαισίων (που έχει υπολογιστεί βάσει της εγκατεστημένης ισχύος) μπορεί να μεταβληθεί δραματικά μετά το 2030 με βάση την πραγματική διάρκεια ζωής των φ/β πλαισίων και τη ραγδαία ανάπτυξη που σημειώθηκε στη βιομηχανία φωτοβολταϊκών κατά την τελευταία δεκαετία. Για την Ευρώπη, η ποσότητα παραγόμενων φ/β αποβλήτων εκτιμάται ότι θα ανέλθει σε 13.300 τόνους το 2030 και 33.500 τόνους το 2040 αντίστοιχα (**Muller et al., 2005**).

### **2.1.2 Νομοθετικό πλαίσιο σχετικά με τα απόβλητα φωτοβολταϊκού εξοπλισμού**

Προκειμένου να ρυθμιστεί το θέμα της διαχείρισης των αποβλήτων φ/β εξοπλισμού, το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο θέσπισε την Οδηγία 2012/19/ΕΕ σχετικά με τα απόβλητα φ/β πλαισίων η οποία συνοψίζεται παρακάτω:

**Οδηγία 2012/19/ΕΕ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4<sup>ης</sup> Ιουλίου 2012, που αποτελεί αναδιατύπωση της Οδηγίας 2002/96/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4<sup>ης</sup> Ιουλίου 2012, σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). Η Οδηγία αυτή εντάσσει τον εξοπλισμό ανταλλαγής θερμότητας, συμπεριλαμβανομένων των φ/β πλαισίων στις κατηγορίες ΗΗΕ και τονίζει την αναγκαιότητα βέλτιστης αξιοποίησης των υφιστάμενων δομών συλλογής και ανάκτησης τους. Η Επιτροπή υποβάλλει στο Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο έως τις 14 Αυγούστου 2015 έκθεση σχετικά το μείζον ζήτημα χωριστής συλλογής κατηγοριών ΗΗΕ και ιδιαίτερα φ/β πλαισίων. Τέλος θέτει τα ποσοστά ανακύκλωσης και ανάκτησης που πρέπει να επιτευχθούν μέχρι το 2015 και τα ποσοστά προετοιμασίας για επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση έως το 2018.

Αν και μέχρι πρόσφατα η νομοθεσία δεν πρόβλεπε την υποχρεωτική συλλογή και ανακύκλωση των απόβλητων φ/β πάνελ στην Ελλάδα, διενεργούνταν αξιόλογη προσπάθεια από την φωτοβολταϊκή βιομηχανία με εθελοντική συμμετοχή στη συγκομιδή και ανακύκλωσή τους σε εργοστάσια ανά την Ευρώπη (πρωτοβουλία PVCYCLE).



### 2.1.3 Κατηγορίες φωτοβολταϊκών πλαισίων

**Φωτοβολταϊκά πλαίσια 1<sup>ης</sup> γενιάς:** Οι τεχνολογίες αυτές βασίζονται στη χρήση δύο τύπων πυριτίου (Paiano, 2015):

- **Μονοκρυσταλλικού πυριτίου πάνελ:** Είναι ο πρώτος τύπος φ/β πάνελ που σημείωσε μαζική παραγωγή. Η κατασκευή τους είναι πολύπλοκη, με αποτέλεσμα το υψηλότερο κόστος παραγωγής συγκριτικά με τα πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου, ωστόσο σημειώνουν καλύτερη απόδοση (13-19%).
- **Πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάνελ:** Η απλούστερη μέθοδος παραγωγής τους συνεπάγεται φθηνότερο κόστος παραγωγής. Για τον λόγο αυτό αποτελούν την πλέον διαδεδομένη φ/β τεχνολογία παγκοσμίως αντιπροσωπεύοντας το 63% της παγκόσμιας αγοράς, παρ' όλο που έχουν σχετικά χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση, περίπου 11 έως 18%. Ωστόσο σήμερα, με την ταχύτατη ανάπτυξη της τεχνολογίας, η απόδοσή τους τείνει να αγγίζει εκείνη των πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Επομένως έχουν την καλύτερη αναλογία κόστους-απόδοσης.
- **Silicon ribbon sheets πάνελ:** Πρόκειται για μια εναλλακτική δομή των φ/β πλαισίων πρώτης γενιάς με απόδοση μικρότερη από τις δύο πρώτες τεχνολογίες (~13%). Η κατασκευή τους χρησιμοποιεί μικρότερη ποσότητα πυριτίου (περίπου το ήμισυ του ποσού για κρυσταλλική δομή), αλλά είναι θερμικά ανεπαρκής και κατά συνέπεια εξαιρετικά ενεργειακά ακριβή.

**Φωτοβολταϊκά πλαίσια 2<sup>ης</sup> γενιάς (Thin-film):** Τα Thin-film ηλιακά κύτταρα είναι μία ή περισσότερες λεπτές στοιβάδες (1-10 μm) ημιαγωγώγιμων υλικών που έχουν εφαρμοστεί σε ένα στερεό και χαμηλού κόστους υπόστρωμα π.χ., ανοξείδωτο χάλυβα, γυαλί ή πλαστικό. Τα λεπτά υμένια μειώνουν σημαντικά την ποσότητα του ημιαγωγώγιμου υλικού που απαιτείται για κάθε κύτταρο, με συνέπεια το χαμηλότερο κόστος σε σχέση με τις κυψέλες πυριτίου. Ωστόσο, έχουν καλύτερη απόδοση από τα πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου, όταν υπάρχει διάχυτη ακτινοβολία (συννεφιά). Τα είδη που είναι διαθέσιμα στο εμπόριο αυτή τη στιγμή είναι τα εξής:

- **Πάνελ Τελλουριούχου καδμίου (CdTe):** Χρησιμοποιούν ως ημιαγώγιμη ένωση το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe), ένα οικονομικό υλικό που έχει χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση από τις τεχνολογίες πυριτίου (6-11%). Σαν αποτέλεσμα, απαιτούν μεγαλύτερη επιφάνεια για να επιτύχουν ισοδύναμη απόδοση με τα πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου.
- **Πάνελ Άμορφου Πυριτίου (α-Si):** Πρόκειται για μια μη-κρυσταλλική μορφή του πυριτίου με άμορφη δομή (τυχαία διατεταγμένα άτομα πυριτίου). Ενώ παρουσιάζει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην απορρόφηση του φωτός, εντούτοις η ενεργειακή απόδοση που παρέχει είναι μικρότερη από αυτή των κρυσταλλικών, περίπου 4-8% (μέχρι και 10.4% σε εργαστηριακή κλίμακα). Το φθινό όμως κόστος κατασκευής τους τα καθιστά ιδανικά σε εφαρμογές όπου δεν απαιτείται υψηλή απόδοση.
- **Πάνελ με Multi-junction κύτταρα (MJ):** Βασίζεται σε έναν συνδυασμό από α-Si και Si mc (μικρο-κρυσταλλικό) ηλιακά κύτταρα. Έχουν απόδοση έως 9,8% (πάνω από 16.5% σε εργαστηριακή κλίμακα), αλλά προς το παρόν, καταλαμβάνουν μικρό μερίδιο της αγοράς.
- Τέλος, τα **(CIGS)** και **(CIS)** πάνελ παρουσιάζουν την υψηλότερη απόδοση (από 7 σε 12%, καθώς και κοντά στο 20% σε εργαστηριακή κλίμακα), αλλά συνεπάγονται υψηλότερο κόστος κατασκευής λόγω των πιο πολύπλοκων κατασκευαστικών διαδικασιών. Οι τεχνολογίες αυτές χρησιμοποιούν το σπάνιο κρίσιμο στοιχείο ίνδιο το οποίο λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του (ημιαγωγός), χρησιμοποιείται και σε άλλα είδη ΗΗΕ (Savvilotidou et. al., 2015).

**Φωτοβολταϊκά πλαίσια 3<sup>ης</sup> γενιάς:** Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τεχνολογίες που είτε τώρα αρχίζουν να διατίθενται στο εμπόριο ή βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό επίπεδο. Στα φ/β πλαίσια αυτής της γενιάς εντάσσονται

- **τα CPV πάνελ** (με ένα συμπυκνωτή (φακό) που επικεντρώνει το φως του ήλιου πάνω στα κύτταρα),
- **τα πάνελ με Dye-sensitive ηλιακά κύτταρα** (κατασκευάζονται από συγκεκριμένα υλικά, π.χ., διοξείδιο του τιτανίου, καλύπτονται με χρωστική που απορροφά το φως),

- **τα πάνελ με οργανικά ηλιακά κύτταρα** (αποτελούνται από βιοδιασπώμενα υλικά, όπως οργανικά πολυμερή ή μικρά οργανικά μόρια),
- **τα υβριδικά πάνελ** (συνδυάζουν περισσότερες από μία τεχνολογίες (π.χ. συνδυασμός άμορφου και μονοκρυσταλλικού πυριτίου).

Είναι προφανές ότι κάθε φ/β τεχνολογία βασίζεται σε διαφορετική δομή και συνίσταται από υλικά σε ποικίλες συνθέσεις, ωστόσο υπάρχει κάποια τυπική συσχέτιση στη κύρια διαστρωμάτωση. Συγκεκριμένα, όλα τα είδη πάνελ απαρτίζονται από τρία με τέσσερα στρώματα διατεταγμένα ανάμεσα σε μία στρώση γυαλιού στην εμπρόσθια επιφάνεια και ένα υπόστρωμα που κατασκευάζεται από γυαλί (3-4mm) ή ανοξείδωτο ατσάλι (0,1-0,2mm) (**Wambach, 2010**).

Στην παρούσα μελέτη εξετάζονται τα πάνελ κρυσταλλικής δομής (1<sup>ης</sup> γενιάς) και συγκεκριμένα τα πλαίσια μονοκρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού πυριτίου, η διάταξη των οποίων καθορίζει τον τρόπο διαχείρισης τους.

## 2.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

### 2.2.1 Δομή φ/β πλαισίου κρυσταλλικού πυριτίου

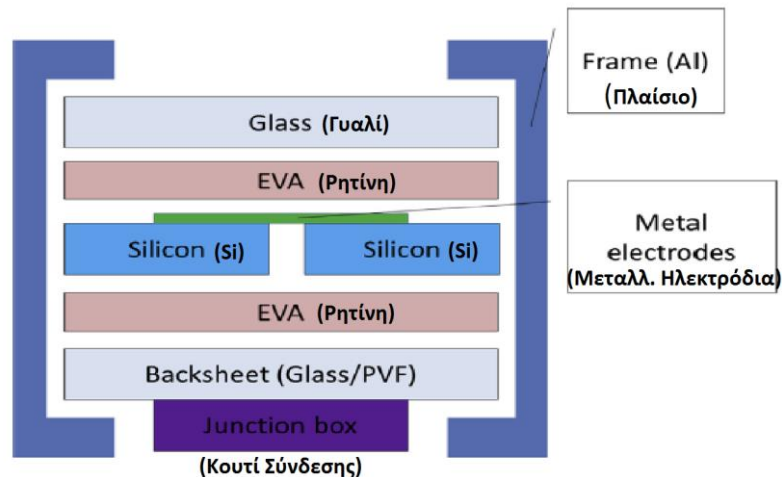
Η δομή των φ/β πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου έχει υποστεί αρκετές τροποποιήσεις κατά τη διάρκεια των ετών, λόγω της εξέλιξης της τεχνολογίας και των υλικών που χρησιμοποιούνται (**Tammaro, 2015**), ωστόσο υπάρχει μια δεδομένη διάταξη στην οποία βασίζεται η κατασκευή τους, η οποία περιλαμβάνει τα εξής στρώματα (**Dubey et al., 2013; Pearsall and Hill, 2001**):

- **Ένα στρώμα ηλιακού γυαλιού** πάχους 3-4mm στην εμπρόσθια επιφάνεια, σκληρυμένο ώστε να παρέχει φυσική αντοχή στο πάνελ και έχοντας μικρή περιεκτικότητα σε σίδηρο, να επιτρέπει τη μετάδοση των μικρών μηκών κύματος στο ηλιακό φάσμα.
- **Ηλιακές κυψέλες** με βάση το πυρίτιο, ενωμένες σε στοιχειοσειρές. Όλες οι φ/β κυψέλες διαθέτουν τουλάχιστον δύο στρώματα ημιαγωγών, ένα θετικά φορτισμένο και ένα αρνητικά φορτισμένο. Όταν το φως πέφτει πάνω στον ημιαγωγό, το ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος της σύνδεσης των δύο στρωμάτων

προκαλεί τη ροή των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα τη συνεχή παραγωγή ρεύματος. Αξίζει ακόμα να σημειωθεί ότι περίπου το 45% των κρυσταλλικών κυψελών είναι κατασκευασμένες από ενιαίο πυρίτιο (πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου) και το 55% από ράβδους πολλαπλού κρυσταλλικού πυριτίου (πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου).

- Μία υαλώδης μεμβράνη ειδικής επεξεργασίας **(EVA)** εκατέρωθεν των φ/β κυψελών που χρησιμοποιείται ως συγκολλητικό μεταξύ του γυαλιού και των φ/β κυττάρων.
- **Μια μονωτική μεμβράνη στην οπίσθια πλευρά** που συνήθως είναι κατασκευασμένη από το υλικό tedlar, παρ' όλο που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και διάφορα άλλα πλαστικά υλικά. Σε περιπτώσεις που απαιτείται ένα διαφανές επίπεδο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ένα στρώμα ημιδιαφανούς tedlar είτε πιο συχνά ένα δεύτερο στρώμα γυαλιού. Η δεύτερη τεχνική χρησιμοποιείται σε αρχιτεκτονικές εφαρμογές, ιδίως για ενσωμάτωση του φ/β πλαισίου σε πρόσοψη κτιρίου με εφαρμοσμένους υαλοπίνακες ή σε στέγη.

Και τα τρία παραπάνω στρώματα δημιουργούν ένα ανθεκτικό ελασματοποιημένο φύλλο, πολύ ανθεκτικό στις καιρικές συνθήκες, το οποίο τοποθετείται σε ένα σταθεροποιητικό πλαίσιο αλουμινίου και μια υποδοχή σύνδεσης **(Pearsall and Hill, 2001)** όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4**:



**Εικόνα 4:** Τυπική δομή φωτοβολταϊκού κρυσταλλικού πυριτίου, *(αναδιαμόρφωση από Tammaro, 2015)*

#### Κατασκευή φ/β πλαισίου κρυσταλλικού πυριτίου (Kang et al., 2012)

Τα φ/β κύτταρα που χρησιμοποιούνται σε αυτό το είδος πλαισίων κατασκευάζονται από πλάκες πυριτίου. Η διαδικασία κατασκευής ενός κρυσταλλικού πάνελ είναι η εξής: Αρχικά, εγκαθίσταται ένα στρώμα επαφής P-N στην εμπρόσθια επιφάνεια των πλακών πυριτίου, μέσω της μεθόδου ατομικής διάχυσης φωσφόρου. Στη συνέχεια, το στρώμα επαφής P-N επικαλύπτεται από ένα αντι-ανακλαστικό στρώμα (AR), προκειμένου να μειωθεί ο υψηλός δείκτης αντανάκλασης φωτός που έχει το πυρίτιο (30-55%). Ακολούθως, δύο ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από αργίλιο και/ή άργυρο προστίθενται στην εμπρόσθια και στην οπίσθια επιφάνεια των πλακιδίων πυριτίου (Radziemska et al., 2010). Η οπίσθια επιφάνεια ωστόσο, επενδύεται συνήθως με ένα επιπλέον λεπτό στρώμα αλουμινίου (Al). Έπειτα, τα ηλιακά κύτταρα καλύπτονται με το στρώμα ρητίνης EVA και το στρώμα γυαλιού και πλαστικές μεμβράνες επενδύουν τις δύο πλευρές των κυττάρων. Τέλος, τα παραπάνω στρώματα (φ/β κύτταρα, στρώμα ρητίνης EVA, στρώμα γυαλιού, πλαστική μεμβράνη) τοποθετούνται σε μια μηχανή πλαστικοποίησης στους 150<sup>0</sup> C για 20 λεπτά κάτω από υψηλή πίεση για την ολοκλήρωση της διαδικασίας ένωσής τους.

### 2.2.2 Σύσταση φ/β πλαισίου κρυσταλλικού πυριτίου

Τα φ/β πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου απαρτίζονται από ένα εύρος στοιχείων, που περιλαμβάνει υλικά τα οποία αν απελευθερωθούν δύναται να αποδειχθούν επιβλαβή για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία, καθώς και πολύτιμα στοιχεία, τα οποία αν ανακτηθούν μπορούν επιφέρουν σημαντικά οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Τα βασικά τμήματα που συνιστούν ένα πάνελ αυτού του είδους παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1**:

**Πίνακας 1:** Τυπική περιεκτικότητα ενός φωτοβολταϊκού πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου (*Tammaro et al., 2015*)

Στοιχείο	Εκατοστιαίο Ποσοστό βάρους (%)
Γυαλί	60-75
Κυψέλες Πυριτίου	3-5
Πλαίσιο (Al)	10-25
Ρητίνη (EVA)	6-8
Οπίσθιο στρώμα (Tedlar)	0,1-2
Κουτί Σύνδεσης (Junction Box)	1-2,5
Άλλα στοιχεία (ηλεκτρικές επαφές, πρόσθετες ουσίες, συγκολλητικά μέσα, επιστρώσεις κλπ. )	0,01-1

Από τα εξαρτήματα ενός κρυσταλλικού πάνελ, εκείνα που δύναται να ανακυκλωθούν στο τέλος του κύκλου ζωής του, είναι το γυαλί, το πλαίσιο αλουμινίου και οι κυψέλες πυριτίου. Παράλληλα, μπορούν να ανακτηθούν πολύτιμα μέταλλα που ανιχνεύονται σε μικρές ποσότητες, όπως ο χαλκός και χάλυβας (**Weadock, 2011**).

Στον **Πίνακα 2** παρουσιάζεται η εκατοστιαία σύσταση των στοιχείων που περιέχονται σε ένα κρυσταλλικό πάνελ, σε σχέση με άλλες τεχνολογίες.

**Πίνακας 2:** Μέση εκατοστιαία περιεκτικότητα φ/β πάνελ διαφόρων ειδών σύμφωνα με μελέτη της PV CYCLE (Karlsruhe, 2010)

Σύνθεση (%)	c-Si	a-Si	CdTe	CIS
Γυαλί	74	90	95	85
Αλουμίνιο Al	10	10	<0,1	12
Πολυμερή (EVA)	~ 6,5	10	3,5	6
Χαλκός Cu	0,6	0,9	1,0	0,8
Ασήμι Ag	<0,006		<0,01	
Ψευδάργυρος Zn	0,12	<0,1	0,01	0,12
Πυρίτιο Si	~3	<0,1		
Μόλυβδος Pb	<0,1	<0,1		<0,1
Κάδμιο Cd			0,07	
Τελλούριο Te			0,07	
Ίνδιο In				0,02
Σελήνιο Se				0,03

Όπως διαπιστώνεται, το αλουμίνιο και το γυαλί αποτελούν τα κύρια υλικά για τις περισσότερες φ/β κατηγορίες. Στην περίπτωση των πλαισίων κρυσταλλικού πυριτίου, το γυαλί καταλαμβάνει το 74,16% της μονάδας και το αλουμίνιο το 10,30% αντίστοιχα. Εκφράζοντας τα ποσοστά αυτά σε βάρος, αυτό μεταφράζεται σε 16,6 kg γυαλί και 2,3 kg αλουμίνιο σε ένα μέσο κρυσταλλικό πάνελ με τυπικό συνολικό βάρος 22kg.

Αξίζει ακόμα να ειπωθεί ότι η στρώση ρητίνης (EVA) που παρεμβάλλεται μεταξύ των φ/β στρωμάτων, αποτελεί ένα από τα κυριότερα δομικά στοιχεία καταλαμβάνοντας το 6,5 % της περιεκτικότητας ενός πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου.

Εξετάζοντας τα μέταλλα που περιέχονται σε ένα πάνελ κρυσταλλικού τύπου, εκείνα που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι ο άργυρος (Ag) και ο μόλυβδος (Pb). Το πρώτο επειδή ανήκει στα σπάνια μέταλλα και το δεύτερο λόγω της επικινδυνότητάς του.

Επίσης, στοιχεία όπως το κάδμιο (Cd), το τελλούριο (Te) και το ίνδιο (In) που εντοπίζονται σε CdTe και CIS πλαίσια, δεν περιλαμβάνονται σε πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου.

### 2.2.3 Επικίνδυνες ουσίες φ/β πλαισίου κρυσταλλικού πυριτίου

Όπως έχει αναφερθεί, τα φ/β πλαίσια περιέχουν μεταξύ άλλων και επικίνδυνα υλικά που δύναται να απελευθερωθούν στο περιβάλλον, προκαλώντας ρύπανση του εδάφους, της ατμόσφαιρας ή των υδάτινων αποδεκτών (**Tammaro et al., 2015**). Προγενέστερες μελέτες (**Savvilotidou et al., 2014; Kolias et al., 2014; Maragos et al., 2013**), έχουν εξακριβώσει τοξικά στοιχεία που ανιχνεύονται σε άλλου είδους ηλεκτρονικό εξοπλισμό, όπως κινητά τηλέφωνα, οθόνες LCD-TFT, ηλεκτρονικούς υπολογιστές κτλ, αποδεικνύοντας ότι χρησιμοποιούνται ευρέως από τις κατασκευάστριες εταιρείες. Η κύρια ανησυχία όσον αφορά τις φ/β μονάδες κρυσταλλικής δομής συγκεντρώνεται γύρω από την περιεκτικότητά τους στα στοιχεία **μόλυβδο** και **χρώμιο**. Τα στοιχεία αυτά ανιχνεύονται στο εσωτερικό των πάνελ και στον εξοπλισμό BOS (κύκλωμα, μετατροπείς κλπ.) που βρίσκεται εκτός των πάνελ, ο οποίος έχει αποδειχθεί ότι συμβάλλει κατά πολύ στο περιβαλλοντικό αντίκτυπο των φ/β αποβλήτων (**Fthenakis, 2003**).

Η διαχείριση των φ/β πλαισίων στο τέλος της λειτουργίας τους κρίνεται απαραίτητη. Εάν τα πλαίσια αυτά καταλήξουν σε κάποια εγκατάσταση αποτέφρωσης αστικών αποβλήτων, τα περιεχόμενα μέταλλα θα αεριοποιηθούν και ένα κλάσμα αυτών θα κυκλοφορήσει στην ατμόσφαιρα, μέσω των εκπομπών από την καμινάδα του αποτεφρωτήρα (**Fthenakis, 2000; Fthenakis and Zweibel, 2003**). Εάν πάλι καταλήξουν σε δημοτικούς χώρους υγειονομικής ταφής υπάρχει κίνδυνος έκπλυσης των τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον έδαφος. Η εκπλυσιμότητα των μετάλλων σε χώρους υγειονομικής ταφής χαρακτηρίζεται από δύο δοκιμές έκπλυσης: την αμερικανική μέθοδο EPA Toxicity Characterization Leachate Profile (TCLP) και τη γερμανική DEV S4. Σε περίπτωση που η συγκέντρωση ενός εξεταζόμενου μετάλλου υπερβαίνει το όριο των δύο αυτών δοκιμών, τα πλαίσια, απαιτείται να ανακυκλωθούν ή να απορριφθούν ως επικίνδυνα απόβλητα (**Vandelight et al., 2012**).



Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν για την εκπλυσιμότητα των τοξικών μετάλλων που περιέχονται σε απόβλητα πλαισίων κρυσταλλικού πυριτίου, ένας μικρός αριθμός πλαισίων πολυκρυσταλλικού πυριτίου στην Αμερική, αποδείχθηκε ότι υπερβαίνει τα όρια TCLP για το μόλυβδο κατά περίπου 30% (Fthenakis, 2003). Ωστόσο, φ/β πλαίσια που παράγονται σήμερα από τις εταιρίες BP Solar και First Solar έχει διαπιστωθεί ότι πληρούν τα όρια TCLP.

Στη συνέχεια απαριθμούνται τα βασικά τοξικά στοιχεία που ενδέχεται να ανιχνευτούν σε φ/β μονάδες κρυσταλλικού πυριτίου καθώς και οι επιπτώσεις τους:

**Μόλυβδος:** Ο μόλυβδος (Pb) χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικά και ηλιακά κυκλώματα ως συστατικό των συρμάτων που χρησιμοποιούνται για την καλωδίωση του κυκλώματος και ως συγκολλητικό μέσο για την συγκόλληση-επικάλυψη ταινιών χαλκού, τα γνωστά ως ribbons (Texas Solar Energy Society, 2015). Ο μόλυβδος αποτελεί ένα από τα περισσότερο τοξικά στοιχεία που εμφανίζονται φυσικά επάνω στην Γη. Απορροφάται από τον οργανισμό μετά από εισπνοή ή από κατάποση και η έκθεση σε αυτόν μπορεί να προσβάλει το κεντρικό και περιφερικό νευρικό σύστημα, το γαστρεντερικό, το αίμα, το σκελετό, το καρδιαγγειακό, και τα νεφρά. Υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου μπορούν να οδηγήσουν σε αμετάκλητη εγκεφαλική βλάβη (εγκεφαλοπάθεια), ανακοπή, κώμα, ακόμη και θάνατο εφόσον δεν αντιμετωπιστούν άμεσα.

**Χρώμιο:** Το χρώμιο, ως **εξασθενές (Cr(I))**, έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλούς ηλιακούς συλλέκτες ως επίστρωση για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Επίσης, ανιχνεύεται συχνά ως συστατικό σε βίδες αλλά και στον πλαίσιο του πίνακα του κυκλώματος. (Texas Solar Energy Society, 2015). Η εισπνοή εξασθενούς χρωμίου φαίνεται ότι επηρεάζει κυρίως το αναπνευστικό σύστημα. Σε βραχυχρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικές και δερματικές βλάβες, ενώ σε χρόνια έκθεση είναι καρκινογόνο. Αποθηκεύεται κυρίως στα νεφρά και τον σπλήνα, αλλά ίχνη ποσοτήτων του ανιχνεύονται και στην καρδιά, τους πνεύμονες, το πάγκρεας και τον εγκέφαλο.

**Κάδμιο:** Το Κάδμιο (Cd) που είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται σε επιμεταλλώσεις, συγκολλήσεις μετάλλων και επικαλύψεις (Öhrlund, 2011). Οι

ενώσεις του καδμίου θεωρούνται υπεύθυνες για αναπνευστικές δυσλειτουργίες και καρκινογενέσεις. Το κάδμιο επίσης έχει συσχετιστεί με πολυάριθμες ανθρώπινες ασθένειες και ιδιαίτερα βλάβες των νεφρών, των πνευμόνων και των οστών, ενώ αν απορροφηθεί μία φορά από τον οργανισμό, το κάδμιο έχει χρόνο ζωής στον οργανισμό ως και δεκαετίες (**Bernard, 2008**).

**Αργίλιο:** Το αργίλιο (Al) είναι το βασικό συστατικό του πλαισίου που περιβάλλει περιμετρικά το φ/β πάνελ, αλλά περιέχεται και ως υλικό στα ηλεκτρόδια επαφής και στο στρώμα που επενδύει τα φ/β κύτταρα στην οπίσθια επιφάνεια (**Kang et al., 2012**). Το στοιχείο αυτό απορροφάται στο γαστρεντερικό σύστημα με ποσοστό περίπου 1% και στους πνεύμονες σε ποσοστό έως και 10% (**Reichl, 2004**) και συσσωρεύεται στα νεφρά, τα οστά, τους πνεύμονες, το ήπαρ, τους μύες του εγκεφάλου, το δέρμα, τα όργανα αναπαραγωγής και το στομάχι. Η τοξικότητα από αργίλιο μπορεί να παράγει διάφορα κλινικά συμπτώματα όπως είναι η υπερβολική κατάθλιψη, η καρδιακή αρρυθμία, ο πονοκέφαλος, η απώλεια ομιλίας, η ανορεξία, το μούδιασμα των άνω και κάτω άκρων και η θολή όραση. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι προάγει την εξασθένηση της μακροπρόθεσμης μνήμης και έχει συνδεθεί με διαταραχές γήρανσης του εγκεφάλου, με επικρατέστερες τη νόσο του Alzheimer και τον παρκινσονισμό.

**Χαλκός:** Ο χαλκός (Cu) χρησιμοποιείται στις λωρίδες για την ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ των κυττάρων, που είναι γνωστά ως ribbons (**Tammaro et al., 2015**). Η τοξικότητα από χαλκό είναι σπάνια στο γενικό πληθυσμό. Τα συμπτώματα της οξείας τοξικότητας από χαλκό περιλαμβάνουν ταχυκαρδία, διάρροια, εμετό, κοιλιακό πόνο ή πιο σοβαρά συμπτώματα όπως βλάβη του συκωτιού, ανεπάρκεια των νεφρών, κόμμα και θάνατο. Η χρόνια έκθεση στο χαλκό μπορεί να παράγει πολυάριθμες διαταραχές της συμπεριφοράς.

#### **2.2.4 Διαχείριση αποβλήτων φ/β εξοπλισμού**

Μέχρι τώρα, οι φ/β μονάδες είχαν ως επί το πλείστον θεωρηθεί ως βιομηχανικά ή αστικά απόβλητα και αντιμετωπίζονται όπως οι άλλες ηλεκτρονικές συσκευές, που συνήθως απορρίπτονται μέσω των οικιακών αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής (**Texas Solar Energy Society, 2015**).

Με την εξάπλωση της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας, δημιουργούνται τα εξής δύο προβλήματα: αφενός μεν αυξανόμενη ζήτηση πρώτων υλών και αφετέρου μεγάλη παραγωγή ποσότητας αποβλήτων που οδηγούν στην ανάγκη ορθής διαχείρισης.

#### 2.2.4.1 Υφιστάμενα προγράμματα ανακύκλωσης

Παρά το γεγονός ότι μέχρι πρόσφατα δεν υπήρχε νομοθεσία που να ρυθμίζει τη συλλογή και ανακύκλωση των φ/β πλαισίων, έχουν ήδη δημιουργηθεί εθελοντικά συστήματα συλλογής και ανακύκλωσης από διάφορες εταιρίες και οργανισμούς.

Στον **Πίνακα 3** παραθέτονται δραστηριότητες ανακύκλωσης που βρίσκονται αυτή τη στιγμή σε εξέλιξη και αφορούν τις μεθόδους δημοφιλών μονάδων ανακύκλωσης.

**Πίνακας 3:** Δραστηριότητες ανακύκλωσης φ/β πάνελ (*Monier and Hestin, 2011*)

Κατασκευαστική εταιρεία	Δραστηριότητα ανακύκλωσης	Τύπος φ/β πάνελ
Deutsche Solar AG	Θερμικός διαχωρισμός, Χημική επεξεργασία	Κρυσταλλικά πάνελ, thin-film πάνελ στο εργαστήριο
First Solar (Solar Cells Inc.), BNL	Θερμική αποσύνθεση υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου	Κρυσταλλικά πάνελ, thin-film πάνελ
Isofoton	Ανακύκλωση ηλιακών κυττάρων, Διόγκωση, Θρυμματισμός, Επισκευή Φ/Β μονάδων	Κρυσταλλικά πάνελ
AIST, Sharp, Asahi	Ανακύκλωση ηλιακών πλακών με ανόργανα οξέα Διόγκωση με διαλύτη Επισκευή Φ/Β μονάδων	Κρυσταλλικά πάνελ
Photovoltech	Επισκευή Φ/Β μονάδων	Κρυσταλλικά πάνελ
BP Solar, Soltech, Seghers	Ανακύκλωση πλακών με ανόργανα οξέα Ανακύκλωση πλακών σε ρευστοποιημένη κλίνη	Κρυσταλλικά πάνελ
Pilkington Solar International	Θερμικός διαχωρισμός	Κρυσταλλικά πάνελ, thin-film πάνελ
Siemens Solar, Shell Solar, Showa Shell	Ανακύκλωση πλακών με ανόργανα οξέα Πίδακας νερού υψηλής πίεσης	Κρυσταλλικά πάνελ, thin-film πάνελ

Σε βιομηχανικό επίπεδο, η Deutsche Solar είναι μία από τις εταιρίες που ξεκίνησε μια προσπάθεια ανακύκλωσης φ/β εξοπλισμού, εγκαθιστώντας από το 2003 ένα πιλοτικό εργοστάσιο ανακύκλωσης πλαισίων κρυσταλλικού πυριτίου στο Freiberg,

για την ανάκτηση πυριτίου με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του σε νέα ηλιακά κύτταρα. Η διαδικασία ανακύκλωσης περιλαμβάνει δύο κύρια στάδια (**Bombach et al., 2005**): Σε πρώτη φάση, τα πλαίσια διαχωρίζονται στα κύρια συστατικά τους μέσω **θερμικής επεξεργασίας σε λέβητα στους 500 °C**. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, το στρώμα της ρητίνης (EVA) και η οπίσθια ταινία (tedlar) αποσυντίθενται, προκαλώντας το διαχωρισμό των υπόλοιπων φ/β στρωμάτων. Από τα ανακτώμενα υλικά, **οι φ/β κυψέλες συλλέγονται χειρονακτικά, ενώ το γυαλί και τα μέταλλα ταξινομούνται απευθείας στα κυκλώματα ανακύκλωσής τους**. Σε δεύτερη φάση, **τα ηλιακά κύτταρα υπόκεινται σε περαιτέρω χημική επεξεργασία προκειμένου να επανακτηθεί το καθαρό πυρίτιο**. Ακολούθως, το πυρίτιο υπόκειται σε κατάλληλη επεξεργασία ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί για την δημιουργία νέων ηλιακών κυττάρων. Τα ηλιακά κύτταρα που ανακυκλώνονται με αυτή τη διαδικασία παρουσιάζουν ελαφρώς μικρότερη ενεργειακή απόδοση από τα αρχικά.

Επίσης, η First Solar, που είναι μία από τις κατασκευαστικές εταιρίες με τη μεγαλύτερη παραγωγή φ/β πλαισίων παγκοσμίως, εφαρμόζει σύστημα ανακύκλωσης CdTe πλαισίων (αλλά και πλαισίων κρυσταλλικού πυριτίου) (**Monier and Hestin, 2011**), με το οποίο επιτυγχάνει ανάκτηση του γυαλιού κατά 90% και του χρησιμοποιούμενου ημιαγώγιμου υλικού κατά 95%. Η διαδικασία ανακύκλωσης περιλαμβάνει την προ-επεξεργασία του φ/β πλαισίου με **τεμαχισμό** και την εισαγωγή του σε **χημικό λουτρό θειϊκού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου**, όπου λαμβάνει χώρα η διαλυτοποίηση των μεταλλικών επιστρώσεων και ανακτώνται στερεά υλικά (γυαλί, ρητίνη) τα οποία διαχωρίζονται με φίλτρα δόνησης. Από τη διαδικασία αυτή **το γυαλί και τα στερεά υπολείμματα Καδμίου, Τελλουρίου και Χαλκού που ανευρίσκονται στο υγροποιημένο υλικό, προορίζονται για επαναχρησιμοποίηση (Auer, 2015)**.

Εκτός από τα προηγούμενα παραδείγματα προγραμμάτων ανακύκλωσης που εφαρμόζονται από εταιρίες κατασκευής φ/β μονάδων, η PV Cycle είναι ένας μη κερδοσκοπικός οργανισμός που ιδρύθηκε το 2007 από την ευρωπαϊκή βιομηχανία φωτοβολταϊκών για να υλοποιήσει ένα εθελοντικό πρόγραμμα ανακύκλωσης απενεργοποιημένων και ελαττωματικών φ/β πάνελ (**PV Cycle, 2009**). Στόχος του προγράμματος είναι να συγκεντρωθεί τουλάχιστον το 65 % των φ/β πλαισίων που

έχουν εγκατασταθεί στην Ευρώπη από το 1990 και να ανακυκλωθεί το 85 % των αποβλήτων.

Τα φ/β πάνελ παραδίδονται από τους κατόχους τους σε κάποιο από τα 105 πιστοποιημένα κέντρα συλλογής στην Ευρώπη και οδηγούνται σε συνεργαζόμενα κέντρα ανακύκλωσης του PV CYCLE για την περαιτέρω διαχείρισή τους. Για φ/β πλαίσια με βάση το πυρίτιο, ακολουθείται η εξής διαδικασία ανακύκλωσης: Αφού πρωτίστως **τα πλαίσια αλουμινίου και τα κουτιά σύνδεσης αποσπώνται χειρονακτικά, τα πάνελ συνθλίβονται σε ένα μύλο, όπου ανακτάται το 84% του αρχικού τους βάρους.** Στη συνέχεια, **το γυαλί απομονώνεται** με κατάλληλη διεργασία και οδηγείται σε συνεργεία ανακύκλωσης επίπεδου γυαλιού (**PV Cycle, 2010**).

Όλες οι υπηρεσίες που παρέχονται από το πρόγραμμα PV Cycle είναι δωρεάν για τους κατόχους των πάνελ και χρηματοδοτούνται εξ' ολοκλήρου από τις εταιρίες που συμμετέχουν στο πρόγραμμα, στο οποίο πρόσφατα εντάχθηκαν και Έλληνες κατασκευαστές (**econews, 2012**).

**Αξίζει να αναφερθεί ότι, οι κατασκευαστικές εταιρίες ExelGroup και RISEN ENERGY Co.,LTD, από όπου προέρχονται τα φ/β πάνελ που εξετάζονται στην παρούσα εργασία αποτελούν πιστοποιημένα μέλη του οργανισμού PV CYCLE, που συμμετέχουν στο πρόγραμμα ανακύκλωσης.**

#### **2.2.4.2 Μέθοδοι διαχείρισης αποβλήτων φ/β εξοπλισμού**

Η αναζήτηση μεθόδων ορθολογικής διαχείρισης κρίνεται απαραίτητη. Το θέμα αυτό έχει απασχολήσει διάφορες επιστημονικές έρευνες που ασχολούνται κατά καιρούς με τη μελέτη των υφιστάμενων τρόπων διαχείρισης των φωτοβολταϊκών αποβλήτων αλλά και την ανεύρεση νέων εναλλακτικών. Οι επικρατέστερες αναλύονται παρακάτω:

#### **2.2.4.3 Συλλογή**

Καθώς η συλλογή/συγκομιδή είναι μία διαδικασία που στοχεύει στη διαχείριση, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία στο τρόπο που πραγματοποιείται. Τα φ/β πλαίσια που έχουν ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής τους θα πρέπει να

συγκεντρώνονται μέσω εξειδικευμένου δικτύου συλλογής (και όχι μέσω των κλασικών δημοτικών συστημάτων συλλογής, όπου έχει διαπιστωθεί ότι καταλήγει λιγότερο από το 1% των αποσυρόμενων φ/β πλαισίων). Μια χωριστή διαδικασία συλλογής του αποσυρόμενου φ/β εξοπλισμού θα επιτρέψει υψηλότερα ποσοστά συλλογής και μεγαλύτερη αποδοτικότητα, αυξάνοντας παράλληλα τις ευκαιρίες για ανάκτηση πολύτιμων υλικών που απαντώνται σε φ/β πλαίσια **(Helapco, 2014)**.

#### **2.2.4.4 Αποσυναρμολόγηση-Διαχωρισμός φ/β δομικών στοιχείων**

Ως αποσυναρμολόγηση Τέλους Κύκλου Ζωής (TKZ), μπορεί να οριστεί η ελεγχόμενη διαδικασία που στοχεύει στον άρτιο διαχωρισμό των κύριων συστατικών και την ανάκτηση επιθυμητών υποσυνόλων ή εξαρτημάτων του προϊόντος **(Σαββιλωτίδου, 2013)**. Με άλλα λόγια, κατά την διαδικασία της αποσυναρμολόγησης διαχωρίζονται επιμέρους τμήματα των φ/β μονάδων, τα οποία στη συνέχεια οδηγούνται στα αντίστοιχα ρεύματα επεξεργασίας. Σήμερα διεξάγεται έρευνα τόσο για τις τεχνολογίες που απαιτούνται για την αποσυναρμολόγηση των φ/β μονάδων, όσο και για το σύστημα επαναχρησιμοποίησης και ανάκτησης φ/β στοιχείων. Σε εργασίες μικρής κλίμακας, τα μέταλλα μπορούν να απομονωθούν από το γυαλί και το πλαστικό με φυσικές (π.χ., σφυρόμυλο, αμμοβολή, πυρόλυση) ή χημικές μεθόδους. Ο χημικός διαχωρισμός με τη χρήση κατάλληλων διαλυτών (π.χ., οξέα, οξειδωτικά) είναι ο πλέον αποτελεσματικός τρόπος για την μετέπειτα ανάκτηση των μετάλλων **(Fthenakis, 2000)**.

#### **2.2.4.5 Υγειονομική Ταφή**

Όπως προαναφέρθηκε, η διαχείριση αποσυρόμενων φ/β πλαισίων στις περισσότερες χώρες της Ευρώπης περιλαμβάνει κυρίως την διάθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ). Το αρχικό κόστος εξοπλισμού για την απόρριψή τους είναι χαμηλότερο σε σχέση με το κόστος ανακύκλωσής τους, γεγονός που καθιστά την επιλογή αυτή πιο «εύκολη» λύση για τις κατασκευαστικές εταιρείες, ακόμη και αν η επιλογή ανακύκλωσης αποδεικνύεται εντέλει πιο επικερδής **(Donald and Pearce, 2010)**. Ωστόσο, δεν συνιστά την ιδανικότερη λύση, διότι τα φ/β απόβλητα ενδέχεται να περιέχουν μικρές ποσότητες τοξικών στοιχείων που πρέπει να ελεγχθούν (π.χ., Cd, Pb και Se). Με το πέρασμα του χρόνου, είναι πιθανόν τα τοξικά αυτά στοιχεία να συσσωρευτούν στα επιφανειακά και υπόγεια

ύδατα του ΧΥΤΑ, μέσω των στραγγισμάτων που δημιουργούνται λόγω βροχής, θέτοντας σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία. Αυτό μπορεί να συμβεί ακόμα και σε έναν κατάλληλα σχεδιασμένο ΧΥΤΑ που τηρεί όλες τις απαιτούμενες προδιαγραφές, ενώ οι πιθανότητες διαρροής αυξάνονται, όταν πρόκειται για ελαττωματικούς και παλαιούς ΧΥΤΑ (**Κόλιας, 2013**).

#### **2.2.4.6 Αποτέφρωση**

Τα φ/β πλαίσια αποτελούνται από ένα τμήμα οργανικού υλικού της τάξης του 3%, επομένως σύμφωνα με τα κριτήρια και τις διαδικασίες αποδοχής των αποβλήτων σε ΧΥΤΑ, δεν μπορούν να απορριφθούν χωρίς προηγούμενη επεξεργασία. Ένα πιθανό σενάριο είναι η επεξεργασία τους σε αποτεφρωτήρα αστικών αποβλήτων και η μετέπειτα διάθεσή τους σε ΧΥΤΑ για αδρανή απόβλητα. Επειδή το πλαίσιο αλουμινίου του φ/β πλαισίου θεωρείται υψηλής αξίας, θα πρέπει να έχει προηγηθεί η αφαίρεσή του πριν από μια τέτοια θερμική διαδικασία (**Muller et al., 2005**).

Κατά την καύση των φ/β αποβλήτων σε αποτεφρωτήρα, τα περιεχόμενα σε αυτά τοξικά μέταλλα αεριοποιούνται και ένα κλάσμα αυτών ενδέχεται να απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα μέσω της καμινάδας του αποτεφρωτή, προκαλώντας ρύπανση του αέρα (**Fthenakis, 2003**). Με τη χρήση ηλεκτροστατικών φίλτρων η εξάπλωση αυτή μπορεί να μειωθεί σε λιγότερο από 0,5 %. Ωστόσο, τα υπόλοιπα τοξικά μέταλλα που περιέχονται στο φ/β απόβλητο θα καταλήξουν στην τέφρα του αποτεφρωτήρα, η οποία απορρίπτεται σε ΧΥΤΑ, με αποτέλεσμα την πιθανότητα εισόδου τους στο έδαφος και μετέπειτα στο υπόγειο νερό (**Lim and Schoenung, 2010**). Πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι κατά την αποτέφρωση παράγονται μεγάλες ποσότητες διοξινών και φουρανίων, ουσίες οι οποίες σε περιπτώσεις καύσης αποβλήτων σε μη κατάλληλα σχεδιασμένους αποτεφρωτήρες, μπορούν να προκαλέσουν ρύπανση της ατμόσφαιρας (**Vandeligt et al., 2012**).

#### 2.2.4.7 Ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση

Μια επιλογή διαχείρισης των φ/β πλαισίων που έχουν ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής τους είναι η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση.

##### Τα περιβαλλοντικά οφέλη της ανακύκλωσης

Οι φ/β μονάδες περιέχουν ουσίες όπως το γυαλί, το αλουμίνιο και ημιαγώγιμα υλικά που μπορούν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν επιτυχώς είτε για την κατασκευή νέων φ/β πλαισίων είτε για άλλες τεχνολογίες. Προς το παρόν, τα ποσοστά ανακύκλωσης που επιτυγχάνονται σε βιομηχανικό επίπεδο είναι 41-95% για το αλουμίνιο και περίπου 64% για το γυαλί, ενώ για σπάνια μέταλλα, όπως ο άργυρος που περιέχεται σε πάνελ κρυσταλλικής δομής, το ποσοστό ανάκτησης κυμαίνεται μεταξύ 30 και 50% **(Monier and Hestin, 2011)**.

Ένα άλλο μείζονος σημασίας στοιχείο που μπορεί να ανακτηθεί από αποσυρόμενα φ/β πάνελ είναι τα φ/β κύτταρα. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν ανακτήσει κύτταρα που έχουν ενεργειακές αποδόσεις σχεδόν ισοδύναμες με τις αρχικές. Ειδικότερα, οι ενεργειακές αποδόσεις για ανακτημένα κύτταρα μονοκρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού πυριτίου κυμαίνονται στα ποσοστά 5-16,4%, και 12,7-15,9%, αντίστοιχα για τα δύο είδη. Μάλιστα η γερμανική εταιρία Deutsche Solar AG έχει καταφέρει να ανακυκλώσει φ/β μονάδες εγκατεστημένες από το 1983, με μεγαλύτερη ενεργειακή απόδοση (14%) από την αρχική (8%), λόγω της βελτιστοποιημένης τεχνολογίας επεξεργασίας των κυττάρων που χρησιμοποιήθηκε **(Weadock, 2011)**.

Ένα ακόμα περιβαλλοντικό όφελος που μπορεί να επιφέρει η ανακύκλωση ελαττωματικών ή αποσυρόμενων πλαισίων είναι η ενεργειακή εξοικονόμηση. Τα διάφορα φ/β υλικά, ιδιαίτερα εκείνα που χρησιμοποιούνται στο στρώμα απορρόφησης (π.χ. Si, Te, Ge, In), αποτελούνται από μέταλλα που έχουν υψηλή σωρευτική πρωτογενής ζήτηση ενέργειας. Ωστόσο το υψηλό ενεργειακό τους φορτίο οφείλεται και στη διύλιση που έχουν υποστεί για να επιτευχθεί η ελάχιστη καθαρότητα που απαιτείται να έχουν. Ως αποτέλεσμα, τα ανακυκλωμένα υλικά απαιτούν σημαντικά λιγότερη επεξεργασία και διύλιση σε σχέση με τις πρώτες ύλες,



εξοικονομώντας σημαντικά ποσά ενεργειακής κατανάλωσης (**Goe and Gaustad, 2014**).

Τέλος, με την ανακύκλωση φ/β πάνελ, περιορίζονται τα ενδεχόμενα ρύπανσης του περιβάλλοντος από επικίνδυνες ουσίες που ενδέχεται να περιλαμβάνονται στο φ/β εξοπλισμό (**Fthenakis, 2000**).

#### **Τι δυσχεραίνει την ανακύκλωση των φ/β πλαισίων;**

Η βιωσιμότητα ενός προγράμματος ανακύκλωσης εξαρτάται από παράγοντες όπως η γεωγραφική κατανομή των εγκατεστημένων πλαισίων, η απόστασή τους από τις εγκαταστάσεις ανακύκλωσης, καθώς και η περιεκτικότητά τους σε πολύτιμα υλικά. Δυστυχώς, η φ/β βιομηχανία κυριαρχείται σήμερα από διεσπαρμένες εγκαταστάσεις που περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα λειτουργιών (συστήματα τροφοδοσίας ισχύος για βιομηχανικές τοποθεσίες, απομονωμένες οικιακές εφαρμογές) με αποτέλεσμα η συλλογή πάνελ να είναι δυσπρόσιτη. Συν τις άλλους, η συνολική ποσότητα και η πυκνότητα πολύτιμων ανακυκλώσιμων υλικών σε φ/β πάνελ βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα, καθιστώντας αδικαιολόγητη οικονομικά την ανάκτησή τους. Ενδεικτικά, το ίδιο που θεωρείται το πιο δαπανηρό στοιχείο των thin-film μονάδων, αντιπροσωπεύει μόνο το 2,5 - 5% του συνολικού προβλεπόμενου κόστους ενός CIS πάνελ (**Fthenakis, 2000**).

Αναφορικά με τα πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου, παρά το γεγονός ότι σήμερα καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο όγκο απορριπτόμενου φ/β εξοπλισμού, λόγω της παλαιότητάς τους (ήταν η πρώτη τεχνολογία που εγκαταστάθηκε) και της αυξημένης παραγωγής τους (πάνω από 80% του μεριδίου της αγοράς), η προσοχή των ερευνητών και των επιχειρήσεων είναι περισσότερο εστιασμένη στην ανακύκλωση φωτοβολταϊκών λεπτού υμενίου (thin-film). Αυτό συμβαίνει επειδή, τα πάνελ που χρησιμοποιούν το πυρίτιο (c-Si, p-Si και a-Si) στην κρυσταλλική τους δομή έχουν μικρή περιεκτικότητα σε πολύτιμα υλικά και το κόστος ανακύκλωσής τους είναι πάντα υψηλότερο από το κόστος απόρριψής τους σε κάποιο ΧΥΤΑ. Επομένως, τα CIGS και CdTe φ/β πάνελ εγγυούνται υψηλότερο κέρδος ανακύκλωσης λόγω της περιεκτικότητάς τους σε πολύτιμα υλικά (In, Ga, κλπ) (**Cucchiella et al., 2015**).

Ένας ακόμη παράγοντας που παρεμποδίζει την υλοποίηση ενός προγράμματος ανακύκλωσης αποβλήτων φ/β τεχνολογίας, είναι το σύνθετο πλέγμα λειτουργικών συστημάτων που απαιτείται, με την εγκατάσταση κέντρων συλλογής και απόσυρσης υλικών και συνεργείων ανακύκλωσης/ανάκτησης υλικών (**Fthenakis, 2000**). Όπως υποστηρίζει ο **Larsen, (2009)**, οι ίδιοι οι κατασκευαστές φ/β πάνελ θα πρέπει να μεριμνήσουν για την επέκταση των τεχνολογιών ανακύκλωσης και τον σχεδιασμό προϊόντων εύκολα ανακυκλώσιμων (**Donald and Pearce, 2010**).

**Συμπερασματικά**, διαπιστώθηκε ότι το οικονομικό κίνητρο για την ανακύκλωση φ/β μονάδων κρυσταλλικού πυριτίου δεν αντισταθμίζει τη διαφορά μεταξύ του κόστους ανακύκλωσης και του κόστους υγειονομικής ταφής, καθιστώντας έτσι την πρώτη οικονομικά δυσμενή επιλογή. Εντωμεταξύ, καθώς η φ/β βιομηχανία βιώνει εκρηκτική ανάπτυξη, τις επόμενες δεκαετίες οι κυβερνήσεις θα κληθούν να αντιμετωπίσουν ένα μεγάλο όγκο αποσυρόμενων πάνελ. Αν το θέμα της διαχείρισης δεν ρυθμιστεί μελλοντικά, πιθανολογείται ότι τα επικίνδυνα υλικά από τα απορριπτόμενα φ/β πάνελ θα αρχίσουν να εισέρχονται στις τοπικές ροές αποβλήτων. Κρίνεται λοιπόν επιτακτική η ανάγκη εφαρμογής των κατάλληλων πολιτικών από τις κυβερνήσεις για την ελαχιστοποίηση των στερεών αποβλήτων και την διασφάλιση της περιβαλλοντικής ευημερίας (**Donald and Pearce, 2010**).

#### Τεχνικές που έχουν προταθεί για την ανακύκλωση φ/β πλαισίων

Σε γενικές γραμμές, τα πρώτα στάδια ανακύκλωσης φ/β πάνελ είναι κοινά για όλες τις μεθόδους. Αρχικά, αφαιρείται από το φ/β πάνελ το πλαίσιο αλουμινίου, αφήνοντας τη συστοιχία ηλιακών κυττάρων συμπιεσμένη μεταξύ του στρώματος γυαλιού και του οπίσθιου στρώματος. Προκειμένου να ανακτηθούν τα ίδια τα φ/β κύτταρα, η ρητίνη (EVA) που παρεμβάλλεται μεταξύ των φ/β στρωμάτων πρέπει να αφαιρεθεί. Για την απομάκρυνσή της, διάφορες μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί, οι κυριότερες από τις οποίες αναφέρονται παρακάτω:

- Μέθοδος με παρουσία νιτρικού οξέος (**Bruton et al., 1994**)

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη χρήση νιτρικού οξέος για τη διαλυτοποίηση του στρώματος ρητίνης (EVA) και τον ακόλουθο διαχωρισμό των επιμέρους στρωμάτων του πάνελ. Επειδή το νιτρικό οξύ είναι δύσκολο να διαπεράσει τα φ/β στρώματα,

συνίσταται η αύξηση της θερμοκρασίας του ( $60^{\circ}\text{C}$ ) ώστε να επιτευχθεί υψηλή αποσύνθεση. Ωστόσο, χρειάζεται αρκετός χρόνος για να επιφέρει ορατά αποτελέσματα (περίπου 25h). Επιπλέον, αν και η φ/β κυψέλη και το γυαλί ανακτώνται τελικά, υπολείμματα από τη ρητίνη (EVA) παραμένουν στην επιφάνεια των φ/β κυττάρων. Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί από την αμερικανική εταιρία BP Solar (**Doi et al., 2001**).

- Μέθοδος θερμικής αποσύνθεσης (**Bohland et al., 1997**)

Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει εφαρμοστεί από την Solar Cells Inc. (SSI) για τον διαχωρισμό των επιμέρους τμημάτων κρυσταλλικών πάνελ και την ανάκτηση πλακιδίων κρυσταλλικού πυριτίου ή ηλιακών κυττάρων. Η μέθοδος ξεκινά με ήπια θέρμανση και με χειρωνακτική αφαίρεση του οπίσθιου φύλλου. Στη συνέχεια, η πυρόλυση σε θερμοκρασία περίπου  $500^{\circ}\text{C}$  αποσυνθέτει το στρώμα ρητίνης EVA. Η Solar Cells Inc.(SSI) κατάφερε να ανακτήσει φ/β κύτταρα με ελαφρώς χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση από την αρχική (**Fthenakis, 2000**).

Η Pilkington Solar International (PSI) επίσης χρησιμοποίησε πυρόλυση για να ανακτήσει πλάκες πυριτίου από ολόκληρες φ/β μονάδες (Wambach, 1998). Η συγκεκριμένη τεχνική εφαρμόστηκε σε 706 φ/β μονάδες πλήρους μεγέθους και επιτεύχθηκε ανάκτηση του 60% των πλακιδίων που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία. Αυτά τα πλακίδια μεταποιήθηκαν πάλι σε εκ νέου κύτταρα, τα οποία είχαν ελαφρώς καλύτερη απόδοση από την αρχική. Η PSI δεν επιχείρησε να ανακτήσει φ/β κύτταρα (**Fthenakis, 2000**).

- Ρευστοποιημένη μέθοδος καύσης (**Frisson et al., 2000**)

Το 2000, αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος για την θερμική επεξεργασία του φ/β πλαισίου. Διαπιστώθηκε ότι η πυρόλυση σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης είναι η καλύτερη τεχνική για ανακύκλωση σε βιομηχανική κλίμακα. Οι φ/β συστοιχίες τοποθετούνται σε μια ρευστοποιημένη κλίνη άμμου για 45 λεπτά στους  $450^{\circ}\text{C}$ . Η ρητίνη EVA και η οπίσθια ταινία αποσυντίθενται στην υψηλή θερμοκρασία ενώ το 80% των κυττάρων που διαχωρίζονται από αυτή τη διαδικασία είναι μηχανικά αkéραια. Αφού η EVA και η οπίσθια ταινία έχουν αποσυντεθεί τα κύτταρα μπορούν να διαχωριστούν και να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία (**Frisson and**

**Bruton, 2000).** Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί από την εταιρία SOLTECH στο Βέλγιο **(Doi et al., 2001).**

- Μέθοδος με παρουσία οργανικού διαλύτη

Πρόκειται για την πιο δημοφιλή μέθοδο ανακύκλωσης των φ/β πλασίων κρυσταλλικού πυριτίου. Περιλαμβάνει την εμφάνιση της φ/β μονάδας σε οργανικό διαλύτη (π.χ. τριχλωροαιθυλένιο), ο οποίος κάτω από ρυθμιζόμενες συνθήκες θερμοκρασίας θα προκαλέσει τη διόγκωση και εν συνεχεία απομάκρυνση του στρώματος ρητίνης (EVA). Επειδή με την διόγκωση της ρητίνης πιθανόν να προκληθεί θραύση ή παραμόρφωση στα φ/β κύτταρα ή στο υπερκείμενο γυαλί, συνίσταται πριν τη χρήση του διαλύτη να εφαρμοστεί μηχανική πίεση στο φ/β πάνελ για την καταστολή της διόγκωσης **(Doi et al., 2001).**

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την ανάκτηση των βασικών δομικών στοιχείων από πάνελ μονοκρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού πυριτίου, είναι η θερμική επεξεργασία και η χρήση οργανικών διαλυτών.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

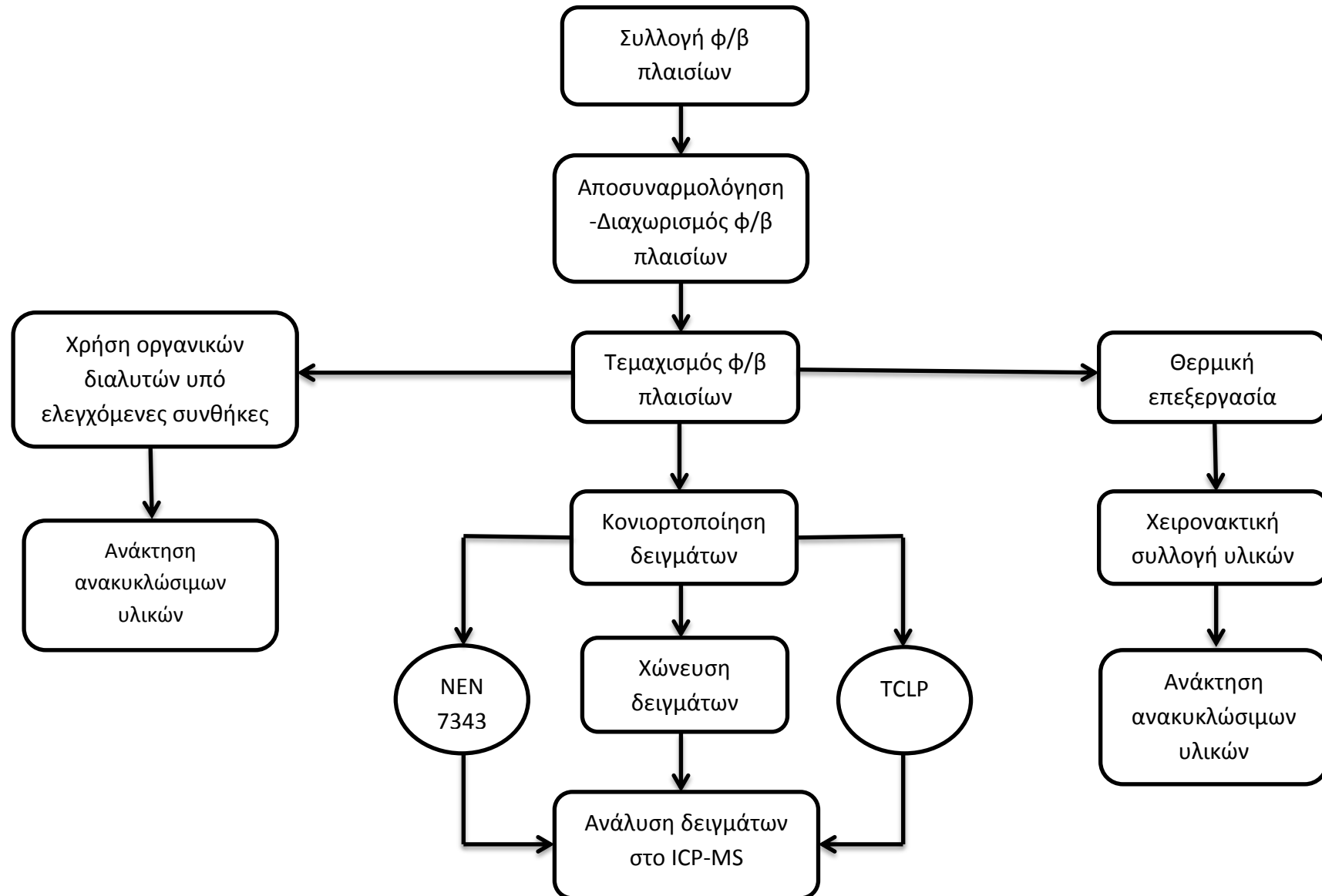
### 3.1 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Όπως τα περισσότερα ηλεκτρονικά απόβλητα, έτσι και τα απόβλητα φ/β πλαισίων, τα οποία εντάσσονται σε αυτή την κατηγορία βάσει της Οδηγίας 2012/19/ΕΕ, περιέχουν πληθώρα στοιχείων, καθώς αποτελούνται από πολύπλοκες δομές και αντιστοίχως ποικίλα κατασκευαστικά υλικά. Μεταξύ αυτών των στοιχείων, κάποια θεωρούνται τοξικά και εγκυμονούν κινδύνους για το περιβάλλον σε περίπτωση απρόσκοπτης διάθεσής τους. Για το λόγο αυτό, η μελέτη τους, ποιοτική και ποσοτική, κρίνεται απαραίτητη, τόσο για την εκτίμηση της τοξικότητας των εκπλυμάτων τους σε περίπτωση εναπόθεσης των πάνελ ως έχουν, όσο και για την ανάπτυξη κατάλληλων τεχνικών διαχείρισης των απόβλητων φ/β πάνελ. Ο κύριος σκοπός της εργασίας διαιρείται σε δύο επιμέρους στόχους που αποτελούν τον κεντρικό της άξονα.

Αρχικός στόχος είναι ο στοιχειακός προσδιορισμός των φ/β πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου (1<sup>η</sup> γενιάς) ως ενότητα, αλλά και ο αντίστοιχος στοιχειακός προσδιορισμός μεμονωμένων τμημάτων τους, πραγματοποιώντας ολική χώνευση στα δείγματα και εν συνεχεία η μελέτη τοξικότητας των υπό εξέταση πάνελ βάσει της πρότυπης μεθόδου TCLP και της μεθόδου NEN 7343. Και στις δύο περιπτώσεις έγινε εφαρμογή της φασματομετρικής μεθόδου (ICP-MS).

Δεύτερος στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας απόβλητων φ/β πλαισίων κρυσταλλικού πυριτίου και ακολούθως η δυνατότητα ανάκτησης των βασικών δομικών στοιχείων τους. Οι μέθοδοι που διεξήχθησαν είναι: α) χρήση οργανικών διαλυτών, β) θερμική αποσύνθεση. Για την πρώτη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες το χουμικό οξύ, το τολουόλιο και ο γαλακτικός αιθυλεστέρας, ενώ για την δεύτερη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε κλίβανος για τον διαχωρισμό των στοιχείων και στη συνέχεια κόσκινα διαφόρων μεγεθών για την διαλογή των ανακτημένων υλικών, καθώς και χειρονακτική συλλογή. Τέλος, υπολογίστηκε το ποσοστό του ανακτημένου γυαλιού, που αποτελεί ένα από τα βασικότερα ανακυκλώσιμα υλικά του φωτοβολταϊκού πάνελ, καταλαμβάνοντας περίπου το 70% του συνολικού του βάρους.

Διάγραμμα Ροής της πειραματικής διαδικασίας



### 3.2 ΣΥΛΛΟΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ

Απαραίτητο στάδιο για την εκκίνηση των πειραμάτων είναι η συλλογή των απόβλητων φ/β μονάδων. Τα ποσοστά εγκατεστημένων φ/β πάνελ 1ης γενιάς είναι τα υψηλότερα ανάμεσα στις διάφορες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται ευρέως. Ακολουθώντας, η ροή των αποβλήτων φ/β εξοπλισμού προέρχεται κατά κύριο λόγο από απόβλητα πλαισίων μονοκρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Συνεπώς, η επιλογή της συγκεκριμένης κατηγορίας πάνελ για τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας βασίστηκε στη διαθεσιμότητά τους.

Συλλέχθηκαν δύο πάνελ εκ των οποίων: το ένα, μονοκρυσταλλικού πυριτίου (**Εικόνα 5α**), διατέθηκε από μια τοπική εταιρεία φ/β μονάδων στα Χανιά, και το δεύτερο, πολυκρυσταλλικού πυριτίου (**Εικόνα 5β**) μεταφέρθηκε από εταιρεία φωτοβολταϊκών που εδράζεται στο Ηράκλειο. Τα χαρακτηριστικά για κάθε ένα από τα δύο πάνελ περιγράφονται στους **Πίνακες 4 και 5**, αντίστοιχα.

Ο αρχικός στόχος ήταν η ανεύρεση ακέραιων φ/β μονάδων, προκειμένου να εξασφαλιστεί η αντιπροσωπευτικότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων και κατ' επέκταση η εγκυρότητα των εξαγόμενων αποτελεσμάτων. Ωστόσο, το ένα εκ των δύο πάνελ (πολυκρυσταλλικού πυριτίου) είχε φτάσει στο τέλος του κύκλου ζωής του, λόγω ρωγμών στο στρώμα γυαλιού που είναι τοποθετημένο στην εξωτερική του επιφάνεια. Δεδομένου ότι στην εξωτερική πλευρά του γυάλινου στρώματος υπάρχει μία επιφάνεια που εμποδίζει τη απόσπαση θραυσμάτων γυαλιού και διατηρεί τη συνοχή του, δεν παρατηρήθηκαν απώλειες υλικού. Αντίστοιχα, όσον αφορά το πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου, δεν έφερε κάποιου είδους ορατή ζημιά, αλλά χαρακτηρίστηκε ως απόβλητο από τους χρήστες εξαιτίας της μειωμένης απόδοσής του στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

**Πίνακας 4:** Χαρακτηριστικά πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου

Εταιρεία	ExelGroup
Μοντέλο	ESP-D series 60
Μέγιστη Συμβολική Ενέργεια ( $P_{mpp}$ )	245 W
Όρια ταξινόμησης	-0/5 W
Τάση σε $P_{max}(V_{mpp})$	30.39 V
Ρεύμα σε $P_{max}(I_{mpp})$	8.11 A
Τάση ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ )	37.61 V
Ρεύμα κλειστού κυκλώματος ( $I_{sc}$ )	8.61 A
Μέγιστη Τάση Συστήματος ( $V_{oc}$ )	1000 V

**Πίνακας 5:** Χαρακτηριστικά πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου

Εταιρεία	RISEN ENERGY Co.,LTD
Μοντέλο	SYP230S
Ανεκτικότητα	0-3%
Τάση σε $P_{max}(V_{mpp})$	29.80 V
Ρεύμα σε $P_{max}(I_{mpp})$	7.73 A
Τάση ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ )	37.00 V
Ρεύμα κλειστού κυκλώματος ( $I_{sc}$ )	8.22 A
Μέγιστη Τάση Συστήματος	1000 V
Θερμοκρασία λειτουργίας	-40°C έως +85°C
Τεχνολογία κυττάρων	Poly-Si
Διαστάσεις	1640x992x45 mm
Κατηγορία Χρήσης	A



**Εικόνα 5:** Απεικόνιση των υπό μελέτη πάνελ α) μονοκρυσταλλικού και β) πολυκρυσταλλικού πυριτίου



### 3.3 ΑΠΟΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιήθηκε, με τη χρήση κατάλληλων εργαλείων, ο διαχωρισμός των φ/β πάνελ από το πλαίσιο αλουμινίου (Al frame) που τα περιβάλλει, καθώς και η αφαίρεση του κουτιού σύνδεσης (junction box) από την οπίσθια επιφάνεια του ενός εκ των δύο (πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου). Δεδομένου ότι το φ/β πάνελ έχει κατασκευαστεί με τρόπο ανάλογο (ισχυρά συγκολλητικά μέσα), ώστε να εξασφαλίζεται η ανθεκτικότητά του σε αντίξοες καιρικές συνθήκες, η αποσυναρμολόγηση του παρουσίασε δυσκολίες. Για το λόγο αυτό, για την αποσυναρμολόγηση του πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρικός τροχός (**Εικόνα 6**), ενώ για το πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου που η διαδικασία αποσυναρμολόγησης ήταν πιο εύκολη, χρησιμοποιήθηκε σφυρί (**Εικόνα 7**).

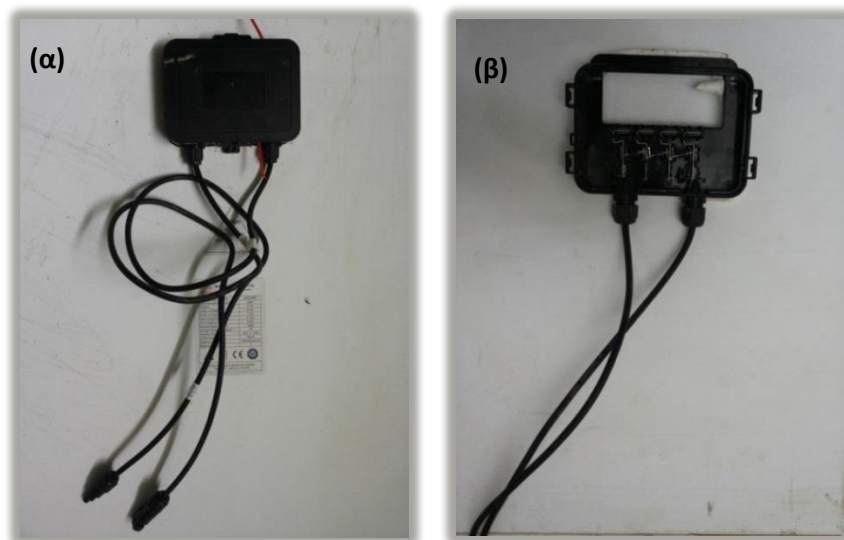


**Εικόνα 6:** Αποσυναρμολόγηση πλαισίου μονοκρυσταλλικού πυριτίου



**Εικόνα 7:** Αποσυναρμολόγηση πλαισίου πολυκρυσταλλικού πυριτίου

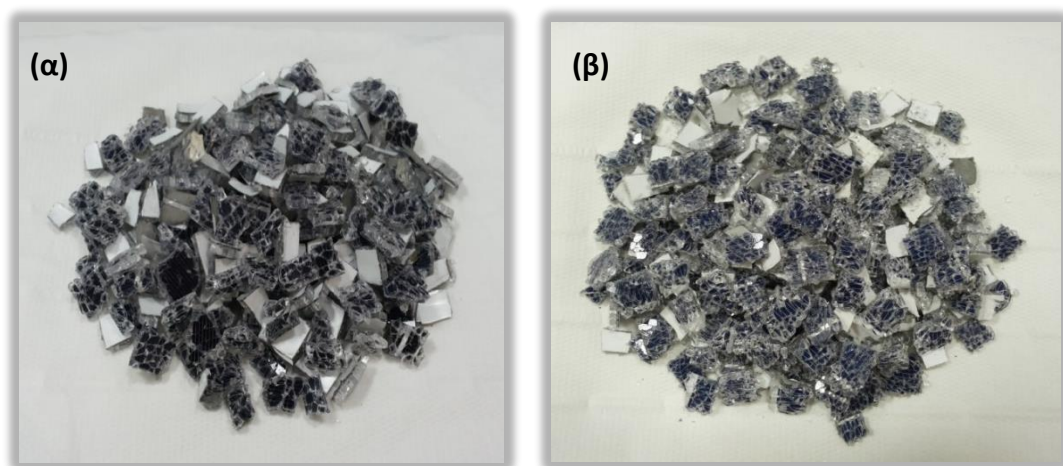
Η αποσυναρμολόγηση του κουτιού σύνδεσης πραγματοποιήθηκε χειρονακτικά. Η **Εικόνα 8** δείχνει το κουτί σύνδεσης πριν και μετά τη διαδικασία της αποσυναρμολόγησης.



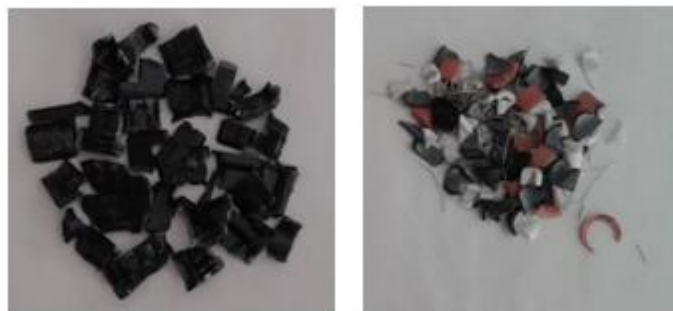
**Εικόνα 8:** Κουτί συνδέσεως πριν α) και μετά β) την αποσυναρμολόγηση

### 3.4 ΤΕΜΑΧΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ

Αφότου ολοκληρώθηκε η διαδικασία αποσυναρμολόγησης, ακολούθησε τεμαχισμός των φ/β πάνελ και του κουτιού σύνδεσεως. Η κοπή πραγματοποιήθηκε χωριστά για τα επιμέρους εξεταζόμενα τμήματα και έγινε με τέτοιο τρόπο, ώστε να προκύψουν μικρά τεμάχια διαστάσεων περίπου 10mm x 10mm που να μπορούν να εισαχθούν στο μηχάνημα κονιορτοποίησης με σκοπό την μετέπειτα χημική ανάλυση (ολική χώνευση, TCLP, NEN 7343). Ως επακόλουθο, παρήχθησαν τρία τεμαχισμένα δείγματα, δύο από τα πάνελ μονοκρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού πυριτίου (**Εικόνα 9**) και ένα από το κουτί σύνδεσης (**Εικόνα 10**). Παράλληλα, κόπηκαν τεμάχια ίδιων διαστάσεων, τα οποία προορίζονταν για θερμική επεξεργασία και βύθιση σε διαλυτικό μέσο.



**Εικόνα 9:** Δείγμα από τα πάνελ α) μονοκρυσταλλικού πυριτίου και β) πολυκρυσταλλικού πυριτίου μετά τον τεμαχισμό

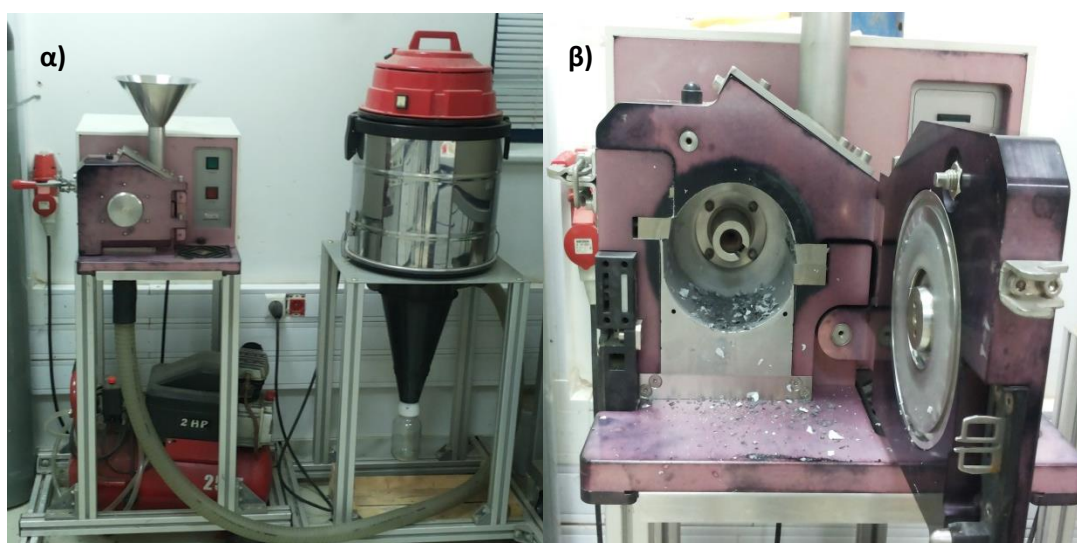


**Εικόνα 10:** Δείγμα από το κουτί σύνδεσης μετά τον τεμαχισμό

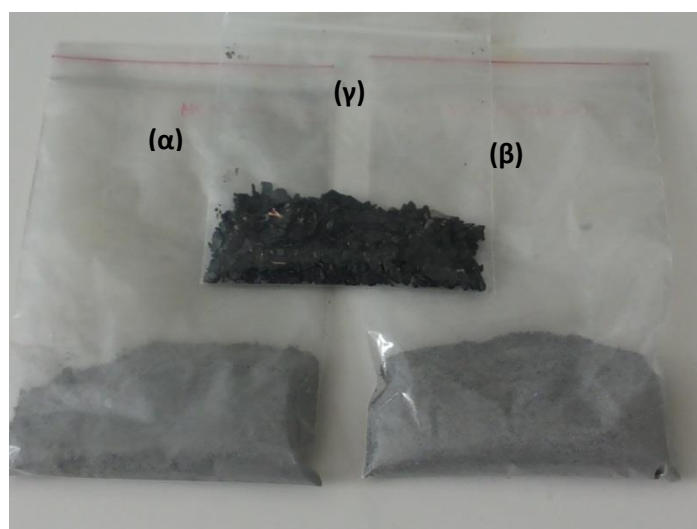
### 3.5 ΚΟΝΙΟΡΤΟΠΟΙΗΣΗ

Το στάδιο της κονιορτοποίησης αφορούσε τη μετατροπή των φ/β τεμαχίων σε σκόνη, προκειμένου να ομογενοποιηθούν τα αντίστοιχα δείγματα. Για την άλεση χρησιμοποιήθηκε η συσκευή κονιορτοποίησης στερεών δειγμάτων puluerisette 19 FRITCH (**Εικόνα 11α**), που είναι συνδεδεμένη με κυκλώνα Nabertherm (**Εικόνα 11β**), και βρίσκεται στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Για τη διαδικασία χρησιμοποιήθηκε τροχός κοπής και κόσκινο διαμέτρου 0,5mm. Στην έξοδο του κυκλώνα τοποθετήθηκε γυάλινο δοχείο συλλογής του κονιορτοποιημένου υλικού. Η συσκευή τέθηκε σε λειτουργία την πρώτη φορά χωρίς δείγμα, προκειμένου να αποβληθεί το εναπομείναν, από προηγούμενες χρήσεις, υλικό. Στη συνέχεια κονιορτοποιήθηκε μικρή ποσότητα δείγματος (τεμάχια διαστάσεων 10mm x 10mm) για λόγους ομογενοποίησης. Τέλος,

αφού καθαρίστηκαν τα εξαρτήματα με σαπουνόνερο, κονιορτοποιήθηκε όλο το δείγμα. Αξίζει να αναφερθεί ότι μεταξύ της κονιορτοποίησης διαφορετικών δειγμάτων γινόταν καθαρισμός της συσκευής και των εξαρτημάτων (συσσκευή, χοάνη, κόσκινο, δοχείο συλλογής, τροχός κοπής), καθώς και ομογενοποίηση του υλικού με τον τρόπο που περιγράφηκε. Τα δείγματα που προέκυψαν μετά το στάδιο κονιορτοποίησης παρατίθενται στην **Εικόνα 12**.



**Εικόνα 11:** α) Μαχαιρόμυλος FRITCH pulverisette 19 και β) κυκλώνας



**Εικόνα 12:** Δείγματα α) mono(c-Si)πάνελ, β) poly(c-Si)πάνελ και γ) κουτιού σύνδεσης μετά την κονιορτοποίηση

## 3.6 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

### 3.6.1 Ολική Χώνευση

Μετά την ολοκλήρωση της κονιορτοποίησης, τα στερεά δείγματα που είχαν πλέον τη μορφή σκόνης, μετατράπηκαν σε υγρά διαλύματα προκειμένου να μπορούν να αναλυθούν με το φασματοφωτόμετρο. Αυτό επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας τον ειδικό φούρνο MARS 6 Microwave Reactor System CEM (**Εικόνα 13**), που βρίσκεται στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.



**Εικόνα 13:** MARS 6 Microwave Reactor System CEM

Για τη διαδικασία της χώνευσης επιλέχθηκε η μέθοδος EPA 3052 Modified for Glass που βρίσκεται στη μνήμη της συσκευής για το κάθε δείγμα. Μετρήθηκαν 100 mg από το κάθε δείγμα και τοποθετήθηκαν στα vessel, στα οποία έπειτα μεταγγίστηκαν 10 mL μίγματος νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος, με αναλογία 1:5. Η θερμοκρασία του φούρνου στο πρόγραμμα που επιλέχθηκε ρυθμίστηκε στους 180°C. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, τα περιεχόμενα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε orange vials, αφού πρώτα διηθήθηκαν με φίλτρο. Τέλος, τα orange vials πληρώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι τα 45 mL και τοποθετήθηκαν στο ψυγείο προς διατήρηση μέχρι την ανάλυσή τους. Στον **Πίνακα 6** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι συνθήκες της μεθόδου χώνευσης.

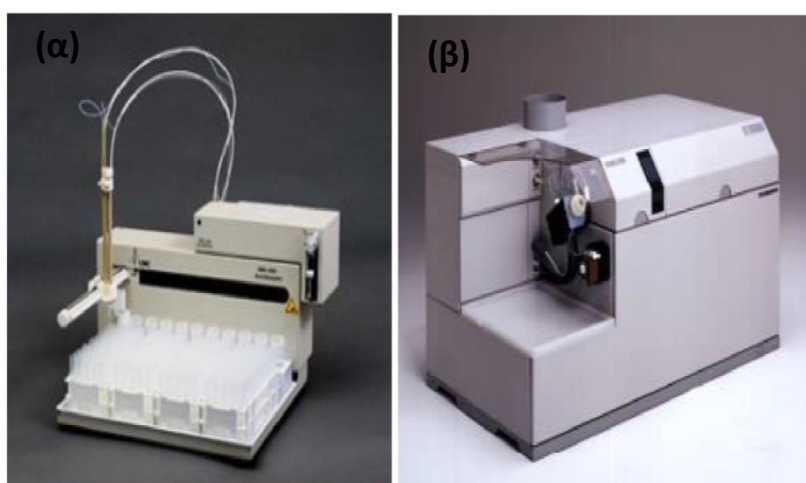


**Πίνακας 6:** Συνθήκες της διαδικασίας χώνευσης για τα εξεταζόμενα δείγματα

Ποσότητα δείγματος	Ποσότητα διαλύματος	Χρόνος χώνευσης	Θερμοκρασία
0,1 g	10 ml μίγματος HNO <sub>3</sub> :HCl (αναλογία 1:5)	10 min	180 °C

### 3.6.1.1 Ανάλυση δειγμάτων στο ICP-MS

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των τοξικών μετάλλων έγινε με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS), με τη χρήση ICP-MS 7500cx (**Εικόνα 14α**) και Autosampler ASX-500 (**Εικόνα 14β**) της εταιρείας Agilent Technologies. Η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι η σύζευξη δύο πολύ καλά καταρτισμένων τεχνικών. Όλα σχεδόν τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS με όρια ανίχνευσης 0,01-1 ng/ml (**Ebdon et. al., 1998**). Στα δείγματα που εξετάστηκαν ποσοτικοποιήθηκαν τα ακόλουθα στοιχεία: κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), μόλυβδος (Pb), ψευδάργυρος (Zn), αργίλιο (Al), πυρίτιο (Si), χαλκός (Cu) και κασσίτερος (Sn), ενώ πραγματοποιήθηκαν επαναλήψεις της μέτρησης προκειμένου να εξακριβωθούν τα αποτελέσματα.



**Εικόνα 14:** α) ICP-MS 7500cx, β) Autosampler ASX-500

Τα δείγματα που εξετάστηκαν με τα αντίστοιχα κωδικοποιημένα ονόματα που τους δόθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω:

Ονομασία δείγματος	Συμβολισμός
Πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου	Mono(c-Si) πάνελ
Πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου	Poly(c-Si) πάνελ
Πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου + Κουτί σύνδεσης	Mono(c-Si)πάνελ <sub>(κουτί σύνδεσης)</sub>

### 3.6.2 Χαρακτηρισμός τοξικότητας

Για την εκτίμηση της τοξικότητας των εκπλυμάτων από τα απόβλητα φ/β πλαίσια εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι: η αμερικανική δοκιμή έκπλυσης TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) και η Ολλανδική δοκιμή έκπλυσης NEN 7343 (Dutch Standard Column Test), οι οποίες αναλύονται παρακάτω.

#### 3.6.2.1 Δοκιμή εκπλυσιμότητας TCLP

Η αμερικανική δοκιμή βάσει US EPA Method 1311 ή αλλιώς δοκιμή TCLP χρησιμοποιείται ως αναλυτική μέθοδος έκπλυσης για τη μέτρηση των τοξικών μετάλλων στο εκχύλισμα των εξεταζόμενων δειγμάτων. Συγκεκριμένα, προσομοιάζει τις συνθήκες που επικρατούν σε ένα χώρο υγειονομικής ταφής, καθώς το νερό της βροχής μπορεί να περάσει μέσα από το έδαφος, στο οποίο έχουν εναποτεθεί απόβλητα και να ταξιδέψει στα υπόγεια ύδατα μεταφέροντας διαλυμένα υλικά. Η ανάλυση TCLP καθορίζει ποιοι από τους ρύπους που προσδιορίζονται από την Υπηρεσία Προστασίας του περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (United States Environmental Protection Agency, EPA) υπάρχουν στα στραγγίσματα των αποβλήτων καθώς και τις συγκεντρώσεις αυτών (ΕΗΣΟ, 2015).

Τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε έλεγχο τοξικότητας μέσω TCLP μαζί με τις κωδικοποιημένες ονομασίες τους παρουσιάζονται παρακάτω:

Ονομασία δείγματος	Συμβολισμός
Πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου	Mono(c-Si) πάνελ
Πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου	Poly(c-Si) πάνελ
Πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου +Κουτί σύνδεσης	Mono(c-Si)πάνελ <sub>(κουτί σύνδεσης)</sub>

### 3.6.2.2 Δοκιμή εκπλυσιμότητας NEN 7343 με στήλη

Πρόκειται για την Ευρωπαϊκή μέθοδο (Dutch standard column test) έκπλυσης ανόργανων συστατικών από υλικό (σκόνη ή κόκκους) σε αερόβιο περιβάλλον μέσω προσομοίωσης της εκχύλισης του στερεού από το νερό της βροχής κατά τη διάθεσή του στο περιβάλλον **(Τιμοθεάτου, 2012)**. Η δοκιμή διεξάγεται σε στήλη από πλεξιγκλάς **(Εικόνα 15)**, μήκους 40 cm και εσωτερικής διαμέτρου 5 cm, υπό την θερμοκρασία των 18 με 22 °C.



**Εικόνα 15:** Πειραματική διάταξη της δοκιμής εκπλυσιμότητας NEN 7343

Τα βήματα της δοκιμής αναλύονται παρακάτω:

Αφού η στήλη ξεπλύθηκε με νιτρικό οξύ και ακολούθως με απιονισμένο νερό, τοποθετήθηκε στον πυθμένα της ένα στρώμα υαλοβάμβακα και από πάνω ένα στρώμα χαλαζιακής άμμου ( $\text{SiO}_2$ ), πάχους 1 cm, ώστε να αποφευχθεί τυχόν διαρροή του υλικού από τον πάτο. Έπειτα η στήλη πληρώθηκε με 400 gr κονιορτοποιημένου δείγματος πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου αναμεμιγμένου με υλικό από το κουτί σύνδεσης. Δεδομένου ότι το κουτί σύνδεσης αποτελεί το 1 - 2,5% του τυπικού βάρους ενός φ/β πάνελ **(Tammaro et al., 2015)**, στη στήλη προστέθηκαν 10 g για να διατηρηθεί η ακριβής αναλογία που αντιστοιχεί στην πραγματική εκπλυσιμότητα



του πάνελ. Στο ανώτερο τμήμα της στήλης προστέθηκε χαλαζιακή άμμος προκειμένου να αποτρέπει την πιθανή εξάτμιση του διαλύματος εκχύλισης.

Αφού η στήλη στερεώθηκε σε ειδικές λαβές ώστε να είναι σε κατακόρυφη θέση, συνδέθηκαν στα άκρα της αντλίας για τη τροφοδοσία της με το διάλυμα έκπλυσης και την συλλογή της εκροής της, αντίστοιχα. Ως μέσο έκπλυσης χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό, οξινισμένο με  $\text{HNO}_3$  συγκέντρωσης 1N ώστε το διάλυμα να έχει  $\text{pH}=4$  (65 mL  $\text{HNO}_3$  σε 935 mL απιονισμένο νερό). Η τροφοδοσία του διαλύματος έκπλυσης γινόταν από την βάση της στήλης, ενώ στο ανώτερο άκρο της στήλης θα συλλεγόταν το διάλυμα εκχύλισης. Η παροχή του διαλύματος έκπλυσης υπολογίστηκε ίση με 10 ml/h από την παρακάτω εξίσωση (**Nederlandse norm, 1996**):

$$q < \alpha \cdot m_0$$

Όπου:

q: η ογκομετρική παροχή της αντλίας σε L/h

$m_0$ : η μάζα του δείγματος στη στήλη σε kg ξηράς ουσίας ( $m_0=0,4$  kg)

$\alpha$ : συντελεστής, ( $\alpha=0,025$  L/kg\*h).

Το εξεταζόμενο δείγμα στη στήλη βράχθηκε πλήρως (κορεσμένο δείγμα) μετά από περίπου 48 hr. Η δοκιμή διήρκησε περίπου τρεις βδομάδες, κατά τη διάρκεια των οποίων λαμβανόταν δείγμα του εκχυλίσματος σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα που αντιστοιχούν σε καθορισμένες αναλογίες υγρού/στερεού: 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 L/Kg. Η λήψη γινόταν με σύριγγα και έπειτα το δείγμα διηθούταν με φίλτρο αφού πρώτα γινόταν μέτρηση του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής.

Αξίζει ακόμα να σημειωθεί ότι καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος ελέγχονταν οι συνδέσεις για πιθανές διαρροές και ανανεωνόταν το διάλυμα τροφοδοσίας όποτε χρειαζόταν.

### **3.7 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ (1<sup>ΗΣ</sup> ΓΕΝΙΑΣ)**

Η πρόληψη της επικινδυνότητας των απόβλητων φ/β πλαισίων, που αφορά κατά κύριο λόγο τις κατασκευαστικές τεχνικές στις οποίες βασίζεται ο σχεδιασμός τους, η κατάλληλη επεξεργασία για επαναχρησιμοποίησή τους ή τμημάτων τους, η ανακύκλωση ή οποιαδήποτε άλλου είδους ανάκτηση, και η ασφαλής τελική διάθεση είναι οι κύριοι στόχοι και οι κατευθυντήριες γραμμές για την ορθή διαχείριση των αποβλήτων.

#### **3.7.1 Ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών με τη χρήση οργανικών διαλυτών**

Στην παρούσα εργασία έλαβαν χώρα μέθοδοι εκχύλισης του υλικού με στόχο την αποστρωματοποίηση της πολύπλοκης δομής του πάνελ. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάκτηση πολύτιμων υλικών ήταν η απομάκρυνση της ρητίνης EVA. Οι δοκιμές που εφαρμόστηκαν περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

##### **3.7.1.1 Επίδραση οργανικών διαλυτών σε απόβλητο φ/β πάνελ**

Το πρώτο βήμα για την ανάκτηση φ/β στοιχείων και άλλων βασικών υλικών του φ/β πάνελ είναι η απομάκρυνση της ρητίνης EVA, που χρησιμοποιείται συνήθως στα πάνελ, προσδίδοντας ανθεκτικότητα/αντοχή κατά της υγρασίας. Έχει αποδειχτεί σε μελέτη αποβλήτων φ/β πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου, ότι η προσθήκη κατάλληλου διαλύτη μπορεί να οδηγήσει σε διόγκωση της ρητίνης και διασκορπισμό της, ευνοώντας το διαχωρισμό του γυαλιού, του tedlar και των φ/β κυττάρων (**Kang et al., 2012**).

Δεδομένης της υψηλής απόδοσης των οργανικών διαλυτών στο διαχωρισμό των επιμέρους φ/β τμημάτων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για την επιλογή του διαλύτη που θα εμφάνιζε ιδιότητες τέτοιες, ώστε να επισπεύσει τη διαδικασία του διαχωρισμού. Οι διαλύτες που επιλέχθηκαν στην παρούσα μελέτη για τη διόγκωση της ρητίνης EVA είναι το τολουόλιο και το χουμικό οξύ. Αρχικά, οι διαλύτες δοκιμάστηκαν σε μικρή κλίμακα, προκειμένου να επιλεγεί ο αποδοτικότερος. Οι δοκιμές των διαλυτικών μέσων και οι συνθήκες (αναλογία στερεού/υγρού,

θερμοκρασία, ανάδευση) στις οποίες υποβλήθηκαν τα δείγματα παρατίθενται παρακάτω (Πίνακας 7):

**Πίνακας 7:** Δοκιμές διαλυτών σε δείγματα *mono(c-Si)* πάνελ και *poly(c-Si)* πάνελ

Δοκιμή	Διαλύτης	Στερεό Δείγμα	Θερμοκρασία	Ανάδευση	Αναλογία Στερεού/Υγρού	Διάρκεια
1 <sup>η</sup>	Τολουόλιο	Μono(c-Si) πάνελ	25 °C	100 rpm	1:2	2d
2 <sup>η</sup>	Τολουόλιο	Poly(c-Si) πάνελ	25 °C	100 rpm	2:3	2d
3 <sup>η</sup>	Χουμικό Οξύ	Μono(c-Si) πάνελ	25 °C	100 rpm	1:2	2d
4 <sup>η</sup>	Χουμικό Οξύ	Poly(c-Si) πάνελ	25 °C	100 rpm	2:3	2d

Το στερεό δείγμα που χρησιμοποιήθηκε είχε διαστάσεις 10mmX10mm. Τα διαλύματα σφραγίστηκαν με παραφίλμ για να αποφευχθεί πιθανή εξάτμιση των διαλυτών, και τοποθετήθηκαν στην τράπεζα ανάδευσης (100 rpm) για δύο μέρες (Εικόνα 16). Σύμφωνα με τους **Kang et al., (2012)** η ανάδευση αποτελεί βοηθητικό παράγοντα στο ρυθμό δράσης του διαλύτη διευκολύνοντας έτσι τη διείδυσή του στο φωτοβολταϊκό πάνελ.



**Εικόνα 16:** Διερεύνηση δράσης του διαλύτη

Ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία, οι **Kang et al., (2012)**, δοκίμασαν την εφαρμογή τολουολίου σε φωτοβολταϊκό δείγμα αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια αυξάνοντας τη θερμοκρασία του διαλύτη στους 90°C, διαπιστώνοντας ότι

η αύξηση της θερμοκρασίας υποβοηθά το ρυθμό δράσης του διαλύτη. Αντιθέτως, στο παρόν πείραμα επιλέχθηκε θερμοκρασία περιβάλλοντος προκειμένου να περιοριστούν οι εκπομπές του διαλύτη καθώς το τολουόλιο είναι τοξικό, καρκινογόνο και εύφλεκτο υλικό.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι το χουμικό οξύ επιλέχθηκε ως διαλύτης στην προσπάθεια ανεύρεσης ενός ασθενούς οργανικού οξέος και προς αποφυγή των ισχυρών οξέων που ενδεχομένως να απέδιδαν καλύτερα. Χρησιμοποιήθηκε επομένως ένας διαλύτης (τολουόλιο) βάσει της βιβλιογραφίας προκειμένου να επιβεβαιωθεί η ιδιότητά του στη διάλυση της ρητίνης EVA, καθώς και ένας διαλύτης του οποίου η επίδραση στο συγκεκριμένο δείγμα δεν έχει εφαρμοστεί.

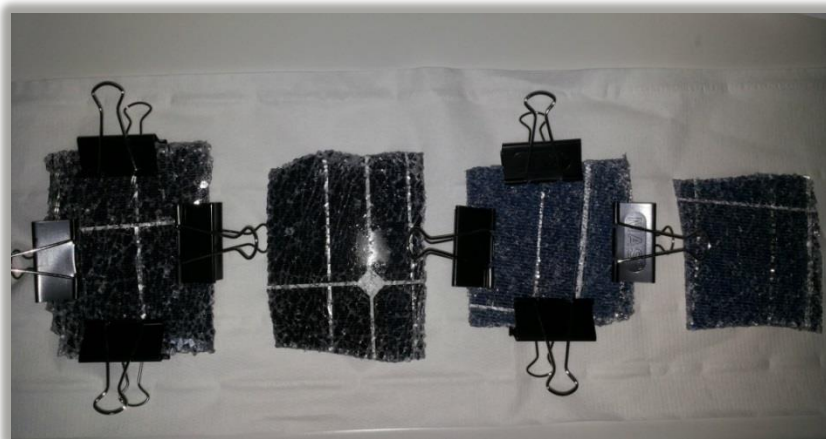
Τα αποτελέσματα ανέδειξαν ότι το τολουόλιο είναι αποτελεσματικότερο διαλυτικό μέσο του Φ/Β δείγματος, που προέρχεται από απόβλητα 1<sup>ης</sup> γενιάς Φ/Β πάνελ.

Αφού επιλέχθηκε το τολουόλιο ως αποδοτικότερος διαλύτης, πραγματοποιήθηκαν επαναλήψεις σε μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος προκειμένου να επιβεβαιωθεί η απόδοσή του. Δεδομένου ότι το τολουόλιο είναι τοξικός διαλύτης, εξετάστηκε η παρασκευή μίγματος τολουολίου με απιονισμένο νερό ώστε να μειωθεί το οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος της διαδικασίας. Για να μη δημιουργηθούν δύο φάσεις και το μίγμα που θα προκύψει να είναι ομοιογενές, πριν την εφαρμογή της δοκιμής, συνυπολογίστηκε η διαλυτότητα του τολουολίου ώστε να επιτευχθεί πλήρης αναμειξιμότητα των διαλυτών. Ωστόσο, η διαλυτότητα του τολουολίου στο νερό είναι μικρή (σε θερμοκρασία 20 °C μέγιστη ποσότητα τολουολίου που μπορεί να διαλυθεί: 0,051% w/w). Επομένως, επειδή πρόκειται για διαλύτη δυσδιάλυτο στο νερό και λαμβάνοντας υπόψη ότι το νερό δεν εμφανίζει κάποια επίδραση στο υπό μελέτη δείγμα, η απόδοση της εν λόγω δοκιμής ήταν αμελητέα.

### **Μηχανική αντοχή φωτοβολταϊκού πάνελ κατά τη διόγκωση της ρητίνης σε τολουόλιο**

Σε βιβλιογραφική μελέτη των **Doi et al., (2001)** έχει διαπιστωθεί ότι η διόγκωση της ρητίνης του φ/β πλαισίου που προκαλείται από την παρουσία του διαλύτη (στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε τριχλωροαιθυλένιο), ασκεί πίεση στα υπόλοιπα στρώματα του πάνελ με αποτέλεσμα να τα θρυμματίζει. Για το λόγο αυτό, οι προαναφερθέντες επιχείρησαν να εξοπλίσουν τα εξεταζόμενα φ/β τεμάχια (διαστάσεων 125 X 125 mm) με κλιπ, για να περιορίσουν την αναμενόμενη αυτή διόγκωση.

Βασιζόμενοι λοιπόν στην ιδέα των **Doi et al., (2001)** που είχε ως στόχο την ανάκτηση όσο το δυνατόν πιο ακέραιων των φ/β στοιχείων, χρησιμοποιήθηκαν κλιπ σε φ/β τεμάχια διαστάσεων 10cm x 10cm, τα οποία ακολούθως βυθίστηκαν σε τολουόλιο μέσα σε κλειστά δοχεία προκειμένου να παρατηρηθεί η συμπεριφορά της EVA. Επιπλέον, κρίθηκε ορθό, μαζί με τα συμπιεσμένα φωτοβολταϊκά να εμβαπτιστούν στο διαλύτη ανάλογα φ/β τεμάχια (ίδιου είδους και διαστάσεων) χωρίς κλιπ, έτσι ώστε να μελετηθεί η ενδεχόμενη διαφορετική συμπεριφορά της ρητίνης με την επίδραση του διαλύτη. Η προετοιμασία της διαδικασίας παρατίθεται στην **Εικόνα 17** και οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν παρατίθενται στον **Πίνακα 8**:



**Εικόνα 17:** Τοποθέτηση κλιπ περιμετρικά των φ/β πάνελ

**Πίνακας 8:** Εφαρμογή τολουολίου σε δείγμα *mono(c-Si)* και *Poly(c-Si)* πάνελ με κλιπ

Εφαρμογή	Είδος διαλύτη	Στερεό δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Αναλογία Στερεού/Υγρού
1 <sup>η</sup>	Τολουόλιο	Poly(c-Si)πάνελ	25	3:4
2 <sup>η</sup>	Τολουόλιο: Απιονισμένο νερό (1:3)	Mono(c-Si)πάνελ	25	3:5

Μετά το πέρας των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι όντως τα κλιπ περιορίζουν την παραμόρφωση της ρητίνης. Συγκεκριμένα η ρητίνη διογκώνεται, αλλά δεν στρεβλώνει, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται ενιαία κομμάτια γυαλιού. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι κατά μήκος της επιφάνειας των δειγμάτων υπήρχαν ρωγμές στο γυαλί με αποτέλεσμα να μην είναι ξεκάθαρη η αποτελεσματικότητα της δοκιμής.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι διαστάσεις του δείγματος στην τρέχουσα δοκιμή είναι **10cm x 10cm** σε σύγκριση με τις διαστάσεις **10mm x 10mm** που προηγήθηκαν, **αναδείχτηκε η συνάρτηση της απόδοσης** (χρόνος παραμονής και αποτέλεσμα διαχωρισμού) **της διαδικασίας με το μέγεθος του τεμαχίου. Διαπιστώθηκε ότι τα μικρά τεμάχια απαιτούν μικρότερο χρόνο παραμονής στο διαλύτη σε αντίθεση με τα μεγαλύτερα.** Δεδομένου ότι αυτό εξακριβώθηκε τόσο για τα δείγματα μονοκρυσταλλικού, όσο και για τα δείγματα πολυκρυσταλλικού πυριτίου, όλες οι δοκιμές που ακολούθησαν στην εργασία εφαρμόστηκαν σε δείγματα με διαστάσεις 10mm x 10mm.

### 3.7.1.2 Διερεύνηση της συμπεριφοράς του απόβλητου φ/β πάνελ σε διάλυμα γαλακτικού αιθυλεστέρα

Γνωρίζοντας ότι το τολουόλιο είναι ιδιαίτερα τοξικός διαλύτης, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση για την εύρεση ενός διαλύτη ο οποίος θα επιδρούσε θετικά στο διαχωρισμό των φ/β στρωμάτων, ενώ παράλληλα θα συνδύαζε μικρότερο περιβαλλοντικό κόστος.

Ο **γαλακτικός αιθυλεστέρας (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OOCCH(OH)CH<sub>3</sub>)** παρασκευάζεται από βιομάζα, είναι βιοαποικοδομήσιμο και ανακυκλώσιμο διαλυτικό μέσο και

ταυτόχρονα παρουσιάζει όμοιες ιδιότητες με αυτές των συμβατικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία (πχ τολουόλιο). Ανάλογη εφαρμογή δεν έχει πραγματοποιηθεί σε απόβλητα φωτοβολταϊκού εξοπλισμού, επομένως η επιτυχία της δοκιμής γαλακτικού αιθυλεστέρα δεν ήταν δεδομένη.

Για την ανεύρεση των ιδανικών συνθηκών που θα επιφέρουν τη μέγιστη δραστικότητα του διαλύτη, πραγματοποιήθηκαν επανειλημμένες δοκιμές εφαρμογής του σε φ/β δείγμα, μεταβάλλοντας τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος (αναλογία στερεού/υγρού, θερμοκρασία, ανάδευση).

Πέραν της χρήσης βιοδιαλύτη, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το περιβαλλοντικό κόστος και να προταθεί μια κατά το δυνατόν βιώσιμη επεξεργασία του υλικού χρησιμοποιήθηκε μια διάταξη (**Εικόνα 18**) η οποία διαθέτει διπλό τοίχωμα εν μέσω του οποίου μπορεί να ρέει τρεχούμενο νερό (θερμοκρασία περιβάλλοντος) ώστε να ψύχει και συνεπώς να συμπυκνώνει του ατμούς που δημιουργούνται κατά τη θέρμανση του διαλύματος. Με τον τρόπο αυτό δεν εξατμίζεται ο διαλύτης (κλειστό σύστημα), υγροποιείται και επομένως δεν χρειάζεται διαρκής προσθήκη/ανανέωση νέου διαλύτη κατά διάρκεια της δοκιμής. Για τη θέρμανση και ανάδευση του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα προκειμένου να μειωθεί ο χρόνος παραμονής του δείγματος στο διάλυμα και να επιταχυνθεί η διαδικασία διαχωρισμού των στρωμάτων που αποτελούν το πάνελ.



**Εικόνα 18:** Διάταξη Ace Allihn Condenser with Ace-Thred hose connections

Στον **Πίνακα 9** παρατίθενται οι εφαρμογές του γαλακτικού αιθυλεστέρα (Ethyl lactate) σε δείγμα poly(c-Si) πάνελ, καθώς και οι συνθήκες για κάθε εφαρμογή:

**Πίνακας 9:** Δοκιμές με τη χρήση γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα poly(c-Si) πάνελ

Δείγμα Poly(c-Si) πάνελ					
Δοκιμές	Είδος Διαλύτη	Αναλογία Στερεού/Υγρού	Θερμοκρασία(°C)	Ανάδευση(rpm)	Διάρκεια(hours)
1 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	2:3	25 <sup>0</sup> C	X	30 d
2 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	2:3	25 <sup>0</sup> C	500 rpm	30 d
3 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	2:3	90 <sup>0</sup> C	X	3,5 h
			150 <sup>0</sup> C		3 h
4 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	2:3	150 <sup>0</sup> C	X	9 h
5 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	2:3	150 <sup>0</sup> C	500 rpm	6 h
6 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	1:3	180 <sup>0</sup> C	500 rpm	1,5 h
7 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	2:3	180 <sup>0</sup> C	500 rpm	1,5 h
8 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	1:2	180 <sup>0</sup> C	500 rpm	1,5 h

Τα αποτελέσματα και η απόδοση των παραπάνω δοκιμών συναρτήσει του χρόνου παρουσιάζονται στο **κεφάλαιο 4**. Ωστόσο, αρκεί να ειπωθεί, όπως είναι εμφανές από τον **Πίνακα 9**, ότι εξετάζονται ταυτόχρονα πολλές παράμετροι, οι οποίες σε κάθε περίπτωση αλλάζουν και επιδρούν διαφορετικά είτε συνεργιστικά, είτε μεμονωμένα.

Ομοίως, παρατίθενται στον **Πίνακα 10** οι αντίστοιχες δοκιμές εφαρμογής γαλακτικού αιθυλεστέρα (Ethyl lactate) σε δείγμα mono(c-Si) πάνελ. Έχοντας εξετάσει την επίδραση του διαλύτη στο poly(c-Si) πάνελ, επιλέχθηκαν οι συνθήκες που είχαν καλύτερη απόδοση (6<sup>η</sup>, 7<sup>η</sup> και 8<sup>η</sup> δοκιμή), για να επαναληφθούν σε δείγμα από mono(c-Si) πάνελ αυτή τη φορά (1<sup>η</sup>, 2<sup>η</sup> και 3<sup>η</sup> δοκιμή). Επειδή παρατηρήθηκε χρωματισμός (αλλοίωση) του διαλύτη υπό αυτές τις συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν κάποιες επιπλέον δοκιμές μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους (4<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 6<sup>η</sup> δοκιμή).



**Πίνακας 10:** Δοκιμές με χρήση γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα μονο(c-Si) πάνελ

Δείγμα Μονο(c-Si) πάνελ					
Δοκιμές	Είδος Διαλύτη	Στερεό/Υγρό	Θερμοκρασία(°C)	Διάρκεια(hours)	Ανάδευση(rpm)
1 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	2:3	180°C	1,5 h	500 rpm
2 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	1:3	180°C	1,5 h	500 rpm
3 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	1:2	180°C	1,5 h	500 rpm
4 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	2:3	90°C	1,5 h	500 rpm
5 <sup>η</sup>	Τολουόλιο	2:3	90°C	0,5 h	500 rpm
6 <sup>η</sup>	Ethyl lactate: Τολουόλιο (1:2)	2:3	90°C	4 h	500 rpm

Σε γενικές γραμμές, ο βιοδιαλύτης είχε όμοια επίδραση στα δύο είδη φ/β πλαισίων. Τα αποτελέσματα της κάθε δοκιμής καθώς και ο τρόπος που επιλέχθηκαν οι διάφορες παράμετροι του πειράματος παρατίθενται αναλυτικά στο **Κεφάλαιο 4**.

### 3.7.2 Ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών με θερμική μέθοδο

#### 3.7.2.1 Θερμική επεξεργασία φ/β πάνελ –Κοσκίνιση-Χώνευση

Μία διαφορετική μέθοδος διαχείρισης του φ/β πάνελ προτάθηκε από τους **Bohland et al., (1997)** και αφορά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες.

Πρόσφατα, οι **Tammaro et al., (2015)** πραγματοποίησαν θερμική επεξεργασία δειγμάτων από τρία poly(c-S) πάνελ με ελαφρώς διαφοροποιημένη σύνθεση (η οπίσθια επιφάνεια των δύο ήταν κατασκευασμένη από γυαλί, ενώ του τρίτου από Tedlar), εισάγοντάς τα σε κλίβανο, με ρύθμιση της θερμοκρασίας από 20 °C σε 600°C για 30 λεπτά. Το ανακτηθέν υλικό που προέκυψε από τη θερμική διαδικασία διαπεράστηκε από κόσκινο διαμέτρου 0,5 mm για να απομακρυνθούν οι μεταλλικές προσμίξεις.

Στην παρούσα μελέτη, έγινε εφαρμογή αυτής της μεθόδου, με τοποθέτηση φ/β τεμαχίων σε κλίβανο στους 550°C για μία ώρα, δεδομένου ότι η αποδόμηση της ρητίνης ξεκινάει από τους 520°C βάσει της βιβλιογραφίας. Παρατηρήθηκε αποστρωματοποίηση - η EVA αποσυντέθηκε και τα υπόλοιπα βασικά δομικά στοιχεία του πάνελ διαχωρίστηκαν.

Έπειτα πραγματοποιήθηκε κοσκίνισμα του υλικού, προκειμένου να επιτευχθεί ο εκτενέστερος διαχωρισμός του. Για την διαδικασία της κοσκίνισης χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα με διαφορετική διάμετρο ανοιγμάτων, τα οποία διαχώρισαν το κάθε φ/β δείγμα σε πέντε διαφορετικά μεγέθη. Για τα διάφορα κλάσματα (σύμφωνα με την κοκκομετρία) που προέκυψαν, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση ώστε να ελεγχθεί κατά πόσο επιτεύχθηκε ο διαχωρισμός των βασικών φ/β στοιχείων με τη διαδικασία της κοσκίνισης.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

---

### 4.1 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ (1<sup>ΗΣ</sup> ΓΕΝΙΑΣ)

#### 4.1.1 Αποτελέσματα ολικής χώνευσης

Οι αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Spectrometry) πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό στοιχείων, τοξικών, όπως είναι το Cd, το Cr και ο Pb, καθώς και λιγότερο τοξικών, τα οποία όμως ενδέχεται να παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις στο εξεταζόμενο δείγμα (Zn, Al, Si, Cu, Sn). Τα δείγματα που εξετάστηκαν προέρχονταν από φωτοβολταϊκά πλαίσια πρώτης γενιάς, μονοκρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού πυριτίου, καθώς και από τα αντίστοιχα κουτιά σύνδεσής τους. Παρ' όλο που οι πιθανότητες εμφάνισης κάποιας βλάβης στο κουτί σύνδεσης είναι ελάχιστες σε σχέση με τη συχνότητα υποβάθμισης του φ/β πλαισίου, στην παρούσα εργασία κρίθηκε εύστοχο να μελετηθεί η σύστασή του για τους εξής λόγους: αφενός μεν λόγω της διαφορετικής κατασκευής του από την υπόλοιπη φ/β μονάδα, και αφετέρου επειδή πιθανολογείται ότι κατά την εναπόθεση των αποσυρόμενων πάνελ, απορρίπτονται μαζί και τα κουτιά σύνδεσης, ακόμα κι αν αυτά εξακολουθούν να λειτουργούν. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τη μέθοδο ανάλυσης ICP-MS, μετατράπηκαν με κατάλληλους υπολογισμούς σε συγκεντρώσεις (εκφρασμένες σε ppm) σε στερεό δείγμα. Οι συγκεντρώσεις αφορούν το μέσο όρο δύο μετρήσεων και παρουσιάζονται παρακάτω (**Πίνακας 11**), με τις αντίστοιχες αποκλίσεις μετρήσεων.

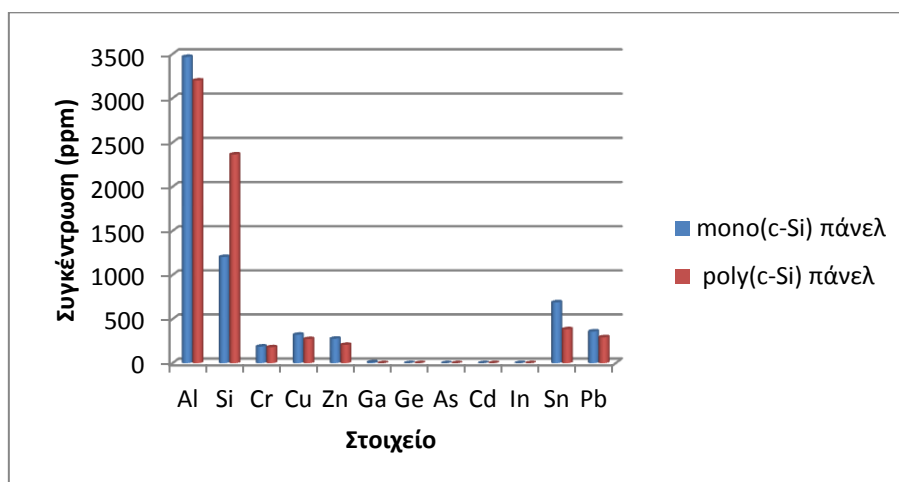
**Πίνακας 11:** Αποτελέσματα ICP-MS για το μονο(c-Si) και το poly(c-Si) πάνελ, το κουτί σύνδεσης και το δείγμα μονο(c-Si) πάνελ αναμεμιγμένου με το κουτί σύνδεσης, εκφρασμένο σε ppm

Στοιχείο	Μονο (c-Si) Πάνελ	Poly (c-Si) Πάνελ	Κουτί σύνδεσης	Μονο(c-Si) πάνελ (κουτί σύνδεσης)
Al	3467,577±64,497	3200,840±69,458	10958,937±184,110	2955,730±7,389
Si	1204,720±16,384	2364,821±6,622	159,097±0,350	68,184±0,082
Cr	187,824±1,935	180,060±2,881	11581,633±47,485	1729,592±8,475
Cu	322,173±2,706	272,937±8,598	153677,743±814,492	13914,145±89,051
Zn	277,261±15,222	207,363±25,755	2537,187±11,925	429,773±6,661
Ga	9,190±0,295	<DL	-	-
Ge	<DL	<DL	-	-
As	<DL	<DL	13,967±1,687	<DL
Cd	<DL	<DL	19690,499±159,493	<DL
In	1,132±0,024	0,226±0,078	-	-
Sn	690,007±10,557	384,799±15,007	28435,466±216,109	3427,880±27,766
Pb	359,742±2,590	293,860±3,438	7736,675±114,503	948,888±5,219

#### Σύγκριση αποτελεσμάτων ICP-MS μεταξύ μονο(c-Si) και το poly(c-Si) πάνελ

Προκειμένου να διευκολυνθεί η σύγκριση των δύο κατηγοριών φ/β πάνελ ως προς τις συγκεντρώσεις των στοιχείων, παρατίθεται το συνοδευτικό **Διάγραμμα 1**.

**Διάγραμμα 1:** Μέσες συγκεντρώσεις στοιχείων σε δείγμα από μονο(c-Si) πάνελ σε σύγκριση με δείγμα από poly(c-Si) πάνελ



Σε γενικές γραμμές μπορεί να διαπιστωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων στοιχείων παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές για τα δύο είδη πάνελ, γεγονός που υποδηλώνει ότι η κατασκευή τους βασίζεται σε όμοιες κατασκευαστικές τεχνικές. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των περισσότερων στοιχείων είναι ελαφρώς υψηλότερες στο mono(c-Si) πάνελ, ενισχύοντας το ενδεχόμενο υψηλότερης τοξικότητας εκπλυμάτων σε περίπτωση απόρριψής του στο περιβάλλον. Εξαίρεση αποτελεί το πυρίτιο (Si), το οποίο ανιχνεύεται σε μεγαλύτερη ποσότητα στο poly(c-Si) πάνελ. Εντούτοις, δεδομένου ότι δεν χρησιμοποιήθηκε HF για την πλήρη διαλυτοποίηση του πυριτίου, πιθανόν ένα μέρος του κατακρατήθηκε στο φίλτρο, με αποτέλεσμα οι τιμές αυτές να μην είναι πλήρως αντιπροσωπευτικές.

Τυχόν σφάλματα και αποκλίσεις ενδέχεται να περιλαμβάνονται στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 11** και αποδίδονται σε απώλεια υλικού κατά τον τεμαχισμό τους. Αναλυτικότερα, ενδέχεται κατά την κοπή, να διαχύθηκαν στον περιβάλλοντα χώρο σκόνη ή τρίμματα, με αποτέλεσμα να μην συλλεχθούν στο εξεταζόμενο δείγμα, μειώνοντας έτσι τις συγκεντρώσεις των στοιχείων. Αναφορικά, με τον τεμαχισμό των φ/β πάνελ, εξαιτίας του μεγέθους και της αντοχής τους, καθώς και της υψηλής σκληρότητας του γυαλιού που τα απαρτίζει, η κοπή τους με απλά κλαδευτικά ψαλίδια προκαλούσε τον εκσφενδονισμό τριμμάτων που ήταν δύσκολο να περιοριστούν. Ωστόσο, οι μετρήσεις που παρατίθενται αφορούν μέσο όρο μετά από επαναλήψεις και καλή ομογενοποίηση του δείγματος.

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα πιο αναλυτικά, παρατηρείται ότι το στοιχείο που ανιχνεύεται σε μεγαλύτερη ποσότητα και στα δύο είδη φ/β πάνελ είναι το Al. Οι υψηλές τιμές του μπορούν να αιτιολογηθούν από το γεγονός ότι τα φ/β κύτταρα επενδύονται κατά την κατασκευή τους, με ένα ηλεκτρόδιο Al και ένα λεπτό στρώμα Al στην οπίσθια επιφάνεια (**Kang et al., 2012**). Εξίσου υψηλές τιμές όμως σημειώνει και το Si, που ήταν βέβαια αναμενόμενες, καθώς το στοιχείο αυτό περιέχεται τόσο στο στρώμα γυαλιού με τη μορφή (Tin of Oxide, ITO), όσο και στα κύτταρα του φ/β πάνελ (ημιαγώγιμο υλικό). Δεδομένου ότι το πυρίτιο εμφανίζει υψηλό δείκτη αντανάκλασης (30-55%), τα φ/β κύτταρα είναι εξοπλισμένα στην εμπρόσθια επιφάνεια με ένα αντι-ανακλαστικό στρώμα (AR), κατασκευασμένο από ενώσεις όπως SiO, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Kang et al., 2012**). Για όλους τους παραπάνω

λόγους, το Al και το Si εμφανίζουν τις υψηλότερες με διαφορά συγκεντρώσεις από τα υπόλοιπα στοιχεία.

Στο δείγμα ανιχνεύτηκαν ακόμα τα στοιχεία κασσίτερος (Sn), μόλυβδος (Pb), ψευδάργυρος (Zn), χαλκός (Cu) και χρώμιο (Cr), η παρουσία των οποίων δικαιολογείται βιβλιογραφικά καθώς ο άργυρος (Ag), ο χαλκός (Cu) και ο κασσίτερος (Sn), είναι υλικά που χρησιμοποιούνται στα μεταλλικά ηλεκτρόδια της εμπρόσθιας επιφάνειας του φ/β κυττάρου (**Kang et al., 2012**). Ο (Cu) αποτελεί το κύριο συστατικό των ribbons, τα οποία επίσης επικαλύπτονται με κράμα (Pb) ή (Ag) (**Tammaro et al., 2015**). Επίσης, το προστατευτικό στρώμα που καλύπτει το φθοριούχο μέρος του φ/β κυττάρου κατασκευάζεται συνήθως από φθοριούχο πολυβινύλιο, μια χημική ένωση που περιέχει συστατικά όπως μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr), κάδμιο (Cd), σελήνιο (Se), αρσενικό (As) και αντιμόνιο (Sb). Όσον αφορά το χρώμιο, πέρα από τις παραπάνω εφαρμογές, χρησιμοποιείται και με τη μορφή εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) ως επίστρωση για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας. Σε αυτή τη μορφή το χρώμιο θεωρείται καρκινογενές (**Texas Solar Energy Society, 2015**).

Μια ακόμα διαπίστωση που προκύπτει από τον παραπάνω **Πίνακα 11** αφορά το ίνδιο (In). Ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία, το αντιανακλαστικό στρώμα (AR) που επενδύει τις φ/β κυψέλες περιέχει μεταξύ άλλων και την ουσία ITO (indium-tin-oxide)-Tin-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  (**Klugman-Radziemska and Ostrowski, 2010**). Αναφορικά με το ίνδιο (In), πρόκειται για ένα στοιχείο που στα CIS/CIGS φ/β πάνελ χρησιμοποιείται άμεσα σαν μέσο απορρόφησης του ηλιακού φωτός, ενώ στα CdTe και a-Si φωτοβολταϊκά η χρήση του περιορίζεται ανάλογα με το αν το υπόστρωμα και η εξωτερική επιφάνεια γυαλιού είναι ITO. Ωστόσο, σε φωτοβολταϊκά κρυσταλλικού πυριτίου το στρώμα ITO είναι άγνωστο σε τι εύρος χρησιμοποιείται (Öhrlund, 2011).

Εξετάζοντας εκτενέστερα τον **Πίνακα 11**, παρατηρείται ότι το Γάλλιο (Ga) ανιχνεύεται μόνο στην περίπτωση του mono(c-Si) πάνελ. Ομοίως, και άλλα χημικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών 2<sup>ης</sup> γενιάς, όπως το Αρσενικό (As), το Γερμάνιο (Ge) και το Κάδμιο (Cd), στα εξεταζόμενα πάνελ δεν

ανιχνεύτηκαν από το ICP-MS, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι τα φωτοβολταϊκά κρυσταλλικού πυριτίου είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον έναντι των thin-film, ως προς τα συγκεκριμένα μέταλλα (Paiano, 2015).

#### Αποτελέσματα ICP-MS για το κουτί σύνδεσης

Εκτός από το φ/β πάνελ, η παρούσα μελέτη εξέτασε τη σύσταση του ηλεκτρολογικού κιβωτίου, κουτί σύνδεσης που είναι εγκατεστημένο στο πίσω μέρος του φ/β πλαισίου και αποτελεί περίπου το 1 - 2,5% του συνολικού του βάρους (Tammaro et al., 2015).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του **Πίνακα 11** για το κουτί σύνδεσης, ο Cu παρουσιάζει τη μεγαλύτερη με διαφορά συγκέντρωση από τα υπόλοιπα στοιχεία. Από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σημειώνουν επίσης ο Sn και το Cd που είναι δύο στοιχεία που χρησιμοποιούνται σε επιμεταλλώσεις, συγκολλήσεις μετάλλων και επικαλύψεις. Αναφορικά με το Cd, είναι ένα στοιχείο γνωστό για την καρκινογένειά του και θεωρείται «εξαιρετικά τοξικό» από την USEPA. Η κατάποσή του μπορεί να οδηγήσει σε ζημιές στην υγεία των νεφρών, του ήπατος, των οστών, του αίματος και η είσπνευσή του μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του πνεύμονα (Texas Solar Energy Society, 2015).

Κάποια άλλα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν στο κουτί σύνδεσης είναι το Al, το Cr και ο Pb. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές πληροφορίες το χρώμιο χρησιμοποιείται σε βίδες και στον πίνακα του κυκλώματος με τη μορφή εξασθενούς χρωμίου, ενώ ο μόλυβδος περιέχεται σε ηλεκτρονικά και ηλιακά κυκλώματα ως συστατικό των συρμάτων που χρησιμοποιούνται στην καλωδίωση του κυκλώματος ή σε συγκολλητικές ταινίες που είναι επικαλυμμένες με μέταλλο. Ωστόσο, τόσο το εξασθενές χρώμιο όσο και ο μόλυβδος είναι ιδιαίτερα τοξικά στοιχεία (Texas Solar Energy Society, 2015).

#### Αποτελέσματα ICP-MS για το δείγμα mono(c-Si) πάνελ (κουτί σύνδεσης)

Δεδομένου ότι το κουτί σύνδεσης αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα μιας φωτοβολταϊκής μονάδας, αναλύθηκε με τη μέθοδο ICP-MS υλικό από την ανάμιξη των δύο στοιχείων, με ποσότητες ανάλογες του μεριδίου που έχει το κουτί

σύνδεσης σε ένα τυπικό φ/β πλαίσιο (1-2,5% του συνολικού του βάρους σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα των **Tammaro et al., (2015)**). Όπως διαπιστώνεται από τον **Πίνακα 12**, τα αποτελέσματα της ανάλυσης για το δείγμα αυτό κυμαίνονται μεταξύ των αντίστοιχων για το mono(c-Si) πάνελ και εκείνων για το κουτί σύνδεσης, γεγονός που αποδεικνύει την εγκυρότητα των αναλύσεων.

Συμπερασματικά, βάσει των αρκετά μικρών αποκλίσεων που παρατηρήθηκαν στα δείγματα που εξετάστηκαν στο ICP-MS, θεωρείται ότι τα αποτελέσματα είναι αντιπροσωπευτικά και δίνουν την πραγματική εικόνα των στοιχείων που συναντώνται σε αυτήν την κατηγορία φ/β πλαισίων λαμβάνοντας ωστόσο υπόψη ότι εξετάζονται δύο διαφορετικά πάνελ που προέρχονται από άλλη τεχνολογία και άλλη εταιρεία.

#### **4.1.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων με τα Όρια TTLC**

Η μέθοδος Total Threshold Limit Concentration (TTLC) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό επικίνδυνων αποβλήτων, σύμφωνα με τους κανονισμούς της Πολιτείας της Καλιφόρνια, όπως περιγράφεται στο California Code of Regulations (CCR). Σύμφωνα με το Τμήμα Ελέγχου Τοξικών Ουσιών (Department of Toxic Substances Control DTSC), το TTLC είναι η συγκέντρωση μιας τοξικής ουσίας, η οποία, αν ανιχνευτεί σε ένα απόβλητο, το καθιστά τοξικό. Ουσιαστικά, η ανάλυση αυτή προσδιορίζει τις συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων στοιχείων σε ένα δείγμα. Τα δείγματα αναλύονται με την μέθοδο EPA 7420 για το μόλυβδο και με την μέθοδο EPA 6010 για τα άλλα μέταλλα. Σε περίπτωση που η συγκέντρωση κάποιου από τα εξεταζόμενα στοιχεία υπερβαίνει τα όρια TTLC, το αντίστοιχο απόβλητο ταξινομείται ως επικίνδυνο, ενώ δεν απαιτείται περαιτέρω έλεγχος (**Eurofins Calscience, 2012**). Αντιθέτως, όταν τα όρια TTLC δεν υπερβαίνονται, τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για να καθοριστεί αν απαιτείται η διαδικασία Soluble Threshold Limit Concentration (STLC) ή Waste Extraction Test (WET) για περαιτέρω ανάλυση (**Meridian, 2010**).

Ο έλεγχος TTLC λοιπόν, περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μίας ουσίας σε ένα δείγμα αποβλήτου με διαδικασία χώνευσης και εν συνεχεία τη σύγκριση με τα όρια, ώστε να χαρακτηριστεί το απόβλητο ως τοξικό ή μη τοξικό. Τα



ρυθμιστικά όρια που έχουν τεθεί για τον χαρακτηρισμό των επικίνδυνων αποβλήτων στην Καλιφόρνια παρουσιάζονται στον **Πίνακα 12**, ενώ στον **Πίνακα 13** παρατίθενται σύγκριση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τη μέθοδο ICP-MS .

**Πίνακας 12:** Οριακές τιμές TTLC για στοιχεία εκφρασμένες σε mg/kg

Στοιχεία	Όρια TTLC (mg/kg)
Αντιμόνιο (Sb)	500
Αρσενικό (As)	500
Ασήμι (Ag)	500
Βανάδιο (V)	2400
Βάριο (Ba)	10000
Βυρήλλιο (Be)	75
Εξασθενές χρώμιο (Cr III)	500
Θάλλιο (Tl)	700
Κάδμιο (Cd)	100
Κοβάλτιο (Co)	8000
Μολυβδαίνιο (Mo)	3500
Μόλυβδος (Pb)	1000
Νικέλιο (Ni)	2000
Σελήνιο (Se)	100
Υδράργυρος (Hg)	20
Χαλκός (Cu)	2500
Χρώμιο (Cr)	2500
Ψευδάργυρος (Zn)	5000

**Πίνακας 13:** Αποτελέσματα ICP-MS - Οριακές τιμές TTLC εκφρασμένες σε mg/kg

Στοιχείο	Mono(c-Si) Πάνελ	Poly(c-Si) Πάνελ	Κουτί Σύνδεσης	Mono(c-Si) πάνελ <sub>(κουτί σύνδεσης)</sub>	Όρια TTLC (mg/kg)
Al	3467,577±64,497	3200,840±69,458	10958,937±184,110	2955,730±7,389	-
Si	1204,720±16,384	2364,821±6,622	159,097±0,350	68,184±0,082	-
Cr	187,824±1,935	180,060±2,881	11581,633±47,485	1729,592±8,475	2500
Cu	322,173±2,706	272,937±8,598	153677,743±814,492	13914,145±89,051	2500
Zn	277,261±15,222	207,363±25,755	2537,187±11,925	429,773±6,661	5000
Ga	9,190±0,295	<DL	-	-	-
Ge	<DL	<DL	-	-	-
As	<DL	<DL	13,967±1,687	<DL	500
Cd	<DL	<DL	19690,499±159,493	<DL	100
In	1,132±0,024	0,226±0,078	-	-	-
Sn	690,007±10,557	384,799±15,007	28435,466±216,109	3427,880±27,766	-
Pb	359,742±2,590	293,860±3,438	7736,675±114,503	948,888±5,219	1000

Σε γενικές γραμμές, είναι εμφανές ότι όλες οι συγκεντρώσεις των στοιχείων είναι αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες οριακές τιμές TTLC. Αυτό φανερώνει ότι τόσο το mono(c-Si) πάνελ όσο και το poly(c-Si) πάνελ χαρακτηρίζονται ως μη τοξικά στο σύνολό τους, σύμφωνα με τη μέθοδο TTLC. Δεδομένου ότι κάποιες συγκεντρώσεις απαντώνται σε τιμές μη υπολογίσιμες, θεωρητικά αν υπάρχουν ίχνη τους στα δείγματα θα είναι σε αμελητέες ποσότητες και δεν παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Επομένως σε κάθε περίπτωση πληρούνται τα κριτήρια των κανονισμών την Πολιτείας της Καλιφόρνιας.

Από την άλλη πλευρά, τα περισσότερα από τα στοιχεία που απαντώνται στο κουτί σύνδεσης του φωτοβολταϊκού υπερβαίνουν τις αντίστοιχες οριακές τιμές TTLC. Ειδικότερα, το κουτί σύνδεσης χαρακτηρίζεται ως τοξικό ως προς το χρώμιο (Cr), το χαλκό (Cu), το κάδμιο (Cd), το μόλυβδο (Pb). Αναμφίβολα, οι τιμές αυτές προκαλούν ανησυχία ως προς την τοξικότητα του κουτιού συνδέσεως του φωτοβολταϊκού. Τα παραπάνω αποτελέσματα πρέπει να χρησιμοποιηθούν έχοντας υπόψη ότι τηρήθηκε διαφορετική προετοιμασία των δειγμάτων από την προκαθορισμένη TTLC.

Αναφορικά με το δείγμα mono(c-Si) πάνελ<sub>(κουτί σύνδεσης)</sub>, θεωρείται τοξικό μόνο ως προς το χαλκό (Cu), καθώς όλα τα υπόλοιπα περιεχόμενα στοιχεία πληρούν τα επιτρεπτά όρια της μεθόδου TTLC.

#### **4.1.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων με βιβλιογραφικά δεδομένα**

Βιβλιογραφικές μετρήσεις σχετικά με τις ενδεικτικές συγκεντρώσεις μετάλλων που περιέχονται σε φωτοβολταϊκά πάνελ δεν βρέθηκαν παρόλο που πραγματοποιήθηκε εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση. Υπάρχουν ωστόσο μελέτες που παρουσιάζουν την ποσοστιαία σύσταση ενός τυπικού φ/β πάνελ βάσει του βάρους για επιλεγμένα συστατικά. Οι πληροφορίες αυτές προέρχονται από τα δεδομένα που δημοσιοποιούν οι κατασκευαστικές εταιρίες, επομένως αναφέρονται στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούν οι κατασκευαστές χωρίς να συμπεριλαμβάνεται η συνεισφορά των υπολοίπων τμημάτων. Δηλαδή, οι εταιρείες γνωστοποιούν την ποσότητα μολύβδου, καδμίου κλπ που χρησιμοποιούν οι ίδιοι για συγκολλήσεις ή άλλου είδους κατασκευαστικές τεχνικές χωρίς να συνυπολογίζουν τις ποσότητες

μολύβδου κ.α. που υπάρχουν στα ήδη κατεργασμένα υλικά που χρησιμοποιούν όπως πχ γυαλί που προμηθεύονται. Στον **Πίνακα 14** παρουσιάζονται τα δεδομένα που βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις εκφρασμένες σε (ppm), καθώς και οι συγκεντρώσεις της παρούσας μελέτης.

**Πίνακας 14:** Αποτελέσματα ICP-MS για δείγματα *mono c-Si*) και *poly(c-Si)* πάνελ - Βιβλιογραφικά στοιχεία για (c-Si) πάνελ εκφρασμένα σε mg/kg (ppm)

Στοιχείο	Mono(c-Si) Πάνελ	Poly(c-Si) Πάνελ	(c-Si) πάνελ [Annarita Paiano,2015]	(c-Si) πάνελ [Ökopol 2004]	(c-Si) πάνελ [Swapnil Dubey et.al., 2013]
Al	3467,577±64,497	3200,840±69,458	103000	-	100000
Cu	322,173±2,706	272,937±8,598	5700	3700	6000
Sn	690,007±10,557	384,799±15,007	1200	1200	-
Zn	277,261±15,222	207,363±25,755	1200	-	1200
Si	1204,720±16,384	2364,821±6,622	33500	-	-
Pb	359,742±2,590	293,860±3,438	600	1200	1000
Cd	<DL	<DL	-	-	-
In	1,132±0,024	0,226±0,078	-	-	-
Ga	9,190±0,295	<DL	-	-	-
Ge	<DL	<DL	-	-	-

Η σύγκριση των τιμών δεν είναι αντιπροσωπευτική διότι στη μία περίπτωση υπάρχουν ακριβείς συγκεντρώσεις των στοιχείων από ένα αντιπροσωπευτικό τμήμα του πάνελ το οποίο έχει επεξεργαστεί (αποσυναρμολόγηση κλπ), ενώ στην άλλη περίπτωση πρόκειται για συγκεντρώσεις που αφορούν τα κύρια υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του συνολικού πάνελ (δηλαδή συμπεριλαμβάνει Al πλαίσιο κλπ). Παρατηρώντας τον πίνακα μπορεί να διαπιστωθεί ότι όλες οι βιβλιογραφικές τιμές είναι υψηλότερες από αυτές που σημειώθηκαν στην παρούσα μελέτη. Αυτό εκτιμάται ως ένα ορθό αποτέλεσμα, δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις που υπολογίστηκαν συνεισφέρουν στο συνολικό πάνελ και δεν θα μπορούσαν να είναι υψηλότερες. Απώτερο συμπέρασμα που προκύπτει είναι η δυσκολία ανεύρεσης βιβλιογραφικού υλικού, η οποία αναδεικνύει την ανάγκη για περεταίρω μελέτη και διασταύρωση πληροφοριών.

#### 4.1.4 Αποτελέσματα μεθόδου εκπλυσιμότητας TCLP

Εκτός από την χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό της σύστασης των αποβλήτων, κρίνεται σημαντική και η μελέτη των εκχυλισμάτων που δημιουργούνται και καταλήγουν στα υπόγεια νερά, όταν τα απόβλητα απορρίπτονται σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ), όπου ήδη προϋπάρχουν αποσυντιθέμενα οικιακά απόβλητα. Έτσι, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (United States Environmental Protection Agency, USEPA) σχεδίασε τη μέθοδο Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) ή EPA Method 1311 για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των αποβλήτων μέσω της εξέτασης των στραγγισμάτων τους με βάση κάποια θεσπιζόμενα όρια για διάφορα στοιχεία τα οποία παρουσιάζονται στον **Πίνακα 15**:

**Πίνακας 15:** Οριακές τιμές TCLP για μέταλλα εκφρασμένες σε mg/L, (ΕΗΣΟ, 2015)

Στοιχεία	Όριο TCLP (mg/L)
Αντιμόνιο (Sb)	-
Αρσενικό (As)	5
Ασήμι (Ag)	5
Βανάδιο (V)	-
Βάριο (Ba)	100
Βυρήλλιο (Be)	-
Εξασθενές χρώμιο (Cr III)	-
Θάλλιο (Tl)	-
Κάδμιο (Cd)	1
Κοβάλτιο (Co)	-
Μολυβδαίνιο (Mo)	-
Μόλυβδος (Pb)	5
Νικέλιο (Ni)	-
Σελήνιο (Se)	1
Υδράργυρος (Hg)	0,2
Χαλκός (Cu)	-
Χρώμιο (Cr)	5
Ψευδάργυρος (Zn)	-

Στην παρούσα διπλωματική εργασία η δοκιμή TCLP χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις τοξικών στοιχείων στα εκχυλίσματα των φωτοβολταϊκών αποβλήτων και έπειτα να συγκριθούν με τα όρια που καθορίζουν

αν το απόβλητο είναι επικίνδυνο για διάθεση σε ΧΥΤΑ. Η δοκιμή TCLP εφαρμόστηκε στα δύο δείγματα από τα φ/β πάνελ καθώς και σε δείγμα που περιείχε υλικό από το mono(c-Si) πάνελ αναμεμειγμένο με υλικό από το κουτί σύνδεσής του, βάσει της αναλογίας του ποσοστού βάρους του (1-2,5% του συνολικού του βάρους σύμφωνα με τους **Tammaro et al., 2015**) που αντιστοιχεί σε ένα τυπικό φ/β πάνελ. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που εξετάστηκαν για τα τρία δείγματα παρουσιάζονται παρακάτω (**Πίνακας 16**):

**Πίνακας 16:** Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης TCLP για δείγματα mono(c-Si) πάνελ και poly(c-Si) πάνελ - Οριακές τιμές TCLP εκφρασμένες σε mg/L

Μέθοδος έκπλυσιμότητας TCLP				
Στοιχείο	Mono(c-Si) πάνελ	Poly(c-Si) Πάνελ	Mono(c-Si) πάνελ (κουτί σύνδεσης)	Όρια TCLP (mg/L)
Al	6,13±0,122	5,14±0,069	1,213±0,009	-
Si	2,18±0,003	0,30±0,002	0,051±0,000	-
Cr	0,44±0,004	0,04±0,000	0,002±0,001	<b>5,0</b>
Cu	0,55±0,005	0,25±0,002	2,854±0,030	-
Zn	0,41±0,049	0,54±0,005	0,175±0,005	-
Ga	<DL	<DL	<DL	-
Ge	<DL	<DL	<DL	-
As	<DL	<DL	<DL	<b>5,0</b>
Cd	<DL	<DL	<DL	<b>1,0</b>
In	0,000	<DL	<DL	-
Sn	0,86±0,027	0,05±0,002	<DL	-
Pb	0,66±0,005	3,23±0,049	0,770±0,038	<b>5,0</b>

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα της μεθόδου TCLP για τα δύο είδη φ/β πάνελ, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που περιέχονται στα εκχυλίσματα κυμαίνονται σε ίδια περίπου επίπεδα, με το εκχύλισμα από το mono(c-Si) πάνελ να παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερες τιμές. Τα αποτελέσματα αυτά επαληθεύουν την αρχική εκτίμηση για την αυξημένη επικινδυνότητα του mono(c-Si) πάνελ, σε περίπτωση εναπόθεσής του στο περιβάλλον όταν αποσυρθεί.

Από τη λίστα τοξικών στοιχείων για τα οποία η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής (US EPA) έχει ορίσει επιτρεπόμενα όρια, εκείνα που ανιχνεύτηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα είναι το χρώμιο (Cr) και ο μόλυβδος (Pb). Τα χημικά αυτά στοιχεία ανιχνεύονται σε όλα τα δείγματα, σε συγκεντρώσεις που

πληρούν τις αντίστοιχες οριακές τιμές της EPA, με αισθητή μάλιστα απόκλιση από αυτές, σε αντίθεση με τα στοιχεία As και Cd τα οποία δεν ανιχνεύτηκαν.

Ωστόσο, το μόνο στοιχείο που δείχνει να προσεγγίζει σε συγκέντρωση τη μέγιστη οριακή τιμή είναι ο Pb στην περίπτωση του poly(c-Si) πάνελ. Δεδομένης της υψηλής τοξικότητάς του, η διάθεση απορριπτόμενων φωτοβολταϊκών αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής εγκυμονεί τον κίνδυνο διαρροής του στο χώμα, με αποτέλεσμα να επηρεαστεί η χημεία του εδάφους, και ενδεχομένως η σύνθεση των υπόγειων υδάτων στις περιοχές αυτές.

Αξίζει ωστόσο να τονιστεί για το στοιχείο αυτό, ότι σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στις ΗΠΑ, τα απορριπτόμενα σε χώρους υγειονομικής ταφής φ/β πάνελ στα οποία είχε χρησιμοποιηθεί ως μέσο συγκόλλησης, υπερέβησαν κατά 30% τη μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή σύμφωνα με τα πρότυπα TCLP που έχουν καθοριστεί από την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος. Το ζήτημα αυτό θα μπορούσε εύκολα να επιλυθεί αν οι εταιρείες σταματούσαν να χρησιμοποιούν το μόλυβδο (Pb) για τη συγκόλληση των φ/β πάνελ ή άλλων ηλεκτρονικών συσκευών, κάτι που όμως δεν έχει προβλεφθεί από τις ισχύουσες νομοθεσίες των ΗΠΑ. Αντιθέτως, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει περιορίσει την πώληση ηλεκτρικών συσκευών στις οποίες έχει χρησιμοποιηθεί το συγκεκριμένο στοιχείο (Fthenakis, 2003).

#### **4.1.5 Αποτελέσματα μεθόδου εκπλυσιμότητας NEN 7343**

Η πρότυπη Ολλανδική δοκιμή έκπλυσης NEN 7343 μπορεί να εκτιμήσει την εκπλυσιμότητα των αποβλήτων βραχυπρόθεσμα, μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα συσχετίζοντας την απελευθέρωση του ρύπου, εκφρασμένη σε mg/kg αποπλυμένου υλικού με την αναλογία L/S. Ωστόσο, είναι σαφές ότι δεν υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ των συνθηκών της δοκιμής και των πραγματικών συνθηκών εδάφους καθώς μεταβλητές όπως η θερμοκρασία, η διοχέτευση, η γήρανση και ο χρόνος επαφής δεν λαμβάνονται υπόψη.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου NEN 7343, η στήλη με το δείγμα τροφοδοτούνταν με το διάλυμα έκπλυσης με σταθερή ροή, ενώ παράλληλα λαμβανόταν δείγμα του εκχυλίσματος σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα που αντιστοιχούν σε

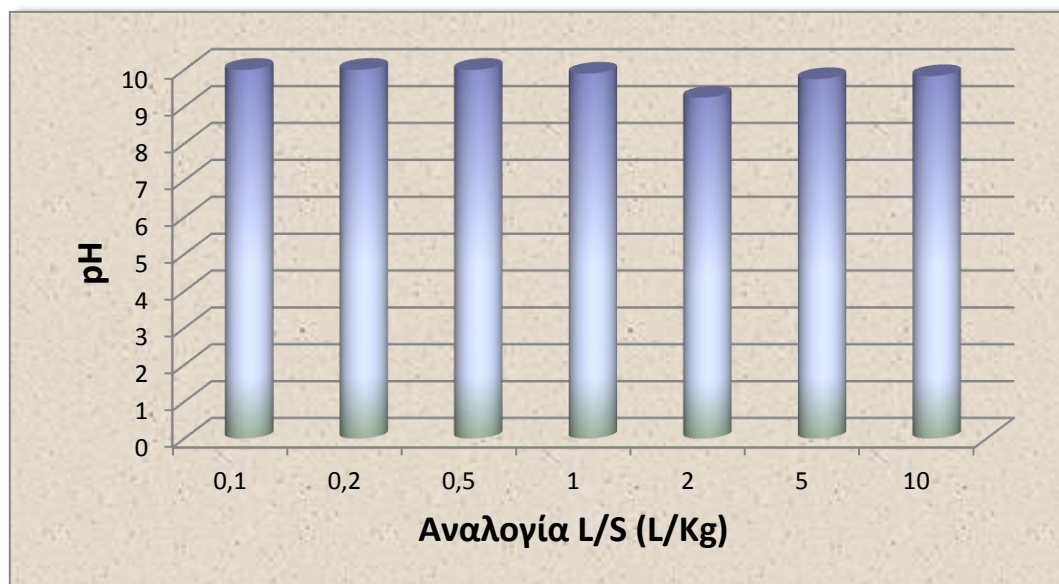
καθορισμένες αναλογίες υγρού/στερεού από 0.1 έως 10 L/Kg. Σε κάθε δειγματοληψία πραγματοποιούνταν μέτρηση pH, δυναμικού οξειδοαναγωγής και ανάλυση των στοιχείων με το ICP-MS.

Στον **Πίνακα 17** που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής, όπως προέκυψαν στα διάφορα κλάσματα έκπλυσης. Τόσο το pH, όσο και το δυναμικό οξειδοαναγωγής παρουσιάζουν σταδιακή μείωση με την αύξηση της αναλογίας L/S με μικρές διακυμάνσεις. Ωστόσο, μελετώντας το **Διάγραμμα 2** και το **Διάγραμμα 3** είναι σαφές ότι και τα δύο μεγέθη δεν παρουσίασαν κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος.

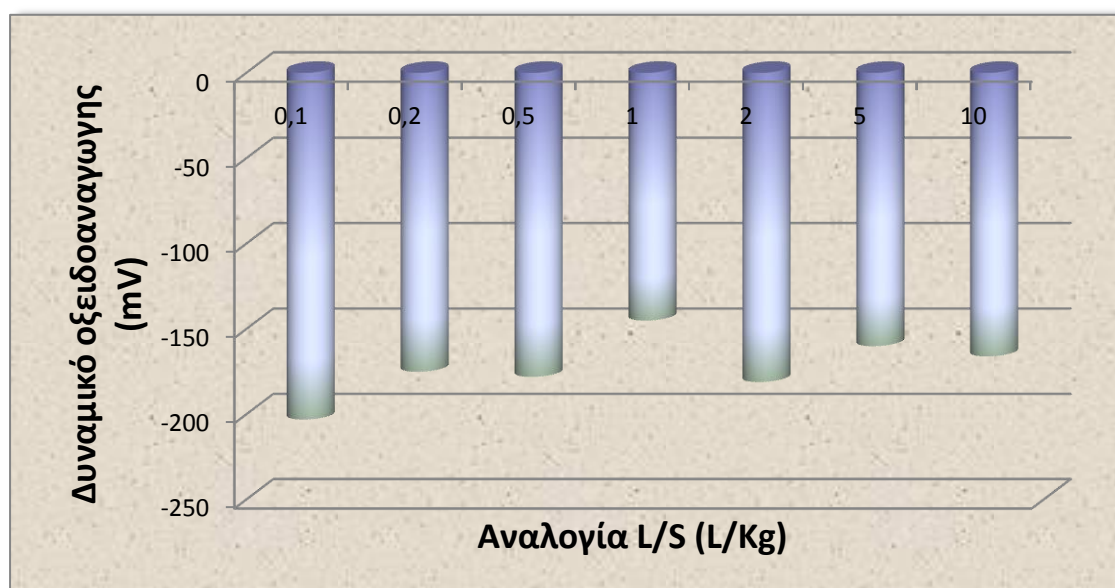
**Πίνακας 17:** Αποτελέσματα μετρήσεων pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής των υγρών έκλυσης της μεθόδου NEN 7343

Μέτρηση	Χρόνος (h)	Ποσότητα Υγρού (L)	Αναλογία L/S	pH	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (mV)
1	4	0,04	0,1	10,37	-203
2	8	0,08	0,2	10,01	-175
3	20	0,2	0,5	10,08	-178
4	40	0,4	1	9,90	-145
5	80	0,8	2	9,25	-181
6	200	2	5	9,75	-160
7	400	4	10	9,83	-166

**Διάγραμμα 2:** Μεταβολή του pH του υγρού έκπλυσης κατά την εφαρμογή της δοκιμής NEN 7343



**Διάγραμμα 3:** Μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής του υγρού έκπλυσης (σε mV) κατά την εφαρμογή της δοκιμής NEN 7343



Ακολουθεί ο **Πίνακας 18** που σκιαγραφεί τη συμπεριφορά έκπλυσης των εξεταζόμενων στοιχείων του φ/β πάνελ κατά τη διάρκεια της μεθόδου εκχύλισης.



**Πίνακας 18:** Αποτελέσματα συγκεντρώσεων τοξικών στοιχείων κατά την διάρκεια της μεθόδου εκχύλισης NEN 7343 (μg/L) και συνολική συγκέντρωση για κάθε στοιχείο, εκφρασμένη σε (mg/kg) σε σύγκριση με τα επιτρεπόμενα όρια

Στοιχείο	Αναλογία Υγρού/Στερεό (L/S)							Uttotal (mg/kg)	Όρια (mg/kg)
	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10		
	(μg/L)								
B	0,015	0,018	0,026	0,036	0,066	0,378	0,651	1,189	-
Al	12,268	14,268	18,694	23,545	48,706	38,904	55,907	212,293	-
Si	0,025	0,010	<DL	<DL	<DL	0,253	3,959	4,247	-
Ca	0,076	0,313	1,136	3,785	6,561	4,290	35,475	51,637	-
V	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-
Cr	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	5,807	<b>5,807</b>	0,50
Mn	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,080	0,612	0,692	-
Fe	0,010	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	4,959	4,969	-
Ni	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	3,086	<b>3,086</b>	0,75
Cu	0,004	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	1,633	<b>1,637</b>	0,50
Zn	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,785	0,785	2,80
As	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,050	0,050	0,80
Sr	0,001	<DL	0,099	0,349	0,877	1,299	2,537	5,163	-
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,03
Sn	0,026	0,015	0,015	0,011	<DL	<DL	<DL	0,067	-
Pb	0,065	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,124	0,189	1,30
U	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	-

Η συνολική ποσότητα έκπλυσης για κάθε στοιχείο υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο:

$$U_{col,i} = \frac{V_i}{m_o} \times \frac{C_i}{f},$$

όπου:

i: η επανάληψη για κάθε μέτρηση

$U_{col,i}$ : η εκπλυόμενη ποσότητα κάθε στοιχείου του δείγματος, εκφρασμένη σε mg/kg ξηρού δείγματος, για κάθε μέτρηση

$C_i$ : η συγκέντρωση του στοιχείου για κάθε μέτρηση

$m_0$ : η μάζα του δείγματος στη στήλη εκφρασμένη σε kg ξηρού δείγματος, για κάθε μέτρηση

$V_i$ : ο όγκος εκφρασμένος σε L, για κάθε μέτρηση

f: αδιάστατος παράγοντας που ισούται με 1000  $\mu\text{g}/\text{mg}$

Όσον αφορά τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η περιγραφή της διαδικασίας της οξειδοαναγωγής είναι πολύπλοκη διότι πραγματοποιούνται πολύπλοκες διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Στο δείγμα που μελετήθηκε δεν είχε προηγηθεί ανάλυση XRF ώστε να είναι γνωστό σε τι ενώσεις είναι δεσμευμένα/απαντώνται τα μέταλλα, παρά μόνο προσδιορισμός των στοιχείων με τη μέθοδο ICP-MS (ολική χώνευση). Έτσι ο σχηματισμός οξειδίων, αλάτων κλπ μέσα από αντιδράσεις οξείδωσης (αποβολή ηλεκτρονίων από το στοιχείο) και αναγωγής (πρόσληψη ηλεκτρονίων από το στοιχείο) κατά τη διάρκεια της διαδικασίας δεν αξιολογήθηκε. Ωστόσο, μπορούν να γίνουν κάποιες παραδοχές αναφορικά με το φορτίο (αρνητικό). Το αρνητικό φορτίο δείχνει την παρουσία ενός αναγωγικού παράγοντα (δότη  $e^-$ ) και την τάση του συστήματος να αναγάγει άλλα χημικά είδη. Το pH διατηρήθηκε σε υψηλές τιμές στη διάρκεια του πειράματος διαπιστώνοντας ότι ο εκχυλιστής (pH=4) δεν επηρέασε την αλκαλικότητα του δείγματος που εκχυλιζόταν. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αποδεκτό δεδομένου ότι το διαλυτικό μέσο δεν ήταν ισχυρό (κατά βάσει απιονισμένο νερό). Λαμβάνοντας υπόψη τη συμπεριφορά των στοιχείων σε συνάρτηση με τη μεταβολή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής, συμπεραίνεται ότι το κάθε στοιχείο εκπλύεται με διαφορετικό ρυθμό.

Πιο αναλυτικά, παρατηρείται ότι οι τιμές συγκέντρωσης των στοιχείων B, Al, Ca, Sr αυξάνονται σε κάθε μέτρηση. Αυτό πιθανόν να συνεπάγεται περεταίρω έκπλυσή τους σε περίπτωση εκτενέστερης έκθεσης του δείγματος σε αυτές τις συνθήκες ροής. Επίσης, στοιχεία όπως το Si, Fe, Cu, Pb εμφανίζουν αρχικά μία ελάχιστη τιμή,

έπειτα δεν εκπλύονται και στην τελευταία μέτρηση εντοπίζονται πάλι στο έκπλυμα. Τα στοιχεία Cr, As, Zn, Ni, και Mn παρουσιάζουν μακροπρόθεσμη εκπλυσιμότητα καθώς ανιχνεύτηκαν μόνο στις τελευταίες μετρήσεις (στο πείραμα τηρήθηκε η προβλεπόμενη διάρκεια της δοκιμής). Τέλος, η συγκέντρωση των στοιχείων βαναδίου (V), καδμίου (Cd) και ουρανίου (U) είναι χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης σε όλα τα κλάσματα εκχύλισης.

Όσον αφορά τις αθροιστικές τιμές εκπλυσιμότητας των στοιχείων (συνολική έκπλυση του κάθε στοιχείου), τα αποτελέσματα της μεθόδου δεν συγκρίθηκαν με βιβλιογραφικά δεδομένα από αντίστοιχα δείγματα φ/β αποβλήτων, καθώς δεν υπάρχουν διαθέσιμα. Ωστόσο, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αθροιστικών συγκεντρώσεων των στοιχείων με τα επιτρεπτά όρια της μεθόδου που αφορούν την τέφρα του πυθμένα και την ιπτάμενη τέφρα (**Santos et al., 2013**). Όπως προκύπτει από τον **Πίνακα 18**, τα στοιχεία που υπερέβησαν τα επιτρεπόμενα όρια της μεθόδου είναι το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni), και ο χαλκός (Cu). Πρόκειται για στοιχεία με μακροπρόθεσμη εκπλυσιμότητα, εκτός από το Cu, ο οποίος εντοπίστηκε σε μικρή ποσότητα και στην πρώτη μέτρηση. Οι αποκλίσεις από τις επιτρεπτές τιμές είναι αισθητές. Ωστόσο, οι πληροφορίες που παρέχει η εν λόγω σύγκριση θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν με προσοχή καθώς τα όρια αυτά αφορούν τέφρα. Ενδεχομένως αν υπήρχαν όρια για φωτοβολταϊκό δείγμα, αυτά να ήταν υψηλότερα, λαμβάνοντας υπόψη ότι σε υλικό που έχει αποτεφρωθεί τα στοιχεία βρίσκονται πιθανόν σε χαμηλότερα επίπεδα (άρα και χαμηλότερα επιτρεπτά όρια), διότι κάποια έχουν προσκολληθεί σε σωματίδια στην αέρια μορφή και έχουν απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα. Παράλληλα, το υλικό ενδέχεται να είναι περισσότερο επικίνδυνο μετά από τη διαδικασία αποτέφρωσης. Επομένως, η σύγκριση με τα όρια δε μπορεί να δώσει σαφή χαρακτηρισμό του δείγματος ως τοξικό ή μη τοξικό δεδομένου ότι απευθύνεται σε υλικό μετά από επεξεργασία αποτέφρωσης. Επιπλέον, οι οριακές τιμές αναφέρονται σε κλειστό σύστημα BAT, σε αντίθεση με την τρέχουσα δοκιμή που πραγματοποιήθηκε σε ανοιχτό σύστημα και με συνεχή και ρυθμιζόμενη τροφοδοσία. Ωστόσο, παρόλο που το δείγμα δε μπορεί να χαρακτηριστεί με βάσει τα όρια που παρατέθηκαν, η μέθοδος έκπλυσης που χρησιμοποιήθηκε παρείχε σημαντικές πληροφορίες που αφορούν στην

κινητικότητα των μετάλλων συναρτήσει του χρόνου υπό ελεγχόμενες συνθήκες (κίνηση μετάλλου από το στερεό δείγμα στο υγρό έκπλυμα - διάλυση μετάλλου).

#### Σύγκριση μεθόδων εκπλυσιμότητας TCLP και NEN 7343

Στο σημείο αυτό παρατίθεται μία σύγκριση των δύο μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν (TCLP και NEN 7343) για την εκτίμηση της τοξικότητας του εκπλύματος όταν το δείγμα εναποτεθεί σε ΧΥΤΑ:

**Η μέθοδος TCLP είναι μέθοδος εκχύλισης ενός σταδίου** και εφαρμόζεται για την εκτίμηση των ιδιοτήτων εκχυλισιμότητας κοκκωδών υλικών και την κατηγοριοποίηση αυτών σε επικίνδυνα και μη επικίνδυνα. Η δοκιμή TCLP βασίζεται στο "χειρίστο σενάριο" της εναπόθεσης στερεών αποβλήτων με αποσυντιθέμενα αστικά απόβλητα σε έναν ΧΥΤΑ. Αυτή η δοκιμή προσδιορίζει την εκχυλισιμότητα των τοξικών μετάλλων όταν τα απόβλητα εκτίθενται στη δράση οργανικών οξέων.

Αντίθετα, **εδώ πρόκειται για μια δυναμική μέθοδο**. Στις δυναμικές δοκιμές το διάλυμα εκχύλισης ανανεώνεται, είτε συνεχώς είτε κατά διαστήματα, προκειμένου να ολοκληρωθεί η εκχύλιση. Τα δεδομένα που λαμβάνονται είναι συναρτήσει του χρόνου και παρέχονται πληροφορίες σχετικά με την κινητική της κινητοποίησης των ρύπων.

## **4.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ Φ/Β ΠΑΝΕΛ-ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ**

### **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Εκτός από την μελέτη της τοξικότητας των φωτοβολταϊκών 1<sup>ης</sup> γενιάς, η παρούσα διπλωματική εξέτασε κάποιες από τις βασικές μεθόδους για την ανάκτηση των ανακυκλώσιμων στοιχείων από ένα πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου. Οι μέθοδοι που μελετήθηκαν και αναλύονται παρακάτω είναι η θερμική επεξεργασία και ο διαχωρισμός με τη χρήση οργανικών διαλυτών. Απώτερος σκοπός της εφαρμογής των δύο μεθόδων διαχωρισμού ήταν η απομάκρυνση του στρώματος ρητίνης, που βρίσκεται εκατέρωθεν των φ/β κυττάρων του πάνελ και ο συνακόλουθος διαχωρισμός των στρωμάτων που εφάπτονται με αυτήν (γυαλί, φ/β κύτταρα, tedlar, ribbons).

#### 4.2.1 Απόδοση ανάκτησης ανακυκλώσιμων υλικών με τη χρήση διαλυτών

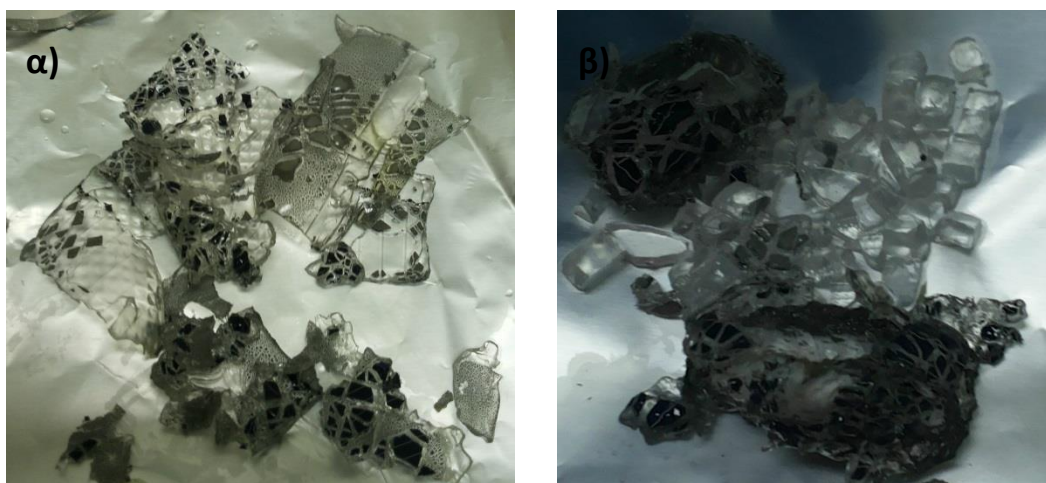
##### 4.2.1.1 Επίδραση οργανικών διαλυτών σε απόβλητο φ/β πάνελ

Οι διαλύτες που δοκιμάστηκαν για την απόσπαση των επιμέρους τμημάτων των φ/β πάνελ είναι το χουμικό οξύ και το τολουόλιο. Τα χαρακτηριστικά της συμπεριφοράς του φ/β δείγματος μετά την εφαρμογή των διαλυτών αυτών σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C), με ανάδευση στα 100 rpm, μετά τη διάρκεια 2 d, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 19**:

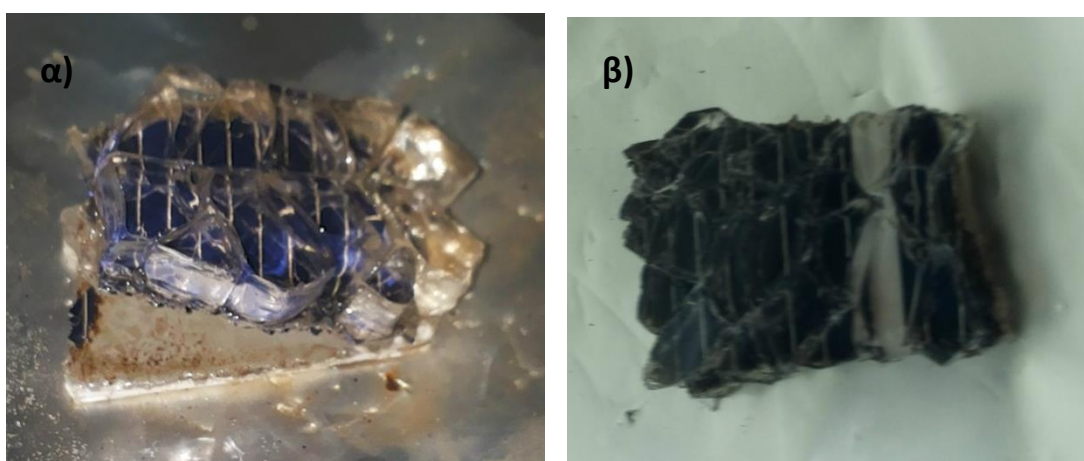
**Πίνακας 19:** Αποτελέσματα εφαρμογής διαλυτών σε δείγματα *mono(c-Si)* και *poly(c-Si)* πάνελ

Οργανικός Διαλύτης	<b>Mono(c-Si)</b> Πάνελ	<b>Poly(c-Si)</b> Πάνελ
<b>Τολουόλιο</b>	Διόγκωση Ρητίνης Ανάκτηση γυαλιού, κυψελών, tedlar, ribbons	Διόγκωση Ρητίνης Ανάκτηση γυαλιού
<b>Χουμικό Οξύ</b>	Αποκόλληση tedlar	Καμία μεταβολή

- Το τολουόλιο αναδείχθηκε αποτελεσματικότερος διαλύτης, καθώς και στα δύο είδη φ/β πάνελ προκάλεσε τη διόγκωση της ρητίνης με επακόλουθο το διαχωρισμό των επιμέρους τμημάτων (γυαλί, ribbon, tedlar, φ/β κυψέλες) στην περίπτωση του *mono(c-Si)* πάνελ (**Εικόνα 19α**), και την αποκόλληση του γυαλιού στην περίπτωση του *poly(c-Si)* πάνελ (**Εικόνα 19β**).
- Όσον αφορά το χουμικό οξύ, η επίδρασή του στο *poly(c-Si)* πάνελ μπορεί να θεωρηθεί μη αποδοτική, καθώς δεν προκλήθηκε καμία μεταβολή στο δείγμα (**Εικόνα 20β**), ενώ στη περίπτωση του *mono(c-Si)* πάνελ διαχωρίστηκε μόνο το tedlar (**Εικόνα 20α**).



**Εικόνα 19:** Επίδραση τολουολίου σε α)  $\text{mono(c-Si)}$  πάνελ και β)  $\text{poly(c-Si)}$  πάνελ



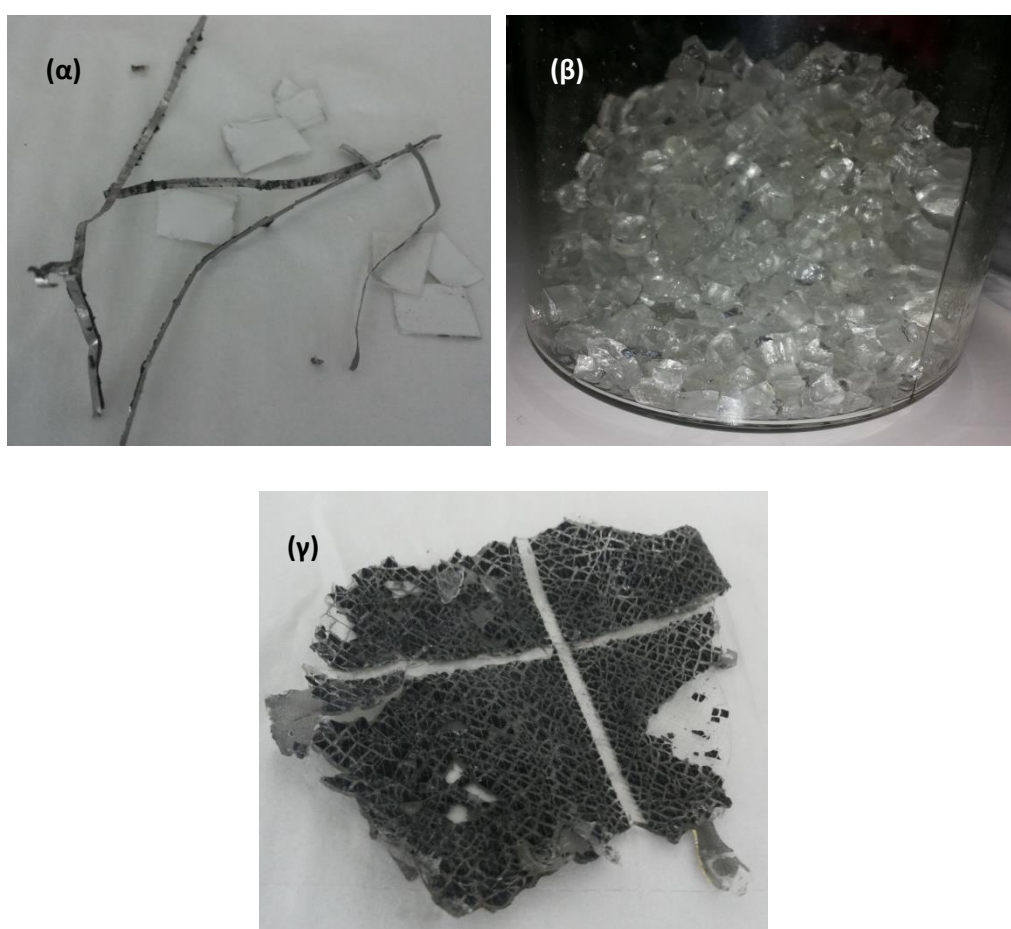
**Εικόνα 20:** Επίδραση χουμικού οξέος σε α)  $\text{mono(c-Si)}$  πάνελ και β)  $\text{poly(c-Si)}$  πάνελ

Η επιλογή χρήσης τολουολίου στην παρούσα δοκιμή βασίστηκε στα αποτελέσματα της αναζήτησης ενός διαλυτικού μέσου από τους **Kang et al., (2012)** για τη διόγκωση και εν συνεχεία διάλυση του στρώματος ρητίνης που περιέχεται σε ένα πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου.

Το τολουόλιο, λόγω της επικινδυνότητάς του, καθώς είναι τοξικό, καρκινογόνο και εύφλεκτο, δοκιμάστηκε στο φ/β δείγμα σε δύο εκδοχές: ως καθαρός διαλύτης και ως αραιωμένος διαλύτης με τη προσθήκη απιονισμένου νερού. Επιπρόσθετα, για

την διευκόλυνση της εξάπλωσής του στο δείγμα, προηγήθηκε τεμαχισμός των υπό μελέτη φ/β πλασίων σε τεμάχια διαστάσεων 10mm X 10mm περίπου.

- Η εφαρμογή καθαρού τολουολίου σε δείγμα mono(c-Si) πάνελ προκάλεσε τη διόγκωση της ρητίνης και τον επακόλουθο διαχωρισμό όλων των ανακυκλώσιμων υλικών του (Εικόνα 21).
- Αντίθετα, η εφαρμογή αραιωμένου τολουολίου σε δείγμα poly(c-Si) πάνελ δεν επέφερε αλλαγές στο δείγμα καθώς προστέθηκε πολύ μικρή ποσότητα βάσει της χαρακτηριστικής του δυσδιαλυτότητας.



**Εικόνα 21:** Ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών, α) Tedlar, ribbons, β) γυαλί και γ) ρητίνη, του mono(c-Si) πάνελ

Συμπερασματικά, το καθαρό τολουόλιο αποδείχθηκε αποδοτικότερο διαλυτικό μέσο, εφόσον η δοκιμή αραιώσής του δεν έφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Σε αντίστοιχη δοκιμή αποσύνθεσης poly(c-Si) πάνελ με χρήση τολουολίου (σε θερμοκρασία δωματίου) από τους **Kang et al., (2012)**, ο διαλύτης έδρασε σε

διάρκεια 7-14 ημερών, προκαλώντας διόγκωση σε κάποια τμήματα της ρητίνης και διάλυση σε μερικά άλλα. Συγκριτικά με αυτήν, η εφαρμογή τολουλίου στην παρούσα δοκιμή έφερε ανάλογο αποτέλεσμα, σε μικρότερο χρονικό διάστημα (εντός τριών ημερών). Αναμφίβολα, η ανάδευση του δείγματος κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος αποτέλεσε καθοριστικό παράγοντα στο χρόνο δράσης του διαλύτη. Ωστόσο, αυτό που συνέβαλλε κατά κύριο λόγο στην επίσπευση της διαδικασίας διαχωρισμού είναι ο τεμαχισμός του υλικού σε φ/β τεμάχια μικρότερου μεγέθους από εκείνα που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα των προαναφερθέντων. Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, ότι στη βιβλιογραφική μελέτη δεν αναφέρεται η ποσότητα διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε, κάτι που επίσης εκτιμάται ότι έχει άμεση σχέση (αναλογία στερεού/ υγρού). Τέλος, αν και πρόκειται για φωτοβολταϊκό απόβλητο κρυσταλλικού πυριτίου και στις δύο δοκιμές, οι διαφοροποιήσεις στο χρόνο επίδρασης του διαλύτη πιθανόν να οφείλονται στο μοντέλο του φωτοβολταϊκού, την κατασκευαστική εταιρία κλπ., στοιχεία τα οποία πρέπει να ληφθούν υπόψη.

#### ***Μηχανική αντοχή φωτοβολταϊκού κατά τη διόγκωση της ρητίνης***

Προκειμένου να ελαττωθεί η διόγκωση της ρητίνης από την εφαρμογή του τολουλίου και συνεπώς τα ανακτημένα φ/β υλικά (γυαλί, tedlar, ribbon, EVA μαζί με το φωτοβολταϊκό στοιχείο) να είναι κατά το μέγιστο δυνατό σε καλή κατάσταση για επαναχρησιμοποίηση (πχ ενιαίο γυαλί χωρίς ρωγμές κλπ.), δοκιμάστηκε η εφαρμογή τολουλίου σε φωτοβολταϊκά τεμάχια διαστάσεων 10cm x 10cm, εξοπλισμένα περιμετρικά με κλιπ.

Η συγκεκριμένη μέθοδος προτάθηκε από τους **Doi et al. (2001)** για την αποφυγή θραύσης ή παραμόρφωσης των φ/β στρωμάτων από τη διόγκωση της ρητίνης. Ωστόσο στην προκειμένη περίπτωση, η ανάκτηση ακέραιου του στρώματος γυαλιού μετά την εφαρμογή του διαλύτη δεν επιτεύχθηκε στον βαθμό που αναμενόταν, πιθανόν λόγω ρωγμών που προϋπήρχαν σε κάποια τμήματα του γυαλιού λόγω φθοράς ή παλαιότητας. Η χειρονακτική διαλογή κρίθηκε απαραίτητη τόσο για τη συλλογή του γυαλιού όσο και για τον διαχωρισμό του tedlar και της ρητίνης που δεν είχαν διαχωριστεί πλήρως. Η δυσκολία αποκόλλησής τους ενδέχεται να σχετίζεται με το είδος συγκολλητικών μέσων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή



του πάνελ. Επιπλέον, εκτιμάται ότι το μέγεθος στο οποίο τεμαχίστηκαν τα συγκεκριμένα δείγματα (μεγέθους 10cm X 10cm) επιβράδυνε τη διαδικασία, διότι ο διαλύτης ήταν σε άμεση επαφή με μικρότερη αναλογικά επιφάνεια σε σχέση με τα τεμάχια (μεγέθους 10mm X 10mm) που χρησιμοποιήθηκαν στις προηγούμενες δοκιμές. Ως επί το πλείστον, διαπιστώθηκε ότι ο τεμαχισμός του φ/β δείγματος σε τεμάχια μικρότερου μεγέθους επέφερε πιο άμεσα και ικανοποιητικά αποτελέσματα διαχωρισμού.

#### 4.2.1.2 Διερεύνηση της συμπεριφοράς του απόβλητου φ/β πάνελ σε διάλυμα γαλακτικού αιθυλεστέρα

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με χρήση γαλακτικού αιθυλεστέρα καθώς και τα αποτελέσματά τους αναλύονται στον **Πίνακα 20**:

**Πίνακας 20:** Αποτελέσματα εφαρμογής γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα poly(c-Si) πάνελ

Δείγμα poly(c-Si) πάνελ					
Δοκιμές	Στερεό/Υγρό	Θερμοκρασία(°C)	Διάρκεια(hours)	Ανάδευση(rpm)	Απόδοση
1 <sup>η</sup>	2:3	25 <sup>0</sup> C	30 d	X	Καμία μεταβολή
2 <sup>η</sup>	2:3	25 <sup>0</sup> C	30 d	500 rpm	Καμία μεταβολή
3 <sup>η</sup>	2:3	90 <sup>0</sup> C	3,5 h	X	Καμία μεταβολή
		150 <sup>0</sup> C	3 h		
4 <sup>η</sup>	2:3	150 <sup>0</sup> C	9 h	X	Μερική ανάκτηση γυαλιού
5 <sup>η</sup>	2:3	150 <sup>0</sup> C	6 h	500 rpm	Μερική ανάκτηση γυαλιού
6 <sup>η</sup>	1:3	180 <sup>0</sup> C	1,5 h	500 rpm	Πλήρης ανάκτηση γυαλιού
7 <sup>η</sup>	2:3	180 <sup>0</sup> C	1,5 h	500 rpm	Μερική ανάκτηση γυαλιού
8 <sup>η</sup>	1:2	180 <sup>0</sup> C	1,5 h	500 rpm	Πλήρης ανάκτηση γυαλιού

Η **Εικόνα 22** δείχνει την επίδραση του γαλακτικού αιθυλεστέρα στα δείγματα poly(c-Si) πάνελ για τις διάφορες παραμέτρους:

**4<sup>η</sup> δοκιμή**



**5<sup>η</sup> δοκιμή**



**6<sup>η</sup> δοκιμή**



**7<sup>η</sup> δοκιμή**



**8<sup>η</sup> δοκιμή**



**Εικόνα 22:** Αποτελέσματα εφαρμογής γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα *poly(c-Si)* πάνελ

Οι πρώτες δύο δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, με και χωρίς ανάδευση αντίστοιχα, δεν προκάλεσαν κάποια μεταβολή στο φ/β δείγμα (**1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> δοκιμή**). Το ίδιο συνέβη ακόμα και με αύξηση της θερμοκρασίας του βιοδιαλύτη αρχικά στους 90°C για 3,5h και ακολούθως στους 150°C για 3h (**3<sup>η</sup> δοκιμή**).

Οι πρώτες ενδείξεις επίδρασης του γαλακτικού αιθυλεστέρα εμφανίστηκαν ύστερα από μεγαλύτερο χρονικό διάστημα δράσης του στην θερμοκρασία των 150°C, όπου απομακρύνθηκε ένα ποσοστό γυαλιού από το δείγμα (**4<sup>η</sup> δοκιμή**).

Παρατηρώντας ότι με την πάροδο του χρόνου το πείραμα δεν παρουσίασε σημαντική εξέλιξη, κρίθηκε ότι η εφαρμογή ανάδευσης πιθανώς να ευνοούσε τη δράση του διαλύτη (**5<sup>η</sup> δοκιμή**). Μολονότι ο συγκεκριμένος ρυθμιστικός παράγοντας συμβάλει στο ρυθμό εξάπλωσης και κατανομής του διαλύτη στο δείγμα (**Kang et al., 2012**), στην προκειμένη περίπτωση δεν υπήρξε αισθητή βελτίωση του αποτελέσματος. Για το λόγο αυτό, επιχειρήθηκε η μεταβολή των

συνθηκών διεξαγωγής του πειράματος αυξάνοντας τη θερμοκρασία του διαλύτη στους 180°C και μειώνοντας την αναλογία στερεού/υγρό στο 1:3 (**6<sup>η</sup> δοκιμή**). Σε 1,5 h διεξαγωγής του πειράματος κάτω από αυτές τις συνθήκες, το γυαλί και το tedlar αποκολλήθηκαν πλήρως, δεν συνέβη όμως το ίδιο και με τα ribbons. Ωστόσο, η πλήρης απομάκρυνση του γυαλιού ήταν ένας από τους στόχους του πειράματος που επιτεύχθηκε. Κάτω από αυτές τις συνθήκες θερμοκρασίας και ανάδευσης δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες στερεού δείγματος-διαλύτη, με σκοπό την εύρεση της πιο οικονομικά και περιβαλλοντικά αποδοτικής.

Όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 22**, η αναλογία 2:3 (**7<sup>η</sup> δοκιμή**) δεν απέδωσε στον ίδιο βαθμό, καθώς διαχωρίστηκε μόνο ένα μέρος του γυαλιού και του tedlar. Αντιθέτως, η αναλογία 1:2 (**8<sup>η</sup> δοκιμή**) αποδείχθηκε η ιδανικότερη, καθώς στο διάστημα 1,5 hr υπό την θερμοκρασία των 180°C με ανάδευση στα 500 rpm επιτεύχθηκε η πλήρης αποκόλληση του γυαλιού με μικρότερη αναλογικά κατανάλωση διαλύτη.

Ακολουθεί ο **Πίνακας 21** που αφορά τις δοκιμές γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα mono(c-Si) πάνελ. Τα αποτελέσματα δράσης του διαλύτη φαίνονται στην **Εικόνα 23**:

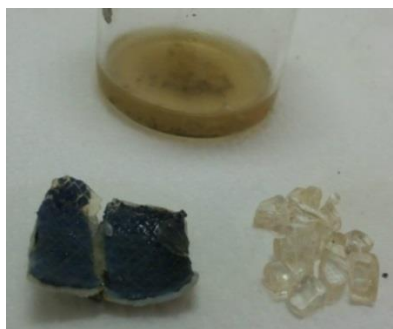
**Πίνακας 21:** Αποτελέσματα εφαρμογής γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα mono(c-Si) πάνελ

Δείγμα Mono(c-Si) πάνελ						
Δοκιμές	Είδος Διαλύτη	Στερεό/Υγρό	Θερμοκρασία(°C)	Διάρκεια(hours)	Ανάδευση(rpm)	Απόδοση
1 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	2:3	180°C	1,5 h	500 rpm	Ανάκτηση γυαλιού
2 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	1:3	180°C	1,5 h	500 rpm	Ανάκτηση γυαλιού
3 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	1:2	180°C	1,5 h	500 rpm	Μερική ανάκτηση γυαλιού
4 <sup>η</sup>	Ethyl lactate	2:3	90°C	1,5 h	500 rpm	Καμία μεταβολή
5 <sup>η</sup>	Τολουόλιο	2:3	90°C	0,5 h	500 rpm	Διαχωρισμός δομικών στοιχείων
6 <sup>η</sup>	Ethyl lactate: Τολουόλιο(1:2)	2:3	90°C	4 h	500 rpm	Διαχωρισμός δομικών στοιχείων

**1<sup>η</sup> δοκιμή**



**2<sup>η</sup> δοκιμή**



**3<sup>η</sup> δοκιμή**



**5<sup>η</sup> δοκιμή**



**6<sup>η</sup> δοκιμή**



**Εικόνα 23:** Αποτελέσματα εφαρμογής γαλακτικού αιθυλεστέρα σε δείγμα mono(c-Si) πάνελ

Έχοντας ολοκληρώσει τη διαδικασία εφαρμογής του βιοδιαλύτη στο poly(c-Si) πάνελ και έχοντας αξιολογήσει σε γενικά πλαίσια την επίδρασή του σε αυτό, επιλέχθηκαν οι δοκιμές με την καλύτερη απόδοση για να εφαρμοστούν και σε δείγμα mono(c-Si) πάνελ. Οι δοκιμές αυτές περιλάμβαναν συνθήκες θερμοκρασίας στους 180°C και ανάδευσης στα 500rpm, στον ίδιο χρόνο εκτέλεσης για διάφορες αναλογίες στερεού-διαλύτη, και τα αποτελέσματα που εξήχθησαν είναι τα εξής:

Στις αναλογίες  $S/L=2:3$  (**1<sup>η</sup> δοκιμή**) και  $S/L=1:3$  (**2<sup>η</sup> δοκιμή**) επιτεύχθηκε η αποκόλληση του γυαλιού στο μεγαλύτερο ποσοστό όπως και ο διαχωρισμός των ribbon και του tedlar. Αντιθέτως, στην αναλογία 1:2 (**3<sup>η</sup> δοκιμή**) η αποκόλληση του γυαλιού και του tedlar ήταν λιγότερο αισθητή.

Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι σε όλες τις παραπάνω δοκιμές παρατηρήθηκε χρωματισμός του διαλύτη ενδεχομένως από μεταλλικές προσμίξεις του φωτοβολταϊκού, πράγμα που υποδηλώνει ότι πραγματοποιήθηκαν χημικές αντιδράσεις που αλλοίωσαν τη σύσταση του φ/β δείγματος. Για το λόγο αυτό, η δοκιμή επαναλήφθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία ( $90^{\circ}\text{C}$ ), χωρίς ωστόσο να επιτευχθεί κάποια μεταβολή στο δείγμα (**4<sup>η</sup> δοκιμή**). Το γεγονός ότι ο γαλακτικός αιθυλεστέρας, ως μέσο διαχωρισμού του φ/β δείγματος δεν απέδωσε σε ικανοποιητικό επίπεδο, οδήγησε στην επιλογή ανάμειξής του με τολουόλιο για τη δημιουργία ενός πιο ισχυρού διαλύτη. Πρωτίστως όμως δοκιμάστηκε η επίδραση του τολουολίου στο πάνελ στη θερμοκρασία των  $90^{\circ}\text{C}$  (**5<sup>η</sup> δοκιμή**) και στη συνέχεια παρασκευάστηκε μίγμα γαλακτικού αιθυλεστέρα και τολουολίου, το οποίο εφαρμόστηκε στο φ/β δείγμα υπό τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και ανάδευσης (**6<sup>η</sup> δοκιμή**). Το συμπέρασμα που προέκυψε από αυτές τις δύο δοκιμές είναι ότι, τόσο το τολουόλιο όσο και το μίγμα γαλακτικού αιθυλεστέρα-τολουολίου προκάλεσαν την διόγκωση της ρητίνης και την επακόλουθη αποκόλληση των φ/β στρωμάτων. Ωστόσο, στην περίπτωση της ανάμειξης τολουολίου με γαλακτικό αιθυλεστέρα, ο διαχωρισμός δεν επιτεύχθηκε στον επιθυμητό βαθμό.

Ανατρέχοντας σε βιβλιογραφικές δοκιμές εφαρμογής τολουολίου σε φωτοβολταϊκό δείγμα, οι **Kang et al., (2012)**, εξασφάλισαν την διόγκωση της ρητίνης και το συνακόλουθο διαχωρισμό του γυαλιού και των φ/β κυττάρων, με ρύθμιση της θερμοκρασίας του τολουολίου στους  $90^{\circ}\text{C}$  για δύο ημέρες. Ωστόσο, διαπίστωσαν υπολείμματα της διογκωμένης ρητίνης προσκολλημένα στην επιφάνειά των φ/β κυττάρων, τα οποία και απομάκρυναν με θερμική κατεργασία τους σε κλίβανο στους  $600^{\circ}\text{C}$  για μία ώρα, παρουσία αδρανούς αερίου. Μολονότι το αποτέλεσμα εφαρμογής τολουολίου στην παρούσα δοκιμή ήταν παρόμοιο, με τη ρητίνη να έχει παραμείνει στην επιφάνεια των φ/β κυττάρων, προτιμήθηκε να μην

πραγματοποιηθεί μετέπειτα θερμική επεξεργασία, για να αποφευχθεί η έκλυση απαερίων από τη εξάτμιση του εναπομείναντος διαλύτη.

**Συμπερασματικά**, ο γαλακτικός αιθυλεστέρας έδρασε αποτελεσματικότερα στο poly(c-Si) πάνελ, επιφέροντας πλήρη αποστρωματοποίησή του. Όσον αφορά το mono(c-Si) πάνελ, η χρήση γαλακτικού αιθυλεστέρα δεν απέδωσε σε ικανοποιητικό βαθμό, αλλά ο συνδυασμός του με τολουόλιο, επέδρασε θετικά στη διαδικασία επεξεργασίας του φ/β πλαισίου. Η διαφορετική επίδραση του βιοδιαλύτη στο mono(c-Si) πάνελ ενδέχεται να οφείλεται σε μικρές διαφοροποιήσεις στη σύσταση του συγκεκριμένου πάνελ ανάλογα με την κατασκευαστική εταιρεία, το έτος κατασκευής του, καθώς και το είδος συγκολλητικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του. Παρά ταύτα, η επιλογή βιοδιαλύτη εξακολουθεί να αποτελεί μια οικολογική λύση, λόγω της περιορισμένης τοξικότητάς του και της ιδιότητάς του να μπορεί να αποικοδομείται και να ανακυκλώνεται.

**Συνοπτικά**, οι ιδανικές παράμετροι για την βέλτιστη απόδοση του γαλακτικού αιθυλεστέρα είναι:

- **Για το Mono(c-Si) πάνελ:** διάλυμα γαλακτικού αιθυλεστέρα-τολουολίου, αναλογία στερεού δείγματος/διαλύτη= 2:3, θερμοκρασία 90<sup>0</sup>C, ανάδευση στα 500 rpm, διάρκεια: 4 h.
- **Για το Poly(c-Si) πάνελ:** διάλυμα γαλακτικού αιθυλεστέρα, αναλογία στερεού δείγματος/διαλύτη= 1:2, θερμοκρασία 180<sup>0</sup>C, ανάδευση στα 500 rpm, διάρκεια: 1,5 h.

#### **4.2.2 Απόδοση ανάκτησης ανακυκλώσιμων υλικών με θερμική μέθοδο**

Η έκθεση των υπό μελέτη δειγμάτων σε υψηλή θερμοκρασία αποτέλεσε τη δεύτερη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάκτηση των επιμέρους τμημάτων του. Χρησιμοποιήθηκε κλίβανος για μία ώρα υπό τη θερμοκρασία των 550<sup>0</sup>C. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκάλεσε την εξάτμιση της ρητίνης (EVA) και τον ακόλουθο διαχωρισμό του γυαλιού, των κυψελών πυριτίου, των ribbons, καθώς και την απανθράκωση του tedlar.

Παρόμοιο αποτέλεσμα είχε το πείραμα των **Tammaro et al., (2015)**, καθότι στα πλαίσια της θερμικής κατεργασίας poly(c-Si) πάνελ (διαστάσεων 10 X 10 cm) σε κλίβανο, η αύξηση της θερμοκρασίας από 20 σε 600 °C, προκάλεσε την αποσύνθεση της ρητίνης EVA και του Tedlar στους 350 και 450 °C, αντίστοιχα καθώς και το διαχωρισμό των υπόλοιπων συστατικών (στερεό υπόλειμμα, μεταλλικά ηλεκτρόδια, φ/β κυψέλες, γυαλί), στη διάρκεια των 30 λεπτών που έλαβε χώρα το πείραμα.

Σε αντίστοιχη βιβλιογραφική μελέτη, οι **Klugmann-Radziemska et al., (2010)** επιβεβαιώνουν ότι με τη θερμική αποσύνθεση (c-Si) πάνελ επιτυγχάνεται η απομάκρυνση της ρητίνης και ο διαχωρισμός του γυαλιού, του tedlar, του χάλυβα, του χαλκού και των πλαστικών στοιχείων.

Συνοψίζοντας, διαπιστώνεται ότι με τη θερμική επεξεργασία του φωτοβολταϊκού, το οργανικό μέρος του δείγματος που εκπροσωπείται κυρίως από ρητίνη EVA, απομακρύνεται αποτελεσματικά. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή πιθανόν να συνοδεύεται από απελευθέρωση μετάλλων στην αέρια φάση, κάποια από τα οποία ενδέχεται να είναι επικίνδυνα (**Tammaro et al., 2015**). Επίσης, επιβεβαιώνεται από βιβλιογραφικές μελέτες ότι το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει από την καύση του δείγματος περιέχει μέταλλα, κάποια από τα οποία μπορεί να είναι πολύτιμα (πχ Ag, Cu). Τέλος, όπως υποστηρίζουν οι **Tammaro et al., (2015)**, η συμπεριφορά των φωτοβολταϊκών πάνελ στην θερμική αποσύνθεση παρουσιάζει μεταβλητότητα (ως προς την ποσότητα και τη ποιότητα του ανακτημένου υλικού), η οποία διαμορφώνεται ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του πειράματος, την τεχνολογία αλλά και τη διαφορετική σύσταση κάθε φ/β πλαισίου.

#### **4.2.2.1 Αποτελέσματα κοσκίνισης**

Μετά την ολοκλήρωση της θερμικής διαδικασίας, ακολούθησε κοσκίνισμα του ανακτημένου υλικού από κάθε είδος φωτοβολταϊκού. Τα δείγματα του mono(c-Si) πάνελ, που προέκυψαν από τα κόσκινα κοκκομετρίας διαφορετικής διατομής παρουσιάζονται στην **Εικόνα 24**:

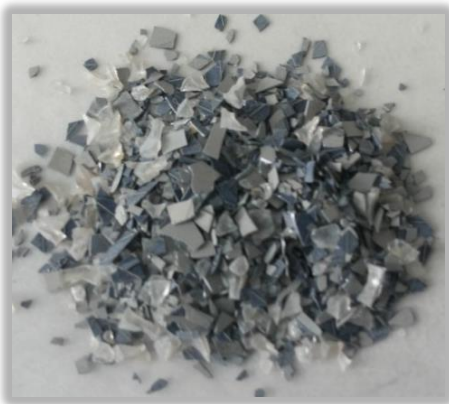
i)  $d > 5\text{mm}$



ii)  $2\text{mm} < d < 5\text{mm}$



iii)  $0,5\text{mm} < d < 2\text{mm}$



iv)  $0,18\text{mm} < d < 0,5\text{mm}$



v)  $d < 0,18\text{mm}$



**Εικόνα 24:** Αποτελέσματα κοσκίνησης δείγματος  $\text{poly(c-Si)}$  πάνελ μετά την θερμική αποσύνθεση

Ακολουθώς, τα διαχωρισμένα υλικά από την κοσκίνηση του  $\text{poly(c-Si)}$  πάνελ παρουσιάζονται στην **Εικόνα 25**:



i)  $d > 5\text{mm}$



ii)  $2\text{mm} < d < 5\text{mm}$



iii)  $0,5\text{mm} < d < 2\text{mm}$



iv)  $0,18\text{mm} < d < 0,5\text{mm}$



v)  $d < 0,18\text{mm}$



**Εικόνα 25:** Αποτελέσματα κοσκίνησης δείγματος  $\text{poly(c-Si)}$  πάνελ μετά την θερμική αποσύνθεση

Από τη διαδικασία, διαπιστώθηκε με γυμνό μάτι ότι η κοσκίνηση βοήθησε στο διαχωρισμό των υλικών. Τα δείγματα i) και ii) με τη μεγαλύτερη διάμετρο, αποτελούνται κυρίως από το γυαλί και τα ribbons του πάνελ, τα δείγματα iii) και iv) περιέχουν κυρίως τμήματα των φ/β κυψελών, ενώ το δείγμα με τη μικρότερη διάμετρο v) περιλαμβάνει την τέφρα και τυχόν προσμίξεις που προέκυψαν με τη θερμική επεξεργασία των πάνελ.

Με τη χρήση μικροσκοπίου επιβεβαιώθηκε ότι τα δύο δείγματα iii) και iv) είχαν μεγαλύτερο ποσοστό φ/β κυψέλης. Προκειμένου να διαπιστωθεί και χημικά κατά πόσον ανακτήθηκε το φ/β κύτταρο με τη μέθοδο κοσκινίσματος, τα δείγματα που προέκυψαν από τα δύο κόσκινα αναλύθηκαν με την τεχνική ICP-MS.

#### **4.2.2.2 Επιβεβαίωση διαδικασίας κοσκίνησης**

Για την εξακρίβωση της διαδικασίας διαχωρισμού με τη μέθοδο κοσκινίσματος, πραγματοποιήθηκε χώνευση και φασματομετρική ανάλυση δύο διαδοχικών δειγμάτων i)  $0,18 < d < 0,5 \text{ mm}$  και ii)  $0,5 < d < 2 \text{ mm}$ ), στα οποία ήταν συγκεντρωμένο το μεγαλύτερο μέρος φ/β κυψελών. Για να γίνει η σύγκριση εφικτή, αναλύθηκε επίσης χωριστά το δείγμα γυαλιού και το δείγμα κυψέλης. Η σύγκριση θα ήταν εφικτή με κριτήριο την ύπαρξη ενός μετάλλου στο δείγμα κυψέλης το οποίο δεν απαντάται στο γυαλί, έτσι ώστε να διαπιστωθεί πόσο συμβάλλει το κοσκίνισμα στο διαχωρισμό των δύο συστατικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 22** και τον **Πίνακα 23**:

**Πίνακας 22:** Στοιχειακή ανάλυση κοσκινισμένου δείγματος μονο(c-Si) πάνελ (mg/kg)

Δείγματα Μονο(c-Si) πάνελ μετά από κοσκίνηση				
Στοιχείο	0,5mm<d<2mm	0,18mm<d<0,5mm	Κυψέλες	Γυαλί
Li	0,536±0,004	0,769±0,001	0,769±0,005	0,023±0,000
B	3,581±0,241	5,226±0,146	7,346±0,035	2,010±0,085
Na	<DL	<DL	990,000±24,156	2160,000±19,224
Mg	204,078±0,878	294,779±0,354	113,376±0,091	476,181±0,714
Al	8003,207±57,623	11731,974±25,810	12368,593±71,738	318,309±5,220
Si	68,184±0,089	659,114±0,791	159,097±0,095	431,833±1,771
K	5798,049±569,948	5021,695±479,572	6208,199±524,593	5932,812±574,296
Ca	1521,749±32,870	2384,831±28,379	1930,578±24,132	1703,451±4,599
Ti	99,917±1,709	150,164±2,883	77,739±0,529	3,350±0,360
V	2,892±0,114	4,485±0,070	1,475±0,121	<DL
Cr	326,020±1,141	276,956±0,803	116,071±0,267	214,881±0,451
Mn	22,254±6,360	17,593±1,597	15,088±0,646	124,725±0,524
Fe	642,167±17,531	596,298±9,004	321,084±8,284	596,298±4,949
Co	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	129,688±2,749	125,819±2,063	46,431±1,360	114,971±1,069
Cu	46,981±0,827	283,167±2,067	66,518±2,082	258,048±2,168
Zn	103,076±2,288	141,218±0,565	154,392±2,470	206,547±4,337
As	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	<DL	<DL	<DL	<DL
Sr	81,003±0,948	158,583±2,965	140,527±0,689	2,926±0,242
Y	<DL	<DL	<DL	<DL
Zr	3,780±0,696	<DL	<DL	44,685±0,934
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL
Sn	283,908±5,650	1150,254±1,955	367,345±12,012	130,708±1,738
Sb	6,917±0,341	31,076±0,193	5,660±0,089	91,184±1,030
Cs	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	584,759±12,397	1093,173±6,231	123,480±1,383	15,712±0,350
Hg	<DL	<DL	<DL	<DL
Pb	619,114±6,686	2009,199±14,466	576,881±1,904	<DL
Bi	674,864±5,399	1219,595±8,903	1153,763±10,845	20,306±3,470
U	<DL	<DL	<DL	<DL

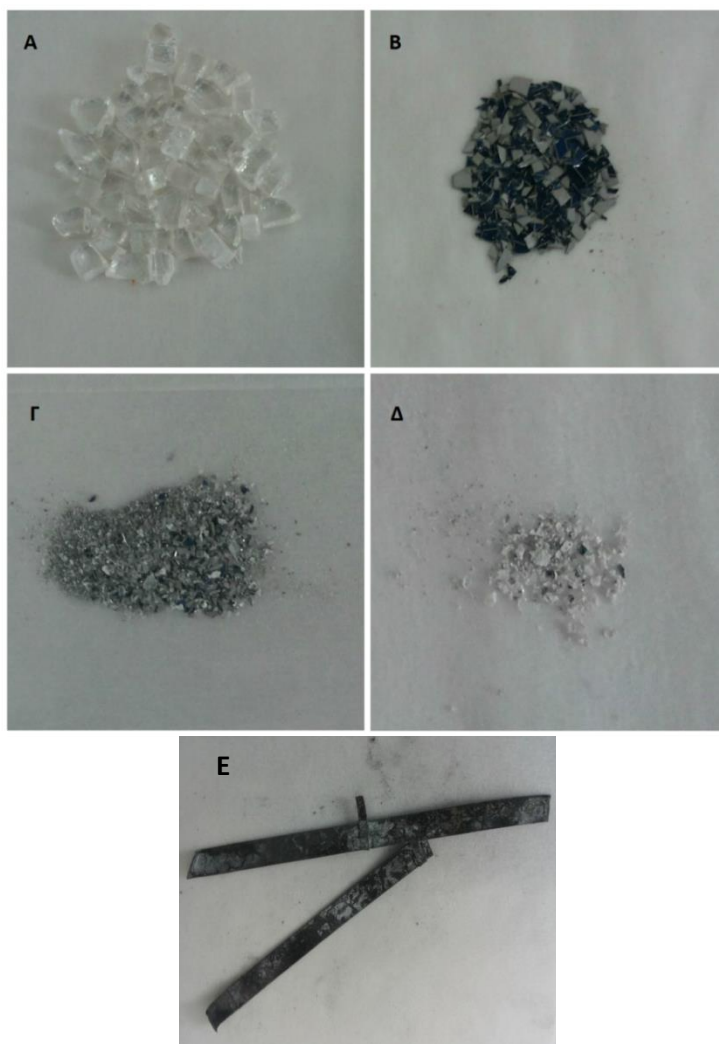
**Πίνακας 23:** Στοιχειακή ανάλυση κοσκινισμένου δείγματος mono(c-Si) πάνελ (mg/kg)

Δείγματα Poly(c-Si) πάνελ μετά από κοσκίνιση				
Στοιχείο	0,5mm<d<2mm	0,18mm<d<0,5mm	Κυψέλες	Γυαλί
Li	0,256±0,002	0,210±0,000	0,349±0,001	0,582±0,010
B	13,668±1,016	9,319±0,313	20,868±1,252	40,237±5,778
Na	<DL	<DL	<DL	2025,000±36,045
Mg	113,376±0,215	113,376±0,045	113,376±0,283	249,428±3,816
Al	12459,538±73,511	7684,898±29,971	16461,142±334,161	682,091±55,590
Si	68,184±0,075	386,377±0,657	159,097±0,509	204,553±0,757
K	5683,793±518,362	5478,718±515,547	6999,201±802,808	5672,075±636,407
Ca	1885,152±19,983	1748,876±21,336	2430,257±61,729	1294,623±29,388
Ti	287,968±4,003	1049,878±2,205	75,891±2,899	18,713±4,946
V	3,187±0,141	<DL	2,184±0,229	<DL
Cr	286,480±0,945	147,789±0,916	123,554±0,568	308,078±1,232
Mn	30,060±9,147	18,176±2,690	24,234±2,760	273,918±145,587
Fe	733,905±35,301	504,560±11,201	825,643±20,889	1330,203±404,781
Co	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	114,833±1,941	61,770±1,557	43,460±0,291	184,825±2,366
Cu	198,508±3,514	684,950±1,575	101,347±1,003	131,641±236,054
Zn	122,419±1,591	110,922±1,786	135,692±4,424	236,054±6,090
As	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	<DL	<DL	<DL	<DL
Sr	8,227±0,766	7,951±0,176	13,307±0,410	6,571±1,618
Y	<DL	<DL	<DL	<DL
Zr	<DL	<DL	6,255±0,629	5,085±0,688
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL
Sn	429,964±12,641	2062,198±11,342	432,866±9,610	312,371±69,534
Sb	24,159±0,285	25,469±0,280	24,368±0,017	30,657±0,248
Cs	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	27,053±2,749	42,100±0,754	19,529±1,250	86,193±43,019
Hg	<DL	<DL	<DL	<DL
Pb	678,419±6,038	2948,653±3,538	418,958±2,346	<DL
Bi	235,370±2,613	226,562±1,133	241,582±2,247	5,980±0,050
U	<DL	<DL	<DL	<DL

Παρόλο που αναλύθηκε πληθώρα μετάλλων, διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχει κάποιο στοιχείο το οποίο θα μπορούσε να αποτελέσει τη βάση για σύγκριση των δειγμάτων. Άρα αν και η κοσκίνιση προέβη σε αποτελέσματα, δεν μπορούν να θεωρηθούν ακριβή ώστε να προσδιοριστούν με κάποιο ποσοστό ανάκτησης ανά διάμετρο κοσκίνου.

#### 4.2.2.3 Εκτίμηση ποσοστού ανάκτησης γυαλιού

Δεδομένου ότι με τη μέθοδο της κοσκίνησης δεν ήταν δυνατός ο ακριβής υπολογισμός του ποσοστού διαχωρισμού-ανάκτησης του γυαλιού, έγινε εκτίμηση του ποσοστού αυτού με βάση το βάρος. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τις υποδείξεις της Ευρωπαϊκής Οδηγίας που αφορά τους στόχους για ανακύκλωση των αποβλήτων βάσει του βάρους. Για το σκοπό αυτό, ζυγίστηκε το συνολικό δείγμα πριν την θερμική διαδικασία, καθώς και τα βάρη των ανακτημένων φ/β στοιχείων μετά από αυτήν. Τα στοιχεία αυτά είναι το γυαλί (**Εικόνα 26Α**), τα ribbons (**Εικόνα 26Ε**), οι φ/β κυψέλες (**Εικόνα 26Β**), στερεό υπόλειμμα (πούδρα) που προέκυψε από την καύση του tedlar (**Εικόνα 26Δ**), καθώς και προσμίξεις από διάφορα υλικά του πάνελ που δεν κατάφεραν να διαχωριστούν με χειρονακτική διαλογή (**Εικόνα 26Γ**).



**Εικόνα 26:** Ανακτήσιμα υλικά φωτοβολταϊκού κρυσταλλικού πυριτίου με τη μέθοδο θερμικής αποσύνθεσης

Επίσης, υπολογίστηκε η απώλεια βάρους με την αύξηση της θερμοκρασίας (πτητική ύλη). Για τον προσδιορισμό της αφαιρέθηκε το αθροιστικό βάρος των διαχωρισμένων φ/β συστατικών που προέκυψαν μετά την καύση, από το αρχικό βάρος του φ/β δείγματος. Το κλάσμα αυτό αντιπροσωπεύει κατά κύριο λόγο τη ρητίνη EVA που εξατμίστηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας στον κλίβανο και το tedlar.

Στον **Πίνακα 24** παρατίθεται το ποσοστό ανακτώμενης ποσότητας γυαλιού από τα δύο είδη φωτοβολταϊκών πάνελ στα οποία εφαρμόστηκε θερμική επεξεργασία.

**Πίνακας 24:** Ποσοστό ανάκτησης γυαλιού, μετά από θερμική αποσύνθεση φ/β πάνελ

Ποσοστό (%)	Μονο(c-Si) πάνελ	Poly(c-Si) πάνελ
Ανάκτηση Γυαλιού	89	84
Απόβλητα καύσης	10	14

- Το γυαλί του μονο(c-Si) πάνελ ανακτήθηκε σε ποσοστό 89%, ενώ ένα 10% του συνολικού φ/β δείγματος που τοποθετήθηκε στον κλίβανο εξατμίστηκε κατά τη θερμική διαδικασία.
- Η ανάκτηση γυαλιού από το poly(c-Si) πάνελ επιτεύχθηκε σε ποσοστό 84%, ενώ το 14% του συνολικού φ/β δείγματος που τοποθετήθηκε στον κλίβανο συνιστά τις απώλειες κατά τη θερμική διαδικασία.

Οι αποκλίσεις στα ποσοστά των δύο φωτοβολταϊκών είναι πολύ μικρές και δύναται να οφείλονται στο τρόπο που συλλέχθηκαν τα ανακτήσιμα υλικά, ο οποίος βασίστηκε στη χειρονακτική διαλογή.

#### Σύγκριση με την Οδηγία 2012/19 / ΕΕ

Τον Ιούλιο του 2012, η Οδηγία 2012/19 / ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) συμπεριέλαβε τα φ/β πάνελ στον ηλεκτρονικό εξοπλισμό και καθιέρωσε τα ποσοστά για την ανάκτηση και ανακύκλωσή τους. Σύμφωνα λοιπόν με την Οδηγία αυτή, η ανάκτηση φ/β υλικών θα πρέπει να επιτυγχάνεται στο 75%

από το 2012 έως το 2015, με απώτερο σκοπό να φτάσει τα 85% έως το 2018. (Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 24/7/2012).

Στον **Πίνακα 25** παρατίθενται τα επιτεύγματα της παρούσας μελέτης αναφορικά με τα ποσοστά ανάκτησης γυαλιού που επιτεύχθηκαν σε εργαστηριακό επίπεδο σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ποσοστά ανάκτησης που έχει ορίσει η Οδηγία:

***Πίνακας 25:** Αποτελέσματα παρούσας εργασίας- Ποσοστά ανάκτησης σύμφωνα με την Οδηγία 2012/19/EK*

Ποσοστό (%)	Μονο(c-Si) φωτοβολταϊκό	Poly(c-Si) φωτοβολταϊκό	Στόχοι Οδηγίας έως το 2015	Στόχοι Οδηγίας έως το 2018
Ανάκτηση Γυαλιού	89	84	75	85

Συγκρίνοντας τα ποσοστά ανάκτησης γυαλιού που επιτεύχθηκαν εργαστηριακά, με τα ποσοστά ανάκτησης που έχουν θεσπιστεί από την *Οδηγία 2012/19/EK* ανά συσκευή, διαπιστώνεται ότι ικανοποιούνται πλήρως οι υφιστάμενοι στόχοι της Οδηγίας τη δεδομένη στιγμή. Ωστόσο, το Μονο(c-Si) πάνελ καλύπτει ήδη και τους ανερχόμενους στόχους που έχουν τεθεί προς επίτευξη έως το 2018.

Επομένως διαπιστώνεται, βάσει των παραπάνω, ότι η θερμική επεξεργασία που εφαρμόστηκε αποτελεί μία μέθοδο διαχείρισης φ/β πάνελ που ανταποκρίνεται στις κατευθυντήριες γραμμές που έχει θεσπίσει η Οδηγία.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η Οδηγία αφορά ποσοστό ανάκτησης από το συνολικό αρχικό βάρος της συσκευής. Στην παρούσα μελέτη το ποσοστό αφορά το πάνελ χωρίς το Al πλαίσιο και χωρίς το κουτί σύνδεσης. Ωστόσο, δεδομένου ότι πραγματοποιήθηκε ορθή αποσυναρμολόγηση τόσο το Al πλαίσιο, όσο και το κουτί σύνδεσης μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν.

#### Σύγκριση με βιβλιογραφία

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (**Paiano, 2015**), το μέσο ποσοστό ανάκτησης του γυαλιού από φ/β πάνελ είναι 95%. Ειδικότερα, στην περίπτωση των φωτοβολταϊκών κρυσταλλικού πυριτίου, η συνολική ανάκτηση ανέρχεται στο 90%,

ενώ το υπόλοιπο 10% αντιπροσωπεύει ουσίες που αποβάλλονται κατά την καύση του υλικού στο κλίβανο. Το ποσοστό αυτό αναφέρεται στα πολυμερή υλικά, συμπεριλαμβανομένης της ρητίνης και tedlar, που τυπικά απομακρύνονται από τα φ/β κύτταρα κατά τη θερμική αποσύνθεση. Παρακάτω (**Πίνακας 26**) γίνεται συσχέτιση των βιβλιογραφικών ποσοστών με την ανάκτηση που επιτεύχθηκε στο εργαστήριο:

**Πίνακας 26:** Αποτελέσματα παρούσας εργασίας-Βιβλιογραφικά στοιχεία για (c-Si) πάνελ εκφρασμένα σε ποσοστό (%)

Ποσοστό (%)	Mono(c-Si) πάνελ	Poly(c-Si) πάνελ	Βιβλιογραφικές Τιμές (Paiano, 2015)
Ανάκτηση Γυαλιού	89	84	90
Απόβλητα καύσης	10	14	10

Σε γενικές γραμμές, το συμπέρασμα που καταδεικνύεται είναι πως η ανάκτηση γυαλιού που επιτεύχθηκε στις εργαστηριακές συνθήκες που περιγράφηκαν, προσεγγίζει τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές, που αναφέρονται, όχι σε εργαστηριακές δοκιμές, αλλά αποδόσεις στη βιομηχανική ανακύκλωση από εταιρείες που αναλαμβάνουν τη διαχείριση των φ/β πάνελ. Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται, αποδίδονται κυρίως στο γεγονός ότι το γυαλί μετά το διαχωρισμό συλλέχθηκε χειρωνακτικά και με οπτική διαλογή. Τα αποτελέσματα της μεθόδου κρίθηκαν ικανοποιητικά και ενθαρρυντικά για μελλοντική διεξοδική μελέτη.

#### Χαρακτηρισμός ανακτώμενου γυαλιού μετά από χρήση διαλύτη & θερμική μέθοδο

Το γυαλί που ανακτήθηκε με τη μέθοδο εφαρμογής τολουολίου καθώς και το ανακτώμενο γυαλί από τη θερμική επεξεργασία των πάνελ στον κλίβανο, αναλύθηκαν με τη μέθοδο ICP-MS προκειμένου να διαπιστωθεί αν επηρεάστηκε η σύστασή του. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης παρατίθενται στη συνέχεια στον **Πίνακα 27**.

Για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων τα δείγματα γυαλιού κωδικοποιήθηκαν όπως φαίνεται παρακάτω:



Ονομασία δείγματος	Συμβολισμός
Γυαλί από πάνελ μονοκρυσταλλικού πυριτίου	Mono(c-Si) γυαλί
Γυαλί από πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου	Poly(c-Si) γυαλί

**Πίνακας 27:** Σύγκριση στοιχειακής ανάλυσης Mono (c:Si) γυαλιού και Poly (c:Si) γυαλιού μετά από εφαρμογή διαλύτη με την αντίστοιχη μετά από θερμική αποσύνθεση του φ/β πλαισίου

Στοιχείο	Mono (c:Si) γυαλί μετά από χρήση διαλύτη	Mono (c:Si) γυαλί μετά από θέρμανση στον κλίβανο	Poly (c:Si) γυαλί μετά από χρήση διαλύτη	Poly (c:Si) γυαλί μετά από θέρμανση στον κλίβανο
Al	666,842±33,409	318,309±5,220	755,754±25,620	682,091±55,590
Si	713,908±11,708	431,833±1,771	669,289±5,488	204,553±0,757
Cr	187,676±2,984	214,725±0,451	277,373±1,082	308,078±1,232
Cu	217,801±1,895	258,048±2,168	150,868±0,060	131,641±0,908
Zn	477,847±21,264	206,547±4,337	194,867±10,815	236,054±6,090
Ga	<DL	<DL	<DL	<DL
Ge	<DL	<DL	<DL	<DL
As	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	<DL	<DL	<DL	<DL
In	<DL	<DL	<DL	<DL
Sn	138,648±7,640	130,708±1,738	116,838±5,526	312,371±69,534
Pb	13,863±2,172	<DL	3,781±1,768	<DL

#### Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης ανακτημένου γυαλιού

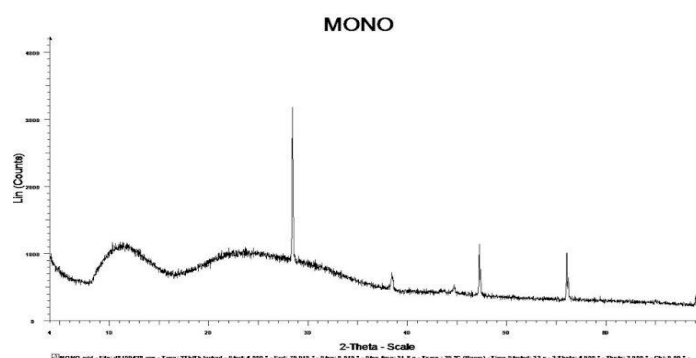
Διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων στοιχείων στο ανακτώμενο γυαλί από τις δύο μεθόδους είναι εμφανώς χαμηλότερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις που αφορούν το συνολικό φ/β πλαίσιο και παρατέθηκαν στο **κεφάλαιο 4.1.1**. Αυτό θεωρείται λογικό, δεδομένου ότι το γυαλί αποτελεί μόνο ένα τμήμα του συνολικού εξεταζόμενου πάνελ, ενώ το τελευταίο αφορά τις συγκεντρώσεις όλων των επιμέρους στρωμάτων για κάθε στοιχείο.

Συσχετίζοντας τις συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων στοιχείων από τα στρώματα γυαλιού των δύο πλαισίων, παρατηρείται ότι κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα για τα

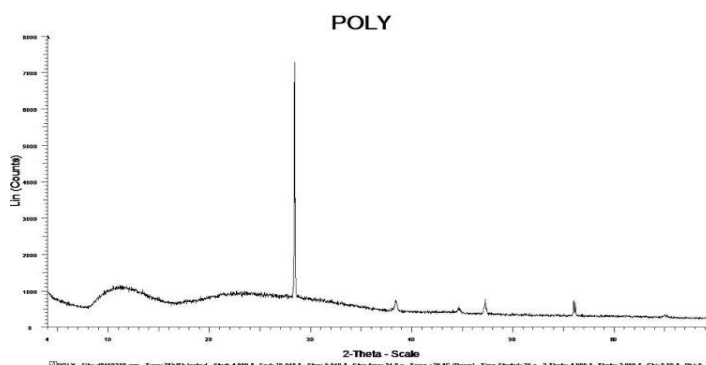
δύο είδη. Αυτό υποδηλώνει ότι η θερμική επεξεργασία δεν επέφερε κάποιου είδους αλλοίωση στο γυαλί. Η χημική σύσταση του γυαλιού διατηρήθηκε. Η επίδραση της θερμοκρασίας δεν επέφερε κάποια αλλαγή.

#### Ιδιότητες ανακτημένου γυαλιού

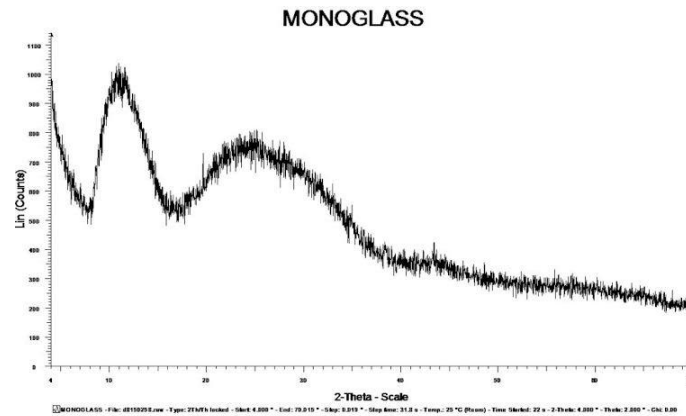
Η ποιότητα του γυαλιού και η πιθανή αλλοίωσή του προσδιορίστηκε και εξακριβώθηκε με ανάλυση XRD στο υλικό. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD πριν τη θερμική επεξεργασία για το μονο(c-Si) πάνελ (**Διάγραμμα 27**) και το poly(Si) πάνελ (**Διάγραμμα 28**) καθώς και τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το ανακτημένο γυαλί του μονο(c-Si) πάνελ (**Διάγραμμα 29**) και του poly(Si) πάνελ (**Διάγραμμα 30**) που προέκυψε μετά τη θερμική μέθοδο.



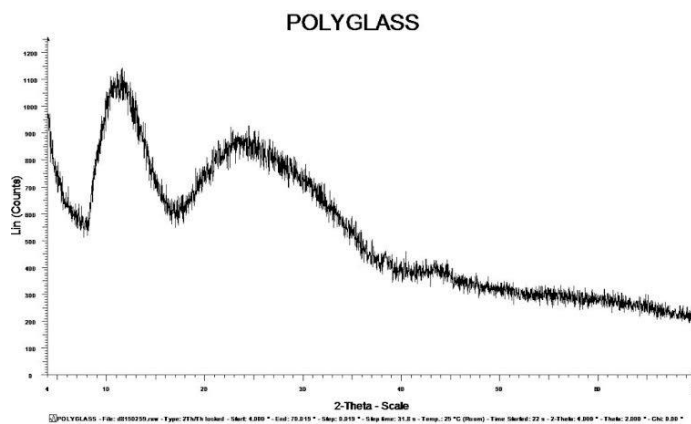
**Εικόνα 27:** Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για το δείγμα μονο(c-Si) πάνελ



**Εικόνα 28:** Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για το δείγμα poly(Si) πάνελ



**Εικόνα 29:** Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για το δείγμα *mono(c-Si)* γυαλιού



**Εικόνα 30:** Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για το δείγμα *poly(Si)* γυαλιού

Η ύπαρξη κορυφών (peaks) στα **Διαγράμματα 27 και 28** συνεπάγεται ενδεχόμενη ύπαρξη μεταλλικών στοιχείων στα εξεταζόμενα δείγματα. Αντίθετα, τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD για το ανακτημένο γυαλί του *mono(c-Si)* πάνελ (**Διάγραμμα 29**) και του *poly(Si)* πάνελ (**Διάγραμμα 30**) αποδεικνύει την ανάκτηση ενός καθαρά άμορφου υλικού (χωρίς μεταλλικές προσμίξεις). Το γυαλί μετά τη θερμική επεξεργασία είναι επαναχρησιμοποιήσιμο ως cullents.

### Παρατηρήσεις:

Όσον αφορά τη σύγκριση ανακυκλώσιμου γυαλιού από εκχύλιση με διαλύτη και ανακτώμενου γυαλιού από θερμική μέθοδο, παρατηρείται ομοιότητα στις συγκεντρώσεις, όπως ήδη αναφέρθηκε. Ωστόσο, μετά από τη θερμική επεξεργασία **η μη ανισχνεύσιμη συγκέντρωση μολύβδου προκαλεί προβληματισμό.** Ενδεχομένως να οφείλεται σε σφάλμα, εφόσον οι συγκεντρώσεις ήταν μικρές για τον μόλυβδο και στην περίπτωση εκχύλισης του δείγματος με διαλύτη. Διαφορετικά, εγείρεται το ερώτημα αν υπάρχει περίπτωση να διέφυγε με μορφή σωματιδίων στα οποία προσκολλήθηκε ο Pb. Πρέπει να σημειωθεί ότι μέχρι σήμερα υπάρχει έλλειψη πειραματικών δεδομένων σχετικά με τις πιθανές εκπομπές από διαδικασίες ανακύκλωσης των φωτοβολταϊκών πάνελ μέσω θερμικής επεξεργασίας.

#### **4.2.3 Σύγκριση μεθόδων διαχωρισμού**

Συνοπτικά, οι μέθοδοι διαχωρισμού που εξετάστηκαν στη παρούσα μελέτη είναι η χρήση οργανικών διαλυτών και η θερμική επεξεργασία. Καθεμία από τις προαναφερθείσες μεθοδολογίες χαρακτηρίζεται από πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, τα οποία εντοπίστηκαν και συνοψίζονται παρακάτω:

- ❖ Όσον αφορά τη χρήση οργανικών διαλυτών, πρόκειται για μία μέθοδο αρκετά αποτελεσματική που ενέχει όμως οικονομικό και περιβαλλοντικό αντίκτυπο: Το **οικονομικό κόστος** περιλαμβάνει τις **δαπάνες για την αγορά του διαλύτη** που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό, η απαιτούμενη ποσότητα του οποίου μεταβάλλεται ανάλογα με τη δραστικότητα που παρουσιάζει και την ποσότητα/ποιότητα του δείγματος προς επεξεργασία. Το **περιβαλλοντικό κόστος** έγκειται στο γεγονός ότι **μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, ο διαλύτης αποτελεί πρόσθετο απόβλητο, καθώς η σύστασή του έχει μεταβληθεί και οι ιδιότητές του ενδέχεται να έχουν αποδυναμωθεί (φυσική μείωση της απόδοσης του διαλύτη).** Κατόπιν τούτου, το απόβλητο αυτό είτε πρέπει να απορριφθεί με ασφάλεια, είτε να ανακυκλωθεί με τρόπο ανάλογο, ώστε να υπάρχει δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του. Η τελευταία αποτελεί την ιδανική επιλογή σε μία κατ' εξακολούθηση εφαρμογή της μεθόδου, καθότι μειώνει σημαντικά την

ποσότητα του διαλύτη που καταναλώνεται για τις ανάγκες του διαχωρισμού και κατά συνέπεια τις δαπάνες της μεθόδου.

- ❖ Συσχετίζοντας τα τρία είδη διαλυτών που δοκιμάστηκαν για τον διαχωρισμό των επιμέρους στρωμάτων του φωτοβολταϊκού, συνάγεται το πόρισμα ότι το τολουόλιο επιφέρει αποδοτική ανάκτηση των φ/β στοιχείων, ωστόσο η τοξικότητα που παρουσιάζει ο συγκεκριμένος διαλύτης τον καθιστά επιβλαβή για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Από την άλλη πλευρά, ο γαλακτικός αιθυλεστέρας είναι ένας περιβαλλοντικά φιλικός διαλύτης, ο οποίος έχει την ιδιότητα να ανακυκλώνεται ενώ ταυτόχρονα πλησιάζει την απόδοση του τολουολίου. Επιπρόσθετα, η χρήση της διάταξης 'Ace Allihn Condenser with Ace-Thred hose connections' για την εφαρμογή των διαλυτών, περιορίζει το ενδεχόμενο εξάτμισής τους και τις ακόλουθες εκλυόμενες εκπομπές, με μικρή ενεργειακή κατανάλωση. **Σε βιομηχανικό επίπεδο (εφαρμογή της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντίστοιχα κλειστά συστήματα (δεξαμενές) με ψυκτικό μέσο ώστε να αποφεύγεται η διαρκής ανανέωση του διαλύτη αποφέροντας μεγαλύτερα κέρδη και επομένως ενισχυμένα κίνητρα.**
- ❖ Αναφορικά με τη μέθοδο της **θερμικής επεξεργασίας**, η εναλλακτική αυτή είναι εξίσου **αποδοτική** με τη χρήση διαλυτών **με ταχύτερα επιθυμητά αποτελέσματα**. Εντούτοις, η χρήση κλιβάνου για τη θερμική επεξεργασία του φωτοβολταϊκού είναι μία μέθοδος που ενέχει **ενεργειακή κατανάλωση με άμεση απόρροια την οικονομική και περιβαλλοντική επιβάρυνση**. Η δεύτερη, ενισχύεται επίσης από τις ενδεχόμενες **εκπομπές αέριων ρύπων** που παράγονται κατά την διαδικασία καύσης του υλικού στον κλίβανο. Ωστόσο, τα αποτελέσματα δοκιμών που έχουν διεξαχθεί για τη χημική αφαίρεση του στρώματος ρητίνης EVA δείχνουν ότι ο θερμικός διαχωρισμός είναι, από οικονομική και οικολογική άποψη, η ευνοϊκότερη εναλλακτική λύση σε σύγκριση με τις χημικές διαδικασίες που απαιτούν την χρήση ακριβών και τοξικών αντιδραστηρίων (**Klugmann-Radziemska and Ostrowski, 2010**)

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Βάσει των αποτελεσμάτων της εργασίας μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✓ Η σωστή διαχείριση των φ/β πάνελ στο τέλος του κύκλου ζωής τους μπορεί να προσφέρει μια βιώσιμη λύση από άποψη διαθεσιμότητας πόρων, οικονομικού κέρδους και διασφάλισης από περιβαλλοντικούς κινδύνους, που ελλοχεύουν από την απόσυρσή τους. Στα πλαίσια της ορθής διαχείρισης περιλαμβάνεται η ασφαλής συλλογή, η απορρύπανση, η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση γυαλιού και αλουμινίου καθώς και η ανάκτηση πολύτιμων υλικών. Η ανακύκλωση είναι μια οικονομικά και τεχνολογικά εφικτή επιλογή που δύναται να αποφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα και υψηλές αποδόσεις ανάκτησης υλικών, αρκεί να εφαρμοστεί με προνοητικότητα.
- ✓ Η Ευρώπη έχει αρχίσει να δημιουργεί μια υποδομή ως προς την ανακύκλωση φ/β αποβλήτων, συμπεριλαμβάνοντας τα φ/β πλαίσια στα είδη ΑΗΗΕ και θέτοντας τις προϋποθέσεις για την εξασφάλιση της συλλογής και ανακύκλωσης των πάνελ στο τέλος της ζωής τους από τις κατασκευαστικές εταιρίες. Ωστόσο, δεδομένου ότι το οικονομικό κίνητρο για την ανακύκλωση φ/β αποβλήτων εκλείπει, η βιομηχανία πρέπει να ελαχιστοποιήσει το κόστος συμμόρφωσης με αυτήν τη μέθοδο διαχείρισης αποβλήτων, προκειμένου να γίνει μια ελκυστική επιλογή σε μια ανταγωνιστική αγορά. Αυτό απαιτεί τη βελτιστοποίηση τόσο στο στάδιο συλλογής όσο και στα στάδια ανάκτησης υλικών.
- ✓ Μελετώντας τη σύσταση των φωτοβολταϊκών 1ης γενιάς σε τοξικά στοιχεία, διαπιστώθηκε ότι τα mono(c-Si) και τα poly(c-Si) πάνελ παρουσιάζουν ποιοτικά και ποσοτικά όμοια χαρακτηριστικά και κατά κύριο λόγο είναι πλούσια σε Si και Al. Ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις των στοιχείων περιέχονται και στο κουτί σύνδεσης του φ/β πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου, οι οποίες δημιουργούν ανησυχία αναφορικά με την εκπλυσιμότητά τους σε περίπτωση απόρριψης των αποβλήτων αυτών. **Τέλος, παρατηρήθηκε**

**αδυναμία σύγκρισης των αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία, λόγω περιορισμένης έρευνας.**

- ✓ Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης με τις οριακές τιμές TTLC, διαπιστώθηκε ότι και τα δύο είδη φ/β πάνελ πληρούν τα κριτήρια των κανονισμών της Καλιφόρνιας, με ποσότητες τοξικών στοιχείων αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες θεσμοθετημένες. Δε ισχύει όμως το ίδιο και για το κουτί σύνδεσης του φ/β πάνελ, το οποίο χαρακτηρίστηκε ως τοξικό αναφορικά με τα στοιχεία (Cr, Cu, Cd, Pb). Τα παραπάνω αποτελέσματα πρέπει να χρησιμοποιηθούν λαμβάνοντας υπόψη ότι τηρήθηκε διαφορετική προετοιμασία των δειγμάτων από την προκαθορισμένη TTLC.
- ✓ Όσον αφορά τα αποτελέσματα συγκεντρώσεων στο έκπλυμα των δειγμάτων που εξετάστηκαν με τη δοκιμή εκπλυσιμότητας TCLP, δεν διαπιστώνεται κάποια υπέρβαση των ορίων της USEPA στα εξεταζόμενα δείγματα. Από την άλλη πλευρά, τα αποτελέσματα της δοκιμής εκχύλισης NEN 7343 έδειξαν ότι τα εξεταζόμενα στοιχεία παρουσιάζουν μεταβλητή εκπλυσιμότητα με το πέρασμα του χρόνου. Τα στοιχεία Cr, Ni και Cu υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια της μεθόδου, ωστόσο οι οριακές τιμές αφορούν διαφορετικό είδος αποβλήτου (υπτάμενη και τέφρα πυθμένα).
- ✓ **Αναφορικά με τις μεθόδους διαχείρισης των εξεταζόμενων πάνελ, που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία, τόσο η χρήση οργανικών διαλυτών, όσο και η καύση σε κλίβανο, εξασφαλίζουν σε ικανοποιητικό βαθμό την απομάκρυνση της ρητίνης και τον μετέπειτα διαχωρισμό των επιμέρους φ/β στρωμάτων.** Τα αποτελέσματα εφαρμογής των δύο μεθόδων στο εργαστήριο συνοψίζονται στη συνέχεια:
  - Η χρήση τολουολίου σε mono(c-Si) πάνελ με αναλογία στερεού/υγρού=1:2 και σε poly(c-Si) πάνελ με αναλογία στερεού/υγρού= 2:3, με ανάδευση στα 100 rpm υπό θερμοκρασία δωματίου (25<sup>0</sup>C), επιλέχθηκε ως το βέλτιστο διαλυτικό μέσο για την διόγκωση της ρητίνης και τον πλήρη διαχωρισμό των κύριων συστατικών τμημάτων (γυαλί, κύτταρα, tedlar, ribbons) των πάνελ σε διάρκεια 2 d, συγκριτικά με το χουμικό οξύ.
  - Όσον αφορά τον τρόπο εφαρμογής τολουολίου στο φ/β πλαίσιο, διαπιστώθηκε ότι η προεπεξεργασία του φ/β δείγματος με τεμαχισμό,

καθώς και η ανάδυσή του κατά τη διαδικασία εφαρμογής του διαλύτη, αποτελούν βοηθητικούς παράγοντες που επιταχύνουν την διαδικασία της αποσύνθεσης.

- ✓ Η χρησιμοποίηση γαλακτικού αιθυλεστέρα ως εναλλακτικού μέσου διάλυσης της ρητίνης, που σε αντίθεση με το τολουόλιο είναι μη τοξικός, βιοδιασπάσιμος και ανακυκλώσιμος, αποτέλεσε μια περιβαλλοντικά ορθή επιλογή. Ωστόσο, στην περίπτωση του Μονο(c-Si) πάνελ, πραγματοποιήθηκε ανάμειξη γαλακτικού αιθυλεστέρα με τολουόλιο, προκειμένου να επιτευχθεί η αποστρωματοποίηση του πάνελ. Οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών περιγράφονται στη συνέχεια:

-Σε δείγμα Poly(c-Si) πάνελ, η παρουσία γαλακτικού αιθυλεστέρα, σε αναλογία στερεού/υγρού= 1:2, θερμοκρασία 180°C και ανάδυσση στα 500 rpm, επέφερε τον πλήρη διαχωρισμό και την ανάκτηση των δομικών στοιχείων του πάνελ στη διάρκεια της 1,5 h.

-Σε δείγμα Μονο(c-Si) πάνελ, η παρουσία διαλύματος γαλακτικού αιθυλεστέρα-τολουολίου (αναλογία 1:2), σε αναλογία στερεού/υγρού= 2:3, θερμοκρασία 90°C και ανάδυσση στα 500 rpm, επέφερε την ανάκτηση των ανακυκλώσιμων υλικών του πάνελ στη διάρκεια των 4 h.

- ✓ Αναφορικά με την θερμική επεξεργασία του φ/β δείγματος (χρήση κλιβάνου στους 500°C) για μία περίπου ώρα, επιτεύχθηκε θερμική αποσύνθεση της ρητίνης και του tedlar, και ανάκτηση του γυαλιού, των ribbon και των φ/β κυττάρων, τα οποία έπειτα συλλέχθηκαν με χειρονακτική διαλογή.
- ✓ Η ανάκτηση γυαλιού που επιτεύχθηκε σε εργαστηριακό επίπεδο από την θερμική επεξεργασία των πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου εκφρασμένη σε ποσοστό βάρους από το αρχικό απόβλητο αποδείχθηκε ότι εκπληρώνει τους στόχους που έχουν τεθεί από την Οδηγία 2012/19/ΕΚ. Ειδικότερα, τα ποσοστά ανάκτησης γυαλιού που επιτεύχθηκαν στο εργαστήριο ανέρχονται στα 89 και 84% (του αρχικού βάρους), για το mono(c-Si) και το poly(c-Si) πάνελ αντίστοιχα, τιμές που ικανοποιούν τους στόχους της Οδηγίας για 75% ανάκτηση φ/β υλικών έως το 2015 και 85% ανάκτηση έως το 2018 αντίστοιχα.



- ✓ Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της μεθόδου επεξεργασίας φ/β δείγματος με χρήση διαλύτη, επιτεύχθηκε περιορισμός των ενδεχόμενων επιπτώσεων που συνοδεύουν την «κατά τα άλλα» ευεργετική διαδικασία ανακύκλωσης. Οι ενέργειες αυτές εν συντομία ήταν: 1) η χρήση βιοδιαλύτη, 2) η χρήση διάταξης που συμπυκνώνει το διαλύτη (αποφυγή εξάτμισής του και συνεχούς ανανέωσης), 3) η ανεύρεση απόδοσης με ελάχιστη ποσότητα διαλύτη και μέγιστη ποσότητα δείγματος.

## **Προτάσεις**

- ✓ Το ζήτημα της διαχείρισης των φ/β πλαισίων στο τέλος του κύκλου ζωής τους, θα πρέπει να ρυθμιστεί τόσο από την πολιτεία, όσο και από τις κατασκευαστικές εταιρίες που οφείλουν να ενισχύσουν την εναλλακτική της ανακύκλωσης, περιορίζοντας την εναπόθεση των αντίστοιχων αποβλήτων σε ΧΥΤΑ και την αποτέφρωσή τους.
- ✓ Για την βελτιστοποίηση της θερμικής μεθόδου σε κλίβανο προτείνεται η χρήση ηλεκτροστατικού ιζηματοποιητή ή υφασμάτινου φίλτρου για τη συλλογή του κλάσματος απαερίων που προέρχονται από την καύση του υλικού. Επίσης, για τη διαχείριση της τέφρας που προκύπτει από την απανθράκωση του υλικού, δεδομένου ότι δύναται να περιέχει πολύτιμα μέταλλα, όπως ασήμι ή χαλκό, μαζί με επικίνδυνα μέταλλα, όπως μόλυβδος, μπορούν να προβλεφθούν διαδικασίες ανάλογης διαχείρισης των μετάλλων αυτών (**Tammaro et al., 2015**).
- ✓ Για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου αποστρωματοποίησης των φ/β πάνελ με τη χρήση οργανικών διαλυτών προτείνεται η χρήση διαφορετικών διαλυτικών μέσων (π.χ. τριχλωροαιθυλένιο), ή μεταβολή διαφόρων παραμέτρων της δοκιμής, όπως είναι η θερμοκρασία, η ανάδευση και η αναλογία (στερεού δείγματος/διαλύτη).
- ✓ Πέρα από τις τεχνικές ανακύκλωσης που εξετάστηκαν (θερμική επεξεργασία, χρήση οργανικών διαλυτών) προτείνεται η εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων, όπως η χημική επεξεργασία με τη χρήση τετραϋδροφουρανίου

(THF) (**Radziemska et al., 2010**), το χημικό λουτρό με θειικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου (**Auer, 2015**) ή ακόμα η θερμική επεξεργασία σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης άμμου ( $\text{SiO}_2$ ) (**Frisson and Bruton, 2000**).

- ✓ Τέλος, η παρέμβαση μικρών διαφοροποιήσεων στον τρόπο κατασκευής των φ/β πλαισίων μπορεί να συμβάλει στη διευκόλυνση της διαδικασίας αποσυναρμολόγησής τους, όταν αυτά τεθούν εκτός λειτουργίας. Ένα απλό παράδειγμα εναλλακτικού σχεδιασμού, είναι η χρήση ειδικών βιδών για την στερέωση του πλαισίου αλουμινίου εξωτερικά από το πάνελ, επιτρέποντας έτσι την εύκολη αποσυναρμολόγηση. Προκειμένου να διευκολυνθεί η ανάκτηση των ηλιακών κυττάρων, έχουν γίνει προσπάθειες για να προστεθεί ένα επιπλέον στρώμα πολυμερούς με χαμηλή προσκόλληση στο κύτταρο και το έλασμα. Μια διαφορετική πρόταση, είναι η αντικατάσταση της ρητίνης (EVA) από ένα εναλλακτικό πολυμερές, όπως η θερμοπλαστική ρητίνη ολεφίνης (**Scholten et al., 2005**).

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

## Ξένη Βιβλιογραφία

Auer A., (2015), 'Photovoltaic module decommissioning and recycling in Europe and Japan', [http://stud.epsilon.slu.se/7608/1/auer\\_a\\_150211.pdf](http://stud.epsilon.slu.se/7608/1/auer_a_150211.pdf)

Bombach E., Wambach K., Muller A., Rover I., (2005), 'Recycling of Solar Cells and Modules-Recent Improvements', 20<sup>th</sup> European Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona

Choi J., Fthenakis V., (2014), 'Crystalline silicon photovoltaic recycling planning: macro and micro perspectives', Journal of Cleaner Production, 66, 443-449

Cucchiella F., D'Adamo I., Rosa P., (2015), 'End-of-Life of used photovoltaic modules: A financial analysis', Renewable and Sustainable Energy Reviews, 47, 552-561

Dubey S., Jadhav N.Y., Zakirova B., (2013), 'Socio-Economic and Environmental Impacts of Silicon Based Photovoltaic (PV) Technologies', 33, 322-334

Doi T., Tsuda I., Unagida H., Murata A., Sakuta K., Kurokawa K., (2001), 'Experimental study on PV module recycling with organic solvent method', Solar Energy Materials & Solar Cells, 67, 397-403

Ebdon L., Evans E., Fisher A., Hill S., (1998), 'An introduction to Analytical Atomic Spectrometry'

Frisson, L., Lieten, K., Bruton, T., et al., (2000), 'Recent improvements in industrial PV module recycling', 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Glasgow, UK. 1-5 May 2000

Fthenakis V.M., (2000), 'End-of-life management and recycling of PV modules', Energy Policy, 28, 1051-1058

Fthenakis V.M., (2003), 'Overview of potential hazards. In Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications', T. Markvart and L. Castafier, eds. (Amsterdam, the Netherlands: Elsevier Science), 858-867

Goe M., Gaustad G., (2014), 'strengthening the case for recycling photovoltaics: An energy payback analysis', Applied Energy, 120, 41-48

Kang S., Yoo S., Lee J., Boo B., Ryu H., (2012), 'Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules', Renewable Energy, 47, 152-159

- Klugman-Radziemska E., Ostrowski P.,(2010), 'Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules', *Renewable Energy*, 35, 1751-1759
- Klugman-Radziemska E., Ostrowski P., Drabczyk K., Panek P., Szkodo M., (2010), 'Experimental validation of crystalline silicon solar cells recycling by thermal and chemical methods', *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 2275-2282
- Kolias K., Hahladakis J.N., Gidakos E., (2014), 'Assessment of toxic metals in waste personal computers', *Waste Management*, 34, 8, 1480-1487
- Larsen K., (2009), 'End-of-life PV: then what?', *Renewable Energy Focus* 10, 48-53
- Maragkos K.G., Hahladakis J.N., Gidakos E., (2013), 'Qualitative and quantitative determination of toxic metals in waste cellular phones', *Waste Management*, 33, 9, 1882-1889
- McDonald NC, Pearce JM., (2010), 'Producer responsibility and recycling solar photovoltaic Modules', *Energy Policy*, 38, 7041-7047
- Meridian S., (2010), 'Hazmat Characterization Supplemental Report', United States Department of the Interior Bureau of Land Management
- Muller A., Wambach K., Alsema E., (2005), 'Life cycle analysis of a solar module recycling process', 20<sup>th</sup> European Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona
- Monier V., Hestin M., (2011), 'Study on photovoltaic panels supplementing the impact assessment for a recast of the WEEE directive', Bio Intelligence Service, <http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/Study%20on%20PVs%20Bio%20final.pdf>
- Nederlandse norm, (1996), 'Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests, Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test', [https://www.nen.nl/pdfpreview/preview\\_26543.pdf](https://www.nen.nl/pdfpreview/preview_26543.pdf)
- Öhrlund I., (2011), 'Future Metal Demand from Photovoltaic Cells and Wind Turbines - Investigating the Potential Risk of Disabling a Shift to Renewable Energy Systems', Science and Technology Options Assessment (STOA), European Parliament, [http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/etudes/join/2011/471604/IPOL-JOIN\\_ET\(2011\)471604\\_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/etudes/join/2011/471604/IPOL-JOIN_ET(2011)471604_EN.pdf)
- Ökopol, (2007), 'Study on the development of a take back and recovery system for photovoltaic products'

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

Pearsall N.M., Hill R., (2001), 'Photovoltaic Modules, Systems and Applications', Northumbria Photovoltaics Applications Centre, Chapter 15, [http://ayrintiteknolojileri.com.tr/yuklemedosyalari/file/duyurular/gunesenerjisi/photovoltaik\\_module\\_system\\_and\\_aplication.pdf](http://ayrintiteknolojileri.com.tr/yuklemedosyalari/file/duyurular/gunesenerjisi/photovoltaik_module_system_and_aplication.pdf)

Radziemska E., Osrtrowski P., Cenian A., Sawczak M., (2010), 'Chemical, thermal and laser processes in recycling of photovoltaic silicon solar cells and modules', [http://tchie.uni.opole.pl/freeECE/S\\_17\\_3/RadziemskaOstrowski\\_17\(S3\).pdf](http://tchie.uni.opole.pl/freeECE/S_17_3/RadziemskaOstrowski_17(S3).pdf)

Santos R., Mertens G., Salman M., Cizer O., Van Gerven T., (2013), 'Comparative study of ageing, heat treatment and accelerated carbonation for stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash in view of reducing regulated heavy metal/metalloid leaching', [https://lirias.kuleuven.be/bitstream/123456789/404129/4/Santos2013\\_JEM\\_author+accepted+manuscript.pdf](https://lirias.kuleuven.be/bitstream/123456789/404129/4/Santos2013_JEM_author+accepted+manuscript.pdf)

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

Savvilotidou V., Hahladakis J.N., Gidarakos E., (2015), 'Leaching capacity of metals-metalloids and recovery of valuable materials from waste', Waste Management, In Press Manuscript 2015

Scholten M.J., Wambach K., Alsema E.A., Jager-Waldau A., (2005), 'Implications of European environmental legislation for photovoltaic systems', <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/rx05014.pdf>

Tammaro M., Rimauro J., Fiandra V., Salluzzo A., (2015), 'Thermal treatment of waste photovoltaic module for recovery and recycling: Experimental assessment of the presence of metals in the gas emissions and in the ashes', Renewable Energy, 81, 103-112

Vandeligt. K., Pelland S., Poissant Y., (2012), 'Assessment of the Environmental Performance of Solar Photovoltaic Technologies', A report funded under the Clean Energy Fund, Environment Canada, [http://www.ec.gc.ca/scitech/B53B14DE-034C-457B-8B2B-39AFCFED04E6/ForContractor\\_721\\_Solar\\_Photovoltaic\\_Technology\\_e\\_09%20FINAL-update%202-s.pdf](http://www.ec.gc.ca/scitech/B53B14DE-034C-457B-8B2B-39AFCFED04E6/ForContractor_721_Solar_Photovoltaic_Technology_e_09%20FINAL-update%202-s.pdf)

## **Ελληνική Βιβλιογραφία**

Κόλιας Κ., (2013), 'Εκτίμηση επικινδυνότητας τοξικών μετάλλων από απόβλητα ηλεκτρονικών υπολογιστών. Σύγκριση με τα θεσμοθετημένα όρια ευρωπαϊκής οδηγίας', Χανιά

Παναγιωτόπουλος Ι., (2015), 'Μελέτη βιωσιμότητας Εταιρίας Ανακύκλωσης Φωτοβολταϊκών Συστημάτων στην Ελλάδα', Πειραιάς

Σαββιλωτίδου Β., (2013), 'Ποσοτική εκτίμηση τοξικών μετάλλων και επικίνδυνων ουσιών σε οθόνες LCD-TFT Απόβλητου Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού', Χανιά

Τιμοθεάτου Ε., (2012), 'Μελέτη τεχνικών εκχύλισης βαρέων μετάλλων υπολειμματικής τέφρας η οποία προέρχεται από την αποτέφρωση ιατρικών αποβλήτων', Χανιά

## **Διαδίκτυο**

- econews, (2012), 'Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών', <http://www.econews.gr/2012/12/05/exelgroup-pv-cycle/>
- EHSO, (2015), 'The EPA: Toxicity Characteristic Leaching of Procedure and Characteristic Waste', <http://www.ehso.com/cssepa/TCLP.htm>
- EPIA, (2012), 'Global market outlook for photovoltaics until 2016', Commissioned Publication, Brussels, Belgium, [http://www.pv-magazine.com/fileadmin/uploads/PDFs/Global\\_Market\\_Outlook\\_2016.pdf](http://www.pv-magazine.com/fileadmin/uploads/PDFs/Global_Market_Outlook_2016.pdf)
- EPIA, (2013), 'Report global market outlook for photovoltaics 2013-2017', [http://www.epia.org/fileadmin/user\\_upload/Publications/GMO\\_2013\\_-\\_Final\\_PDF.pdf](http://www.epia.org/fileadmin/user_upload/Publications/GMO_2013_-_Final_PDF.pdf).
- Eurofins Calscience, (2012), 'Hazardous Waste', <http://www.eurofinsus.com/environment-testing/laboratories/eurofins-calscience/services/hazardous-waste/>
- Helapco, (2014), 'Δημόσια Διαβούλευση για την ΚΥΑ', [http://helapco.gr/wp-content/uploads/HELAPCO\\_Diavoulefsi\\_AHHE\\_Apr2014.pdf](http://helapco.gr/wp-content/uploads/HELAPCO_Diavoulefsi_AHHE_Apr2014.pdf)
- Karlsruhe F., (2010), 'Recycling Photovoltaic Modules', [http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Englische\\_Infos/projekt\\_0210\\_engl\\_internetx.pdf](http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Englische_Infos/projekt_0210_engl_internetx.pdf)

- PV CYCLE, (2010), 'Annual Report', [http://www.pvcycle.org/wp-content/uploads/Annual-report-FINAL\\_01.pdf](http://www.pvcycle.org/wp-content/uploads/Annual-report-FINAL_01.pdf)
- Texas Solar Energy Society, (2015), 'Scientific Articles: Solar Photovoltaic End-of-Life', <http://www.txses.org/solar/content/solar-photovoltaic-end-life>
- Weadock N., (2011), 'Recycling Methods for Used Photovoltaic Panels', <http://2011.solarteam.org/news/recycling-methods-for-used-photovoltaic-panels>
- «Οδηγία 2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4ης Ιουλίου 2012 σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) (αναδιατύπωση)», Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, <http://www.eoan.gr/uploads/files/199/c9ff4ff50a5fc85bd5010ae124d302575148effe.pdf>