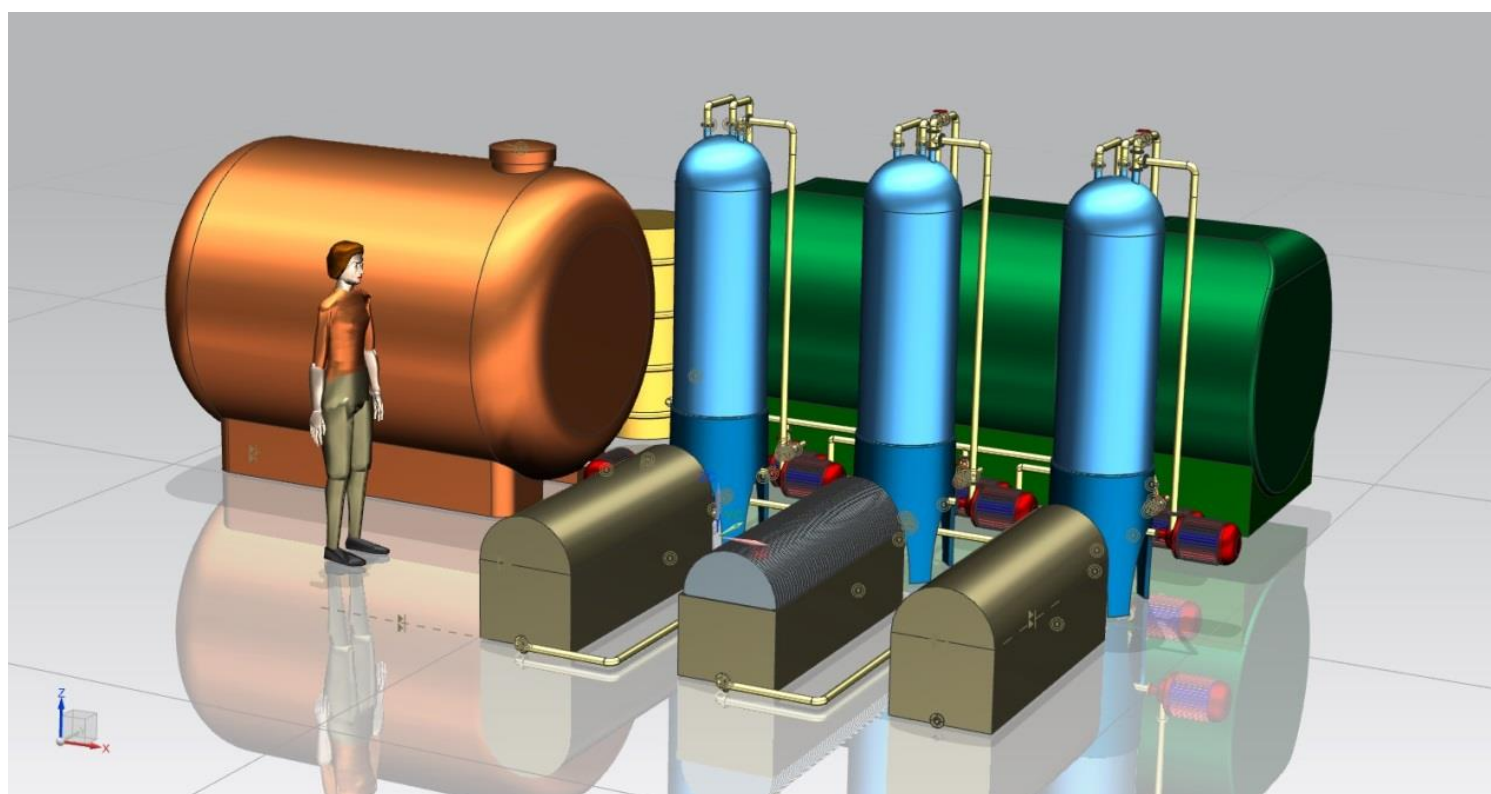


ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΩΝ ΠΑΝΕΛ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΣΩ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ



Μαρινόπουλος Θεόδωρος
Διπλωματική εργασία
Χανιά 2017



Επιβλέποντες
Μπιλάλης Νικόλαος
Κουλουριδάκης Παύλος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή, κύριο Μπιλάλη Νικόλαο για την ευκαιρία να δουλέψω πάνω σε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, καθώς επίσης και στον Ε.ΔΙ.Π. κύριο Κουλουριδάκη Παύλο για την πολύτιμη βοήθεια και την καθοδήγηση καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</u>	5
------------------------------	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Φωτοβολταϊκά συστήματα.....	6
1.2 Δομή φωτοβολταϊκών μονάδων.....	7
1.3 Απόβλητα.....	8
1.4 Η Ανακύκλωση σήμερα.....	9

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πινάκων κρυσταλλικού πυριτίου.....	10
2.1.1 Διαχωρισμός γυαλιού από ηλιακά κύτταρα με απομάκρυνση του EVA.....	11
2.1.2 Απομάκρυνση του EVA με χρήση διαλύτη.....	11
2.1.3 Απομάκρυνση του EVA με χρήση διαλύτη και μηχανικής πίεσης.....	11
2.1.4 Αποσύνθεση του EVA με θέρμανση.....	12
2.1.5 Χημική επεξεργασία αφαίρεσης ηλεκτροδίων, αντιανακλαστικών επικαλύψεων, p-n επαφών και επιμεταλλώσεων.....	13
2.1.6 Χημική επεξεργασία αφαίρεσης μεταλλικών επιστρώσεων Ag και Al στην πίσω πλευρά φωτοβολταϊκών κυττάρων.....	15
2.2 Χημική επεξεργασία ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών πινάκων λεπτής μεμβράνης (Thin film modules)	
2.2.1 Πυρομεταλλουργικές επεξεργασίες.....	16
2.2.2 Υδρομεταλλουργικές επεξεργασίες.....	17
2.2.2.1 Έκπλυση με χρήση H_2SO_4	17
2.2.2.2 Έκπλυση με χρήση HNO_3	17
2.2.2.3 Έκπλυση με χρήση $(NH_4)_2CO_3$	17
2.3 Η ανταλλαγή ιόντων.....	19
2.3.1 Ανταλλαγή ιόντων και χρήση κατάλληλων ρητινών.....	23
2.3.2 Χημική διεργασία ανταλλαγής ιόντων.....	23

2.3.2 Ιδιότητες των ρητινών ανταλλαγής ιόντων.....	24
2.3.3 Ανάκτηση Te.....	26
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</u>	
3.1 Συμπλοκοποίηση.....	27
3.1.1 Σύμπλοκα ιόντα.....	27
3.2 Σχηματισμός συμπλόκων.....	27
3.2.1 Κινητικότητα συμπλοκών ιόντων.....	28
3.3 Εφαρμογές των συμπλοκών ιόντων.....	29
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</u>	
4.1 Computer-aided Design (CAD)	32
4.2 Computer-aided Manufacturing (CAM)	33
4.3 Computer-aided Engineering (CAE)	34
4.4 Μοντελοποίηση τρισδιάστατων αντικειμένων.....	35
4.5 SIEMENS NX.....	36
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5</u>	
5.1 Η Ελληνική αγορά φωτοβολταϊκών.....	37
5.2 Το προτεινόμενο μοντέλο.....	38
5.3 Απεικόνιση-Επεξήγηση τελικού μοντέλου.....	42
5.4 Συμπεράσματα.....	44
5.5 Εναλλακτικές-Προτάσεις.....	45
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	46

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με την ραγδαία τεχνολογική εξέλιξη των τελευταίων ετών –ειδικότερα μετά την βιομηχανική επανάσταση- και την ανθρώπινη εξάρτηση από τις μηχανές, η σημερινή κοινωνία καθίσταται αρκετά ενεργοβόρα. Η ενέργεια αντλείται με διάφορους τρόπους από το περιβάλλον. Σε αυτήν όμως την κλίμακα το κόστος εξόρυξης ορυκτών πόρων είναι υπέρογκο και σε συνδυασμό με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς που επιβάλλονται τα τελευταία χρόνια, για την προστασία του πλανήτη, αναζητήθηκαν νέοι τρόποι παραγωγής ενέργειας.

Ένας εξ αυτών είναι η χρήση φωτοβολταϊκών πάνελ. Σε αυτή την περίπτωση η ηλιακή ενέργεια συλλέγεται και μετατρέπεται σε ηλεκτρική με μοναδικό κόστος αυτό των δημιουργίας και συντήρησης των κατάλληλων υποδομών. Καθώς όμως εδραιώνεται η χρήση των φωτοβολταϊκών πάρκων ανά τον κόσμο, ένα νέο πρόβλημα που αναδύεται, είναι η διαχείριση των φθαρμένων πάνελ και αυτών που έχουν περατώσει το χρονικό όριο ζωής-λειτουργείας τους. Με γνώμονα την ελαχιστοποίηση του κόστους για την κοινωνία καθώς και για την ορθολογική διαχείριση των μεταλλικών και μη κατάλοιπων κρίνεται απαραίτητη η ανακύκλωση τους [23].

Στην παρούσα εργασία θα επικεντρωθούμε σε ένα συγκεκριμένο τμήμα της διαδικασίας ανακύκλωσης, αυτό της ανάκτησης των επιμεταλλώσεων των φωτοβολταϊκών πάνελ. Θα εξεταστεί μία νέα μέθοδος, που με την χρήση κατάλληλων χημικών διαλυτών και συμπλόκων, σκοπεύει στην μεγαλύτερη δυνατή ανάκτηση των μεταλλικών στοιχείων, χωρίς την παραγωγή βλαβερών για τον άνθρωπο αποβλήτων. Το προτεινόμενο μοντέλο έχει σχεδιαστεί στο καινούριο περιβάλλον του SIEMENS NX 11.0

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Φωτοβολταϊκά συστήματα

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, δηλαδή το φαινόμενο της άμεσης μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια, ιστορικά ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά από τον Γάλλο φυσικό επιστήμονα Alexandre-Edmund Becquerel (1839), όταν παρατήρησε ότι το ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας αυξάνεται, υπό την παρουσία φωτός, όταν είναι βυθισμένο σε ηλεκτρολύτη.

Παρά το γεγονός ότι αρκετοί επιστήμονες ασχολήθηκαν με το φαινόμενο –μεταξύ άλλων οι Planck, Einstein- δεν ήταν πριν το 1960 που άρχισε να γίνεται εμπορικά αξιοποιήσιμη αυτή η τεχνολογία και συγκεκριμένα μετά την εκτόξευση του πρώτου δορυφόρου VANGUARD που έφερε την τεχνολογία των φωτοβολταϊκών πάνελ. Από εκείνη τη στιγμή τα φωτοβολταϊκά καθιερώθηκαν για διαστημική χρήση και με τον καιρό άρχισε η χρήση τους σε απομακρυσμένες τοποθεσίες, όπως τους φάρους, όπου ο ανεφοδιασμός με παραδοσιακά καύσιμα ήταν δύσκολος και πολυδάπανος [21].



Σύγχρονος δορυφόρος (1)

Η εικόνα που έχουμε σήμερα για τα φωτοβολταϊκά πάνελ που είναι στοιχισμένα και καλύπτουν τις ταράτσες των κτηρίων, αλλά και τα φωτοβολταϊκά πάρκα, έκαναν την εμφάνισή τους στις αρχές τις δεκαετίας του 1990. Το γνωστό πρόγραμμα που προώθησε τότε η Γερμανική κυβέρνηση



Σύγχρονη μονάδα φωτοβολταϊκών (2)

“1,000 ηλιακές οροφές” έδωσε την θέση του στο “100,000 ηλιακές οροφές” στο τέλος της ίδιας δεκαετίας αποδεικνύοντας έτσι τα οφέλη της σύγχρονης κοινωνίας από τη νέα τεχνολογία. Μέρα με τη μέρα ανάλογες δράσεις

υιοθετούν και άλλες χώρες όπως η Κίνα όπου έχει ξεκινήσει η κατασκευή του μεγαλύτερου φωτοβολταϊκού πάρκου στον κόσμο.

Δομή

Όλοι οι τύποι φωτοβολταϊκών κυττάρων αποτελούνται από δύο ή περισσότερες στρώσεις ημιαγωγών, κυρίως πυριτίου. Όταν αυτοί εκτίθενται στο ηλιακό φως παράγονται ηλεκτρικές φορτίσεις που μπορούν με την κατάλληλη συνδεσμολογία να παράγουν συνεχές ρεύμα. Οι κύριοι εμπορικοί τύποι φωτοβολταϊκών πάνελ είναι οι παρακάτω [27][28]:

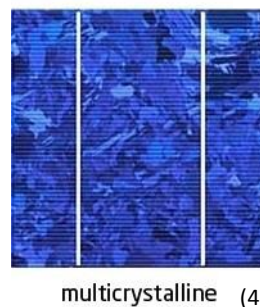
- Μονοκρυσταλλικού πυριτίου

Σε αυτόν τον τύπο οι φωτοβολταϊκές κυψελίδες κατασκευάζονται από έναν μοναδικό κυλινδρικό κρύσταλλο πυριτίου. Ο βαθμός απόδοσης αυτού του τύπου πάνελ είναι ο υψηλότερος, συνήθως περίπου 15%, αλλά λόγω της πολύπλοκης διαδικασίας που απαιτείται για την κατασκευή έχουμε αυξημένο κόστος συγκριτικά με τους άλλους τύπους.



- Πολυκρυσταλλικού πυριτίου

Η διαδικασία παραγωγής κυψελών πολυκρυσταλλικού πυριτίου απαιτεί τον τεμαχισμό, σε λεπτές στρώσεις, μίας ράβδου του υλικού, το οποίο προέρχεται από ανακρυστάλλωση μετά από τήξη. Η διαδικασία είναι αρκετά απλή αλλά το τελικό προϊόν έχει ελαφρώς χαμηλότερο βαθμό απόδοσης γύρο στο 12%



- Άμορφου πυριτίου

Αυτού του τύπου τα πάνελ κατασκευάζονται τοποθετώντας μία ομοιόμορφη λεπτή στρώση πυριτίου πάνω σε ένα μαλακό υπόστρωμα αντί να δημιουργηθεί εξ αρχής ένα άκαμπτο κρυσταλλικό στρώμα. Το άμορφο πυρίτιο απορροφά καλύτερα το ηλιακό φως σε σχέση με το κρυσταλλικό κι έτσι οι κυψέλες μπορούν να είναι αρκετά πιο λεπτές και να χρησιμοποιηθούν ακόμα και σε εύκαμπτες επιφάνειες. Παρά την ευκολία και την οικονομική διαδικασία παραγωγής έχουν τον χαμηλότερο βαθμό απόδοσης.

- Λεπτής μεμβράνης



Για το συγκεκριμένο τύπο πάνελ γίνεται χρήση υλικών όπως το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) και ο δισεληνιδιούχος χαλκός ινδίου (CIS). Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ο βαθμός απόδοσης να κυμαίνεται γύρο στο 10% χωρίς το συνολικό κόστος να υπερβαίνει αυτό της παραγωγής κρυσταλλικού πυριτίου. Σημαντικό μειονέκτημα είναι η τοξικότητα των μετάλλων που χρησιμοποιούνται και τα οποία είναι απαραίτητο να περιορίζονται και να ανακτώνται μετά την απόσυρση των μονάδων [22].

Απόβλητα

Με την ολοένα αυξανόμενη χρήση των φωτοβολταϊκών ερχόμαστε αντιμέτωποι με νέες προκλήσεις. Τα εμπορικά πάνελ που μας περιβάλλουν έχουν προσδόκιμο χρόνο ζωής τα 25 περίπου χρόνια, αν και πολλές φορές μπορούν να παραμείνουν αποδοτικά έως και 40 έτη. Συνειδητοποιεί κανείς ότι είμαστε μπροστά στην πρώτη γενιά πάνελ που έχουν περατώσει τον κύκλο ζωής τους και ταυτόχρονα υπεύθυνοι της ορθής διαχείρισης τους μετά την απόσυρση.

Όπως προαναφέραμε η δομή των φωτοβολταϊκών πάνελ αποτελείται κυρίως από γυαλί και μέταλλα. Επειδή αυτά είναι υλικά μη διασπόμενα στη φύση και λόγω της ύπαρξης τοξικών στοιχείων, επιβλαβών για την ανθρώπινη υγεία η καλύτερη επιλογή που διαθέτουμε είναι αυτή της ανακύκλωσης. Επαναχρησιμοποιούμε έτσι όσο το δυνατό περισσότερα από τα υλικά παραγωγής τους ενώ ταυτόχρονα περιορίζουμε την ελεύθερη ύπαρξη τοξικών στοιχείων στο περιβάλλον μας [20][28][29].

Η ανακύκλωση σ αυτό το σημείο επικεντρώνεται στο γυαλί, το αλουμίνιο και το πυρίτιο τα οποία αξιοποιούνται εκ νέου στην παραγωγική διαδικασία, είτε των φωτοβολταϊκών είτε σε άλλο βιομηχανικό κλάδο που τα έχει ανάγκη. Ταυτόχρονα όμως θα πρέπει να ανακτώνται στοιχεία όπως το κάδμιο που έχει χαρακτηριστεί καρκινογόνο για τον άνθρωπο, το τελλούριο, το ίνδιο και το σελήνιο.

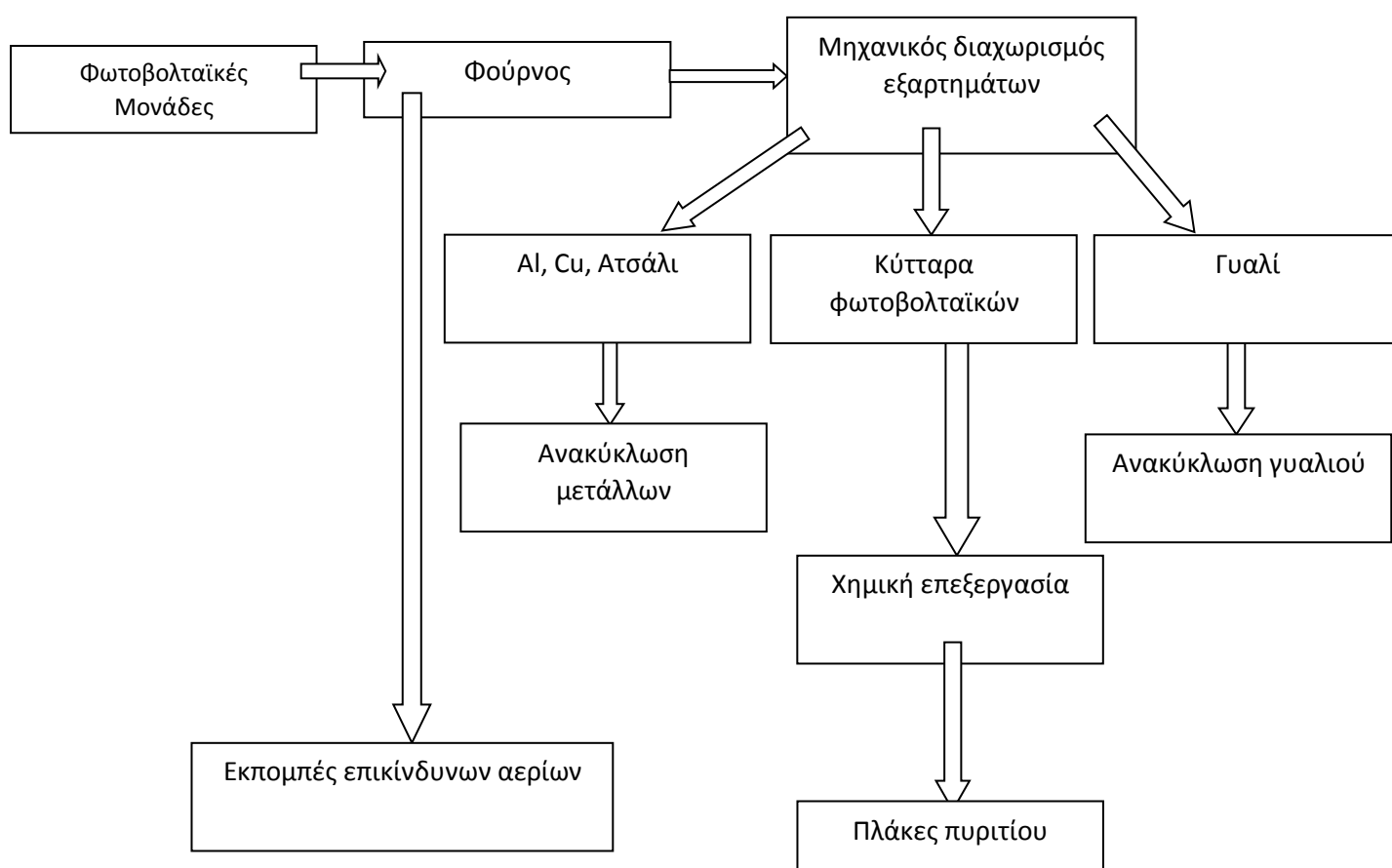


Θραύσματα φωτοβολταϊκών κυττάρων (6)

Η Ανακύκλωση σήμερα

Καθώς ο όγκος των αποβλήτων δεν είναι μεγάλος ακόμα λόγω του νεαρού της τεχνολογίας αυτής, δεν έχει γίνει ακόμα αισθητή η ανάγκη για ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών και έτσι ελάχιστες εταιρίες δραστηριοποιούνται στο χώρο αυτό. Ακόμα οι διαφορετικές τεχνοτροπίες που εφαρμόζει κάθε κατασκευαστής δυσκολεύουν την εύρεση μίας ενιαίας μεθόδου ανακύκλωσης. Η διαδικασία της ανακύκλωσης στον κλάδο των φωτοβολταϊκών συστημάτων σήμερα ακολουθείται για τους μεγαλύτερους μόνο σε όγκο εμπορικούς τύπους ηλιακών κυττάρων που προαναφέρθηκαν και οι οποίοι έχουν ως βάση τους το πυρίτιο. Την παρούσα στιγμή η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει ένα συνδυασμό πυρόλυσης με μηχανικό διαχωρισμό των επιμέρους υλικών ενώ στη συνέχεια γίνεται χημική επεξεργασία για την ανάκτηση καθαρότερων ηλιακών κυττάρων. [27][28][29]

Το παρακάτω σχεδιάγραμμα παρουσιάζει τα στάδια της ανακύκλωσης.



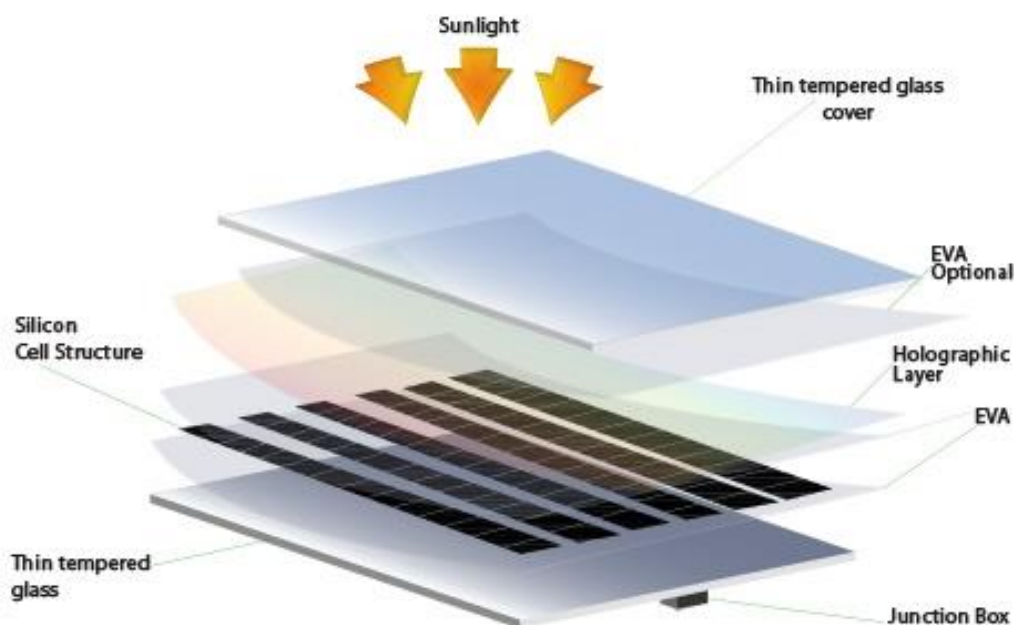
Graph (1)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πινάκων κρυσταλλικού πυριτίου

Η ανακύκλωση αυτού του τύπου πάνελ χωρίζεται σε τρία στάδια ως εξής:

- Διαχωρισμός του γυαλιού από τα ηλιακά κύτταρα με χρήση οργανικών διαλυτών. Σε αυτήν αναφέρονται οι διαλύτες για τον διαχωρισμό του EVA, δηλαδή της κολλητικής ουσίας μεταξύ του γυαλιού και του υπόλοιπου σώματος του φωτοβολταϊκού κυττάρου. Μια άλλη εναλλακτική της α' φάσης είναι η πυρολυτική μέθοδος.
- Χημική επεξεργασία ηλιακού κυττάρου, όπου περιγράφονται οι χημικοί τρόποι αφαίρεσης των ηλεκτροδίων, των επιμεταλλώσεων στο μπροστινό μέρος των κυττάρων, των αντί-ανακλαστικών επαφών και των p-n επαφών.
- Χημική επεξεργασία του ηλιακού κυττάρου για την αφαίρεση μεταλλικών επιστρώσεων αργύρου από το πίσω μέρος των φωτοβολταϊκών κυττάρων.



Δομή φωτοβολταϊκών πάνελ (7)

Διαχωρισμός του γυαλιού από τα ηλιακά κύτταρα με απομάκρυνση του EVA

Απομάκρυνση του EVA με χρήση διαλύτη

Για τον διαχωρισμό του γυαλιού από τα ηλιακά κύτταρα πραγματοποιήθηκαν διάφορες μελέτες. Μια αφορά τη χρήση των οργανικών διαλυτών που αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα. Οι οργανικοί διαλύτες που φαίνονται παρακάτω δοκιμάστηκαν για την διόγκωση του EVA για διάφορα χρονικά διαστήματα. Η καλύτερη επιλογή διαλύτη με κριτήριο τη σταθερότητα και το χαμηλό κόστος αγοράς ήταν η ένωση τολουόλιο όπου καταφέρνει και διεισδύει στο EVA προκαλώντας τη διόγκωση του. Μέσα σε κατάλληλη θερμοκρασία μέχρι 90°C και σε διάρκεια δύο ημερών πραγματοποιείται ανάκτηση του γυαλιού. Παρά όμως την επίδραση του διαλύτη και την ανάκτηση του γυαλιού, μέρος του διογκωμένου EVA παραμένει πάνω στο ηλιακό κύτταρο.

2-προπανόλη
4-μέθυλ-2-πεντανόνη
πετρέλαιο βενζόλιο
τετραϋδροφουράνιο
τριχλωρο-αιθυλαίνιο
τολουόλιο
Ο-διχλωρο-βενζένιο
γλυκερίνη
ακετόνη
αιθυλική αλκοόλη

Πίνακας (1)

Απομάκρυνση του EVA με χρήση διαλύτη και μηχανικής πίεσης

Σε έρευνα του Takuya Doi [9] εξετάστηκαν διάφορα είδη οργανικών διαλυτών και ελέγχθηκαν για τη δράση τους στη διάλυση του EVA. Στην εν λόγω έρευνα χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από EVA μικρών διαστάσεων (5mm x 30mm x 0,6mm) τα οποία τέθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες παρουσία διαλυτών, σε θερμοκρασία δωματίου και για χρονική διάρκεια 2 ημερών, ενώ στη συνέχεια αυτά θερμάνθηκαν με ένα λουτρό νερού στους 80°C για 10 λεπτά. Εξετάστηκαν διάφοροι τύποι διαλυτών τα καλύτερα αποτελέσματα έδειξε όμως το τριχλωρο-αιθυλένιο.

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η εφαρμοσιμότητα της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε φωτοβολταϊκό κύτταρο διαστάσεων 125mm x 125mm όπου έγινε χρήση του ίδιου διαλύτη. Σε αυτή τη περίπτωση όμως το EVA διογκώθηκε και έσπασε το γυαλί. Για την αντιμετώπιση της διόγκωσης του EVA εφαρμόστηκε μηχανική πίεση ώστε να αποφευχθεί η θραύση του γυαλιού. Στην περίπτωση εφαρμογής μηχανικής πίεσης, εξωθείται το διογκωμένο EVA.

Επίσης, κάνοντας χρήση του διαλύτη ο-διχλωροβενζόλιο με και χωρίς εφαρμογή μηχανικής πίεσης, το φωτοβολταϊκό κύτταρο ανακτάται επιτυχώς

χωρίς καμία ζημιά. Από αυτό το αποτέλεσμα φαίνεται ότι ο ρυθμός διάλυσης του EVA είναι μεγαλύτερος από εκείνον της διόγκωσής του.

Αποσύνθεση του EVA με θέρμανση

Η μέθοδος αυτή ονομάζεται πυρόλυση και για την πλήρη αφαίρεση του EVA απαιτείται υψηλή θερμοκρασία της τάξεως 600°C, όπου επιτυγχάνεται αποσύνθεσή του σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου όπως το αργό. Σκοπός του αδρανούς αερίου είναι η αποφυγή της απανθράκωσης του EVA. Έτσι, μετά από μία ώρα σε ειδικό κλίβανο στους 600°C το EVA απομακρύνεται πλήρως. Όμως να σημειώσουμε ότι οι φωτοβολταϊκές κυψέλες, παρά την εξάλειψη του EVA, ακόμα περιλαμβάνουν μεταλλικές προσμίξεις όπως τα μεταλλικά ηλεκτρόδια, τις αντί-ανακλαστικές επιστρώσεις (AR coating) και τις επαφές p-n. Η συγκεκριμένη μέθοδος ακολουθείται από την γερμανική εταιρία ανακύκλωσης Deutsche Solar και συνιστάται η χημική επεξεργασία για την απομάκρυνση των αντί-ανακλαστικών επιφανειών και των p-n επαφών.

Χημική επεξεργασία αφαίρεσης ηλεκτροδίων, αντιανακλαστικών επικαλύψεων, p-n επαφών και επιμεταλλώσεων

Μετά την αφαίρεση του EVA και τον διαχωρισμό των φωτοβολταϊκών κυττάρων από το γυαλί ακολουθεί η δεύτερη φάση που περιλαμβάνει τη χημική επεξεργασία, στην πάνω πλευρά του κυττάρου. Σκοπός αυτής της φάσης είναι η ανάκτηση του πυριτίου είτε σε μορφή σκόνης ή είτε σε μορφή πλακών. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητη η ανάπτυξη μιας χημικής διεργασίας αφαίρεσης των επιφανειακών στρωμάτων προκειμένου να επιτευχθεί η ανάκτηση του πυριτίου. Ωστόσο, λόγω του ότι υπάρχουν διαφορετικές παραγωγικές τακτικές και είδη προσμίξεων μεταξύ των κατασκευαστικών εταιρειών φωτοβολταϊκών, είναι ιδιαίτερα δύσκολη η καθιέρωση μιας ενιαίας χημικής διεργασίας.

Η ανακλαστικότητα του πυριτίου, που μπορεί να κυμαίνεται από 33% έως 54%, είναι ένας αρνητικός παράγοντας στην απόδοση των φωτοβολταϊκών κυττάρων. Για αυτόν το λόγο χρησιμοποιούνται ειδικές αντι-ανακλαστικές επιφάνειες – επιστρώσεις που τοποθετούνται στο εμπρός μέρος των φωτοβολταϊκών πινάκων. Τέτοιου είδους επιχρίσματα είναι οι ακόλουθες χημικές ενώσεις:

Πεντοξείδιο του τανταλίου	Ta ₂ O ₅
Μονοξείδιο του πυριτίου	SiO
Διοξείδιο του πυριτίου	SiO ₂
Τριοξείδιο του αργιλίου	Al ₂ O ₃
Πεντοξείδιο του τανταλίου	Ta ₂ O ₅
Οξείδιο του ινδίου – κασσιτέρου	ITO
Φθοριούχο μαγνήσιο	MgF ₂

Πίνακας (2)

Εκείνο όμως που χρησιμοποιείται συχνότερα είναι το φθοριούχο μαγνήσιο MgF₂ εξαιτίας της ανθεκτικότητάς του καθώς και της ευκολίας εναπόθεσής του πάνω στο υπόστρωμα. Με τέτοιου είδους επιστρώσεις επιτυγχάνονται τιμές ανακλαστικότητας κάτω του 1%. Τα δοκιμασμένα μείγματα οξέων που χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση των παραπάνω αντί-ανακλαστικών επικαλύψεων όσο και των επαφών p-n είναι τα παρακάτω.

- HNO₃ (70%)/HF (48%) (2:1)
- HNO₃ (70%)/HF (48%) (1:100)
- HNO₃ (70%)/HF (48%)/CH₃COOH + Br₂ (250:150:150:3)
- HNO₃ (70%)/HF (48%)/CH₃COOH (5:3:3) (5:1:2)
- H₂O₂ (30%)/HF (48%)/H₂O (1:1:4)

- $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ (1:1:1)
- HNO_3 (70%)/HF (48%)/ H_2O + AgNO_3 (1:2:2) + (1g)

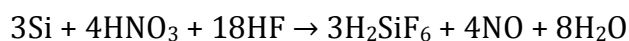
Όπου:

HF	Υδροφθόριο
HNO_3	Νιτρικό οξύ
H_2SiF_6	Εξαφθοροπυριτικό οξύ
CH_3COOH	Οξικό οξύ
H_2O_2	Υπεροξείδιο του υδρογόνου
H_2O	Απιονισμένο νερό

Πίνακας (3)

Ως κύριος διαλύτης χρησιμοποιείται το υδροφθόριο και το νιτρικό οξύ ως οξειδωτικός παράγοντας. Το σύνολο των αντιδράσεων πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του ημιαγωγού και ο βαθμός επίδρασης τους εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την ανάδευση και τη σύνθεση του οξειδωτικού.

Η διεργασία επίδρασης των οξέων (etching) τερματίζεται όταν αφαιρεθούν όλα τα επιφανειακά στρώματα. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας στις αντιδράσεις συμμετέχει και το πυρίτιο με συνέπεια να παράγεται εξαφθοροπυριτικό οξύ (H_2SiF_6) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



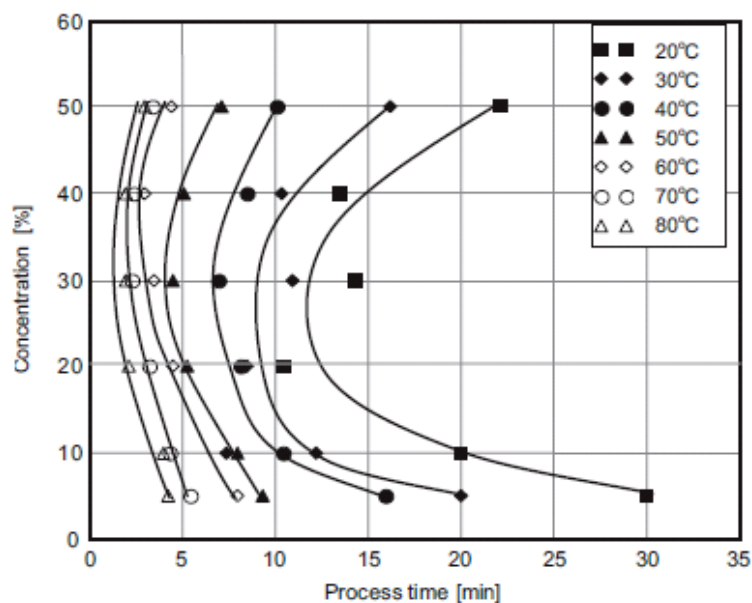
Είναι σημαντικό λοιπόν να βρεθεί η κατάλληλη χρονική διάρκεια ώστε να αποφευχθεί η μεγάλη απώλεια πυριτίου.

Μετά από πειράματα η μέγιστη απόδοση για την αφαίρεση των αντι-ανακλαστικών επιφανειών, των p-n επαφών καθώς και των επικαλύψεων Al και Ag παρατηρείται να επιτυγχάνεται από το 2^ο από τα προαναφερθέντα μείγματα με βέλτιστη θερμοκρασία τους 40°C για το σύντομο χρονικό διάστημα έκθεσης των 9sec.

250ml HNO_3 (65%)+ 150ml HF(40%)+ 150ml CH_3COOH (99,5%)+ 3ml Br_2 [1].

Χημική επεξεργασία αφαίρεσης μεταλλικών επιστρώσεων Ag και AL στην πίσω πλευρά φωτοβολταϊκών κυττάρων

Οι φωτοβολταϊκές κυψέλες στο πίσω μέρος περιέχουν άργυρο και αργίλιο. Για την αφαίρεσή τους χρησιμοποιούνται διάφορα καυστικά όπως: KOH, NaOH ή HNO₃. Μετά από έρευνες σχετικά με διάφορες συγκεντρώσεις, χρόνους και θερμοκρασίες οι καλύτερες επιδόσεις για την αφαίρεση των επιστρώσεων Al έχουν επιτευχθεί για έκθεση σε διάλυμα 30% KOH στους 80°C για χρονικό διάστημα 2 έως 3 λεπτών [1].



Graph (2)

Χημική επεξεργασία ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών πινάκων λεπτής μεμβράνης (Thin film modules)

Η νεότερη γενιά φωτοβολταϊκών χρησιμοποιεί τεχνολογία λεπτού υμενίου όπως τα CdS/CuInSe₂ (CIS), Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) καθώς και τελουριούχου καδμίου (CdTe), που έχουν υψηλή απόδοση και χαμηλό κόστος παραγωγής. Ωστόσο, τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη παρασκευή τους, όπως το ίνδιο (In), το σελήνιο (Se), το γάλλιο (Ga) και το τελλούριο (Te) θεωρούνται επικίνδυνα υλικά και κυρίως το κάδμιο (Cd) το οποίο μπορεί να βλάψει το περιβάλλον όντας το κύριο υλικό παρασκευής φωτοβολταϊκών κυττάρων τύπου CdTe, ενώ είναι δευτερεύον υλικό για τα φωτοβολταϊκά τύπου CIS. Η περιεκτικότητα σε Te κυμαίνεται μεταξύ 7g και 12g ανά τετραγωνικό μέτρο για φωτοβολταϊκά τύπου CdTe, ενώ για τον τύπο CIS μεταξύ 5g και 14g ανά τετραγωνικό μέτρο [12][13][14].

Στο ευρύτερο πλαίσιο της ανακύκλωσης για την ανάκτηση του Cd και Te από τους συγκεκριμένους τύπους φωτοβολταϊκών, εντάσσονται οι παρακάτω τεχνολογίες:

- Πυρομεταλλουργικές επεξεργασίες
- Υδρομεταλλουργικές επεξεργασίες
- Μέθοδοι ανταλλαγής ιόντων

Πυρομεταλλουργικές Διεργασίες

Στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας US 2002/0030035A1 αναφέρεται ότι για την ανακύκλωση CdTe/CdS φωτοβολταϊκών πινάκων, θραύσματα υποβάλλονται σε πυρόλυση παρουσία οξυγόνου, σε θερμοκρασία 300°C προκαλώντας την αποσύνθεση των πλαστικών που έχουν ως βάση τους υδρογονάνθρακες. Τα υπό επεξεργασία θραύσματα, απαλλαγμένα πλέον από τα διάφορα συγκολλητικά υλικά, εκτίθενται σε αέριο που περιέχει χλώριο με θερμοκρασία άνω των 400°C. Έτσι, επιτυγχάνεται διαχωρισμός του CdCl₂ και του TeCl₄ που δημιουργήθηκαν κατά τη προηγούμενη διαδικασία, μέσω συμπύκνωσης και καθίζησης με ψύξη.

Άλλο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας με αριθμό US4401463A περιγράφει μια μέθοδο για την ανάκτηση μετάλλων από θραύσματα ηλεκτρικών συσσωρευτών νικελίου – καδμίου όπου κάποια μέρη της διαδικασίας μπορούν να προσαρμοστούν και να εφαρμοστούν για την ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών πινάκων CdTe. Στη διαδικασία περιλαμβάνεται η αφαίρεση των οργανικών ουσιών με πυρόλυση εξαέρωσης. Ουσιαστικά η πυρόλυση και οι διαδικασίες

αποστάξεως εκτελούνται διαδοχικά στον ίδιο κλίβανο σε μία εκ των προτέρων προγραμματισμένη διαδικασία αύξησης της θερμοκρασίας μέχρις ότου να παραχθεί ένα κατάλοιπο μέσα στο καμίνι με τη μορφή νικελίου και θραύσματα σιδήρου.

Υδρομεταλλουργικές διεργασίες

Παρακάτω περιγράφονται οι τρεις κύριες διαδικασίες που ερευνήθηκαν [6][10][11].

Έκπλυση με χρήση H_2SO_4

Σε πειραματικές μελέτες των William K. Tolley και Glenn R. Palmer που πραγματοποιήθηκαν σε θραύσματα CdTe, θραύσματα εκπλύθηκαν με H_2SO_4 , θειικό σίδηρο ή διαλύματα χλωριούχου σιδήρου. Προκειμένου να επιτευχθεί μια αποτελεσματική εξαγωγή του καδμίου και του τελλουρίου από τα θραύσματα, παρατηρήθηκε ότι απαιτείται στη διαδικασία πίεση 400 PSIG στους 110°C παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου [6].

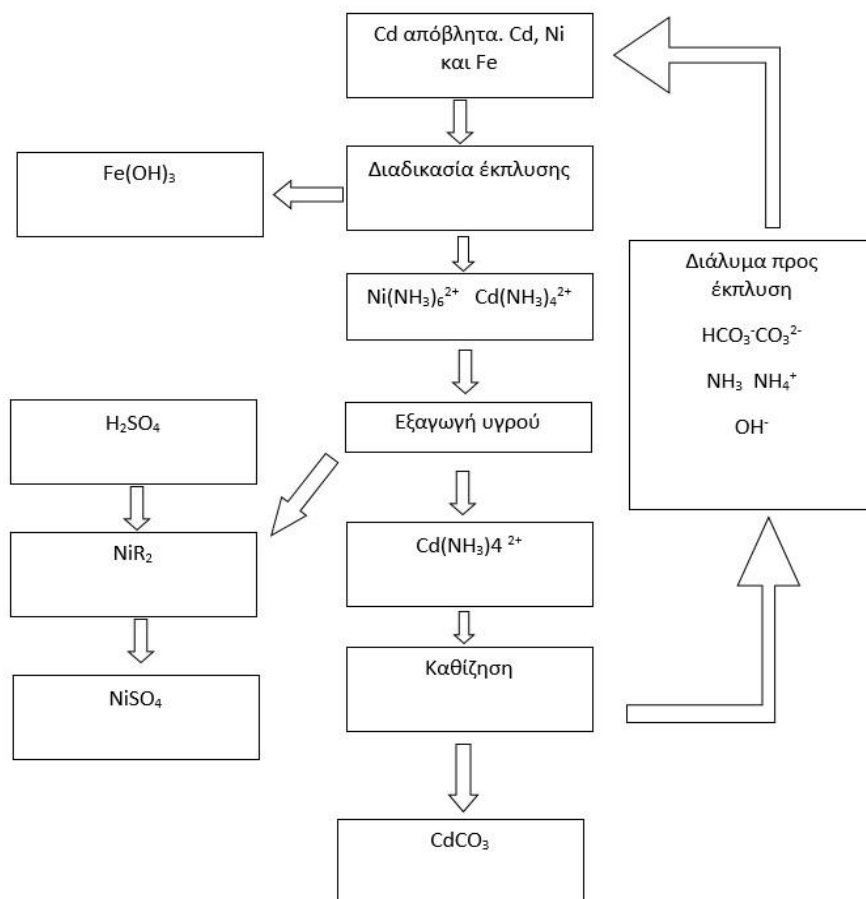
Έκπλυση με χρήση HNO_3

Σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε από την εταιρεία Drinkard Metalox A.E (DMI), προτείνεται η έκπλυση των θραυσμάτων με νιτρικό οξύ. Κατά τη διάρκεια της διήθησης τα μέταλλα βρίσκονται οξειδωμένα και διαλυτοποιημένα. Η διήθηση ή διαχωρισμός του μείγματος απελευθερώνει ένα μείγμα οξειδίων CdO και TeO, τα οποία μπορούν να μετατραπούν ξανά σε μέταλλα με αναγωγή.

Έκπλυση με χρήση $(NH_4)_2CO_3$

Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται για την ανάκτηση καδμίου από τα προς απόσυρση φ/β πάνελ. Τα απόβλητα πλένονται με θερμό υδατικό διάλυμα αμμωνίας ή και με ένα άλας αμμωνίου, κατά προτίμηση ανθρακικό αμμώνιο, συν ένα οξειδωτικό παράγοντα, προκειμένου να σχηματιστεί ένα πρώτο μείγμα το οποίο περιέχει υδατοδιαλυτό σύμπλοκο του καδμίου.

Στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας US 4053553 αναφέρεται μια διαδικασία πλύσης με ανθρακικό αμμώνιο για ανάκτηση καδμίου, νικελίου και κοβαλτίου από απόβλητα μπαταριών νικελίου-καδμίου, που δύναται να τροποποιηθεί για την ερευνά μας.



Διαδικασία έκλυσης με χρήση ανθρακικού αμμωνίου. (3)

Η ανταλλαγή ιόντων

Στη διαδικασία αυτή πραγματοποιείται εκχύλιση του καδμίου με χρήση φωσφορικού οξέως και μίας ρητίνης ανταλλαγής ιόντων ανιονικού τύπου. Στη συνέχεια δημιουργείται ένα διάλυμα με ιόντα αλογονιδίου ($\text{PS-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ή $\text{PS-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) με σκοπό τον σχηματισμό ιόντων Cd-αλογονιδίου-4 . Τα συγκεκριμένα ιόντα έχουν υψηλό βαθμό συγγένειας με τη ρητίνη, συνεπώς και την ικανότητα να συγκρατούνται πολύ έντονα από αυτήν. Η μέθοδος αυτή είναι καταχωρημένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας και αριθμό EP0244021 A1 [24].

Επίσης, στην ανακύκλωση καδμίου, τελλουρίου από τα φωτοβολταϊκά πάνελ τύπου CdTe και CIGS, αναφέρεται το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας αριθμού US20120325676A1 [25]. Κατά αυτή την διαδικασία πραγματοποιείται υποβολή των λεπτών μεμβρανών σε οξείδωση, σε περιβάλλον οξυγόνου, με την ολοκλήρωση της οποίας παράγονται CdO και TeO_2 . Εκμεταλλευόμενοι τη διαφορετική διαλυτότητα του CdO και του TeO_2 πραγματοποιούμε αλκαλική έκπλυση όπου το CdO παραμένει στερεό ενώ το TeO_2 διαλύεται. Έτσι, τα υλικά μπορούν να καθαριστούν και να ανακτηθούν με μέθοδο διαχωρισμού στερεού-υγρού. Το στερεό που ανακτάται περιέχει κάδμιο ενωμένο με NaOH. Αυτό στη συνέχεια τοποθετείται σε διάλυμα HNO_3 ή H_2SO_4 με σκοπό τη καθίζηση των ακαθαρσιών και την απομόνωση του καδμίου. Παράλληλα το υγρό διάλυμα που προέκυψε νωρίτερα και περιέχει το τελλούριο, υφίσταται ηλεκτρολυτική επεξεργασία όπου γίνεται χρήση δύο πλακών ηλεκτροδίων και το Te επιμεταλλώνεται στη κάθοδο. Έτσι, ανακτάται καθαρή ποσότητα Te από το υγρό διάλυμα τελλουρίου αλκαλικής έκπλυσης [30].

Ερευνητές έχουν επίσης ελέγξει τέσσερις μεθόδους επεξεργασίας απορριμμάτων φωτοβολταϊκών τύπου CdTe:

- Έκπλυση με χρήση διαλυμάτων οξέος (χλωριούχος σίδηρος και υδροχλωρικό οξύ που όμως δεν κατάφερε να διαχωρίσει το Cd από το Te, καθώς το Te δεν είχε διηθηθεί στο διάλυμα.

- Διαχωρισμό με χρήση θεικού οξέος και πεπιεσμένου οξυγόνου που διαχώρισε σε σημαντικό βαθμό τα Cd, Te, αλλά τα υπολείμματα περιείχαν 4-7% κάδμιο ανακατεμένο με τελλούριο και θείο. Επιπλέον, εξαιτίας της μεγάλης πίεσης και απαιτούμενης θερμοκρασίας, η διαδικασία ήταν μη ελκυστική για ανακύκλωση χαμηλού κόστους.

- Έκπλυση με χρήση νιτρικού οξέος η οποία ανέκτησε το 96% του τελλουρίου αφήνοντας το κάδμιο στο διάλυμα. Παρόλα αυτά, η επακόλουθη ανάκτηση του καδμίου με ηλεκτρόλυση βασίστηκε στις τεχνητά υψηλές συγκεντρώσεις του Cd. Επίσης, ο διαχωρισμός έκπλυσης με υψηλή συγκέντρωση νιτρικού οξέος απαιτεί θερμοκρασίες μεταξύ 60-80°C και αυτό μοιραία επιφέρει αναθυμιάσεις νιτρικού οξέος.

- Ερευνήθηκε επίσης η διαδικασία της έκπλυσης χρησιμοποιώντας διαλύματα θειικού οξέος H_2SO_4 και υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 . Το CdTe διασπάται και μαζί τα άλλα μέταλλα μεταφέρονται στην υγρή φάση με το εξαντλημένο οξύ να αδρανοποιείται και τα στοιχεία να καταβυθίζονται σε μια λασπώδη φάση πριν την έκπλυσή τους με υδροξείδιο του καλίου. Το φιλτραρισμένο εκχύλισμα υπόκειται σε ηλεκτρόλυση για την ανάκτηση του τελλουρίου από τη κάθοδο. Παρόλα αυτά, το κάδμιο δεν ανακτήθηκε αλλά παρέμεινε στο ίζημα.

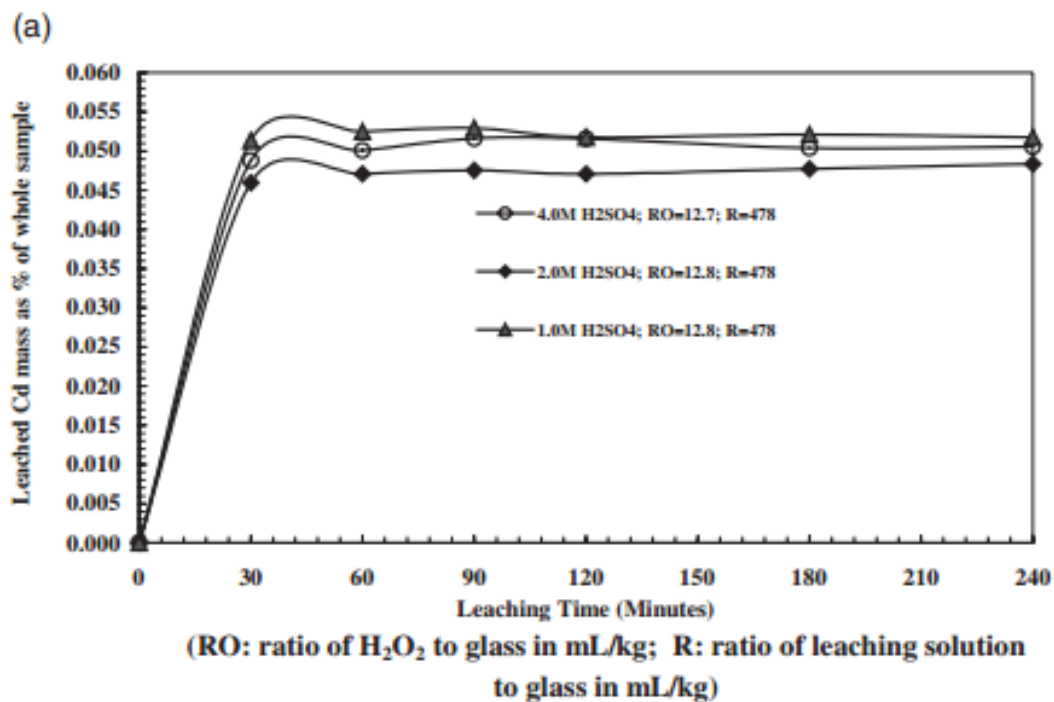
Είναι προφανές ότι καμία από τις παραπάνω μεθόδους δεν κατάφερε να ανακτήσει το κάδμιο από τα χαμηλής συγκέντρωσης διαλύματα εκχύλισης. Παρόλα αυτά παρουσιάστηκαν σημαντικές ενδείξεις στον συνδυασμό κάποιων εκ των παραπάνω μεθόδων με ανάκτηση των μετάλλων σε αρκετά μεγάλο βαθμό.

Η επόμενη μέθοδος αποτελεί συνδυασμό των προαναφερθέντων και περιλαμβάνει δύο στάδια. Αρχικά γίνεται έκπλυση με διάλυμα θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) των θραυσμάτων και στη συνέχεια ιοντοαταλλακτικός διαχωρισμός του καδμίου από το τελλούριο.

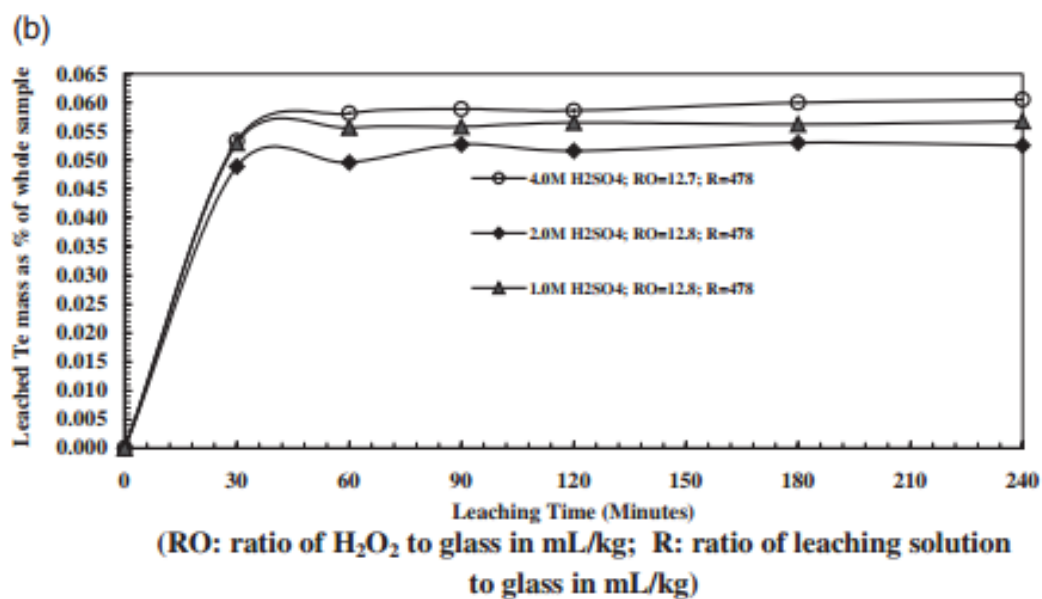
Για αυτή τη διαδικασία βιομηχανικά δείγματα εμπορικών φωτοβολταϊκών τύπου CdTe, με βάρος δειγμάτων 300g, αρχικά τεμαχίστηκαν σε θραύσματα από έναν σφυρόμυλο. Η σύσταση των μετάλλων στα δείγματα αυτά ήταν περίπου 0,055 Cd wt%, 0.062 Te wt% και 0.010 Cu wt%, ενώ η επεξεργασία τους με έκπλυση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ταυτόχρονη ανάδευση. Φιλτραρίστηκαν στη συνέχεια με μέγεθος πόρων από 0.2μm έως 0.7μm. Το φιλτραρισμένο διάλυμα διαλύθηκε σε νιτρικό οξύ HNO_3 και στη συνέχεια εκπλύθηκε με $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ θειικό οξύ/υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Ταυτόχρονα, εξετάστηκε και η επίδραση του pH του οξέος, ο όγκος αναλογίας του με το υπεροξείδιο του υδρογόνου σε σχέση πάντα με την αρχική μάζα του προς επεξεργασία φωτοβολταϊκού πίνακα.

Τα επόμενα γραφήματα αποδεικνύουν ότι μεταξύ 1M έως 4M συγκέντρωσης οξέως δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά στην απομάκρυνση του Cd και Te για αναλογία υγρού/στερεού 478ml/kg γυαλιού ενώ η αναλογία υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι στα 12,8 ml/kg γυαλιού. Επίσης η επίδραση της ποσότητας του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην απομάκρυνση Cd και Te κρίνεται αμελητέα για χρόνους άνω των 120 λεπτών με 1M θειικού οξέος σε 4,8ml διαλύματος φωτοβολταϊκών αποβλήτων [2].

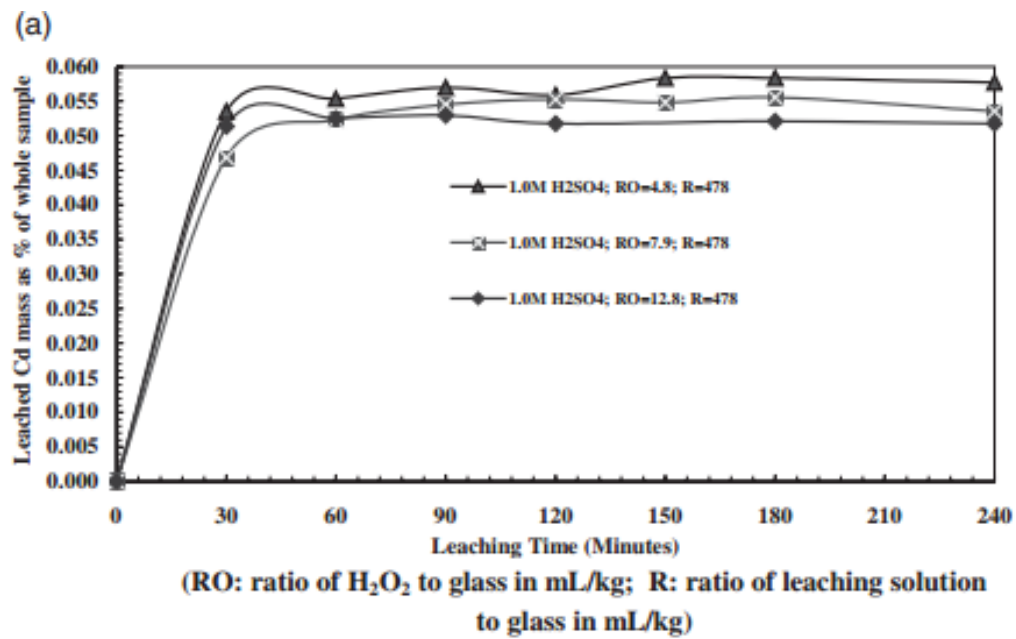


Graph (3)

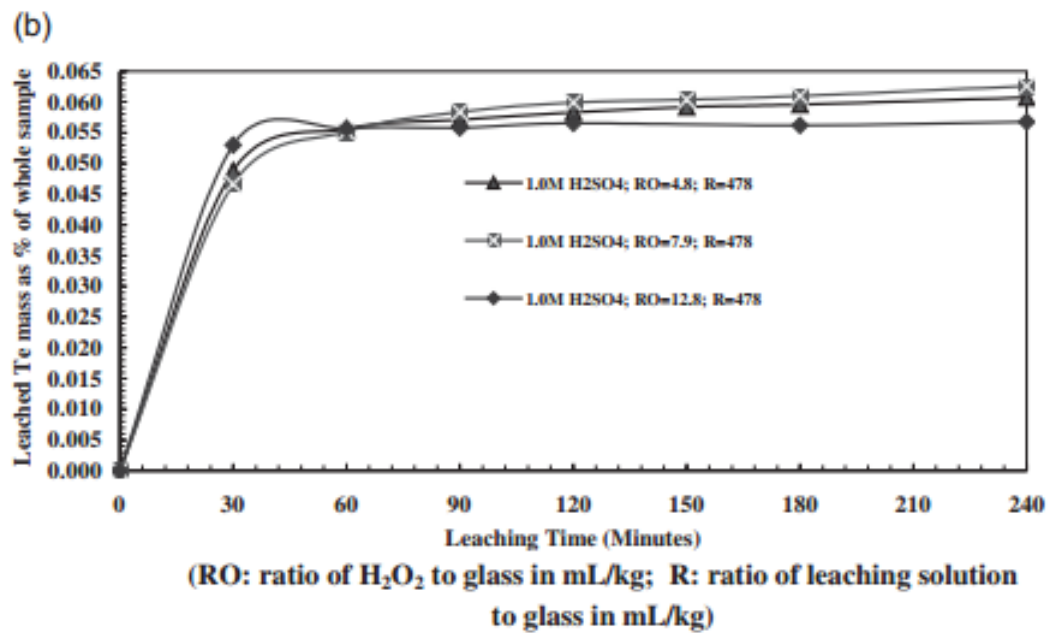


Graph (4)

Σύγκριση της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης Cd και Te με τη χρήση των διαλυμάτων H_2SO_4/H_2O_2 και HCl/H_2O_2 [2]



Graph (5)



Graph (6)

Επίδραση της δύναμης του οξέος στην αποτελεσματικότητα εκχύλισης Cd και Te [2]

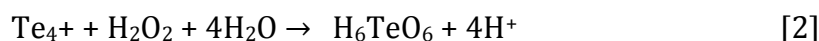
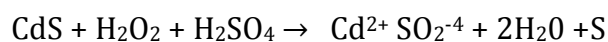
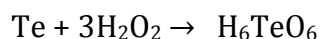
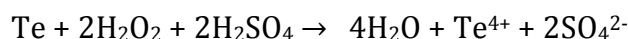
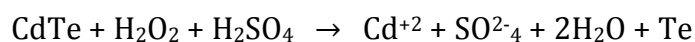
Ανταλλαγή ιόντων και χρήση κατάλληλων ρητινών

Ο διαχωρισμός Cd-Te μπορεί να πραγματοποιηθεί με μεγαλύτερη επιτυχία χάρη στη χρήση κατάλληλων ρητινών ανταλλαγής ιόντων, όπου η ανάκτηση του καδμίου μπορεί να φτάσει το ποσοστό 99%, ποσοστό που θεωρείται ικανοποιητικά υψηλό συγκριτικά με άλλες μεθόδους διαχωρισμού όπως έκπλυση με όξινα διαλύματα. Μέθοδοι όπως έκπλυση, εξουδετέρωση, καταβύθιση δεν είναι εξειδικευμένες για την ανάκτηση των μετάλλων σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Ερευνητές εξέτασαν την διαδικασία προσρόφησης ως μέσο για την αφαίρεση του καδμίου από υδατικά διαλύματα. Τα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ενεργός άνθρακας, τύρφη, λιγνίτης, βερμικουλίτης, χιτίνη, ζεόλιθος κ.α. όμως ούτε αυτές οι μέθοδοι κατάφεραν τον διαχωρισμό καδμίου από το τελλούριο. Μια εναλλακτική μέθοδος που προσφέρει αυτή τη δυνατότητα βασίζεται στη τεχνολογία ανταλλαγής ιόντων. Κάνοντας χρήση κατάλληλης ρητίνης ανταλλαγής ιόντων μπορούν να απομακρυνθούν είτε όλα τα ιόντα από ένα διάλυμα είτε επιλεκτικά ένα συγκεκριμένο ιόν και έτσι επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός τους με αποτέλεσμα τα διαλύματα αποβλήτων να πληρούν τους αυστηρούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς [31][32].

Χημική διεργασία ανταλλαγής ιόντων

Αρχικά σε αυτή τη μέθοδο οι προς ανακύκλωση φωτοβολταϊκές διατάξεις συνθλίβονται αρχικά από μια συσκευή τεμαχισμού όπως ένας σφυρόμυλος και στη συνέχεια τα σπασμένα θραύσματα μεταφέρονται σε ένα δοχείο που πραγματοποιείται έκπλυση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε υδατικό διάλυμα οξέος όπως H_2SO_4 (θειικό οξύ) σε συγκέντρωση 1-2M καθώς και υπεροξείδιο του υδρογόνου σε ποσότητα από 2ml/Kg έως 6ml/Kg διαλύματος. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται σε αυτή την περίπτωση για τη μετατροπή του τελλουρίου από τη κατάσταση σθένους -2 σε +4 ή +6 [3][4][5].

Κατά τη διάρκεια αυτής της έκπλυσης τα μέταλλα κάδμιο και τελλούριο διαλυτοποιούνται στην υγρή φάση σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η διαδικασία της έκπλυσης μπορεί να διαρκέσει από 1 έως 2 ώρες με απώτερο σκοπό την επαρκή διάλυση του καδμίου και του τελλουρίου σε υγρή φάση. Ακολουθεί διαχωρισμός της υγρής από τη στερεή φάση με ένα διηθητικό μέσο. Όσον αφορά τη στερεή φάση αυτή ξεπλένεται από H_2SO_4 και μπορεί να

ανακυκλωθεί εφόσον είναι ελεύθερο από τα επικίνδυνα για το περιβάλλον μέταλλα. Η υγρή φάση είναι που περιέχει κάδμιο και τελλούριο, και υποβάλλεται στη διαδικασία ανταλλαγής κατιόντων παρουσία μιας προσροφητικής ρητίνης. Σε αυτή τη φάση το διάλυμα περνάει μέσα από μια στήλη ανταλλαγής κατιόντων όπου εκεί συγκρατείται το κάδμιο ενώ το τελλούριο παραμένει στο διάλυμα.

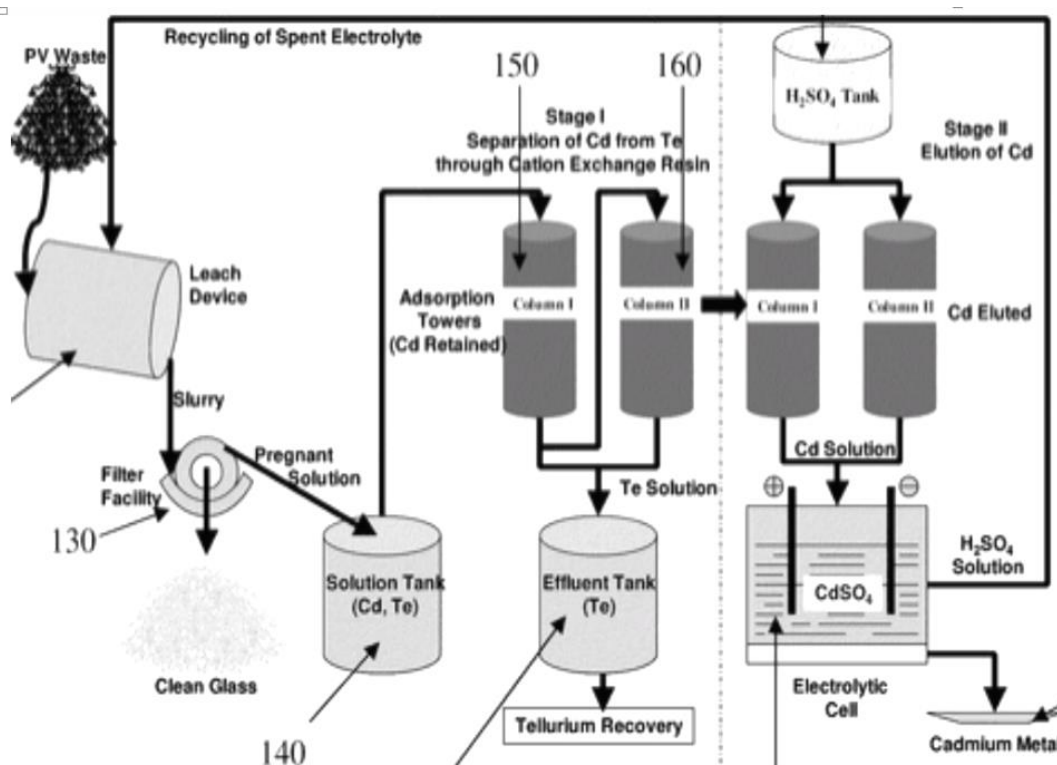
Τέτοιου είδους ρητίνες μπορούν να βρεθούν στο εμπόριο με γνωστότερες τις: DOWEX 50WX8 H+ (dry) και DOWEXM4195 παραγόμενες από την εταιρεία Dow Chemical Company ή τις Amperlyst 15 Wet και AMBERLITEIRC748 από την εταιρεία Rohmand Hass. Εκείνες περιλαμβάνουν μια ρητίνη χηλίωσης, ημινοδιοξικό οξύ ή ένα οξύ ρητίνη κατιόν που περιέχει 8% διβινυλοβενζόλιο. Η ρητίνη είναι σε γλυφή μορφή και περιλαμβάνει σωματίδια μεγέθους από 0,6mm έως 0,8mm [2].

Ιδιότητες των ρητινών ανταλλαγής ιόντων:

Χάρη στις ιδιότητες των ρητινών ανταλλαγής ιόντων εκτός από κάδμιο είναι δυνατός ο διαχωρισμός και άλλων μετάλλων όπως ο χαλκός και ο σίδηρος. Μέταλλα όπως το τελλούριο όμως, είναι ελάχιστα διαλυτά σε όξινο περιβάλλον, σε αντίθεση με τη έκθεσή τους σε αλκαλικό περιβάλλον. Το κάδμιο ωστόσο, είναι διαλυτό σε όξινα μέσα και αδιάλυτο σε αλκαλικά. Προκειμένου να εξασφαλιστεί λοιπόν η προσρόφηση του καδμίου, η υγρή φάση που εισρέει μέσα στη ρητίνη πρέπει να βρίσκεται σε pH από 0-1.

Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας, δηλαδή όταν η ρητίνη φτάσει στη μέγιστη χωρητικότητά της, πρέπει με κάποιο τρόπο να γίνει ανάκτηση του καδμίου από τη ρητίνη. Για αυτόν το λόγο πραγματοποιείται έκπλυση με ένα οξύ όπως θειικό ή υδροχλωρικό οξύ και με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται η ένωση θειικό κάδμιο CdSO_4 ή χλωριούχο κάδμιο CdCl_2 , ανάλογα με τον τύπο του οξέος που χρησιμοποιείται στην έκπλυση της ρητίνης. Με αυτό τον τρόπο η ρητίνη ανταλλαγής ιόντων μπορεί να καθαριστεί και να επαναχρησιμοποιηθεί. Το παραγόμενο διάλυμα έκπλυσης της ρητίνης μπορεί να υποβληθεί στη συνέχεια σε ηλεκτρόλυση για την ανάκτηση του καδμίου ως στερεό επικαθήμενο στην κάθοδο.

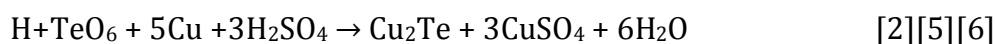
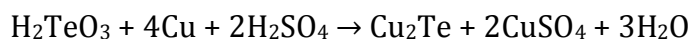
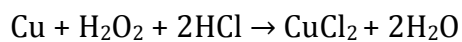
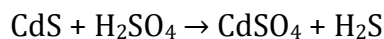
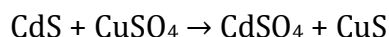
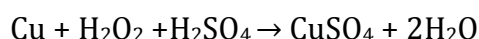
Σύμφωνα με την παραπάνω μελέτη για την αποτελεσματική αφαίρεση του καδμίου όταν τοποθετείται στη ρητίνη, η χαμηλή οξύτητα είναι προτιμότερη. Όμως, σύμφωνα με μελέτες για τη συμπεριφορά έκπλυσης των φωτοβολταϊκών τύπου CdTe που περιέχουν γυαλί, μια χαμηλή συγκέντρωση οξέος κατά την αρχική αυτή διαδικασία έχει τις ακόλουθες αρνητικές συνέπειες: α) Περιορισμένη εξόρυξη τελλουρίου και καδμίου, β) Καθίζηση TeO_2 από στραγγίσματα όταν η συγκέντρωση του H_2SO_4 είναι κάτω από 0,5M με συνέπεια να αποτυγχάνει η πλήρης απομάκρυνση του τελλουρίου και του καδμίου. Στην προηγούμενη διαδικασία της έκπλυσης, αντί του H_2SO_4 , μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί HCl μαζί βέβαια πάντα με H_2O_2 [2].



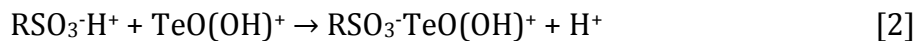
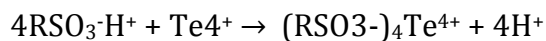
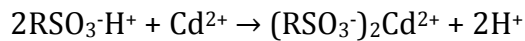
Ανάκτηση Cd, Te με χρήση κατάλληλων ρητινών ανταλλαγής ιόντων. (8)

Το κόστος της εκχύλισης με ιοντο-ανταλλακτικό διαχωρισμό υπολογίστηκε γύρω στα 2 cents/W, (105\$/τόνο) φωτοβολταϊκών αποβλήτων για 10MW/χρόνο, με δυναμικότητα ανακύκλωσης περίπου 700 φωτοβολταϊκών μονάδων ανά μέρα (8.3 tns/μέρα) και ανάκτησης 8.2 τόνων γυαλιού, 5.3kg Te και 4.5Kg Cd ανά μέρα.

Σε αυτό το στάδιο να επισημανθεί ότι εκτός από τις αντιδράσεις του Cd και του Te πραγματοποιούνται και οι παρακάτω αντιδράσεις που αναφέρονται στη καθίζηση του χαλκού:



Τα ιόντα που υπήρχαν στο διάλυμα θεικού οξέος ήταν το Cd^{2+} , H^+ , Te^{4+} και $\text{TeO}(\text{OH})^+$. Όταν αυτό το διάλυμα προστέθηκε στη στήλη ανταλλαγής ιόντων πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες αντιδράσεις.



Παρόλο που όλες οι ανωτέρω αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν μέσα στη ρητίνη που βρίσκεται μέσα στη στήλη ανταλλαγής ιόντων, η εκλεκτικότητα σε συγκεκριμένα είδη ιόντων καθιστά πολύ διαφορετική την πληρότητα κάθε μίας αντίδρασης.

Η διαδικασία ελέγχθηκε με μια σειρά πειραμάτων τόσο σε μικρής κλίμακας συσκευή 200ml, εναπόθεση Cd σε φύλλα 2cm x 4cm με τη μέθοδο της ηλεκτρο-εναπόθεσης, όσο και σε μεγαλύτερης κλίμακας, με την ηλεκτροεναπόθεση Cd σε φύλλα 11cm x 11cm.

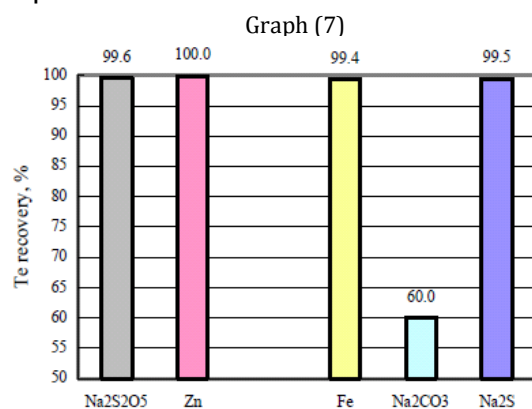
Ανάκτηση Te

Με την ολοκλήρωση της ανταλλαγής ιόντων στη στήλη, το διάλυμα που εκρέει, περιέχει πλέον μεγάλες ποσότητες μόνο από τελλούριο. Για την ανάκτηση του τελλουρίου έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι που έχουν ως κύριο στόχο τους, την καθίζησή του. Οι μέθοδοι αυτές περιλαμβάνουν: [16][17]

- Καταβύθιση του τελλουρίου ως διοξείδιο του τελλουρίου κάνοντας χρήση υδροξειδίου του νατρίου ή ανθρακικού νατρίου.
- Μείωση/καταβύθιση του τελλουρίου με τη μορφή μεταλλικού τελλουρίου χρησιμοποιώντας ψευδάργυρο ή μεταλλικό σίδηρο.
- Καταβύθιση του τελλουρίου ως σουλφίδιο του τελλουρίου κάνοντας χρήση θειούχου νατρίου.
- Καταβύθιση του τελλουρίου με τη μορφή μεταλλικού άλατος χρησιμοποιώντας μεταδιθειώδες νάτριο.

Σύμφωνα με τις παραπάνω μελέτες, η μείωση με ψευδάργυρο παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα ανάκτησης τελλουρίου αγγίζοντας ποσοστά της τάξης του 100%, μειώνοντας τη συγκέντρωσή του στο διάλυμα σε λιγότερο από 1mg/L.

Με στόχο την υψηλότερη ανάκτηση τελλουρίου, η μείωση με μεταδιθειώδες νάτριο είναι αναγκαίο να διεξάγεται σε pH περίπου 3,5 [2].



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Συμπλοκοποίηση

Σύμπλοκα ιόντα

Τα σύμπλοκα ιόντα αποτελούνται από ένα κεντρικό ιόν μετάλλου το οποίο είναι συνδεδεμένο με ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων που ονομάζονται υποκαταστάτες. Παράδειγμα χημικής αντίδρασης σχηματισμού συμπλόκου είναι το ακόλουθο, όπου ιόντα CN^- ενώνονται στο κεντρικό μεταλλοϊόν ενός Fe^{2+} με αποτέλεσμα το σχηματισμό του συμπλόκου $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



Στις περισσότερες περιπτώσεις τα σύμπλοκα ιόντα δεν ιονίζονται πλήρως στα συστατικά που αποτελούνται με αποτέλεσμα τα συστατικά τους να έχουν διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με τα αρχικά σύμπλοκα. Τέτοια ιόντα συμπλόκων ονομάζονται τέλεια σύμπλοκα[32][33].

Σχηματισμός συμπλόκων

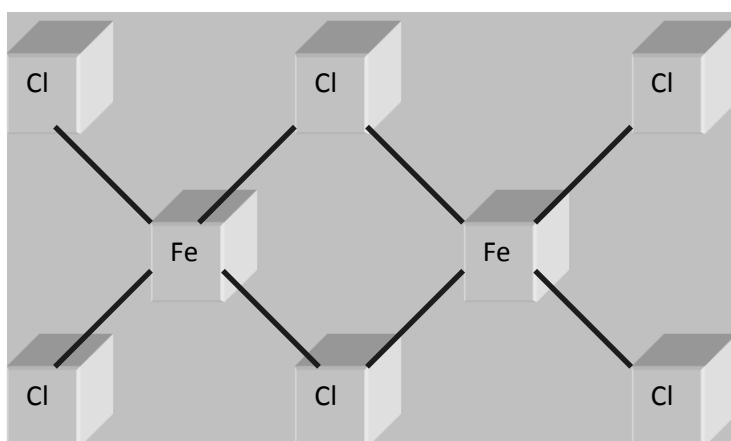
Η σταθερότητα και η τάση στον σχηματισμό των συμπλόκων εξαρτώνται από την ηλεκτρονιακή δομή του κεντρικού ιόντος και των υποκαταστατών και αυξάνεται με την πυκνότητα φορτίου των ιόντων αυτών. Τα σύμπλοκα έχουν συμμετρική διάταξη με σχήμα στο επίπεδο ή στο χώρο όπου οι υποκαταστάτες καταλαμβάνουν τις κορυφές αυτής της διάταξης. Ο κάθε υποκαταστάτης ενώνεται με το κεντρικό μεταλλοϊόν μέσω ενός ή περισσότερων ατόμων τα οποία διαθέτουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων.

Το άτομο του υποκαταστάτη που συνδέεται με το κεντρικό ιόν μετάλλου του συμπλόκου ονομάζεται κέντρο συναρμογής. Το κάθε κέντρο συναρμογής μπορεί να ενωθεί με έναν ή περισσότερους δεσμούς με το κεντρικό ιόν του συμπλόκου. Ο αριθμός των δεσμών που μπορεί να ενωθεί ένα κεντρικό ιόν ενός συμπλόκου με το κέντρο συναρμογής του υποκαταστάτη καθορίζει τη δραστικότητα του υποκαταστάτη και γι' αυτό ονομάζεται αριθμός δραστικότητας.

Υπάρχουν υποκαταστάτες με έναν δεσμό συναρμογής οπότε ονομάζονται μονοδραστικοί, με δύο δεσμούς διδραστικοί, με τρεις δεσμούς τριδραστικοί ή ακόμα και οι τετραδραστικοί. Παράδειγμα μονοδραστικού υποκαταστάτη είναι η NH_3 όπου το κεντρικό άτομο του αζώτου N έχει ένα ελεύθερο ζεύγος

ηλεκτρονίων και έτσι κάνει έναν δεσμό με το κεντρικό άτομο του συμπλόκου. Η αύξηση της πυκνότητας φορτίου του συμπλόκου, δηλαδή ο λόγος του φορτίου προς την ακτίνα του κεντρικού ατόμου εκφράζει ένα μέτρο σταθερότητας των σύμπλοκων ενώσεων, ενώ αύξηση της πυκνότητας φορτίου επιφέρει αύξηση της σταθερότητας[33][34].

Πολυπυρηνικά σύμπλοκα ονομάζονται εκείνα που είναι δυνατό να έχουν δύο ή παραπάνω κεντρικά ιόντα που θα κάνουν δεσμούς με τους υποκαταστάτες. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το παρακάτω σύμπλοκο $(\text{FeCl}_3)_2$.



Πολυπυρηνικό σύμπλοκο $[(\text{FeCl}_3)_2]$ (9)

Κινητικότητα σύμπλοκων ιόντων

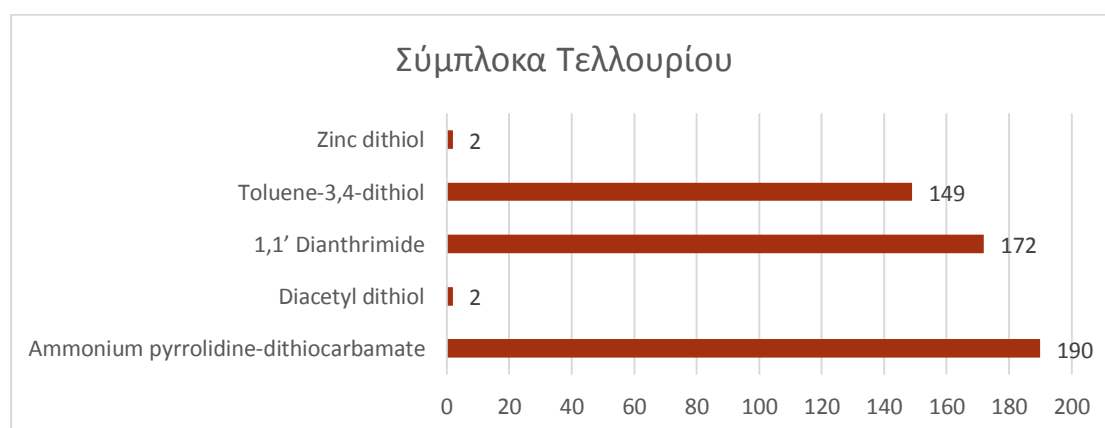
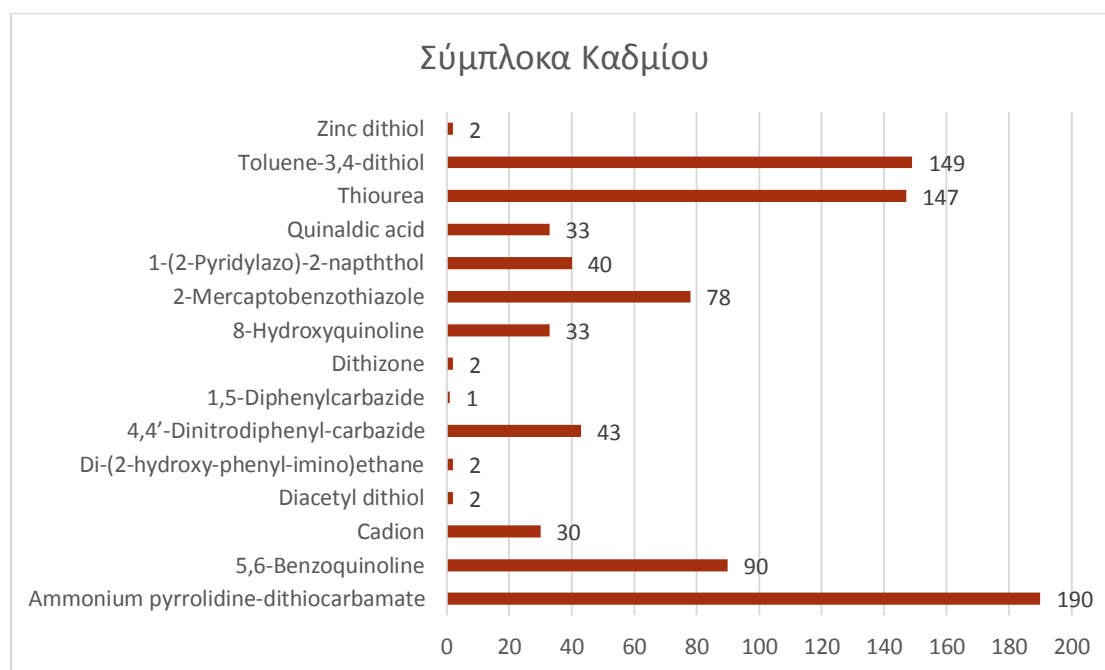
Αναφορικά με την κινητικότητα των συμπλόκων, τα τελευταία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Τα ευκίνητα και τα αδρανή σύμπλοκα. Ο σχηματισμός των ευκίνητων σύμπλοκων ιόντων που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στην ποιοτική ανάλυση είναι πολύ γρήγορος ενώ αντίστοιχα ο ιονισμός τους είναι εύκολος. Ένα σύμπλοκο μπορεί να έχει αυξημένη κινητικότητα αλλά όμως να είναι σταθερό, ενώ ένα άλλο σύμπλοκο μπορεί με μικρή κινητικότητα να μην είναι σταθερό.

Η θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών είναι σήμερα η πιο αποδεκτή θεωρία που εξηγεί τους χημικούς δεσμούς των συμπλόκων όπου σύμφωνα με αυτήν τα ιόντα των υποκαταστατών δεσμεύονται από το κεντρικό ιόν ενός μετάλλου όπου το θετικά φορτισμένο ιόν του μετάλλου έλκει τους αρνητικά φορτισμένους υποκαταστάτες μέσω του ηλεκτρικού πεδίου που σχηματίζεται[33][34].

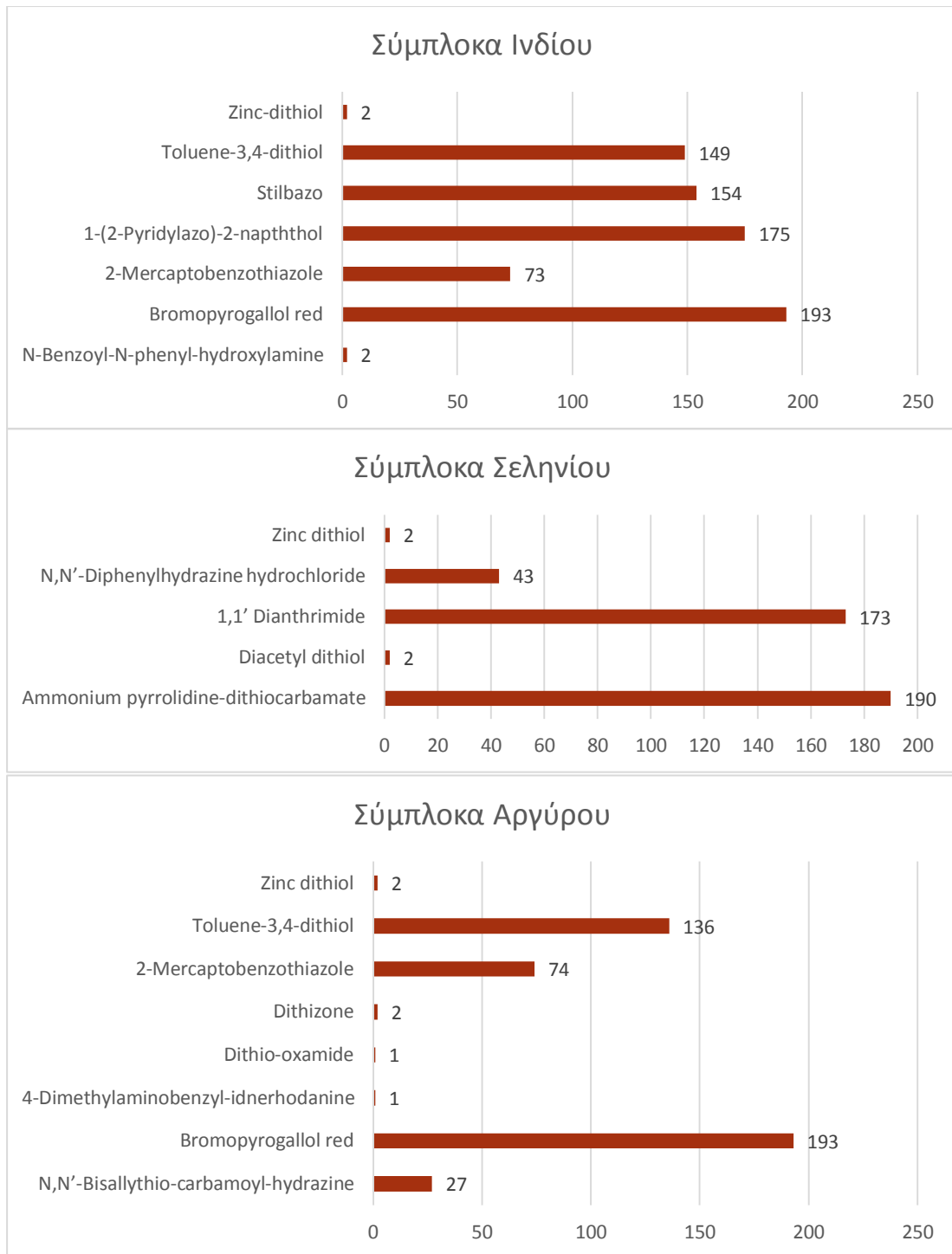
Εφαρμογές των σύμπλοκων ιόντων.

Εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων μεταξύ ορισμένων ιόντων και υποκαταστατών, αλλάζει το χρώμα σε ορισμένα διαλύματα που περιέχουν τα προαναφερόμενα στοιχεία. Έτσι μια από τις χρήσεις των σύμπλοκων ιόντων είναι στην ανίχνευση κάποιων ιόντων με την αλλαγή του χρώματος των διαλυμάτων. Μια άλλη σημαντική χρησιμότητα των συμπλόκων είναι ότι μπορούν να απομακρύνουν ανεπιθύμητα ιόντα από ένα διάλυμα. Κάποια σύμπλοκα έχουν τη δυνατότητα να ενεργοποιηθούν σε στερεή μορφή και να σχηματιστούν στερεές ενώσεις. Η τελευταία αυτή ιδιότητα χρησιμοποιείται στη παρούσα διατριβή κατά το σχηματισμό μεμβρανών σε στερεά μορφή που περιέχουν διάφορους συμπλοκοποιητές και που έχουν τη τάση να συλλέγουν τα υπό ανάλυση ιόντα[30][32].

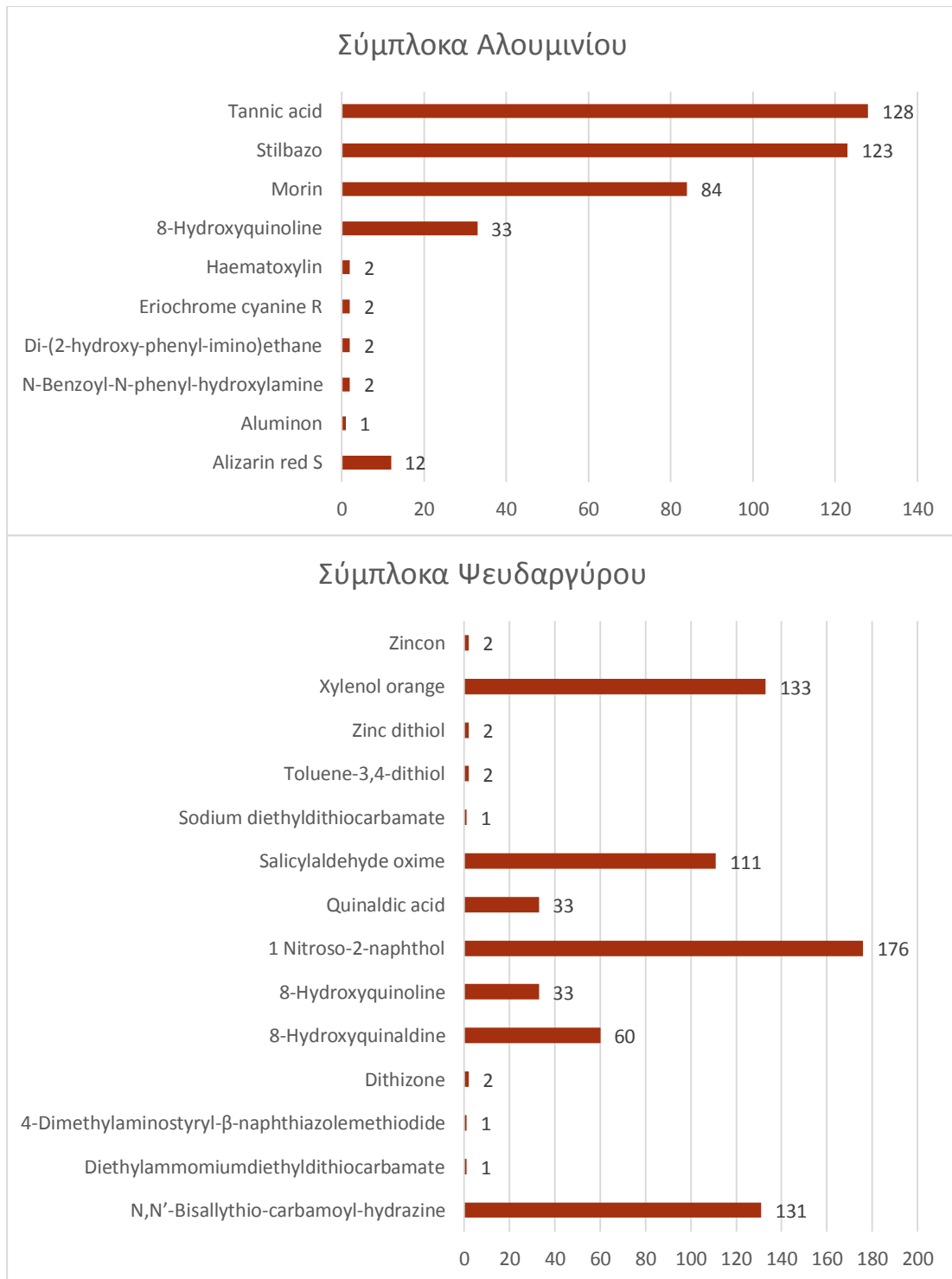
Οι παρακάτω πίνακες παρουσιάζουν το βαθμό συμπλοκοποίησης μερικών χαρακτηριστικών συμπλόκων σε σχέση με τα κύρια στοιχεία που βρίσκονται σε ένα φωτοβολταϊκό πάνελ.



Graph (8)



Graph (9)

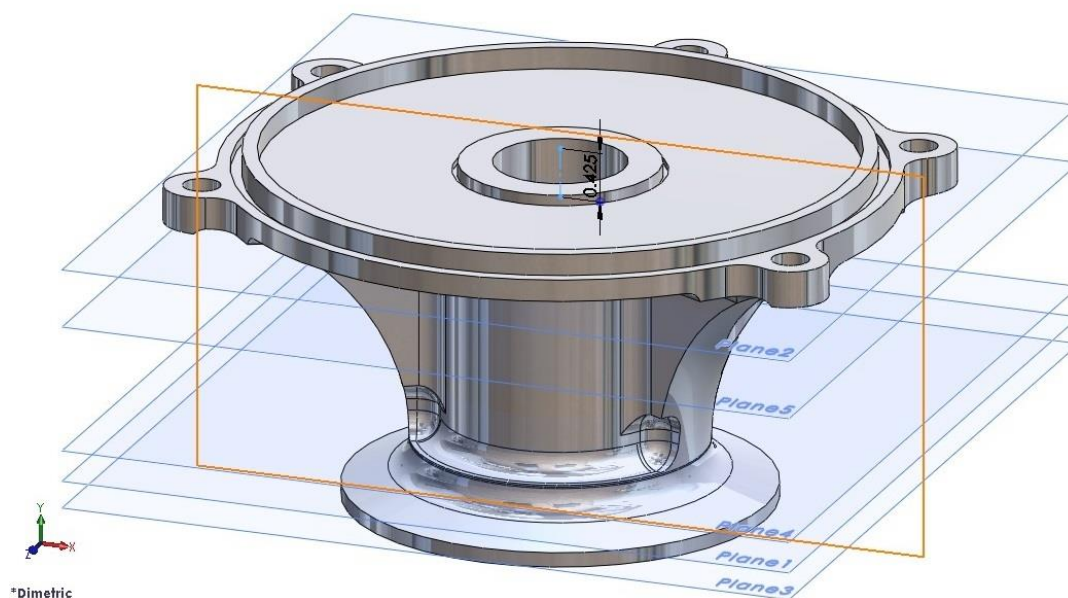


Graph (10)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Computer-aided Design (CAD)

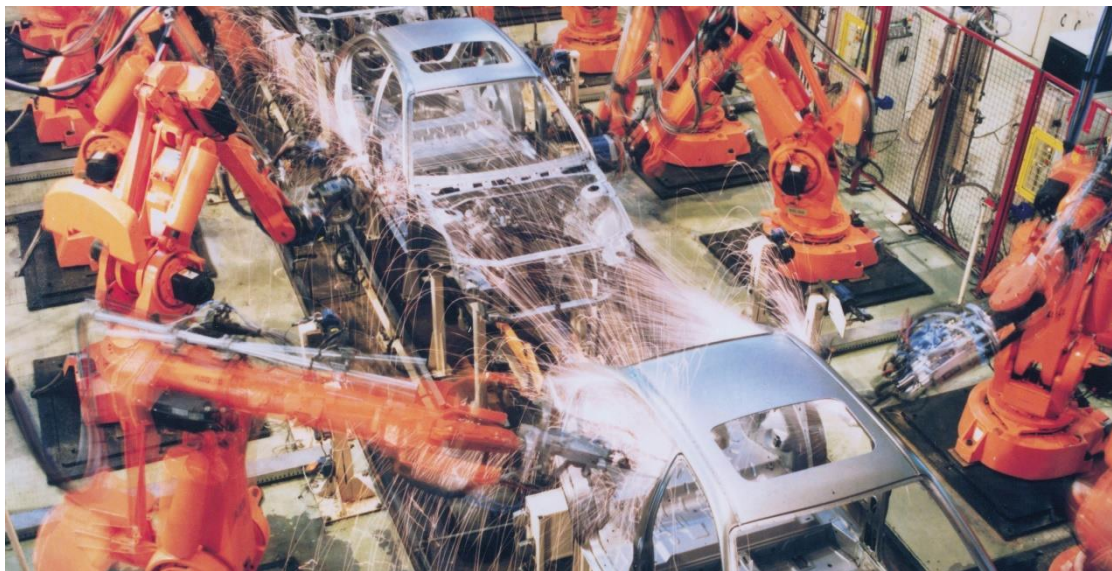
Ως CAD (computer aided design) ορίζεται η διαδικασία σχεδίασης με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Μέσω κατάλληλου γραφικού περιβάλλοντος ο χρήστης αλληλοεπιδρά με τον υπολογιστή με σκοπό την δημιουργία ενός τρισδιάστατου μοντέλου του προϊόντος. Σε αυτό το περιβάλλον μπορεί να σχεδιάσει εξ αρχής το προϊόν, να το μεταβάλει, να το αναλύσει και τελικώς να βελτιστοποιήσει αυτό καθαυτό ως σχέδιο, καθώς και την διαδικασία που θα ακολουθηθεί για την τελική παραγωγή του. Ο τρόπος αυτός σχεδίασης βασίζεται στην τεχνολογία των γραφικών, των βάσεων δεδομένων, της μαθηματικής μοντελοποίησης και της προσομοίωσης.



Περιβάλλον σχεδίασης SolidWorks (10)

Computer-aided Manufacturing (CAM)

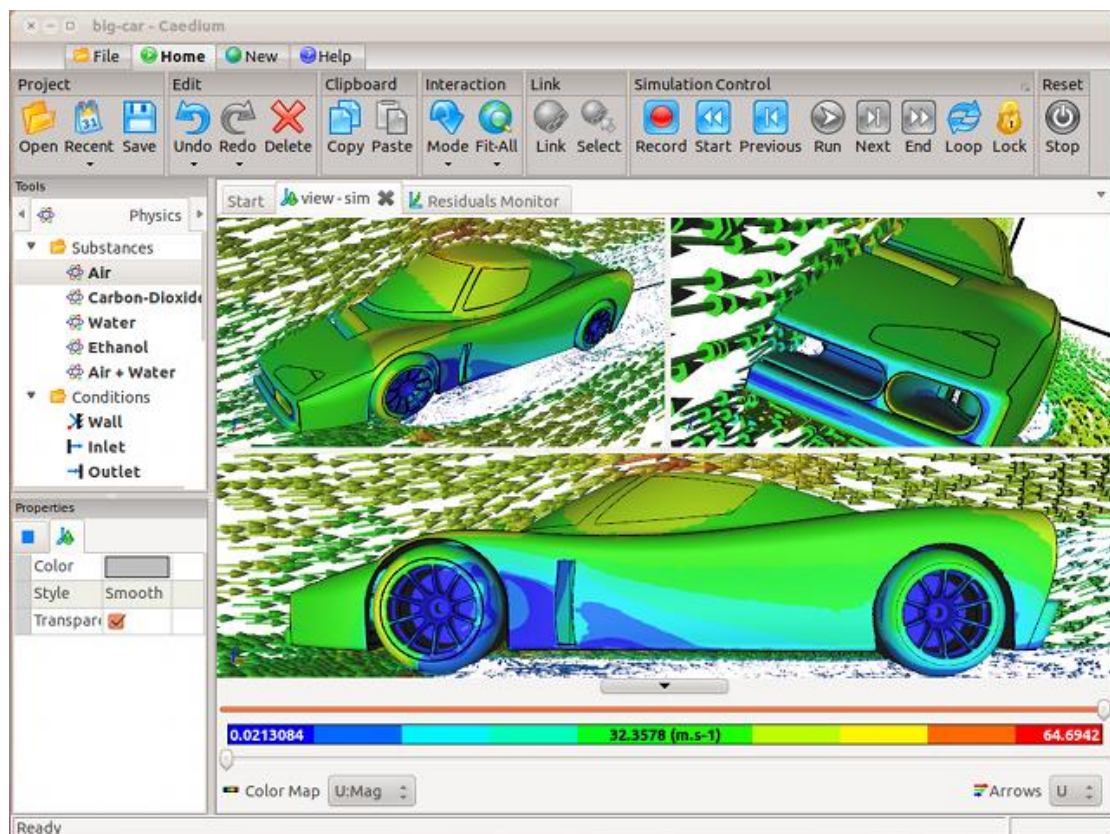
Ως συστήματα CAM ορίζονται οι διαδικασίες που σχετίζονται με τις κατεργασίες παραγωγής του προϊόντος και κάνουν χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή. Σε τέτοια συστήματα οι ενέργειες ενός ή παραπάνω μηχανημάτων καθορίζονται από έναν υπολογιστή αριθμητικού ελέγχου CNC με στόχο την ακριβέστερη κατεργασία του προϊόντος. Ακόμα παρέχεται η δυνατότητα προγραμματισμού της αλληλεπίδρασης και του χρόνου συμμετοχής των μηχανών στην παραγωγική διαδικασία αν το σύστημα εφαρμόζεται σε τμήμα ή και ολόκληρη την γραμμή παραγωγής.



Γραμμή παραγωγής αυτοκινήτων (11)

Computer-aided Engineering (CAE)

Ως CAE ορίζεται η χρήση κατάλληλων λογισμικών για την μηχανική ανάλυση των σχεδιαζόμενων αντικειμένων. Αυτό περιλαμβάνει την βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών του προϊόντος καθώς και την ανάλυση και προσομοίωση των μηχανικών του ιδιοτήτων.



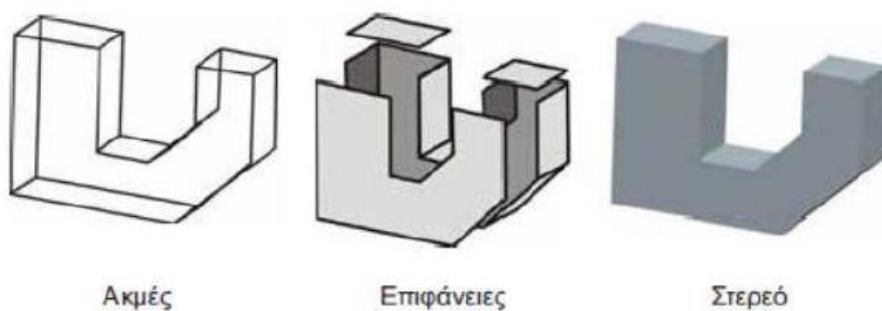
Αεροδυναμική ανάλυση σε περιβάλλον Caedium (12)

Μοντελοποίηση τρισδιάστατων αντικειμένων

Για τη μοντελοποίηση των τρισδιάστατων αντικειμένων αναπτύχθηκαν διάφορες μεθοδολογίες με διαφορετικές δυνατότητες μοντελοποίησης, ανάλυσης και ποικιλίας αντικειμένων που καλύπτουν. Αυτές είναι:

- Μοντέλα ακμών (wire frame models)
- Μοντέλα επιφανειών (surface models)
- Μοντέλα στερεών (solid models)
- Παραμετρικά μοντέλα (solid parametric and feature-based models)

Σήμερα τα μοντέλα ακμών χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσο στάδιο για την δημιουργία των μοντέλων επιφανειών καθώς σε αυτά και τα μοντέλα στερεών βασίζονται τα περισσότερα συστήματα τρισδιάστατης απεικόνισης. Η επιλογή της μεθόδου μοντελοποίησης είναι συνάρτηση της εφαρμογής και δεν αφορά τον χρήστη ο οποίος περιορίζεται στην χρήση των παρεχόμενων από το λογισμικό εργαλείων για την δημιουργία της γεωμετρίας του μοντέλου.



Τύποι μοντέλων (13)

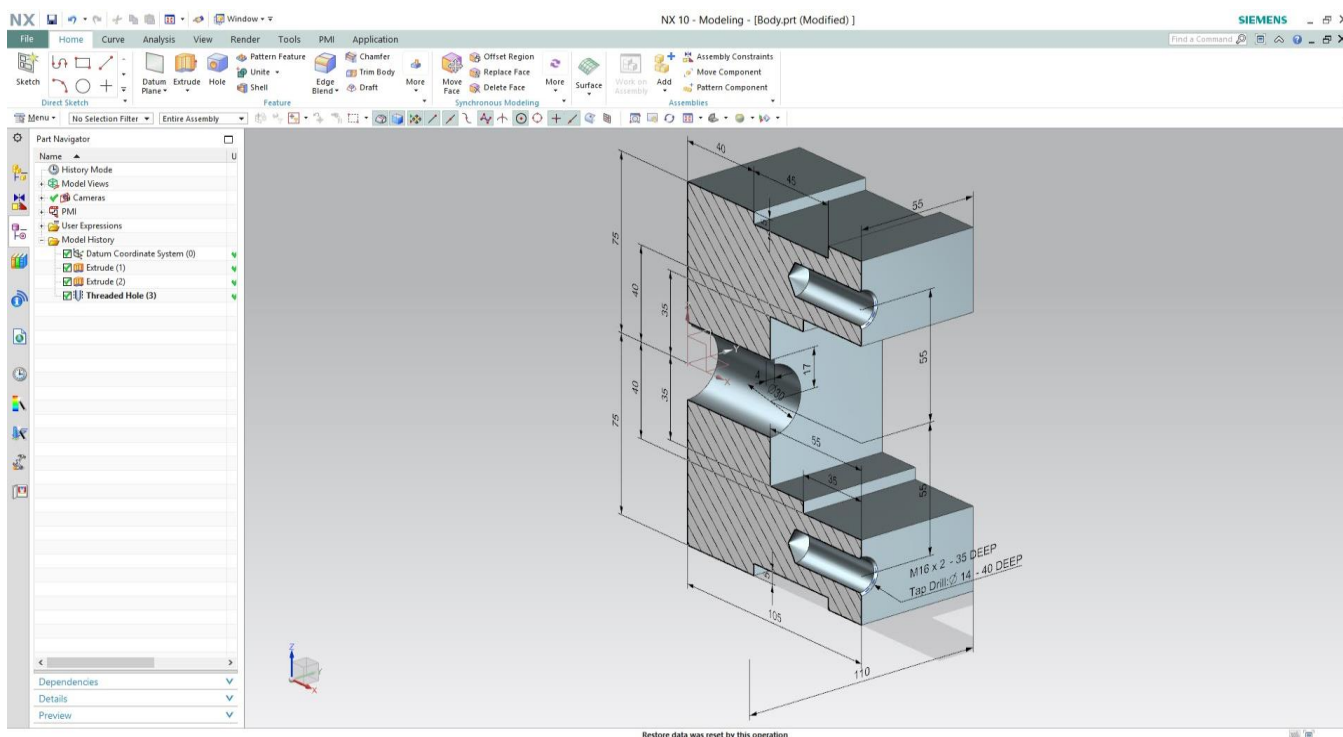
SIEMENS NX



Η σειρά λογισμικών NX αποτελεί την πρόταση της SIEMENS για προγράμματα τύπου CAD. Η σειρά αυτή βρίσκεται συνεχώς υπό εξέλιξη για την καλύτερη προσαρμογή του προγράμματος στις ανάγκες των σχεδιαστών. Την στιγμή που γράφεται η εργασία έχει ήδη εκδοθεί η 11^η έκδοση.

Το NX αρκείται στο κλασσικό σχεδιαστικό περιβάλλον για τον χρήστη, με τις περισσότερες από τις εντολές του σε μπάρα στην κορυφή του παραθύρου, γεγονός που εξυπηρετεί στην εύκολη εκμάθηση του. Ταυτόχρονα όμως υιοθετεί συντομεύσεις και απλοποιημένες κινήσεις που βοηθούν σε πιο πολύπλοκες και χρονοβόρες εργασίες, με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση χρόνου και την μείωση του κόστους παραγωγής. Ακόμα παρέχει πλήρως τη δυνατότητα για ανάλυση και μηχανική προσομοίωση των σχεδιαζόμενων αντικειμένων, τόσο κατά την σχεδίαση νέων αντικειμένων όσο και κατά την αντίστροφη μηχανική.

Παρά τις απεριόριστες δυνατότητες του NX, στην εργασία θα περιοριστούμε στο σχεδιαστικό μέρος, καθώς μέλημά μας είναι η τρισδιάστατη οπτικοποίηση των εγκαταστάσεων για καλύτερη κατανόηση της μεθόδου.

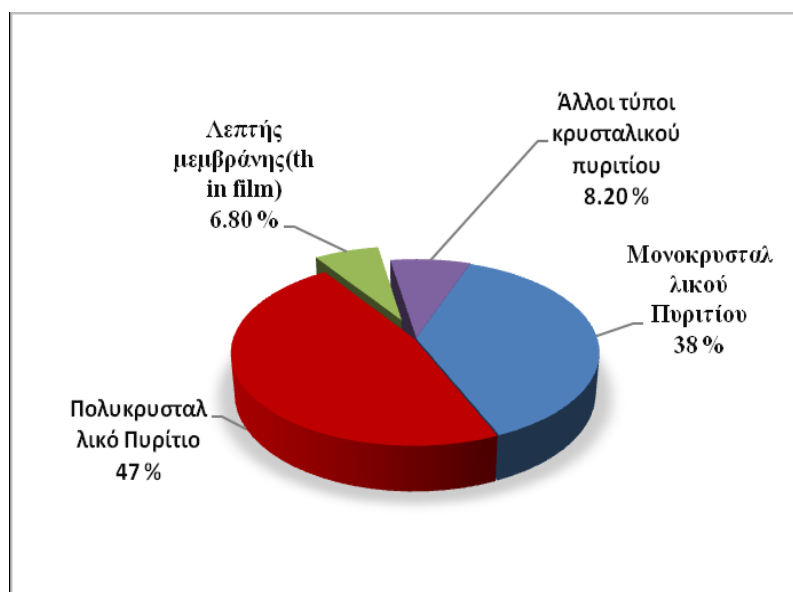


Σχεδιαστικό περιβάλλον NX (14)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Η Ελληνική αγορά φωτοβολταϊκών

Έχοντας πλέον γνώση των υφιστάμενων διαδικασιών ανακύκλωσης, θα αποπειραθούμε να οργανώσουμε ένα ολοκληρωμένο μοντέλο ανακύκλωσης, το οποίο θα ανταποκρίνεται στις ανάγκες όλων των διαφορετικών τύπων φωτοβολταϊκών και θα στηρίζεται στην χημική επεξεργασία των αποβλήτων. Οφείλουμε επίσης να λάβουμε υπόψιν τα μεγέθη που ο κάθε τύπος κατέχει στην Ελληνική αγορά. Αυτά παρουσιάζονται στο επόμενο γράφημα.



Ποσοτικός καταμερισμός των φωτοβολταϊκών τύπων στην Ελληνική αγορά (15)

Για τους τύπους του κρυσταλλικού πυριτίου η δομή είναι παρόμοια όπως προαναφέρθηκε περιέχει πυρίτιο, άργυρο και αργίλιο. Για τους τύπους λεπτής μεμβράνης θα επικεντρωθούμε στο κάδμιο, το τελλούριο και το ίνδιο.

Σε επικοινωνία που είχαμε με ανθρώπους του χώρου διανομής ρητινών δεν βρήκαμε εξειδικευμένη ρητίνη για τις ανάγκες του μοντέλου μας. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο στραφήκαμε στους συμπλοκοποιητές, έτσι ώστε να εξειδικεύσουμε εμείς την κάθε ρητίνη για την δέσμευση των προαναφερθέντων στοιχείων.



Το προτεινόμενο μοντέλο

Η διαδικασία εκκινεί από την στιγμή της συλλογής των προς απόσυρση φωτοβολταϊκών μονάδων, όπως έχει περιγραφεί σε προγενέστερη εργασία συναδέλφου. Η κινητή μονάδα συλλογής-ανακύκλωσης [15] απομακρύνει τα φθαρμένα πάνελ από τον χώρο στον οποίο βρίσκονται και ταυτόχρονα τα διαχωρίζει κατά τύπο κατασκευής σε Α) Κρυσταλλικού πυριτίου, Β) Thin film.

Κατά την μεταφορά τους, προς τον χώρο των εγκαταστάσεων, τα υποβάλει σε διαχωρισμό: αλουμινένιου-πλαισίου, γυαλιού και μεταλλικών κυττάρων. Στη συνέχεια τα μεταλλικά προς χημική επεξεργασία στοιχεία θρυμματίζονται σε έναν σφυρόμυλο μέχρι να έρθουν σε λεπτόκοκκη κατάσταση, πάντα ξεχωριστά οι δύο κατηγορίες που προαναφέρθηκαν. Εδώ ολοκληρώνεται και το πρώτο στάδιο της διαδικασίας.

Το δεύτερο στάδιο, το οποίο λαμβάνει χώρα στις ειδικές εγκαταστάσεις, απαιτεί την πυρόλυση των μεταλλικών κόκκων, για την αποσύνθεση και απομάκρυνση των υπολειμμάτων της κολλητικής ουσίας EVA. Με την ολοκλήρωση της πυρολητικής διαδικασίας καθώς και της σχάρωσης (διαδικασία για την απομάκρυνση κρυσταλλικών υπολειμμάτων γυαλιού) , το μείγμα των καθαρών πλέον μετάλλων είναι έτοιμο να περάσει στο τρίτο στάδιο για χημική επεξεργασία.

Από αυτό το σημείο η διαδικασία χωρίζεται σε δύο κύκλους, έναν για την κάθε κατηγορία φωτοβολταϊκών. Τονίζουμε επίσης πως οι δύο κύκλοι παρότι αξιοποιούν τις ίδιες εγκαταστάσεις πραγματοποιούνται ανεξάρτητα και σε διαφορετικούς χρόνους, με βασική προϋπόθεση την ολοκλήρωση του προηγούμενου κύκλου και την κατάλληλη προετοιμασία.

Τα μεταλλικά στοιχεία της κατηγορίας Α τοποθετούνται στην κεντρική δεξαμενή η οποία περιέχει νιτρικό οξύ HNO_3 (65%) υδροφθόριο HF (40%) αιθανικό οξύ CH_3COOH (99,5%) και βρώμιο σε αναλογία 40:30:30. Σύμφωνα με τις χημικές αντιδράσεις που αναφέρθηκαν νωρίτερα το πυρίτιο καθώς και οι επιμεταλλώσεις του διαλύονται σε μία υγρή φάση. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας το μείγμα προωθείται στην πρώτη στήλη.



Εμπορική δεξαμενή (16)

Η στήλη στην βάση της διαθέτει την ρητίνη ανταλλαγής ιόντων που έχουμε επιλέξει καθώς και τον κατάλληλο συμπλοκοποιητή (Tannic acid) για το αλουμίνιο που θέλουμε να δεσμεύσουμε πρώτο. Με αυτό τον τρόπο το αλουμίνιο συγκρατείται από τη ρητίνη και το αρχικό μείγμα προωθείται στην επόμενη στήλη.

Η δεύτερη στήλη περιέχει ρητίνη αλλά και τον κατάλληλο συμπλοκοποιητή για τον άργυρο αυτή τη φορά (Bromopyrogallol red). Κι έτσι το αρχικό διάλυμα απαλλάσσεται και από τον άργυρο ο οποίος συγκρατείται στην δεύτερη στήλη καθώς αυτό προωθείται στην τρίτη.



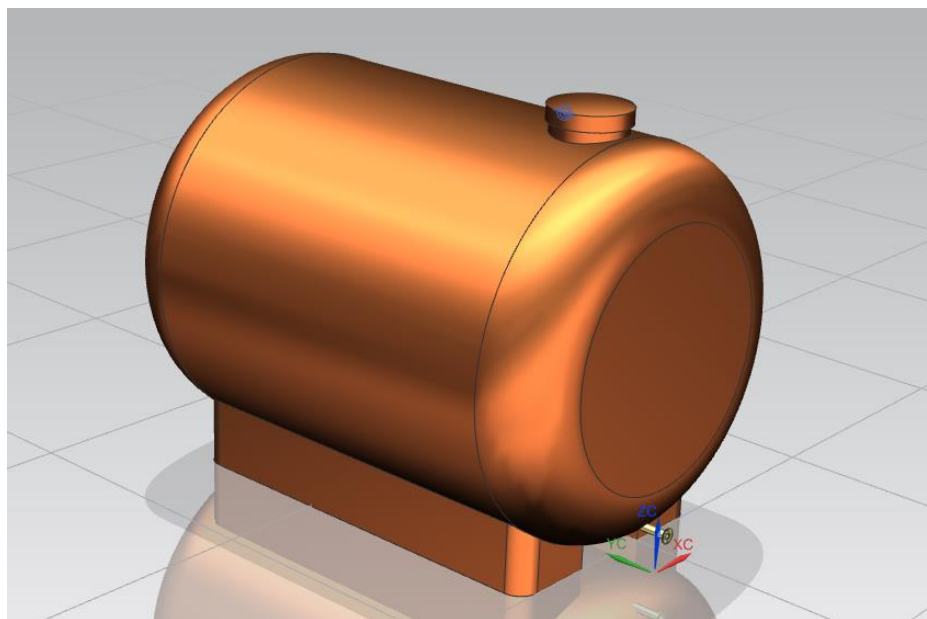
Βιομηχανική χρήση ιοντοανταλλακτικών στηλών (17)

Στην τελευταία στήλη ακολουθείται η ίδια διαδικασία για την ανάκτηση του πυριτίου που είναι το μόνο που έχει μείνει στο διάλυμα και μας ενδιαφέρει να ανακτήσουμε.

Η διαδικασία "φιλτραρίσματος" συνεχίζεται για προκαθορισμένο από της προδιαγραφές των ρητινών χρονικό διάστημα. Κάποια στιγμή οι ρητίνες αυτές θα κορεστούν – θα φτάσουν το μέγιστο της χωρητικότητάς τους – και τότε αρχίζει η διαδικασία ανάκτησης των

μετάλλων. Οι στήλες ποτίζονται με υδροξείδιο του νατρίου. Έτσι η ρητίνη απελευθερώνει το συγκρατημένο μέταλλο στο νέο διάλυμα οξέος. Αυτό με την σειρά του οδηγείται στην δεξαμενή ηλεκτρόλυσης από όπου το μέταλλο συλλέγεται προσκολλημένο στις πλάκες. Οι ρητίνες είναι μετά την όξινη έκπλυση ικανή να επαναχρησιμοποιηθεί.

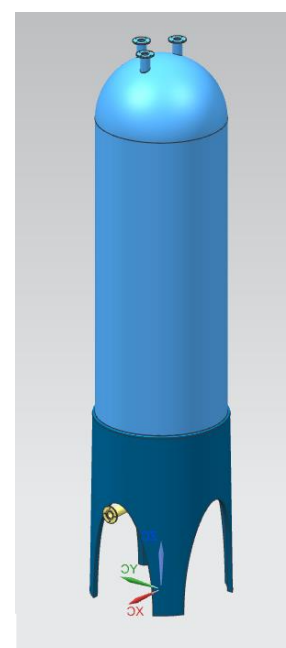
Όσον αφορά τώρα τη δεύτερη κατηγορία, το μείγμα μετάλλων τοποθετείται στην κεντρική δεξαμενή όπου βρίσκεται υδατικό διάλυμα θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η περιεκτικότητα σε θειικό οξύ είναι 2M, ενώ του υπεροξειδίου του υδρογόνου 4ml/kg και η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνουμε διαχωρισμό Cd και Te και μάλιστα σε ιοντική κατάσταση όπως περιεγράφηκε νωρίτερα. Το διάλυμα που δημιουργήθηκε προωθείται στην συνέχεια σε μία στήλη ανταλλαγής ιόντων.



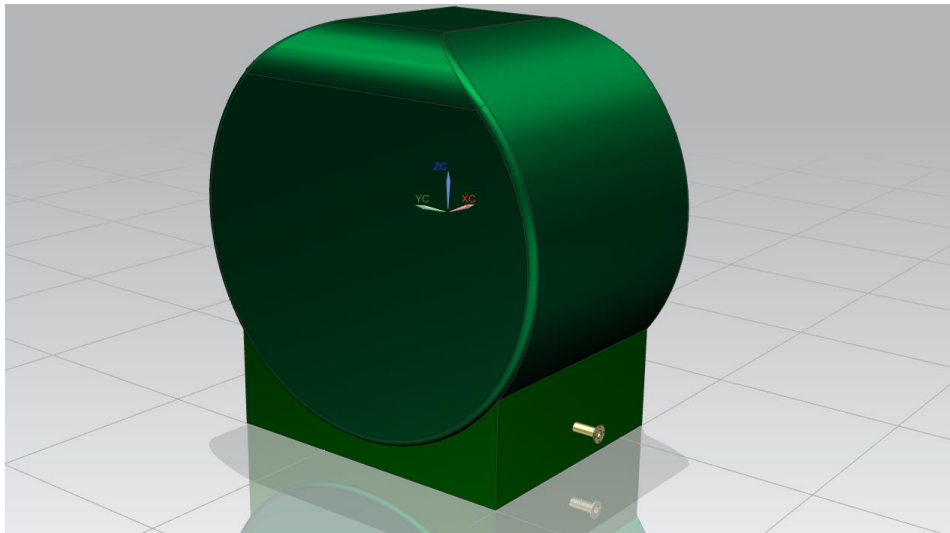
Η δεξαμενή που δημιουργείται το αρχικό διάλυμα. (18)

Για την επίτευξη της ανταλλαγής ιόντων, η στήλη περιέχει ρητίνη DOW εμπλουτισμένη με 1,1 Dianthrimide, το οποίο είναι ο βέλτιστος συμπλοκοποιητής για το Te. Με αυτό τον τρόπο τα ιόντα Te ενώνονται με τον συμπλοκοποιητή μας και την ρητίνη και παραμένουν εγκλωβισμένα εντός της στήλης καθώς το διάλυμα μας προωθείται στην επόμενη. Με την ολοκλήρωση της ιοντοανταλλαγής το αρχικό διάλυμα απαλλαγμένο πλέον από Te εισάγεται στην επόμενη στήλη.

Το διάλυμα πλέον στην δεύτερη στήλη περιέχει μόνο ιόντα Cd και In. Ως καλύτερος συμπλοκοποιητής του Cd κρίθηκε το Ammonium pyrrolidine-dithiocarbamate το οποίο και έχει εισαχθεί και αυτό στην στήλη μαζί με την ρητίνη. Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία "φιλτραρίσματος", το διάλυμα μεταφέρεται στην επόμενη στήλη ενώ το Cd παραμένει εγκλωβισμένο στην ρητίνη.



Στήλη ανταλλαγής ιόντων στο NX (19)

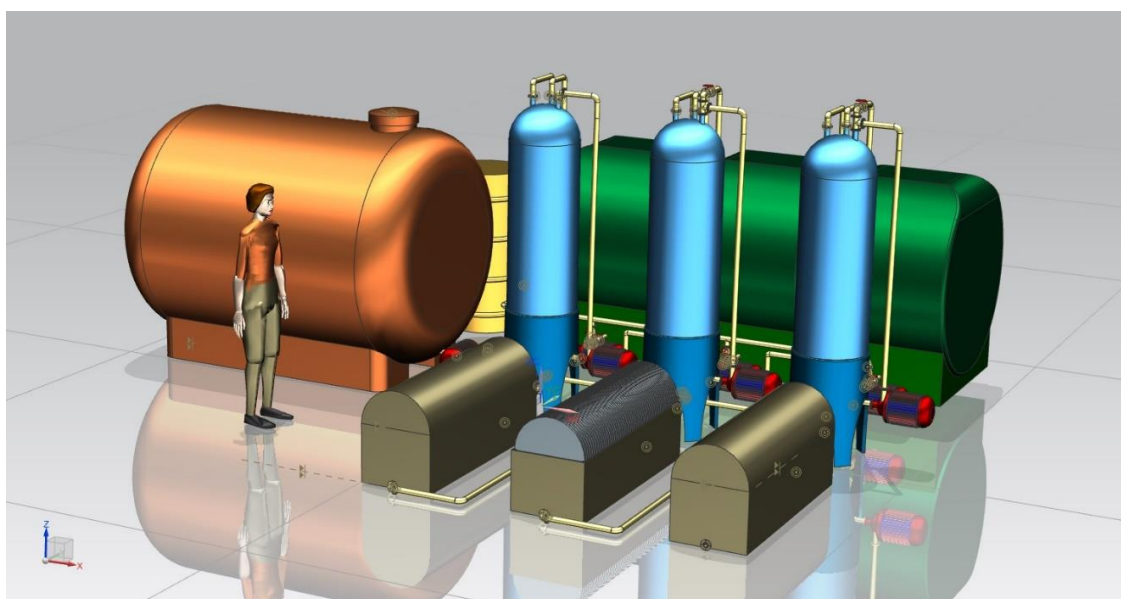


Δεξαμενή αποθήκευσης και παροχής συμπλοκοποιητών (20)

Στην τελευταία στήλη αντίστοιχα συγκρατείται το ίνδιο με την ρητίνη σε αυτή την στήλη να έχει αναμειχθεί με το 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol.

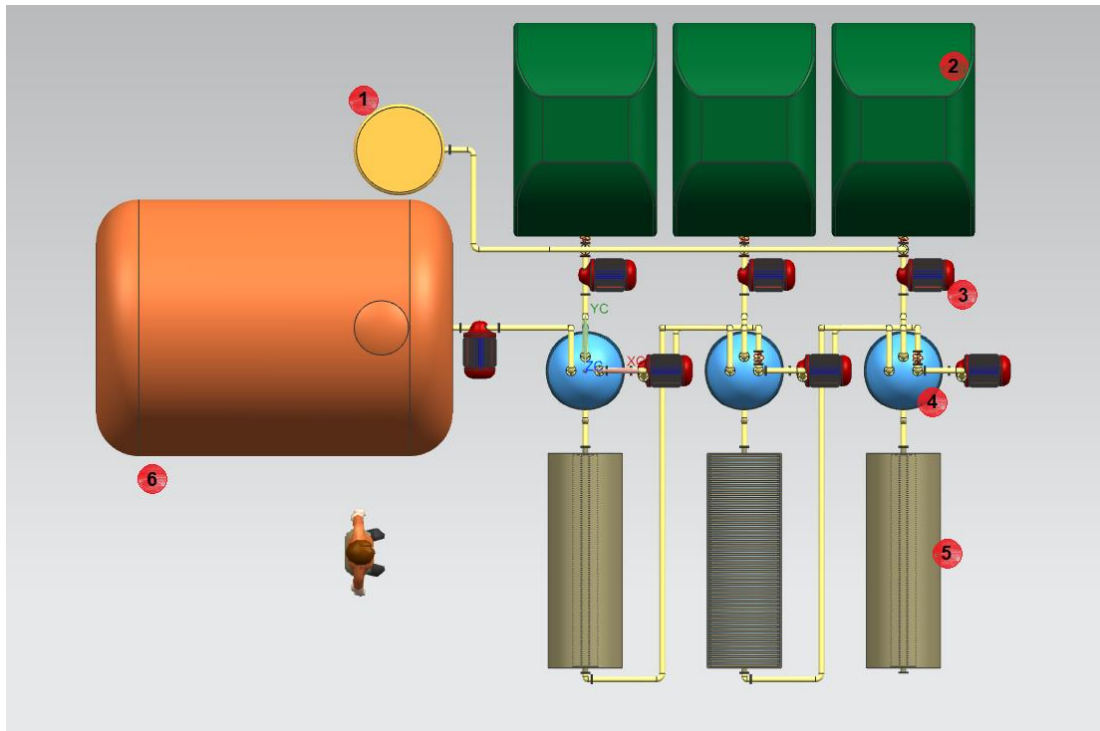
Μετά από κάποιο αριθμό κύκλων, ανάλογα τις οδηγίες του κατασκευαστή και την περιεκτικότητα συμπλόκου, η ρητίνη έχει φτάσει το μέγιστο της χωρητικότητας της. Τότε είναι η στιγμή που εμείς μπορούμε να ανακτήσουμε τα προς επεξεργασία μέταλλα.

Για την ανάκτηση του συγκρατημένου μετάλλου, η κάθε ρητίνη ξεπλένεται με υδροχλωρικό οξύ και το νέο διάλυμα οδηγείται στη δεξαμενή ηλεκτρόλυσης, μπροστά από τη στήλη, όπου τελικώς θα ανακτηθεί το μέταλλο σε στερεή κατάσταση. Με αυτό τον τρόπο η ρητίνη μας είναι ικανή να επαναχρησιμοποιηθεί.



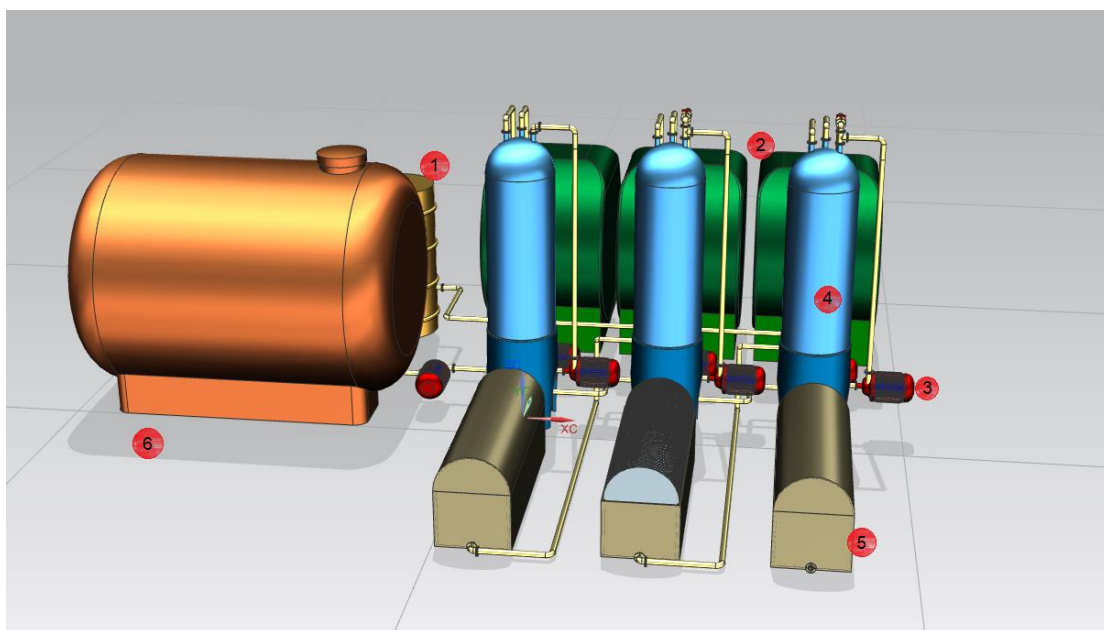
Άποψη του σχεδίου που περιεγράφηκε σε 1:1 κλίμακα (21)

Απεικόνιση-Επεξήγηση τελικού μοντέλου

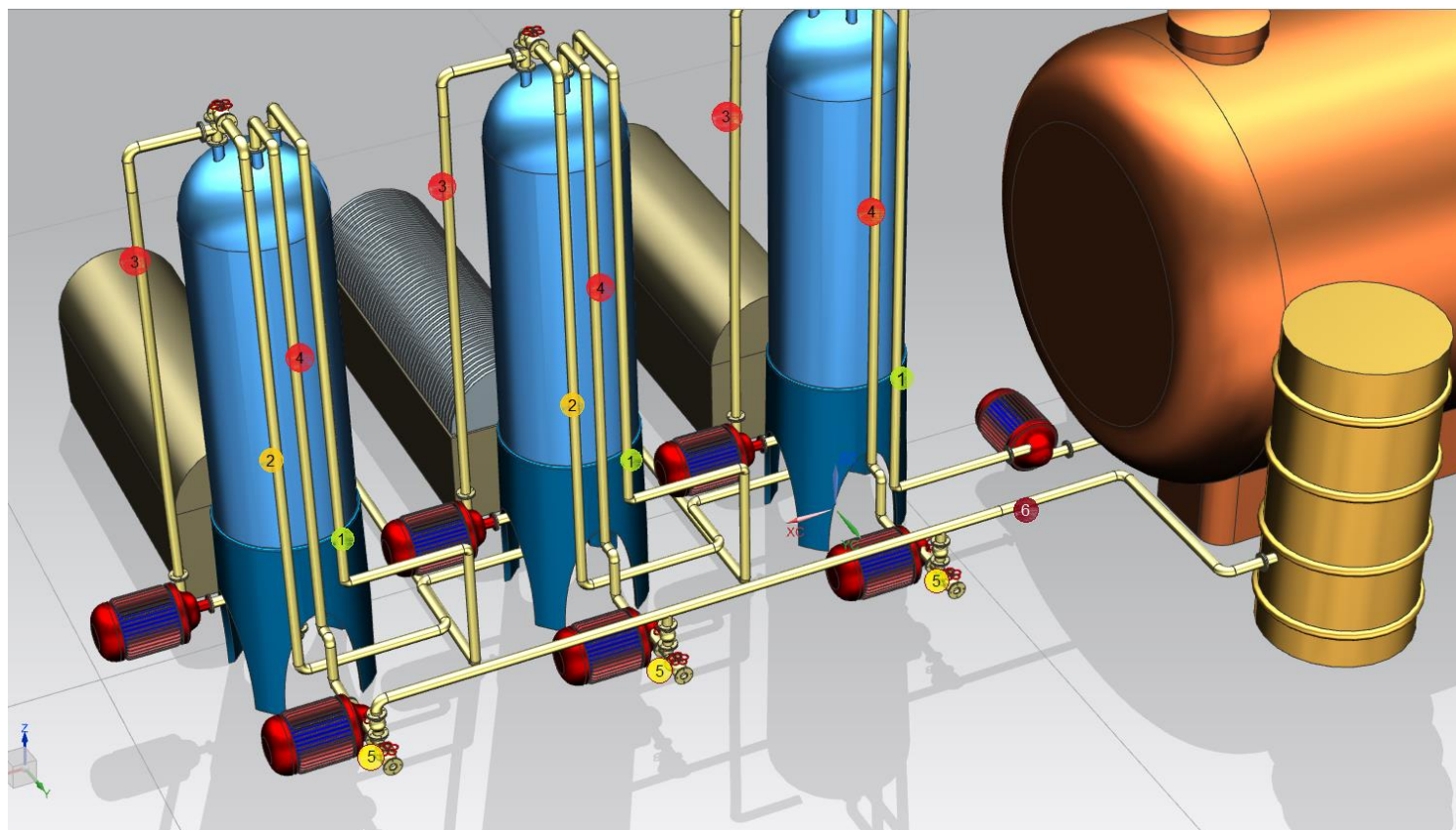


Εικόνα (22)

1. Παροχή οξέος έκπλυσης
2. Παροχή συμπλόκων
3. Αντλία διακίνησης διαλυμάτων
4. Στήλη ιοντικής ανταλλαγής
5. Δεξαμενή ηλεκτρόλυσης
6. Δεξαμενή διαλύματος $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$



Εικόνα (23)



Εικόνα (24)

Στην παραπάνω εικόνα διακρίνονται οι σωληνώσεις του συστήματος χάρη στην απουσία των μεγάλων δεξαμενών που περιέχουν τους συμπλοκοποιητές. Ο ρόλος του κάθε σωλήνα αναλύεται ως εξής:

1. Το διάλυμα μετάλλων και H_2O_2 , H_2SO_4 εισέρχεται από την κεντρική δεξαμενή στην πρώτη στήλη από αριστερά. Με το πέρας της διαδικασίας – συμπεριλαμβανομένης της ηλεκτρόλυσης- στο διάλυμα συνεχίζει στην επόμενη στήλη, μέχρι να καταλήξει στην τελευταία.
2. Για διαλύματα που δεν παρεμβάλλεται ηλεκτρόλυση υπάρχει η δυνατότητα απευθείας μετάβασης από την μία στήλη στην επόμενη.
3. Σε συνδυασμό με την αντλία που είναι συνδεδεμένοι, οι σωλήνες αυτοί λειτουργούν -αντί ανάδευσης- ως ανατροφοδότηση στη στήλη, επιτυγχάνοντας καλύτερη επεξεργασία.
4. Σωλήνας παροχής συμπλοκοποιητή ή εκπλυτικού οξέος στη στήλη
5. Σωλήνας άντλησης συμπλοκοποιητή
6. Σωλήνας άντλησης εκπλυτικού οξέος

Συμπεράσματα

Μελετώντας κανείς την παρούσα εργασία αντιλαμβάνεται το εύρος και την σημαντικότητα για την ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών υποδομών. Η διαδικασία είναι αρκετά περιορισμένης κλίμακας μέχρι σήμερα και παρουσιάζονται τεχνικές δυσκολίες καθ' όλη την διάρκεια της, ειδικά ως προς την ανάκτηση των μετάλλων με την οποία και ασχοληθήκαμε.

Αυτός είναι και ο λόγος που θεωρούμε μεγάλης σημασίας την προσέγγιση μας στην έρευνα αυτή. Η πρόταση μας, για την χημική επεξεργασία, προσφέρει μερικά βασικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους.

Αρχικά όλη η χημική επεξεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, γεγονός που από μόνο του μειώνει σημαντικά το κόστος της διαδικασίας, με την αποφυγή χρήσης μηχανών παροχής θερμότητας.

Κατά δεύτερον αποτελεί μία "πράσινη" διαδικασία η οποία δεν παράγει νέα απόβλητα βλαβερά για το περιβάλλον και τον ίδιο τον άνθρωπο. Οι εγκαταστάσεις υπόκεινται στην προγραμματισμένη συντήρηση, ενώ τα παραγόμενα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διαλύματα δύνανται να επαναχρησιμοποιηθούν ή να εξουδετερωθούν και στη συνέχεια να αποσυρθούν.

Η πρόταση που παρουσιάστηκε καταφέρνει στις κατάλληλες εγκαταστάσεις που περιεγράφηκαν να εξυπηρετεί δύο διαφορετικές διαδικασίες χάρη στην κοινή αντιμετώπιση που έγινε για την λειτουργία τους. Τόσο τα πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου, όσο και τα πάνελ λεπτής μεμβράνης είναι δυνατό να ανακυκλωθούν στις εγκαταστάσεις αυτές χρησιμοποιώντας τα αντίστοιχα διαλύματα.

Ένα από τα μεγαλύτερα όμως πλεονεκτήματα θα χαρακτηρίζαμε την δυνατότητα που μας παρέχεται πλέον, για ανάκτηση των επιθυμητών στοιχείων και όχι απλά για τον περιορισμό διαφυγής τους στο περιβάλλον. Είμαστε με αυτό τον τρόπο σε θέση να επαναχρησιμοποιήσουμε μεγαλύτερο όγκο από τα υλικά των πάνελ.

Τέλος είναι πολύ σημαντικό να αναφερθούμε στην απόδοση της μεθόδου μας. Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα στην εργασία, ο κατάλληλος συνδυασμός ρητίνης και συμπλοκοποιητή, είναι δυνατό να επιτύχει έως και 100% απορρόφηση του στοιχείου για το οποίο ενδιαφερόμαστε.

Αξιοποιώντας λοιπόν, τις έως τώρα γνώσεις επί της ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών και της ευρέως διαδεδομένης μεθόδου της ανταλλαγής ιόντων, γίνεται μία προσπάθεια στην εργασία μας να συνδυάσουμε τις μεθόδους. Με τα έγκυρα αποτελέσματα μας να φαίνονται αρκετά ελπιδοφόρα, θεωρούμε, πως αυτή είναι μία κατεύθυνση που πρέπει στο σύντομο μέλλον να ακολουθηθεί και γιατί όχι να εφαρμοστεί και σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Εναλλακτικές-Προτάσεις

Η παραπάνω πρόταση παρά την αποτελεσματικότητά της, περιορίζεται στην ανάκτηση των Te, In, και στον περιορισμό δημιουργίας τοξικών αποβλήτων όπως το κάδμιο. Για αυτόν τον λόγο ακριβώς αποτυγχάνει στην ανάκτηση μετάλλων όπως το σελήνιο ή ο ψευδάργυρος.

Η διαδικασία ιοντοανταλλαγής παρουσία συμπλοκοποιητών όμως παραμένει κοινή για όλα τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών, γεγονός που μας επιτρέπει να διευρύνουμε την μονάδα ανακύκλωσης στο μέγεθος που εμείς κρίνουμε απαραίτητο και οικονομικά συμφέρον.

Λαμβάνοντας αυτά υπόψιν, θα μπορούσαμε να εκμεταλλευτούμε την ευελιξία που μας παρέχει η κοινή διαδικασία και η εν σειρά σύνδεση των στηλών. Μπορούμε λοιπόν να επεκτείνουμε την σειρά των στηλών ανταλλαγής ιόντων στον αριθμό που ανταποκρίνεται στις ανάγκες μας. Για την ανάκτηση για παράδειγμα Se, Zn, που χρησιμοποιούνται και άρα είναι επίσης αναγκαίο να ανακυκλωθούν θα ήταν δυνατό να προσθέσουμε κατά σειρά δύο ακόμα στήλες ιοντοανταλλαγής με παροχή N,N'-Diphenylhydrazine, 1 Nitroso-2-naphthol, αντίστοιχα. Με αυτό τον τρόπο το σύστημα μας διευρύνει τις ικανότητες του για ανακύκλωση.

Αξίζει να σημειωθεί πως η παρούσα μελέτη δύναται να βρει εφαρμογές και σε άλλους κλάδους εκτός των φωτοβολταϊκών. Θα μπορούσε για παράδειγμα να μελετηθεί η αξιοποίηση της στον κλάδο των ηλεκτρονικών όπου κι εκεί είναι θεμιτή η ανάκτηση μετάλλων.

Βιβλιογραφία

1. Ewa Klugmann-Radziemska. Piotr Ostrowski, Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules, Renewable Energy 35 (2010) 1751-1759.
2. Vasilis Fthenakis, Wenming Wang, System and method for sepatating Tellurium from Cadmium waste, Patent Application Publication, Pub, No.: US 2010/0189612 A1.
3. Wenming Wang, Vasilis Fthenakis, Kinetics study on sepatation of cadmium from tellurium in acidic solution media using ion-exchange resins, Journal of Hazardous materials B125 (2005) 80-88.
4. V.M.Fthenakis and W. Wang, Extraction and Separation of Cd and Te from Cadmium Telluride photovoltaic Manufacturing Scrap.
5. Vasilis Fthenakis, Paul Duby, Wenming Wang, Christopher Graves & AnutaBelova. Recycling of CdTe Photovoltaic Modules: Recovery of Cadmium and Tellurium, PV Environmental Health & Safety Research Center- Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, Center for Life Cycle Analysis- Columbia University, New York, NY.
6. William K. Tolley and Glenn R. Palmer, Recovering Cadmium and Tellurium From Thin - Film Photovoltaic scrap, report of invenstigationsUS9588.
7. Process for the recovery of metals from the scrap from nickel-cadmium electric storage batteries US 4401463 A.
8. Method for selective recovery of cadmium from cadmium-bearing waste, US 4053553 A
9. Takuya Doi, Izumi Tsuda, Hiroaki Unagida, Akinobu Murata, Koichi Sakuta, KosukeKurokawa, Experimental study on PV module recycling with organic solvent method.
10. Bohland J, Anisomov II, Dapkus TJ, Sasala RA, Smigielski KA, Kamm KD. US Patent 6129779, Octomber 10,2000.
11. Bohland J, Anisomov II, Dapkus TJ, Sasala RA, Smigielski KA, Kamm KD. US Patent 6391165 B1, May 21,2002.
12. Tolley WK, Palmer GR.US Department of the Interior, U.S. Bureau of Mines, Govenement report, I 28:23:9588(RI 9588), 1995.
13. Goozner RE, Long MO, Jr, Drinkard WF. US Patent 5897685, April 27,1999.
14. Goozner RE, Long MO, Jr, Drinkard WF. US Patent 5997718, December 7,1999.
15. Μακρής Ορέστης: Κατασκευή οχήματος-κινητής μονάδας ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών πάνελ

16. A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers Jeongeun Shin , Jongsung Park , Nochang Park
17. Process to recycle end of life cdte modules and manufacturing scrap US 20120325676 A1
18. <https://www.iea.org/newsroom/news/2016/october/iea-raises-its-five-year-renewable-growth-forecast-as-2015-marks-record-year.html>
19. <http://2011.solarteam.org/news/recycling-methods-for-used-photovoltaic-panels>
20. http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA_IEAP_VPS_End-of-Life_Solar_PV_Panels_2016.pdf
21. <http://www.sunlightelectric.com/pvhistory.php>
22. <http://www.nef.org.uk/knowledge-hub/solar-energy/types-of-photovoltaic-pv-cells>
23. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024816001227>
24. Method for the removal of cadmium from acid phosphate-containing aqueous media Tjay Tjien Tjioe, Duijn Simon Van, Paul Wey
25. US20120325676A1
26. Vlacou Elli Antonia: “Charles Lutwidge Dodgson: Ο Λόγος μέσα από τον Καθρέφτη”
27. Yiannis Katsigiannis, Anastasia Katsamaki, Meletios Rentoumis, Pavlos Koulouridakis, Ilias Athanailidis, Nikolaos Bilalis. Evaluation of photovoltaic recycling methods using environmental indicators
28. Meletios Rentoumis, Ilias Athanailidis, Pavlos Koulouridakis, Yiannis Katsigiannis, Nikolaos Bilalis. Development of a three dimension industrial production line simulation for crystalline silicon photovoltaic panel recycling.
29. Yiannis A. Katsigiannis, Anastasia Katsamaki, Meletios Rentoumis, Pavlos Koulouridakis, Ilias Athanailidis, Nikolaos Bilalis. Use of Proper Environmental Indicators for Evaluation of Various Photovoltaic Recycling Procedures.
30. N. Kallithrakas-Kontos, P. Koulouridakis, V. Hatzistavros and I. N. Aretaki, Chromium speciation by TXRF analysis, X-Ray Spectrom. 2009, 38, 152–156.
31. P. Koulouridakis, N. Kallithrakas-Kontos and V. Gekas, Seawater Mercury Analysis at ppb Levels, Instrumentation Science and Technology 34 (2006) 425-433
32. V. Hatzistavros, P. Koulouridakis and N. Kallithrakas-Kontos, Complexing membrane for uranium detection by Total Reflection X-ray Fluorescence, Analytical Sciences 21 (2005) 823-826

33. P. Koulouridakis and N. Kallithrakas-Kontos, Selective Mercury Determination after Membrane Complexation and Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 4315-4319.
34. P. Koulouridakis, E. Domazos, S. Galani-Nikolakaki and N. Kallithrakas-Kontos, Low Level Lead Determination after Membrane Complexation and TXRF Analysis, *Microchimica Acta* 146 (2004) 245-250.