



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εκχύλιση αργύρου με υδροθερμική επεξεργασία από
πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά πάνελς στο τέλος του κύκλου
ζωής τους

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΛΑΓΟΥΔΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Απόστολος Γιαννής (Επιβλέπων)

Κολοκοτσά Διονυσία

Ροζάκης Στυλιανός

Χανιά, Νοέμβριος, 2022

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό.

Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης".

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Απόστολο Γιαννή (επιβλέπων καθηγητής), ο οποίος μου ανέθεσε ένα ενδιαφέρον και επίκαιρο θέμα. Η καθοδήγησή και οι συμβουλές του ήταν καθοριστικές για την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Καστανάκη, που ήταν πρόθυμη να βοηθήσει στο εργαστήριο κάθε φορά που προέκυπταν απορίες ως προς την υλοποίηση των πειραμάτων και κατά τη συγγραφή της εργασίας, καθώς και τον κύριο Καλλίθρακα για τις αναλύσεις XRF και τους υπεύθυνους του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής για τις αναλύσεις ICP-MS. Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω τον συμφοιτητή μου Γιώργο Καλογεράκη που ήταν παράλληλα με εμένα στο εργαστήριο βοηθώντας στην πειραματική διαδικασία, καθώς και τους φίλους μου για την στήριξή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πρώτη μεγάλης κλίμακας εγκατάσταση φωτοβολταϊκών πλαισίων πρώτης γενιάς πραγματοποιήθηκε γύρω στο 2000, και δεδομένης της τυπικής διάρκειας ζωής ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου περίπου 20 έως 25 χρόνια, σύντομα θα προκύψει το πρόβλημα της διαχείρισης των πολλών αποβλήτων πολυκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών πλαισίων. Η ανακύκλωση των επιμέρους υλικών των φωτοβολταϊκών πάνελ θα πρέπει να θεωρείται εξαιρετικά σημαντική εξαιτίας αυτού του γεγονότος. Η ποσότητα και η ποιότητα των υλικών που μπορούν να ανακτηθούν με τις προτεινόμενες τεχνικές ανακύκλωσης αποτελούν βασικούς παράγοντες για την οικονομική βιωσιμότητα. Λόγω του ευρέος φάσματος των συστατικών που απαντώνται σε ένα πάνελ, η ανακύκλωση των ηλιακών πλαισίων πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι μια περίπλοκη διαδικασία. Το καθαρό πυρίτιο, το οποίο μπορεί να ανακτηθεί από τα χρησιμοποιημένα στοιχεία, είναι το σημαντικότερο υλικό από οικονομική άποψη, κυρίως λόγω της μεγάλης ποσότητας εντός του πάνελ. Λόγω της μεγάλης δυσκολίας ανακύκλωσης των κυψελών c-Si, τα περιζήτητα στοιχεία όπως το αλουμίνιο και ο άργυρος γίνονται όλο και πιο επωφελή για τη βελτίωση της οικονομικής σκοπιμότητας της ανακύκλωσης. Τα φωτοβολταϊκά πάνελ χρησιμοποιούν τον άργυρο, ο οποίος εντοπίζεται κυρίως στο στρώμα ημιαγωγού των φωτοβολταϊκών μονάδων πρώτης γενιάς.

Για το λόγο αυτό, στη συγκεκριμένη εργασία εξετάστηκαν πειραματικές συνθήκες αναφορικά με την βέλτιστη δυνατή ανάκτηση του αργύρου από τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά απόβλητα 1ης γενιάς. Ο σκοπός αφορούσε την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών για την υδροθερμική και τη θερμική μέθοδο όπου ο άργυρος ανακτάται πλήρως από το πάνελ. Ειδικότερα, εφαρμόστηκε χειρωνακτική και η θερμική προεπεξεργασία όπως αναφέρεται και σε παλαιότερες μελέτες με μικρές διαφοροποιήσεις ως προς τις συνθήκες διεξαγωγής. Στη συνέχεια, υλοποιήθηκε η υδροθερμική επεξεργασία με τη χρήση HNO_3 ως εκχυλιστικό αντιδραστήριο, μέθοδος που πρώτη φορά εφαρμόστηκε, για την ανάκτηση αργύρου από φωτοβολταϊκά απόβλητα, και επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τη θερμική επεξεργασία με υποβοηθούμενη ανάδευση.

Κύρια διαπίστωση από την παρούσα μελέτη, αφορά την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων αναφορικά με το στάδιο της προεπεξεργασίας, χωρίς ωστόσο να προκύπτουν τα βέλτιστα επιθυμητά αποτελέσματα για την υδροθερμική επεξεργασία. Αναφορικά με τη θερμική μέθοδο, τα αποτελέσματα ήταν συγκρίσιμα, καθώς σε ορισμένες συνθήκες ο άργυρος ανακτήθηκε πλήρως.

ABSTRACT

The first large-scale installation of first-generation photovoltaic panels took place around 2000, and since the typical lifetime of a photovoltaic panel is predicted to be around 20 to 25 years, the issue of managing the large-scale quantities of polycrystalline photovoltaic panels waste will soon arise. Thus, the recycling of individual PV panel materials should be considered extremely important. The quantity and quality of materials that can be recovered by the proposed recycling techniques are key factors for economic viability. Due to the wide range of components found in a panel, the recycling of polycrystalline silicon solar panels is a multi-stage process. Pure silicon, which can be recovered from the spent components, is the most important material from an economic point of view, mainly due to the large amount within the panel. Due to the great difficulty of recycling c-Si cells, elements such as aluminum and silver are becoming increasingly beneficial to improve the economic feasibility of recycling. Photovoltaic panels use also silver, which is mainly found in the semiconductor layer of first-generation photovoltaic modules.

In this work, experimental conditions were investigated regarding the optimal recovery of silver from polycrystalline photovoltaic waste of the 1st generation. The aim was to find the optimal conditions for the hydrothermal and thermal methods to extract silver from the panel. In particular, manual and thermal pretreatment were applied as reported in previous studies with slight variations. Then, hydrothermal treatment using HNO_3 as extraction agent for silver recovery from photovoltaic waste was implemented, and then, thermal treatment experiments under stirring were carried out.

The primary finding of the current study is the validation of the results for the pre-treatment phase, however hydrothermal extraction of silver was not very efficient. The thermal treatment was effective since silver was completely recovered in several cases.

Περιεχόμενα-Ευρετήριο

Ευχαριστίες.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	10
1ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
2ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	12
2.1 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	12
2.1.1 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	12
2.1.2 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	12
Εικόνα 1: ΑΗΗΕ στην ΕΕ ποσοστά το έτος 2020 (Eurostat, 2020).....	13
Εικόνα 2: Η/Υ, οθόνες, κεντρικός επεξεργαστής και βοηθητικός εξοπλισμός μετά το πέρας του κύκλου ζωής τους.....	14
2.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ - ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ - ΤΑΣΕΙΣ ΑΓΟΡΑΣ.....	14
Διάγραμμα 1: Συνολική εγκατεστημένη ισχύς Φ/Β στο διάστημα 1996-2020 (Our World in Data).	15
Διάγραμμα 2: Κόστος εγκατάστασης σε δολάρια ανά Watt.	16
Διάγραμμα 3: Εγκατεστημένη φωτοβολταϊκή ισχύς στην Ελλάδα 1996-2020 (Our World in Data).	17
Διάγραμμα 4: Ποσοστιαίο μίγμα Φ/Β τεχνολογιών σε παγκόσμια κλίμακα (S.W. Glunz et al.,2012).	18
Διάγραμμα 5: Φ/Β τεχνολογίες στις ΗΠΑ το 2016 (U.S. Energy Information Administration, 2016).	18
Διάγραμμα 6: Ποσοστιαία εκτίμηση για την αγορά Φ/Β το έτος 2030 (U.S. Energy Information Administration, 2016).	19
2.3 Φ/Β ΠΑΝΕΛ 1ης ΓΕΝΙΑΣ.....	19
Εικόνα 3 : Αποτύπωση Μονοκρυσταλλικού και Πολυκρυσταλλικού πάνελ.....	20
2.4 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	21
2.4.1 Δομή Φ/Β κρυσταλλικού πυριτίου	21
Εικόνα 4: Τυπικά στρώματα και διαστάσεις Φ/Β κρυσταλλικού πυριτίου (Peggi et al., 2013) , (Di Kang et al., 2015).....	22
Εικόνα 5: Αναλυτική περιγραφή στρωμάτων και δομών ενός τυπικού Φ/Β πλαισίου κρυσταλλικού πυριτίου (Kang et al., 2012).....	22
2.5 Φ/Β ΑΠΟΒΛΗΤΑ-ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΙΣΧΥΟΥΣΑ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	22
2.5.1 Κατηγοριοποίηση Φ/Β αποβλήτων	22
Διάγραμμα 7: Εκτιμώμενη αθροιστική ποσότητα Φ/Β αποβλήτων έως το 2050 (IRENA, 2016).	23
2.5.2 Νομοθετική προσέγγιση για τα Φ/Β απόβλητα	23

Πίνακας 1: Εξέλιξη Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για ανακύκλωση και ανάκτηση υλικών από Φ/Β απόβλητα (IRENA, 2016).	24
2.6 ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ Φ/Β ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	25
2.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ Φ/Β ΑΠΟΒΛΗΤΑ	26
Πίνακας 2: Συνοπτική αποτύπωση μεθόδων ανάκτησης αργύρου από πολυκρυσταλλικά Φ/Β πάνελ 1ης γενιάς.	28
2.8 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	29
Εικόνα 6: Χαρακτηριστική διάταξη υδροθερμικού αντιδραστήρα.	30
2.8.1 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	30
2.8.2 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	31
3ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	35
3.1 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	35
Διάγραμμα 8: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας Υδροθερμικής & Θερμικής επεξεργασίας.....	37
3.2 ΣΥΛΛΟΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ	37
3.3 ΑΠΟΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ.....	38
Εικόνα 7: Κομμάτι πολυκρυσταλλικού πάνελ ύστερα από αφαίρεση του μεταλλικού πλαισίου.	40
Εικόνα 8: Εργαστηριακή μέγγενη για την κοπή του Φ/Β πάνελ με τη χρήση ειδικού ψαλιδιού.	40
Εικόνα 9: Κομμάτια πάνελ 3cm X 3cm προς τοποθέτηση στον κλίβανο.	40
3.4 ΘΕΡΜΙΚΗ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	41
Εικόνα 10: Κλίβανος για την καύση του δείγματος.	42
Εικόνα 11: Τοποθέτηση δείγματος στον κλίβανο με χρήση ειδικών θερμομονωτικών γαντιών.....	42
Εικόνα 12: Δοχεία πορσελάνης με πάνελ ύστερα από 20 min στους 600 °C, με εμφανή το διαχωρισμό του γυαλιού και του κελιού, αφού σε υψηλές θερμοκρασίες η κόλλα που τα συγκρατεί, καίγεται και αποσυντίθεται μαζί με το EVA.	42
3.5 ΚΟΣΚΙΝΗΣΗ-ΧΕΙΡΟΝΑΚΤΙΚΗ ΔΙΑΛΟΓΗ	43
Εικόνα 13: Χειρωνακτικός διαχωρισμός κελιού, γυαλιού και ημιαγωγού.	44
Εικόνα 14: Απεικόνιση κοσκίνων διαμέτρων 4 mm , 1mm , 100 μm.....	44
3.6 ΚΟΝΙΟΡΤΟΠΟΙΗΣΗ.....	44
Εικόνα 15: Διάταξη συστοιχίας ειδικού μαχαιρόμυλου (pulverisette 19 FRITCH) (στα αριστερά) και αεροκυκλώνα (Nabertherm) (στα δεξιά) που συνδέονται με ειδικό σωλήνα (κάτω μέρος), όπου το στερεό υλικό - δείγμα κονιορτοποιείται και στη συνέχεια εναποτίθεται (κάτω δεξιά σε ειδικό δοχείο).	45
3.7 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	45
Εικόνα 16: Εργαστηριακό όργανο για τη φθορισμετρία : Spectro-X Lab Pro (Iatrou, 2020)	46

3.8 ΕΠΙΛΟΓΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ-ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΣΤΩΝ	46
3.9 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ	47
Εικόνα 17: Υδροθερμικός αντιδραστήρας από αριστερά το εξωτερικό περίβλημα, δεξιά το εσωτερικό δοχείο που τοποθετούνται τα αντιδραστήρια (Liliou , 2020)	48
Εικόνα 18: Εργαστηριακός υδροθερμικός αντιδραστήρας TEFIC.....	49
Εικόνα 19 : Οριακές συνθήκες λειτουργίας υδροθερμικού αντιδραστήρα.	50
3.9.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ - ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	50
3.9.2 ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΑΡΧΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	51
Πίνακας 3: Αποτύπωση συνθηκών για τα δοκιμαστικά πειράματα.	52
3.9.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	52
Πίνακας 4: Καταγραφή πρώτων 27 μετρήσεων της υδροθερμικής επεξεργασίας με τις συνθήκες διεξαγωγής τους.	53
Εικόνα 20: Απεικόνιση εξωτερικού περιβλήματος του υδροθερμικού αντιδραστήρα τοποθετημένος σε δοχείο με νερό για την ταχύτερη επαναφορά του σε θερμοκρασία δωματίου ύστερα από την θέρμανσή του στον κλίβανο.	54
Εικόνα 21: Εσωτερικό δοχείο υδροθερμικού αντιδραστήρα με μη αλεσμένο υλικό στο εσωτερικό του.....	54
Εικόνα 22: Τοποθέτηση υγρού ύστερα από την υδροθερμική επεξεργασία σε ειδικό Falcon Tube έχοντας πρώτα διηθηθεί από φίλτρο διαμέτρου 45μm. Το χαρακτηριστικό ανοιχτό μπλέ χρώμα οφείλεται στη μικρή συγκέντρωση χαλκού που εντοπίζεται κυρίως στους ημιαγωγούς του πάνελ.	55
Εικόνα 23: Φίλτρο διαμέτρου 45μm ενσωματωμένο σε ειδική σύριγγα των 10ml για τη διήθηση του υλικού προς την απομάκρυνση των μικροστερεών πριν την ανάλυση στο ICP-MS με τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια.	55
3.9.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	56
Πίνακας 5: Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων θερμικής επεξεργασίας.	57
3.9.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	57
3.9.5.1 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ICP-MS.....	57
3.9.5.2 ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ ICP	58
Διάγραμμα 9: Στάδια διεργασιών ICP-MS (Thomaidis, 2012).	58
Εικόνα 24: Αποτύπωση αρχής λειτουργίας ICP-MS (Thomaidis, 2012).	58
Εικόνα 25: Αποτύπωση λειτουργίας ICP-MS, καθώς και των δομικών στοιχείων του (Liliou, 2020).	58
3.9.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΑΠΟ ΜΑΧΑΙΡΟΜΥΛΟ	58
4ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΑΝΑΛΥΣΗ - ΣΥΓΚΡΙΣΗ.....	59
4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΟΝ ΚΛΙΒΑΝΟ.....	59
Εικόνα 26: Επιτυχώς διαχωρισμένα υλικά ύστερα από καύση στον κλίβανο (στάδιο προεπεξεργασίας).	59
4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	60

4.2.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	60
Πίνακας 6: Στοιχειακή ανάλυση για το πάνελ εκτός του ημιαγωγού.	60
Πίνακας 7: Στοιχειακή ανάλυση για τον ημιαγωγό.....	61
Πίνακας 8: % w/w συγκέντρωση στοιχείων σε δείγμα 3g πολυκρυσταλλικού πάνελ αθροίζοντας κατ' αναλογία τα επιμέρους ποσοστά των δειγμάτων του πάνελ και του ημιαγωγού.	62
Διάγραμμα 10: Αποτύπωση ποσοστιαίας συγκέντρωσης χημικών στοιχείων σε πολυκρυσταλλικό πάνελ.	63
4.2.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΑΠΟ ΜΑΧΑΙΡΟΜΥΛΟ	63
Διάγραμμα 11: % Ποσοστά Αργύρου σε αλεσμένο και μη υλικό.	64
4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΥ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΚΑΤΑ ΒΑΡΟΣ	64
Πίνακας 9: Μέτρηση Πρώτη προς καθορισμό ποσοστού % w/w των υλικών του πάνελ. .	65
Πίνακας 10: Μέτρηση Δεύτερη προς καθορισμό ποσοστού % w/w των υλικών του πάνελ.	65
Πίνακας 11: Μέσος όρος ποσοστού % w/w των υλικών του πάνελ.	66
Διάγραμμα 12: Διάγραμμα στηλών προς αποτύπωση % ποσοστού των συστατικών του πολυκρυσταλλικού πάνελ.	66
Πίνακας 12: Αποτύπωση % ποσοστού των συστατικών του πολυκρυσταλλικού πάνελ, συμπεριλαμβανομένης και της μάζας του Tedlar.	66
Πίνακας 13: Ποσοστιαία %, w/w σύσταση τυπικού πολυκρυσταλλικού Φ/Β πάνελ.	67
4.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	67
Πίνακας 14: Συνθήκες διεξαγωγής αρχικών πειραμάτων & ανακτώμενη συγκέντρωση αργύρου.	68
4.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	70
Πίνακας 15: Ανακτώμενες συγκεντρώσεις και ποσοστά αργύρου από την υδροθερμική επεξεργασία.	71
Διάγραμμα 13: Διάγραμμα pareto , $\alpha = 0,05$	72
Διάγραμμα 14: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανακτώμενης συγκέντρωσης αργύρου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και της συγκέντρωσης HNO_3	74
Διάγραμμα 15: Τρισδιάστατη μονοχρωματική απεικόνιση της ανακτώμενης συγκέντρωσης αργύρου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και της συγκέντρωσης HNO_3	75
Διάγραμμα 16: Διάγραμμα ισοϋψών χρόνου - συγκέντρωσης HNO_3	76
Διάγραμμα 17: Διάγραμμα ισοϋψών λόγου υγρού/στερεού - συγκέντρωσης HNO_3	77
Διάγραμμα 18: Διάγραμμα ισοϋψών θερμοκρασίας - συγκέντρωσης HNO_3	78
Διάγραμμα 19: Συνθήκες για τις οποίες πραγματοποιείται η μέγιστη δυνατή εκχύλιση αργύρου στην υδροθερμική επεξεργασία.....	79
Διάγραμμα 20: Εκχύλιση αργύρου για τις ίδιες συνθήκες σε κατάσταση ανάδευσης και μη.	80
4.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΑΝΑΔΕΥΣΗ	80

Πίνακας 16: Αποτελέσματα ποσοστών ανάκτησης αργύρου από θερμική επεξεργασία...	81
Διάγραμμα 21: Σύγκριση ανακτώμενων συγκεντρώσεων αργύρου για αλεσμένο (πειράματα 31-37) (πειράματα 41-44) υλικό	82
Διάγραμμα 22: Αποτύπωση ανακτώμενων συγκεντρώσεων αργύρου για αλεσμένο και μη υλικό στους 45 °C.....	83
4.7 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΑΝΑ ΜΕΘΟΔΟ	84
4.7.1 ΚΟΣΤΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	84
4.7.2 ΚΟΣΤΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ	85
4.7.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΔΕΔΟΜΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	85
Πίνακας 17: Υπολογισμός των κερδών εξαγωγής αργύρου ανά πείραμα, βάσει των πειραμάτων με τις μέγιστες αποδόσεις, λαμβάνοντας υπόψη το κόστος ενέργειας και το κόστος των χημικών αντιδραστηρίων. *Σε κάθε πείραμα η ποσότητα πάνελ είναι ίση με 3g και του μέγιστου δυνατού εξαγωγίμου αργύρου ίσο με 0,051g.....	86
4.8 ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ	87
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	89

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

AHHE: Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού

Φ/B: Φωτοβολταϊκά

C-Si: Κρυσταλλικού πυριτίου

CdTe: Καδμίου-Τελλουρίου

mono-Si: Μονοκρυσταλλικού πυριτίου

EVA: Υαλώδης μεμβράνη-ρητίνη , (Ethyl- Vinyl Acetate)

XRF: Φθορισμομετρία ακτίνων Χ

ICP-MS: Ανάλυση με φασματομετρία ατομικών μαζών

CIGS: Χαλκού-Ινδίου-Γαλλίου-Σεληνιδίου

1ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Δεδομένης της τυπικής διάρκειας ζωής ενός φωτοβολταϊκού πλαισίου, που είναι περίπου 25 έτη, σε συνδυασμό με το γεγονός πως η πρώτη ευρείας κλίμακας εγκατάσταση φωτοβολταϊκών πλαισίων πρώτης γενιάς υλοποιήθηκε περίπου στις αρχές του 21ου αιώνα, σύντομα η επιστημονική κοινότητα θα κληθεί να αντιμετωπίσει το φλέγον ζήτημα της διαχείρισης μιας μεγάλης ποσότητας φωτοβολταϊκών αποβλήτων. Από τα εγκατεστημένα πάνελ έως το 2015 (πάνελ πρώτης γενιάς), το 51% επί του συνόλου τους καλύπτεται από φωτοβολταϊκά πολυκρυσταλλικού πυριτίου, το 41% από μονοκρυσταλλικού πυριτίου, το 5% από φωτοβολταϊκά Καδμίου-Τελουρίου (CdTe) και το 2% από CIGS (IRENA, 2016). Θεωρώντας ως δεδομένα τα παραπάνω ποσοστά σε συνδυασμό με την προβλεπόμενη αύξηση των Φ/Β αποβλήτων πρώτης γενιάς, η ανακύκλωση των υλικών των Φ/Β πάνελ κρίνεται αναγκαία. Η οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας επηρεάζεται σε σημαντική κλίμακα από την αξία των υλικών που μπορούν να ανακτηθούν από τις προτεινόμενες διαδικασίες ανακύκλωσης. Η ανακύκλωση των πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου είναι μια μακροσκελής διαδικασία εξαιτίας της πολυπλοκότητάς της και της πληθώρας των συστατικών που περιέχει ένα φωτοβολταϊκό πάνελ. Τα επιθυμητά υλικά για ανάκτηση εκτός από το πυρίτιο και το γυαλί που βρίσκονται σε αφθονία εντός του πάνελ, είναι το ίνδιο, το αλουμίνιο και ο άργυρος. Η ανάκτηση των τελευταίων, εξαιτίας της σπανιότητάς και της συνεχώς αυξανόμενης ζήτησης τους στη αγορά και ειδικότερα στη βιομηχανία, γίνεται όλο και πιο ενδιαφέρουσα, εφόσον το προβλεπόμενο κέρδος από τη διαδικασία της ανακύκλωσης αυξάνεται. Ο άργυρος είναι ένα πολύτιμο μέταλλο που χρησιμοποιείται σε ορισμένο ποσοστό στα φωτοβολταϊκά πάνελ. Γενικά, η μέση ποσότητα αργύρου σε ένα φωτοβολταϊκό πάνελ υπολογίζεται γύρω στα 10 g ανά τετραγωνικό μέτρο. Ειδικότερα, στο στρώμα ημιαγωγού των φωτοβολταϊκών πλαισίων πρώτης γενιάς, ο άργυρος εντοπίζεται με τη μορφή μικρών ασημένιων νημάτων. Επιπλέον, η παραγωγή του εκτιμάται ότι θα κορυφωθεί γύρω στο 2030, σύμφωνα με τους εμπειρογνώμονες λόγω της υψηλής ζήτησης και της περιορισμένης προσφοράς του. Η συγκέντρωση του προς εξόρυξη αργύρου σε ορυχεία των ΗΠΑ οφείλει να ξεπερνά τα 700 g/t Φ/Β αποβλήτου ώστε να είναι κερδοφόρα. Κατά συνέπεια, η ανάκτηση αργύρου από απόβλητα ηλιακών πάνελ αποκτά σταδιακά μεγαλύτερη σημασία, ωθώντας ολοένα και μεγαλύτερο μέρος της έρευνας στην εύρεση αποδοτικών μεθόδων εξαγωγής του από τα Φ/Β απόβλητα.

2ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

2.1.1 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Ο Ηλεκτρικός και Ηλεκτρονικός εξοπλισμός όπως ορίζεται από την ΚΥΑ 23615/651/Ε.103/2014, παρ. 1 α), άρθρο 3, είναι ο εξοπλισμός του οποίου, η ορθή λειτουργία βασίζεται στα ηλεκτρικά ρεύματα ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία και ο αναγκαίος εξοπλισμός για την παραγωγή, τη μεταφορά και τη μέτρηση των ρευμάτων και πεδίων αυτών, που έχει σχεδιαστεί για να λειτουργεί υπό ονομαστική τάση έως 1000 V εναλλασσόμενου ρεύματος ή έως 1500 V συνεχούς ρεύματος. Αξιοσημείωτο είναι πως όλα τα κατασκευαστικά του στοιχεία, τα συναρμολογούμενα μέρη και τα αναλώσιμα, τα οποία συνιστούν τμήμα του προϊόντος αποτελούν με τη σειρά τους αυτόνομα στοιχεία του ΗΗΕ. Αναλυτικότερα, έχοντας ως στόχο την αποσαφήνιση του προαναφερθέντα όρου, μερικές συσκευές - εξοπλισμός που υπάγονται στην παραπάνω κατηγορία είναι το πλυντήριο ρούχων και πιάτων, οι τηλεοράσεις, το ψυγείο, τα φωτιστικά, ο βραστήρας, τα τηλέφωνα και τα φωτοβολταϊκά πάνελ (Ελληνικός Οργανισμός Ανακύκλωσης, 2014).

2.1.2 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

Ύστερα από το πέρας του κύκλου ζωής των προαναφερθέντων συσκευών, παύουν να θεωρούνται ως ΗΗΕ και η νέα κατηγοριοποίησή τους βάσει της νομοθεσίας είναι Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ).



Εικόνα 1: ΑΗΗΕ στην ΕΕ ποσοστά το έτος 2020 (Eurostat, 2020).

Τα ΑΗΗΕ κατηγοριοποιούνται σε 10 κύριες ομάδες οι οποίες είναι :

- Μεγάλες οικιακές συσκευές
- Μικρές οικιακές συσκευές
- Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών
- Καταναλωτικός εξοπλισμός
- Εξοπλισμός φωτισμού
- Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία
- Παιχνίδια, εξοπλισμός αναψυχής και αθλητικός εξοπλισμός
- Ιατρικές συσκευές
- Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου
- Αυτόματοι διανομείς



Εικόνα 2: Η/Υ, οθόνες, κεντρικός επεξεργαστής και βοηθητικός εξοπλισμός μετά το πέρας του κύκλου ζωής τους.

Σε έρευνα του Παγκόσμιου Οργανισμού Αποβλήτων (Global Waste Organization), αναφέρεται πως το 2019 παράχθηκαν παγκοσμίως 53,6 (Mt) ΑΗΗΕ, αυξημένα κατά 21% τα τελευταία πέντε έτη. Επιπλέον, υπολογίζεται ότι τα παγκόσμια ηλεκτρονικά απόβλητα θα φτάσουν τους 74 εκατομμύρια τόνους έως το 2030, όντας διπλάσια σε σύγκριση με το 2014. Σύμφωνα με την έκθεση, η Ασία παρήγαγε τον μεγαλύτερο όγκο ηλεκτρονικών αποβλήτων το 2019 (24,9 Mt), ακολουθούμενη από την Αμερική (13,1 Mt) και την Ευρώπη (12 Mt), ενώ η Αφρική και η Ωκεανία παρήγαγαν 2,9 Mt και 0,7 Mt αντίστοιχα. Εντύπωση προκαλεί βάσει της μελέτης, το γεγονός πως το 2019, μόνο το 17,4% των ΑΗΗΕ καταγράφηκε επίσημα ως συλλεγμένα και ανακυκλωμένα απόβλητα. Γεγονός που σημαίνει ότι στις μεγάλες ποσότητες πολύτιμων μετάλλων που χάθηκαν όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, ο χρυσός και άλλα υψηλής αξίας, ανακτήσιμα υλικά που εκτιμώνται σε 57 δισεκατομμύρια δολάρια. (Global Waste Organization, 2020).

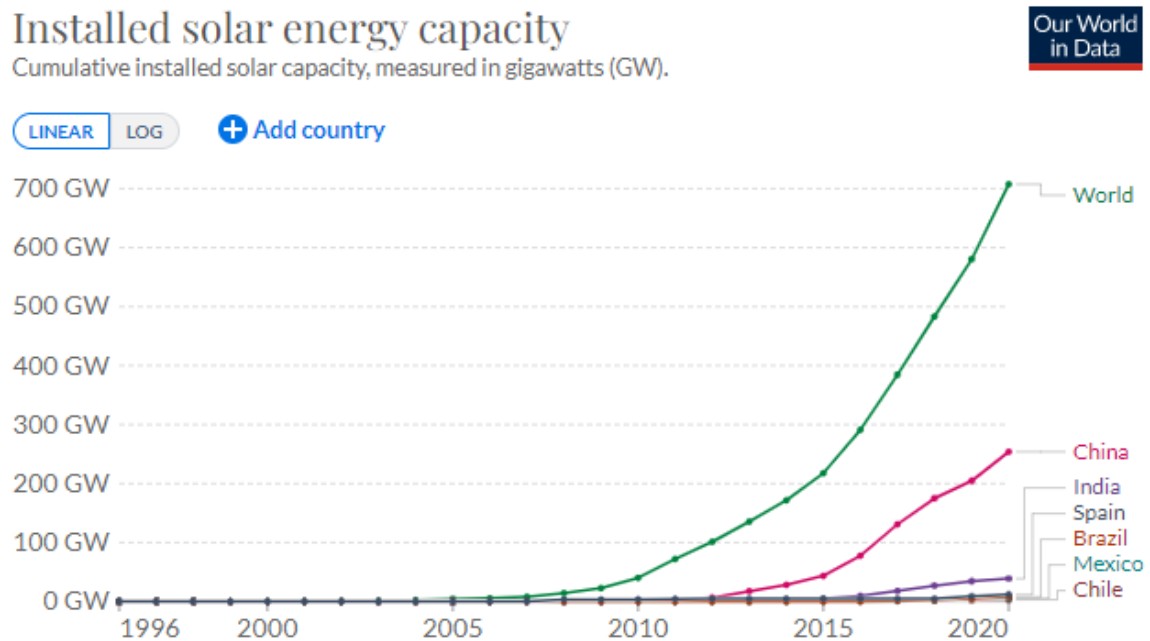
Τα απορριπτόμενα ΑΗΗΕ περιέχουν υλικά που δύναται να βλάψουν σοβαρά την υγεία των ανθρώπων ρυπαίνοντας ταυτόχρονα το περιβάλλον. Ενδεικτικά παρουσιάζονται ουσίες που περιέχονται στα ΑΗΗΕ, οι οποίες τα καθιστούν επιβλαβή. Τα ΑΗΗΕ αποτελούνται από εποξειδικές ρητίνες, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, χλωριούχο πολυβινύλιο, Μόλυβδος (για τη συγκόλληση κυκλωμάτων), Βηρύλλιο (πρόκληση καρκίνου), Κάδμιο (επίδραση στο αναπνευστικό) και Υδράργυρος, τα οποία σε ορισμένες συγκεντρώσεις χαρακτηρίζονται ως τοξικές.

Οι παραπάνω λόγοι κρίθηκαν ικανές και αναγκαίες συνθήκες για τη διαμόρφωση κοινού νομοθετικού πλαισίου στην ΕΕ ώστε να καθίσταται απαραίτητη η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ.

2.2 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ - ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ - ΤΑΣΕΙΣ ΑΓΟΡΑΣ

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο ανακαλύφθηκε τον στα μέσα του 19ου αιώνα για πρώτη φορά και έγινε η χρήση του για πρώτη φορά στα τέλη της δεκαετίας του 1950 σε διαστημικές εφαρμογές σε μικρή κλίμακα. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα έχουν τη δυνατότητα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική με ορισμένο βαθμό απόδοσης ($\approx 20\%$), εξαρτώμενος από τον τύπο του φωτοβολταϊκού και την ηλικία του κατά κύριο λόγο. Ένα τυπικό φωτοβολταϊκό σύστημα αποτελείται από το Φ/Β πλαίσιο ή ηλιακή γεννήτρια ρεύματος και τα ηλεκτρονικά

συστήματα που διαχειρίζονται την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τη Φ/Β συστοιχία. Για πρώτη φορά, η μαζική εγκατάσταση Φ/Β συστημάτων για εναλλακτική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ξεκίνησε να υλοποιείται σε παγκόσμια κλίμακα από τα μέσα της δεκαετίας του 1990. Έκτοτε, η συγκεκριμένη τάση τείνει να αυξάνεται με εκθετικούς ρυθμούς όπως παρουσιάζεται από τα γραφήματα παρακάτω (ΚΑΠΕ).



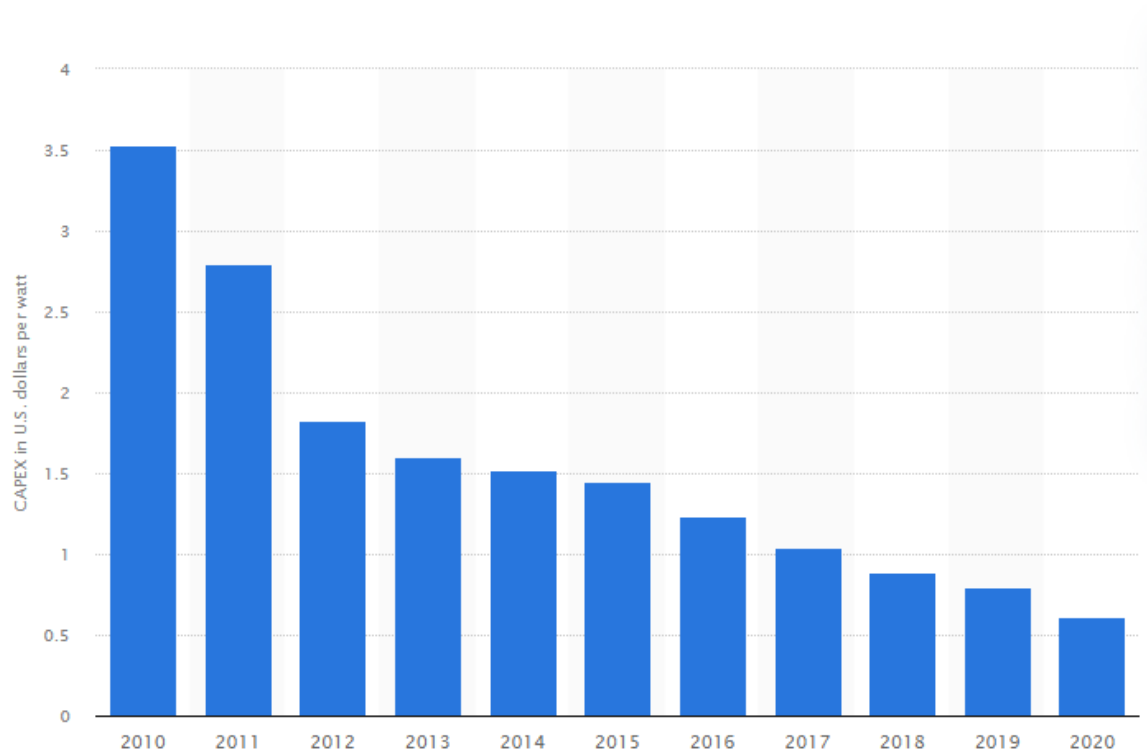
Διάγραμμα 1: Συνολική εγκατεστημένη ισχύς Φ/Β στο διάστημα 1996-2020 (Our World in Data).

Ύστερα από παγκόσμιες διασκέψεις και μελέτες, κρίθηκε ότι χρήση της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας, αποτελεί κομβικό παράγοντα για την πράσινη μετάβαση ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και για την σταδιακή μείωση των εκπομπών CO₂ σε παγκόσμια κλίμακα με απώτερο στόχο τη βιώσιμη οικονομική ανάπτυξη, έχοντας ως κύριο γνώμονα την αρχή της αειφορίας.

Κατά το έτος 2020, η συνολική εγκατεστημένη ισχύς ανερχόταν σε 707,5 GW με τις ασιατικές χώρες όπως Κίνα και Ινδία να διατηρούν την πρωτοκαθεδρία, ακολουθώντας η Ευρώπη και οι χώρες της Βορείου Αμερικής.

Ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του 2010 τα πρώτα ελπιδοφόρα αποτελέσματα αποτυπώθηκαν για τις χώρες που είχαν εγκαταστήσει Φ/Β στοιχεία, καθώς επωφελήθηκαν οικονομικά λόγω της απόσβεσης της επένδυσης μέσω της παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος

και της σταδιακής πτώσης της τιμής εγκατάστασης με την χρονική πάροδο και περιβαλλοντικά, μειώνοντας το αποτύπωμα CO₂.



Διάγραμμα 2: Κόστος εγκατάστασης σε δολάρια ανά Watt.

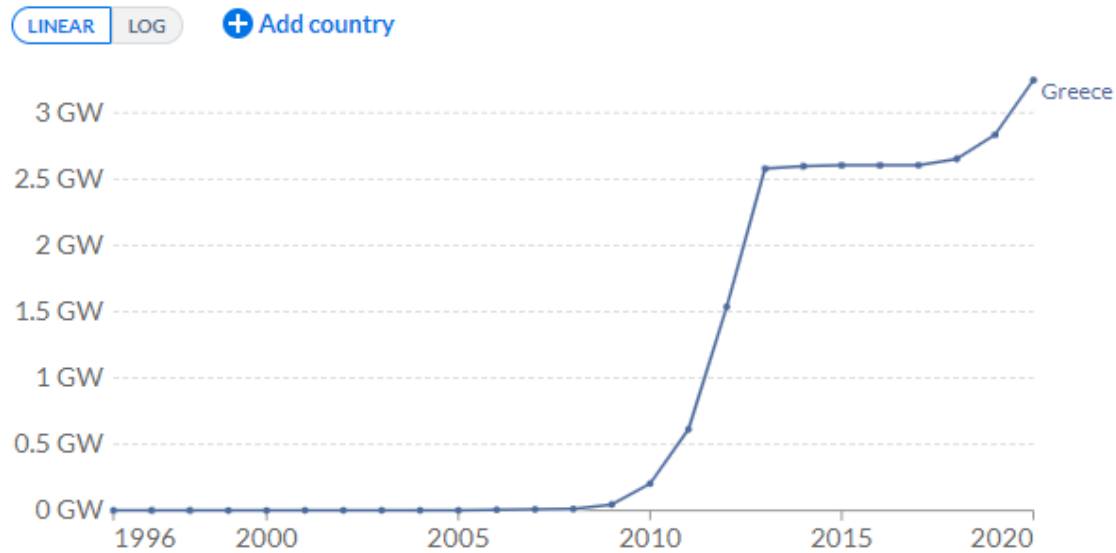
Συνεπώς, η διαπίστωση πως μετά το πέρας της πρώτης δεκαετίας από την πρώτη μαζική παγκόσμια εγκατάσταση Φ/Β και η αποτύπωση των θετικών αποτελεσμάτων της αποτέλεσε αφορμή για την ραγδαία εγκατάσταση σε οικιακή και βιομηχανική κλίμακα από το έτος 2010 έως και σήμερα το 2022.

Ειδικότερα, στην Ελλάδα η μαζική εγκατάσταση Φ/Β τέθηκε σε εφαρμογή, έχοντας καθυστερήσει περίπου μία δεκαετία από τις χώρες της δυτικής Ευρώπης, το έτος 2009-2010 έως το 2013, με μία μικρή περίοδο στασιμότητας (2013-2018) και έκτοτε αυξάνεται εκθετικά όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω γράφημα.

Installed solar energy capacity

Cumulative installed solar capacity, measured in gigawatts (GW).

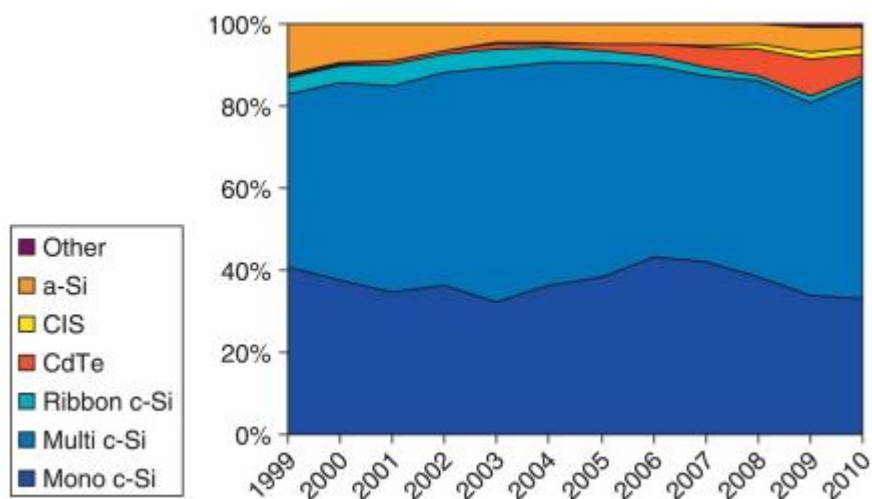
Our World
in Data



Διάγραμμα 3: Εγκατεστημένη φωτοβολταϊκή ισχύς στην Ελλάδα 1996-2020 (Our World in Data).

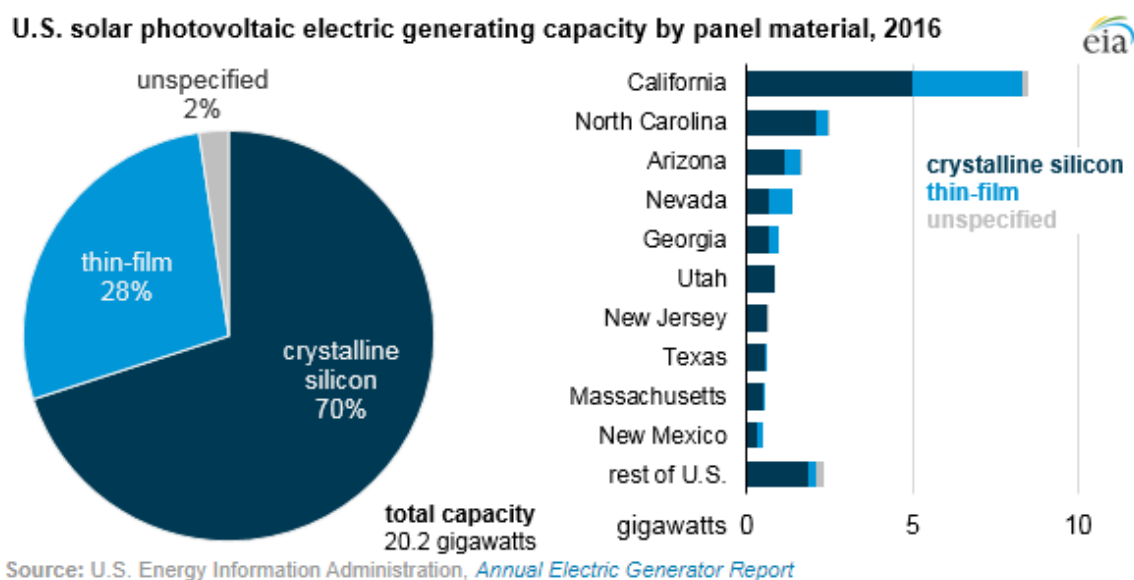
Η συνολική εγκατεστημένη φωτοβολταϊκή ισχύς που αποτυπώνεται παραπάνω αφορά όλες τις φωτοβολταϊκές τεχνολογίες και όχι μόνο τα πάνελ 1ης γενιάς που μελετώνται στην παρούσα εργασία.

Τόσο σε παγκόσμια, όσο σε Ευρωπαϊκή και πανελλαδική κλίμακα το ποσοστιαίο μίγμα των τεχνολογιών που χρησιμοποιούνται παρουσιάζει αξιοσημείωτη ομοιομορφία. Όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω γράφημα για τα δεδομένα των Ηνωμένων Πολιτειών το 2016, το 70% των εγκατεστημένων Φ/Β ανήκουν στα φωτοβολταϊκά 1ης γενιάς κρυσταλλικού πυριτίου.



Διάγραμμα 4: Ποσοστιαίο μίγμα Φ/Β τεχνολογιών σε παγκόσμια κλίμακα (S.W. Glunz et al., 2012).

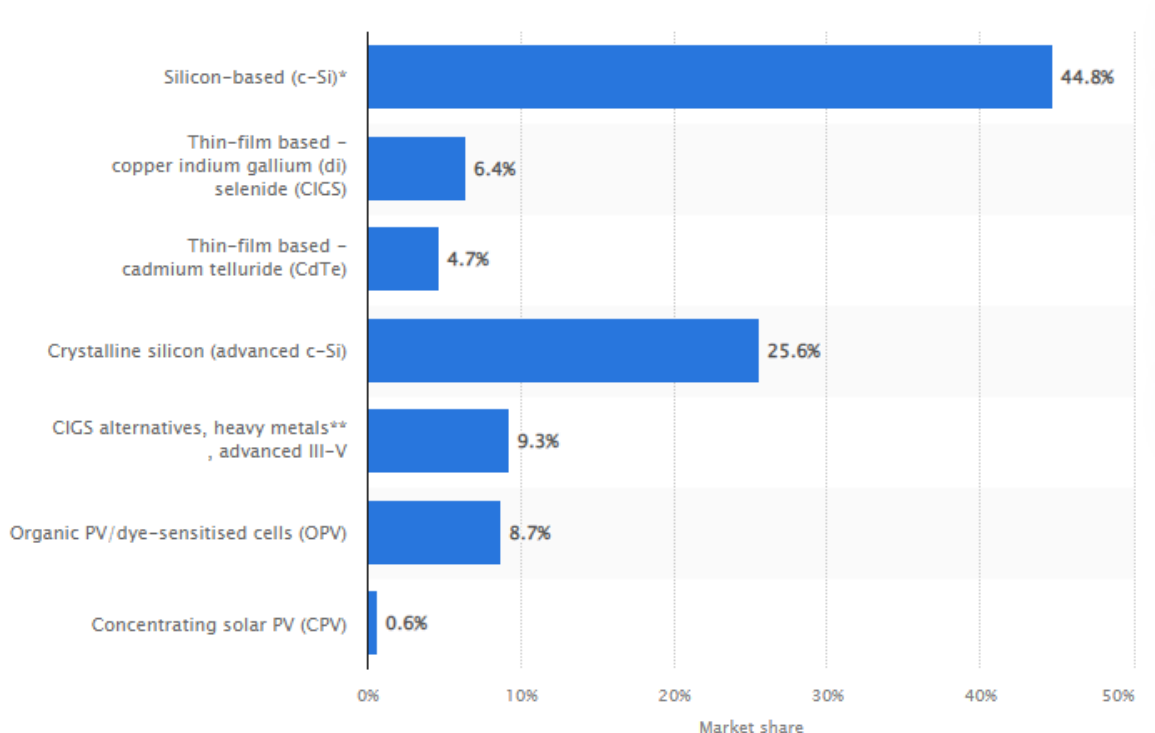
Utility solar photovoltaic capacity is dominated by crystalline silicon panel technology



Διάγραμμα 5: Φ/Β τεχνολογίες στις ΗΠΑ το 2016 (U.S. Energy Information Administration, 2016).

Αναφορικά με την τάση στην παγκόσμια αγορά Φ/Β, μελέτες εκτιμούν πως στις αρχές της δεκαετίας του 2030 δύναται ακόμη να κυριαρχούν τα πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου σε μικρότερο ποσοστό ωστόσο, που θα κυμαίνεται περίπου κατά 50% επί της συνολικής αγοράς,

ενώ νέες τεχνολογίες θα τείνουν να αποκτούν ολοένα και μεγαλύτερο μερίδιο στην αγορά, όπως τα thin film και τα κελιά βασισμένα σε τεχνολογία χαλκού, ινδίου, γαλλίου και σεληνίου.



Διάγραμμα 6: Ποσοστιαία εκτίμηση για την αγορά Φ/Β το έτος 2030 (U.S. Energy Information Administration, 2016).

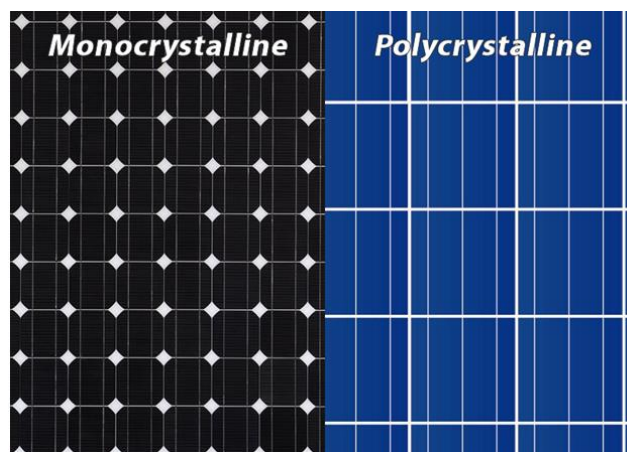
2.3 Φ/Β ΠΑΝΕΛ 1ης ΓΕΝΙΑΣ

Στην παρούσα εργασία μελετώνται τα απόβλητα Φ/Β 1ης γενιάς, των οποίων οι κύριες τεχνολογίες είναι εκείνες του κρυσταλλικού πυριτίου. Οι κυψέλες πρώτης γενιάς που αποκαλούνται επίσης συμβατικές κυψέλες με βάση τις πλάκες είναι κατασκευασμένες από κρυσταλλικό πυρίτιο, την εμπορικά επικρατούσα φωτοβολταϊκή τεχνολογία ακόμη και σήμερα, που περιλαμβάνει υλικά όπως το πολυπυρίτιο ή πολυκρυσταλλικό πυρίτιο και το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο.

- Μονοκρυσταλλικού πυριτίου: Οι ηλιακές κυψέλες μονοκρυσταλλικού πυριτίου (mono-Si) διαθέτουν μονοκρυσταλλική σύνθεση (με πυρίτιο υψηλής καθαρότητας προσδίδοντας το έντονο μαύρο χρώμα) που επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να κινούνται πιο ελεύθερα από ό,τι σε μια διάταξη πολλαπλών κρυστάλλων. Κατά συνέπεια, οι μονοκρυσταλλικοί ηλιακοί συλλέκτες παρέχουν υψηλότερη απόδοση (13-19%) από

τους αντίστοιχους πολυκρυσταλλικούς. Οι γωνίες των κυψελών φαίνονται κομμένες, όπως ένα οκτάγωνο, επειδή το υλικό των πλακών κόβεται από κυλινδρικές ράβδους. Αποτελούν τον πρώτο τύπο πάνελ που κατασκευάστηκε μαζικά.

- Πολυκρυσταλλικού πυριτίου: Οι ηλιακές κυψέλες πολυκρυσταλλικού πυριτίου παρουσιάζουν διαφορετική μέθοδο παρασκευής από εκείνες του μονοκρυσταλλικού. Ειδικότερα, η κύρια διαφορά τους εντοπίζεται στο γεγονός ότι το πολυκρυσταλλικό παρασκευάζεται από πυρίτιο μικρότερης καθαρότητας σε σύγκριση με το μονοκρυσταλλικό. Για την παρασκευή τους, ένα μπλοκ πυριτίου χυτεύεται και στη συνέχεια ψύχεται βραδέως. Το τηγμένο πυρίτιο ψύχεται και γίνεται στερεό, με αποτέλεσμα να παρατηρείται ποικιλομορφία στο μέγεθος των οι κρυσταλλικών δομών του. Η διαδικασία παρασκευής Φ/Β πολυκρυσταλλικού πυριτίου παρουσιάζει μεγαλύτερη ευκολία σε σύγκριση με εκείνη του μονοκρυσταλλικού, παράγοντας που καθιστά το κόστος των πολυκρυσταλλικών μικρότερο. Τέλος οι αποδόσεις του εν λόγω Φ/Β κυμαίνονται από 11% έως 18%.
- Silicon ribbon sheets - Άμορφου Πυριτίου: Τα Φ/Β της συγκεκριμένης κατηγορίας αποτελούνται από λεπτό στρώμα πυριτίου το οποίο τοποθετείται σε κατάλληλο υπόβαθρο. Το άμορφο πυρίτιο παρουσιάζει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην απορρόφηση του φωτός ωστόσο, απόδοση του είναι του μικρότερη των κρυσταλλικών, περίπου 6%-11%. Το φθηνό όμως κόστος κατασκευής τους τα καθιστά ιδανικά σε εφαρμογές όπου δεν απαιτείται υψηλή απόδοση.



Εικόνα 3: Αποτύπωση Μονοκρυσταλλικού και Πολυκρυσταλλικού πάνελ.

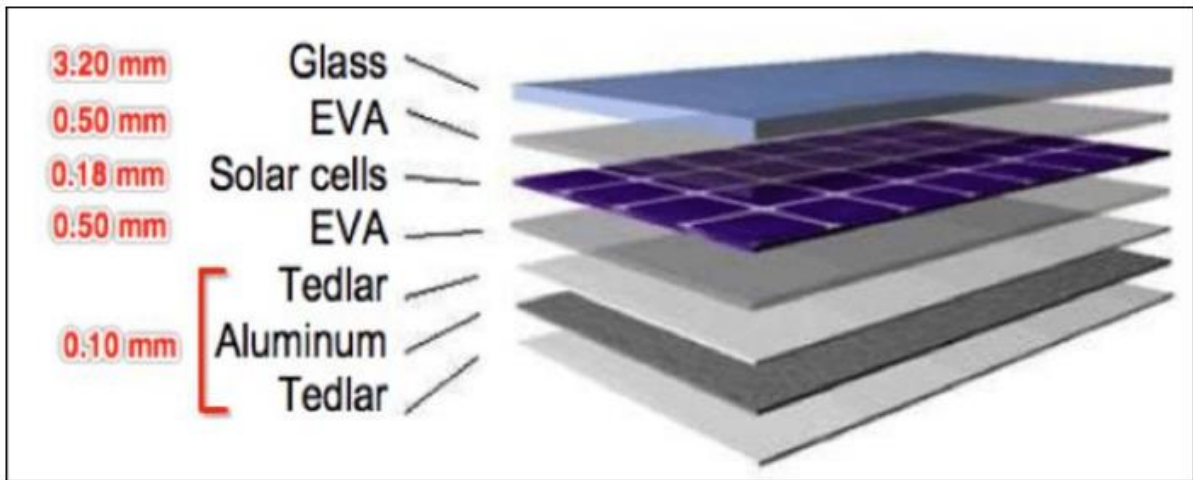
2.4 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

2.4.1 Δομή Φ/Β κρυσταλλικού πυριτίου

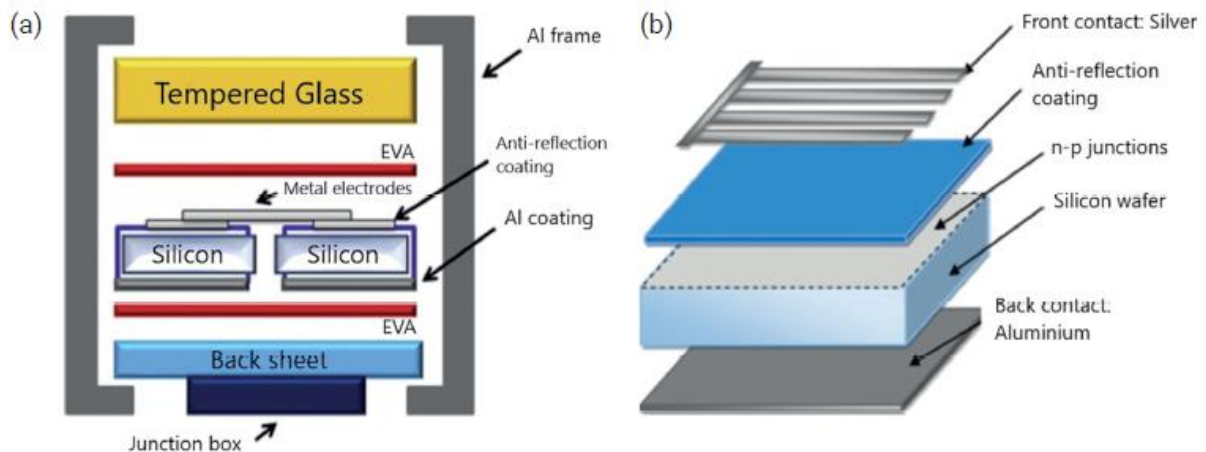
Ερευνώντας την κατασκευή των Φ/Β πλαισίων κρυσταλλικού πυριτίου σε συνάρτηση με το χρόνο παρατηρείται ομοιομορφία σχετικά με την δομή της κατασκευής τους, η οποία αναλύεται σε τέσσερα ξεχωριστά στρώματα (Di Kang et al., 2015):

- Στρώμα γυαλιού, το οποίο αποτελείται από γυαλί με πάχος που κυμαίνεται από 3-4 mm και τοποθετείται στην εμπρόσθια επιφάνεια του πλαισίου με σκοπό την παροχή φυσικής προστασίας και την αποφυγή φθοράς στο πάνελ από τους εξωγενείς παράγοντες.
- Ηλιακές κυψέλες πυριτίου δομημένες σε στοιχειοσειρές, τοποθετημένες κάτω από το στρώμα EVA. Οι ηλιακές κυψέλες διαθέτουν δύο στρώματα ημιαγωγών, αντίθετου φορτίου έκαστη. Σκοπός των διστρωματικών κυψελών είναι η δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου για την συνεχή ροή των διεγερμένων ηλεκτρονίων και ως επακόλουθη τη συνεχή παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος κατά την πρόσπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας.
- Υαλώδης μεμβράνη (EVA) - ρητίνη που τοποθετείται εκατέρωθεν των ηλιακών κυψελών, λειτουργώντας ως συγκολλητικό μέσο ανάμεσα στα στρώματα του γυαλιού και των κυψελών.
- Μονωτική μεμβράνη μέσου πάχους ίσο με 0,1 mm, η οποία τοποθετείται στην οπίσθια πλευρά του πάνελ. Συνήθως αποτελείται από υλικό tedlar ή λοιπά πλαστικά.

Για την πλήρωση του Φ/Β πλαισίου τοποθετείται κάτω από την μονωτική μεμβράνη το κουτί σύνδεσης (Junction Box), για τη συλλογή και τη μεταφορά του παραγόμενου ρεύματος, καθώς για την συνένωση όλων των προαναφερθέντων στρωμάτων, πλαισιώνονται από φύλλα αλουμινίου, τα οποία είναι ισχυρά συγκολλημένα μεταξύ τους.



Εικόνα 4: Τυπικά στρώματα και διαστάσεις Φ/Β κρυσταλλικού πυριτίου (Peggi et al., 2013) , (Di Kang et al., 2015).



Εικόνα 5: Αναλυτική περιγραφή στρωμάτων και δομών ενός τυπικού Φ/Β πλαισίου κρυσταλλικού πυριτίου (Kang et al., 2012).

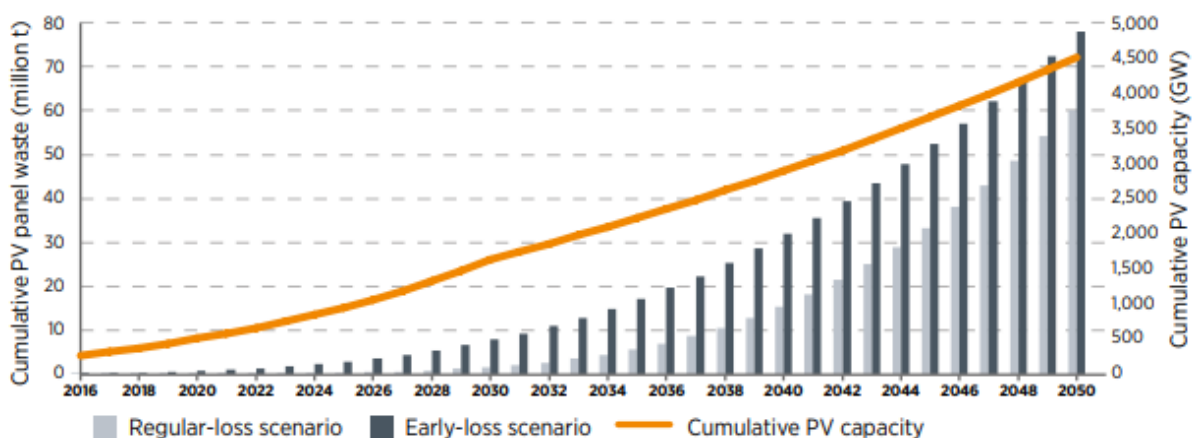
2.5 Φ/Β ΑΠΟΒΛΗΤΑ-ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΙΣΧΥΟΥΣΑ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

2.5.1 Κατηγοριοποίηση Φ/Β αποβλήτων

Βάσει των προαναφερθέντων ερευνών θεωρείται δεδομένη η εκθετική αύξηση της εγκατάστασης Φ/Β πλαισίων παγκοσμίως με την κορύφωση της να υπολογίζεται τις δεκαετίες

2030 έως 2050. Ως άμεσο επακόλουθο ζήτημα προκύπτει η ορθή διαχείριση των Φ/Β αποβλήτων με γνώμονα το ελάχιστο δυνατό περιβαλλοντικό αποτύπωμα και κόστος.

Ειδικότερα, το 2015 τα δύο τρίτα των φωτοβολταϊκών πλαισίων που εγκαταστάθηκαν σε όλο τον κόσμο ήταν πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου. Κατά κύριο λόγο, περισσότερο από το 90% της μάζας τους αποτελείται από γυαλί, πολυμερές και αλουμίνιο και χαρακτηρίζονται ως μη επικίνδυνα απόβλητα. Ωστόσο, τα μικρότερα συστατικά των πάνελ κρυσταλλικού πυριτίου μπορούν να παρουσιάσουν δυσκολίες στην ανακύκλωση, καθώς περιέχουν πυρίτιο, ασήμι και ίχνη στοιχείων όπως κασσίτερο και μόλυβδο που δύναται να αντιπροσωπεύουν περίπου το 4% της μάζας. Τα πάνελ λεπτού υμένα αποτελούνται από περισσότερο από 98% γυαλί, πολυμερές και αλουμίνιο, αλλά και μέτριες ποσότητες χαλκού και ψευδαργύρου (μαζί περίπου 2% της μάζας), τα οποία είναι δυνητικά επικίνδυνα για το περιβάλλον απόβλητα. επίσης, περιέχουν ημιαγωγούς ή επικίνδυνα υλικά όπως ίνδιο, γάλλιο, σελήνιο, κάδμιο τελλούριο και μόλυβδο. Τα επικίνδυνα υλικά χρειάζονται ιδιαίτερη επεξεργασία και μπορεί να εμπίπτουν σε συγκεκριμένη ταξινόμηση αποβλήτων ανάλογα με ανάλογα με τη χώρα δικαιοδοσίας (IRENA, “End-of-Life Management: Solar Photovoltaic Panels”,2016).



Διάγραμμα 7: Εκτιμώμενη αθροιστική ποσότητα Φ/Β αποβλήτων έως το 2050 (IRENA, 2016).

2.5.2 Νομοθετική προσέγγιση για τα Φ/Β απόβλητα

Οι νομοθεσίες σχετικά με τη διαχείριση των Φ/Β αποβλήτων παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ανά χώρα και ήπειρο, ωστόσο κύριοι βασικοί άξονες για την επεξεργασία τους είναι η ελαχιστοποίηση των αποβλήτων, η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση.

Ενδεικτικά, παρουσιάζεται ο κανονισμός που ισχύει στην επικράτεια της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο βασισμένο σε ενδεικτικές μελέτες των (Münchmeyer et al., 2012; Held, 2009; Müller et al., 2008; Sander, et al., 2007), κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η "ανακύκλωση υψηλής αξίας" είναι η επιλογή που προτιμάται για όλες τις τεχνολογίες για το όφελος της κοινωνίας γενικότερα, για αυτό το λόγο εξέδωσε την Οδηγία 2012/19/EK «σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)». Η εφαρμογή της οδηγίας όχι μόνο εξασφαλίζει την ανάκτηση ενός συγκεκριμένου ποσοστού μάζας του συνολικού πάνελ, αλλά και μικροποσότητες λοιπών υλικών. Η προσέγγιση της ανακύκλωσης υψηλής αξίας είναι πλέον η βάση για την οδηγία ΑΗΗΕ και εξασφαλίζει τα εξής:

- Πιθανώς επιβλαβείς ουσίες (π.χ. μόλυβδος, κάδμιο, σελήνιο) θα απομακρύνονται και περιορίζονται κατά την επεξεργασία.
- Σπάνια υλικά (π.χ. άργυρος, τελλούριο, ίνδιο), θα ανακτώνται και θα διατίθενται για μελλοντική χρήση.
- Υλικά με υψηλή ενσωματωμένη ενεργειακή αξία (π.χ. πυρίτιο, γυαλί) θα ανακυκλωθούν.
- Οι διαδικασίες ανακύκλωσης θα λαμβάνουν υπόψη την ποιότητα του ανακτημένου υλικού (π.χ. γυαλί).

Πίνακας 1: Εξέλιξη Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για ανακύκλωση και ανάκτηση υλικών από Φ/Β απόβλητα (IRENA, 2016).

	Annual collection targets	Annual recycling/Recovery targets
Original WEEE Directive (2002/96/EC)	4 kg/inhabitant	75% recovery, 65% recycling
Revised WEEE Directive (2012/19/EU) up to 2016	4 kg/inhabitant	Start with 75% recovery, 65% recycling, 5% increase after 3 years
Revised WEEE Directive (2012/19/EU) from 2016 to 2018	45% (by mass) of all equipment put on the market	80% recovered and 70% prepared for reuse and recycled
Revised WEEE Directive (2012/19/EU) from 2018 and beyond	65% (by mass) of all equipment put on the market or 85% of waste generated ¹³	85% recovered and 80% prepared for reuse and recycled

Στις ΗΠΑ δεν υφίσταται νόμος για τα απόβλητα ειδικά για τα φωτοβολταϊκά και δεν υπάρχουν κανονισμοί που να επιβάλλουν τη συλλογή και ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών πλαισίων στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Ως εκ τούτου, τα φωτοβολταϊκά πάνελ πρέπει να απορρίπτονται σύμφωνα με τον νόμο περί διατήρησης και ανάκτησης πόρων (Resource Conservation and Recovery Act and Recovery Act, 1976) που αποτελεί το νομικό πλαίσιο για διαχείριση των επικίνδυνων και μη επικίνδυνων στερεών αποβλήτων (IRENA, 2016).

Στην Κίνα, επί του παρόντος, τα Φ/Β πλαίσια δεν έχουν συγκεκριμένες απαιτήσεις για την επεξεργασία στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Η Κινεζική νομοθεσία αφορά κυρίως την εξάλειψη της εισαγωγής ηλεκτρονικών αποβλήτων. Η Κίνα έχει επικυρώσει τη Σύμβαση της Βασιλείας καθώς και την τροποποίησή της, απαγορεύοντας επίσημα την εισαγωγή ηλεκτρονικών αποβλήτων. Τον Φεβρουάριο του 2009 το Συμβούλιο της Επικρατείας δημοσίευσε την οδηγία “Ηλεκτρονικά απόβλητα και κανονισμοί” για τη διαχείριση της ανακύκλωσης ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών προϊόντων ο οποίος τέθηκε σε ισχύ τον Ιανουάριο του 2011 (Συμβούλιο της Λαϊκής Δημοκρατίας της Κίνας, 2011). Προς το παρόν, ωστόσο, τα φωτοβολταϊκά πάνελ δεν περιλαμβάνονται στα απόβλητα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών προϊόντων του κανονισμού (IRENA, 2016).

2.6 ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ Φ/Β ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Στην αγορά των Φ/Β αναγκαία και απολύτως απαραίτητη κρίνεται η ορθή επεξεργασία των αποβλήτων που προκύπτουν με γνώμονα την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση. Περιληπτικά, στην έρευνα των (Monteiro et al., 2018) παρουσιάζονται οι μεθοδολογίες επεξεργασίας Φ/Β πλαισίων:

- Επεξεργασία με οργανικό διαλύτη, με κύρια πλεονεκτήματα την εύκολη πρόσβαση στο EVA, τη μικρή φθορά των κελιών και την ανάκτηση του γυαλιού, με βασικό μειονέκτημα τις τοξικές εκπομπές.
- Επεξεργασία με οργανικό διαλύτη και UV ακτινοβολία, μέθοδος η οποία έχει μεγαλύτερη ακρίβεια αλλά με αυξημένο κόστος εφαρμογής της.
- Ηλεκτροθερμική επεξεργασία, με κύριο πλεονέκτημα την εύκολη αφαίρεση του γυαλιού, αλλά βασικό περιοριστικό παράγοντα τον χρόνο αντίδρασης.

- Μηχανική επεξεργασία, με βασικό πλεονέκτημα την αμελητέα φθορά των κελιών και την ανάκτηση του γυαλιού.
- Επεξεργασία με πυρόλυση, όπου διαχωρίζονται σε ποσοστό 80% τα φύλλα του πάνελ από το γυαλί με χαμηλό κόστος, προκαλώντας ωστόσο φθορές στα κελιά.
- Επεξεργασία με νιτρικό οξύ, με ολική αφαίρεση του EVA και του μεταλλικού πλαισίου, χαμηλό κόστος λειτουργίας, με κύριο μειονέκτημα τις ζημιογόνες για την υγεία εκπομπές.
- Θερμική επεξεργασία σε δύο διαφορετικά στάδια, με πλήρη αφαίρεση του EVA και μεγάλο ποσοστό ανάκτησης των κελιών, ωστόσο με μεγάλη απαίτηση σε κόστος ενέργειας.
- Επεξεργασία με χημική χάραξη (chemical etching), όπου ανακτώνται υλικά σε υψηλή καθαρότητα, με κύριο μειονέκτημα τη ανάγκη χρήσης πολλών χημικών που αυξάνουν το κόστος και υποβαθμίζουν την ποιότητα των παραγόμενων αποβλήτων.

2.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ Φ/Β ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Ήδη από το 2010 και ύστερα, μία δεκαετία μετά την πρώτη μαζική εγκατάσταση Φ/Β πλαισίων παγκοσμίως, σημαντικό μέρος της έρευνας επικεντρώνεται στην βελτιστοποίηση μεθόδων ανακύκλωσης και ανάκτησης υλικών από τα Φ/Β απόβλητα. Τα σπάνια και πολύτιμα μέταλλα που εντοπίζονται στα Φ/Β όπως ο άργυρος είναι ανακτήσιμα με μία ποικιλία μεθόδων όπως παρατηρείται μελετώντας τη διεθνή βιβλιογραφία. Ειδικότερα, όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα, αποτυπώνονται ενδεικτικές μέθοδοι ανάκτησης αργύρου με την αντίστοιχη απόδοσή τους. Οι προαναφερθείσες μέθοδοι εντοπίστηκαν ύστερα από ανασκόπηση στη διεθνή βιβλιογραφία και ποικίλουν από χημικές, θερμικές, φυσικές διεργασίες και αρκετές φορές συνδυασμοί τους.

Μελέτη	Μέθοδος για την ανάκτηση Αργύρου	Ποσοστό ανάκτησης Αργύρου
Pablo Dias, Selene Javimczik, Mariana	Φυσικοχημική επεξεργασία με χρήση διαλύματος 64%	94%

Benevit, Hugo Veit, Andréa Moura Bernardes	HNO ₃ και 99% NaCl	
	Φυσική-θερμική επεξεργασία : τα απόβλητα αλέθονται, κοσκινίζονται, υποβάλλονται σε πυρόλυση στους 500 °C και εκπλένονται σε διάλυμα 64% HNO ₃ με 99% NaCl	92%
Vasiliki Savvilotidou, Evangelos Gidaracos	Θερμική επεξεργασία-χημική επεξεργασία: τετραβρωμοαιθέριο (2,97 g/cm ³), με προσθήκη ακετόνης (0,8 g/cm ³).	91.42%
	Μηχανική-θερμική επεξεργασία, κόσκινο με πέντε διαφορετικά πλέγματα των 8,00, 1,40, 1,00, 0,50 και 0,250 mm, θερμική επεξεργασία στους 550 °C	89.01%
	Χημική-θερμική επεξεργασία: χρησιμοποιώντας διάλυμα HNO ₃ και H ₂ SO ₄	94.6%
Anna Kuczyńska-Łażewska, Ewa Klugmann-Radziemska, □, Zuzanna Sobczak b, Tomasz Klimczuk b	Χημική επεξεργασία με HNO ₃ και NaOH 30 °C και 50 °C	91.54%, 99.99%
Pengfei Zhao 1, a, Junwei Guo a, Guanghui Yan a, Guangqing Zhu a, Xiangnan Zhu b, Zhenxing Zhang a, Bo Zhang	Με χρήση παλμών υψηλής τάσης	93.78%
Flavia C.S.M. Padoan □, Pietro Altimari, Francesca Pagnanelli	Χημική επεξεργασία με HNO ₃	-
Ewa Klugmann-Radziemska*, Piotr Ostrowski	Χημική επεξεργασία με HNO ₃ (65%) 150 ml HF (40%): 150 ml CH ₃ COOH (99,5%)	100% (απομάκρυνση)
Marco Tammaro* , Juri Rimauro, Valeria Fiandra, Antonio Salluzzo	Θερμική επεξεργασία 600°C	-
Maurianne Flore Azeumoa, Conte Germanab, Nicolò Maria Ippolitoa, □, Medici Francoa, Piga Luigia, Santilli Settimio c	Μηχανική επεξεργασία	-
	Θερμική-χημική επεξεργασία με τολουόλιο ως διαλύτη στους 60 °C	-
Antonio Rubino, Pier Giorgio Schiavi, Pietro Altimari, Francesca Pagnanelli	Χημική επεξεργασία (με διαλύτη)	-
	Θερμική επεξεργασία	-

	Θερμοχημική επεξεργασία (έκπλυση) με HNO_3 , 1,5 M, 65% για 2 ώρες στους 60 °C	76.4%
Larisse Suzy Silva de Oliveira 1, Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima 2, Luciana Harue Yamane 1 and Renato Ribeiro Siman 1,*	Θερμική επεξεργασία:	-
	Χημική επεξεργασία: χρησιμοποιώντας HNO_3 , αναλογία στερεού/υγρού 0,05 g/mL, χωρίς ανάδευση, (1-10mol/L) και εύρος θερμοκρασιών (25 °C - 60 °C) για 2 ώρες.	74%
	Χημική επεξεργασία: έκπλυση με HNO_3 , 0,05g/mL για 2 ώρες (55°C)	100%
	Χημική επεξεργασία: χημική καταβύθιση με i) 0,1mol/L Na_2CO_3 ii) 37% HCL	48%, 99.93%
	Ηλεκτροχημική καταβύθιση αργύρου	99.98%

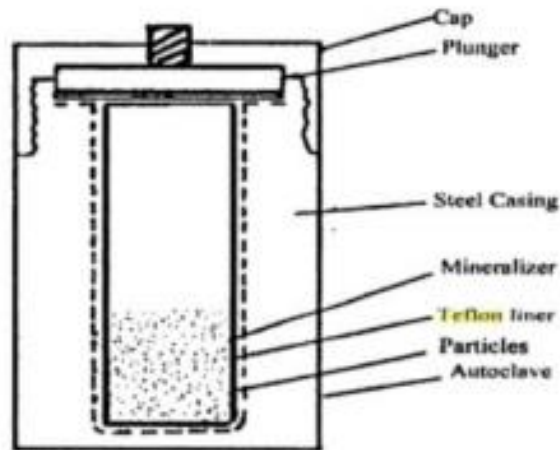
Πίνακας 2: Συνοπτική αποτύπωση μεθόδων ανάκτησης αργύρου από πολυκρυσταλλικά Φ/Β πάνελ 1ης γενιάς.

2.8 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Γενικότερα, ως υδροθερμική αντίδραση ορίζεται οποιαδήποτε ομογενής ή ετερογενής αντίδραση με ή μη υδατικούς διαλύτες. Η θερμοκρασία και η πίεση σε αυτό το σύστημα είναι πολύ υψηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου και την ατμοσφαιρική πίεση ίσης με 1 atm. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αφορά τα νανοϋβριδικά υλικά που μπορούν να παρασκευαστούν χρησιμοποιώντας την υδροθερμική μέθοδο, η οποία έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές. Τα κύρια οφέλη από τη χρήση της είναι η ικανότητα ελέγχου του μεγέθους, του σχήματος και των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των παραγόμενων υλικών, ο υψηλός ρυθμός αντίδρασης και η υψηλή καθαρότητα καθώς και η απουσία μόλυνσης.

Οι υδροθερμικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα εντός ειδικού αντιδραστήρα αμετάβλητου όγκου. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, το αντιδρών υλικό εντός του αντιδραστήρα υπόκειται σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και ως εκ τούτου υψηλών πιέσεων.

Η απόδοση και η αποτελεσματικότητα της υδροθερμικής μεθόδου εξαρτάται από διάφορους χημικούς και θερμοδυναμικούς παράγοντες. Οι πιο σημαντικοί από αυτούς σε μια αντίδραση είναι η φύση του διαλύτη, η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος. Ο διαλύτης πρέπει να παρέχει το απαραίτητο περιβάλλον (συνθήκες) για να υλοποιηθεί η αντίδραση. Η επιλογή του διαλύτη εξαρτάται κυρίως από τη διαλυτότητα των αντιδρώντων σε αυτόν. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος της αντίδρασης παίζουν ρόλο στη μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια μιας συγκεκριμένης αντίδρασης.



Εικόνα 6: Χαρακτηριστική διάταξη υδροθερμικού αντιδραστήρα.

2.8.1 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Μελέτες στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν αναδείξει τη σημασία της υδροθερμικής επεξεργασίας στη βιομηχανία της επεξεργασίας των αποβλήτων για την ανάκτηση σπάνιων γαιών και πολύτιμων μετάλλων.

Εμβαθύνοντας, στη μελέτη των Tian et al. (2022, η υδροθερμική επεξεργασία εφαρμόζεται για την ανάκτηση ινδίου και άλλων πολύτιμων μετάλλων από υπολείμματα θερμών φίλτρων υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Στη παρούσα μελέτη, μια προκαθορισμένη ποσότητα στερεού NaOH (0,1-0,45 g/mL) και 400 ml αποσταγμένου νερού προστέθηκαν αρχικά σε φιάλη ζέσεως 1 L και στη συνέχεια αναδεύτηκαν σε σταθερή ταχύτητα 400 rpm με μαγνητικό αναδευτήρα. Αφού θερμάνθηκε το διάλυμα NaOH σε προκαθορισμένο θερμοκρασιακό εύρος (45-85 °C) με τη χρήση του μαγνητικού αναδευτήρα, προστέθηκαν 150 g HFR (αντιδραστήρας υψηλής και συνεχόμενης ροής) για εύρος χρόνου 10 έως 70 λεπτά. Τα αποτελέσματα του πειράματος ανέδειξαν ανάκτηση ινδίου 1700 g/t και το ποσοστό 99%. Επιπλέον, περιστασιακά ανακτήθηκαν 10,94 g/t χρυσού, 125,81 g/t αργύρου, 15,18% ψευδαργύρου και 22,27% σιδήρου.

Σε έρευνα των Munasinghe-Arachchige et al. (2021) μελετήθηκε η ανάκτηση βιολιπασμάτων από οργανικά στερεά απόβλητα μέσω υδροθερμικής υγροποίησης. Για την ανάκτηση στρουβίτη, το βιοεξανθράκωμα αποβλήθηκε με βαρύτητα από τα υποπροϊόντα της υδροθερμικής υγροποίησης, εκπλύθηκε χρησιμοποιώντας NaOH (0,2 M) ως εκλουστικό μέσο

σε αναλογία στερεού:υγρού 5% και σε θερμοκρασία 90°C για την έκλουση >90% του P στο βιοεξανθράκωμα. Στο δεύτερο στάδιο, το εκλουστικό αναμίχθηκε με ένα κλάσμα HTL-AP και το pH του μίγματος ρυθμίστηκε στο 10. Το μείγμα αυτό δοσολογήθηκε με χλωριούχο μαγνήσιο ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) σε μοριακή αναλογία Mg:N:P 1,5:1,5:1 για την καταβύθιση του στρουβίτη. Για την ανάκτηση του θειικού αμμωνίου, το υπερκείμενο από το στάδιο καταβύθισης στρουβίτη και το υπόλοιπο του HTL-AP τροφοδοτήθηκαν σε σωληνοειδή αντιδραστήρα αεριοδιαπερατών μεμβρανών διογκωμένου πολυτετραφθοροαιθυλενίου για το διαχωρισμό της NH_4-N ως NH_3 (g) σε pH 10. Διάλυμα θειικού οξέος σε pH 2 κυκλοφόρησε μέσω της σωληνοειδούς μεμβράνης για την ανάκτηση θειικού αμμωνίου. Τα αποτελέσματα ανέδειξαν 89,1% ανάκτηση στρουβίτη, 84,4 % ανάκτηση φωσφόρου και 46% αζώτου αντίστοιχα.

Η μελέτη των Zhang et al. (2020) εξέτασε την ανακύκλωση φωσφόρου και την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ιλύ υγρών αποβλήτων με την τεχνική της υδροθερμικής χουμοποίησης. Αναλυτικότερα, ιλύς από υγρά απόβλητα αναμιγμένα με ποσότητα βιομάζας και με προσθήκη ποσότητας KOH, $Ca(OH)_2$ και αλκαλικής τέφρας προστίθενται σε υδροθερμικό αντιδραστήρα. Ύστερα από την υδροθερμική επεξεργασία τα προϊόντα διακρίνονται σε υγρά που προέρχονται από την ιλύ και τα στοιχεία βαρέων μετάλλων που είναι εμπλουτισμένα στα στερεά που δύναται να ανακτηθούν σε βιομηχανικά άλατα με επακόλουθη επεξεργασία.

2.8.2 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Ύστερα από βιβλιογραφική ανασκόπηση εντοπίστηκαν πειραματικές μελέτες που εφάρμοσαν την υδροθερμική μέθοδο σε απόβλητα ηλεκτρονικού εξοπλισμού.

Αναλυτικότερα:

- Στη μελέτη των Zhao et al. (2018) εφαρμόστηκε η υδροθερμική μέθοδος σε πλαστικά απόβλητα από ηλεκτρονικές συσκευές, όπου τα προϊόντα της αντίδρασης μελετήθηκαν ως προς τις ιδιότητές τους και ως προς τις δυνητικές μελλοντικές χρήσεις τους. Για το λόγο αυτό προέκυψαν μετρήσεις πέντε τυπικών πλαστικών αποβλήτων (PC, HIPS, ABS, PP και PA6). Τα υδροθερμικά προϊόντα των ελαίων και των στερεών

υπολειμμάτων αναλύθηκαν ως προς τη συμπεριφορά της πλάκας των προϊόντων και της καύσης. Στα έλαια ανιχνεύθηκαν ορισμένες επικρατούσες χημικές πρώτες ύλες, όπως φαινολικές ενώσεις και δισφαινόλη Α (BPA) στα έλαια PC, αρωματικές ενώσεις με μονό δακτύλιο και ενώσεις διφαινυλο-ακετόνης στα έλαια HIPS και ABS, αλκάνια στα έλαια PP και καπρολακτάμη (CPL) στα έλαια PA6. Τα υδροθερμικά στερεά υπολείμματα υποβλήθηκαν σε ανάλυση DSC. Εκτός από τα στερεά υπολείμματα του PA6, όλα τα στερεά υπολείμματα είχαν τεράστια βελτίωση της ενθαλπίας καύσης. Παράλληλα, οι γυάλινες ίνες ανακτήθηκαν από τα πλαστικά PA6, ενώ όλα τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα έλαια των αποβλήτων πλαστικών μετά από υδροθερμική επεξεργασία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως χημική πρώτη ύλη και τα στερεά υπολείμματα μετά από υδροθερμική επεξεργασία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως δυνητικά καθαρά και αποτελεσματικά στερεά καύσιμα.

- Οι Nayak et al. (2019) στην έρευνά τους διαπίστωσαν ότι τα φωτοκαταλυτικά νανοσύνθετα ZnO/CuO έχουν συντεθεί με την ανακύκλωση "όχι και τόσο πολύτιμων" ηλεκτρικών εξαρτημάτων, δηλαδή αποβλήτων υποδοχών μνήμης που είναι τοποθετημένες σε απορριπτόμενες πλακέτες ηλεκτρονικών υπολογιστών. Πραγματοποιήθηκε έκπλυση με νιτρικό οξύ και στη συνέχεια ακολουθήθηκε αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία με τη χρήση υπερκρίσιμου νερού για τη λήψη του νανοσύνθετου οξειδίου μετάλλου με μορφολογία κελύφους-πυρήνα. Τα αποτελέσματα ανέδειξαν πως το νανοσύνθετο που ανακτήθηκε έδειξε καλή φωτοκαταλυτική συμπεριφορά στο ορατό φως παρουσία H_2O_2 .
- Οι So et al. (2019) στην έρευνά τους παρουσιάζουν την οικονομικά αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον σύνθεση νανοράβδων Te (Te NRs) από ηλεκτρονικές συσκευές στο τέλος του κύκλου ζωής τους μέσω υδροθερμικών μεθόδων. Στην εκτέλεση των πειραμάτων, οι διαχωρισμένοι ημιαγωγοί (0,5 g) εμβάπτιστηκαν σε 100 mL 37% HCl για 6 ώρες για την απομάκρυνση της συγκόλλησης και των οργανικών ακαθαρσιών. Οι ημιαγωγοί που προέκυψαν πλύθηκαν αρκετές φορές με απιονισμένο (DI) νερό και στη συνέχεια διαλύθηκαν πλήρως με τη χρήση όξινου διαλύματος (70% $HNO_3:H_2O = 2:1$ (v/v)). Το ανωτέρω διάλυμα διηθήθηκε με χρήση φίλτρου σύριγγας (μεμβράνη PVDF 0,2 μm , Whatman™) για την απομάκρυνση αδιάλυτων υπολειμμάτων. Μετά τη διήθηση, το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε σε 13 με προσθήκη NaOH και στη συνέχεια αναδεύτηκε και θερμάνθηκε στους 80 °C για 6 ώρες με αιθυλενογλυκόλη (3 mL) και μονοϋδρική υδραζίνη (3 mL, 64%), με αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων σε μορφή ιζήματος. Τα ιζήματα απομακρύνθηκαν με φυγοκέντρηση και διήθηση για να προχωρήσει περαιτέρω η διαδικασία ανάκτησης του

Τε. Τέλος, το διηθημένο διάλυμα με pH 7 (περίπου 30 mL), η προ-διαλυμένη πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP, 1300 K, 0,05 g) και η μονοϋδρική υδραζίνη (3 mL, 64%) μεταφέρθηκαν σε αυτόκαυστο με επένδυση Teflon, σφραγίστηκαν πλήρως και αφέθηκαν σε φούρνο στους 160 °C για 6h. Μετά την υδροθερμική αντίδραση, η μαύρη σκόνη συλλέχθηκε με φυγοκέντρηση και ξεπλύθηκε αρκετές φορές με DI νερό και τελικά επαναδιαλύθηκε σε ισοπροπυλική αλκοόλη.

- Η έρευνα των Cao et al. (2020) παρουσιάζει την έκπλυση και τον καθαρισμό ινδίου από απόβλητα πάνελ οθόνης υγρών κρυστάλλων μετά από υδροθερμική προεπεξεργασία. Στην αρχή του πειραματικού σταδίου, το πάνελ LCD κόπηκε σε μικρά κομμάτια περίπου 1 cm × 1 cm πριν από τα πειράματα - ως οξειδωτικό χρησιμοποιήθηκε H₂O₂ (30%). Το υδροχλωρικό οξύ (HCl), το θειικό οξύ (H₂SO₄) και το νιτρικό οξύ (HNO₃) χρησιμοποιήθηκαν ως μέσα έκπλυσης. Το δι-(2-αιθυλεξυλ) φωσφορικό οξύ (D2EHPA) χρησιμοποιήθηκε ως εκχυλιστικό και η σουλφονιωμένη κηροζίνη χρησιμοποιήθηκε ως αραιωτικό για το εκχυλιστικό. Στη συνέχεια, η υδροθερμική προεπεξεργασία διεξήχθη με σύστημα αντιδραστήρα παρτίδας που αποτελούνταν από λουτρό άλατος και δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα με πάχος τοιχώματος 1 mm, μήκος 120 mm και εσωτερικό όγκο 5,7 mL. Ο αντιδραστήρας βυθίστηκε στο λουτρό άλατος το οποίο προθερμάνθηκε στην επιθυμητή θερμοκρασία. Ο αντιδραστήρας αφαιρέθηκε από το λουτρό άλατος και τοποθετήθηκε αμέσως σε λουτρό κρύου νερού όταν τελείωσε η αντίδραση. Τα υγρά και στερεά προϊόντα συλλέχθηκαν για περαιτέρω πειράματα. Η υδροθερμική αντίδραση διεξήχθη με 2,4 g θρυμματισμένων θραυσμάτων πάνελ LCD υπό ουδέτερες συνθήκες θερμοκρασίας αντίδρασης 300 °C, παροχής 36 mL νερού και 7,2 mL H₂O₂ (30%) και χρόνου αντίδρασης 11 min. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν έδειξαν ότι, όταν η θερμοκρασία είναι 80 °C, η απόδοση της έκπλυσης είναι μόνο 23,7% σε χρόνο αντίδρασης 5 λεπτών. Αντίστοιχα, εκτοξεύεται στο 95,6% όταν ο χρόνος αντίδρασης αυξάνεται στα 30 λεπτά και στη συνέχεια φτάνει γρήγορα στο 100%. Σε συνθήκες 100 °C, η επίδραση του χρόνου αντίδρασης είναι πιο σημαντική, η απόδοση έκπλυσης του ινδίου φτάνει το 95,8% σε χρόνο αντίδρασης 10 min και στη συνέχεια σταθεροποιείται στο 100% με την αύξηση του χρόνου.

Εν κατακλείδι, ύστερα από τη βιβλιογραφική έρευνα καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η υδροθερμική μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία των ηλεκτρονικών αποβλήτων, χωρίς ωστόσο να είναι εμφανής η ύπαρξη πειραματικής μελέτης για εφαρμογή της υδροθερμικής μεθόδου σε Φ/Β απόβλητα. Το συγκεκριμένο γεγονός αποτελεί αιτία και αναγκαία συνθήκη για τον σκοπό της παρούσας πειραματικής μελέτης, δηλαδή την

υδροθερμική επεξεργασία πολυκρυσταλλικών Φ/Β αποβλήτων προς ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων, και ειδικότερα του αργύρου.

3ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

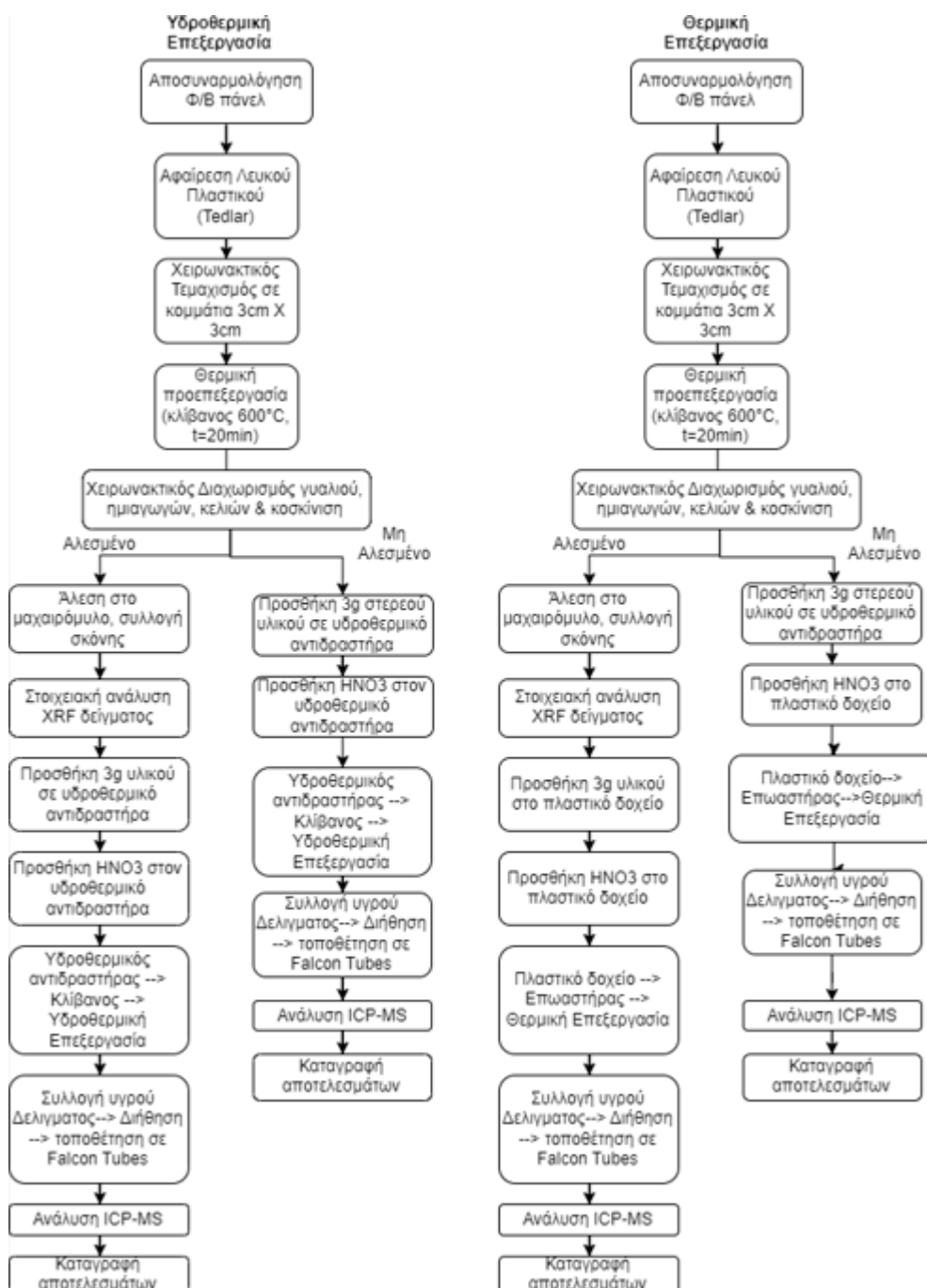
3.1 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Τα Φ/Β πάνελ μετά το πέρας του κύκλου ζωής τους εντάσσονται στην ευρύτερη κατηγορία των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή νομοθεσία, η συγκεκριμένη κατηγορία αποβλήτων οριοθετείται νομοθετικά βάσει της Οδηγίας 2012/19/ΕΕ, πράξη η οποία υποχρεώνει τα κράτη - μέλη της ΕΕ να υιοθετήσουν κοινή πολιτική σχετικά με την διαχείριση των ηλεκτρονικών αποβλήτων, που δύναται να διέπει τις αρχές της αειφορίας και της βιώσιμης ανάπτυξης. Τα απόβλητα των Φ/Β πάνελ κατά αντιστοιχία μετά τα ηλεκτρονικά απόβλητα σε γενική βάση αποτελούνται από πληθώρα δομών και υλικών για την κατασκευή τους. Για την κατασκευή των συγκεκριμένων υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά χημικά στοιχεία, ένα ποσοστό των οποίων χαρακτηρίζονται ως τοξικά για τον άνθρωπο αν εντοπιστούν σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από τα θεσμοθετημένα όρια. Άλλο ένα ποσοστό αυτών των στοιχείων είναι ανακυκλώσιμο βάσει των ήδη γνωστών βιβλιογραφικά μεθόδων και ένα άλλο κλάσμα αυτών των στοιχείων, με υψηλή οικονομική αξία δύναται να ανακτηθεί με φυσικές, θερμικές και χημικές μεθόδους με σκοπό την περαιτέρω επεξεργασία τους για την επαναχρησιμοποίησή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Βασικός σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών της υδροθερμικής επεξεργασίας ως προς τη συγκέντρωση HNO_3 , τη θερμοκρασία, το χρόνο αντίδρασης και της αναλογίας στερεού-υγρού για την ανάκτηση του αργύρου από το πολυκρυσταλλικό πάνελ αντίστοιχα. Ειδικότερα όμως, ο βασικός στόχος της πειραματικής μελέτης διαχωρίζεται σε δύο κύριους άξονες.

Αρχικό στάδιο της πειραματικής επεξεργασίας είναι η προετοιμασία του δείγματος, τεμαχίζοντας κομμάτια πάνελ, ο μηχανικός με τη χρήση μαχαιρόμυλου για θρυμματισμό και άλεση και ο θερμικός (με τη χρήση κλιβάνου) διαχωρισμός των δομικών στοιχείων των πάνελ 1ης γενιάς, και η αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) των δομικών τμημάτων που τα αποτελούν.

Κατόπιν, δεύτερος στόχος της πειραματικής διαδικασίας είναι η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών της υδροθερμικής και τρίτον της θερμικής επεξεργασίας ως προς το χρόνο αντίδρασης, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του HNO_3 και την αναλογία στερεού -

υγρού για τον μέγιστο δυνατό διαχωρισμό και ανάκτηση του αργύρου από τα κελιά των φωτοβολταϊκών. Η επιλογή των συνθηκών των πειραμάτων που αποτυπώνονται παρακάτω σχεδιάστηκε με τη “Μέθοδο Απόκρισης Επιφάνειας / Response surface methodology” με τη χρήση του προγράμματος Minitab, με σκοπό την παροχή πληροφοριών αναφορικά με τους παράγοντες που επηρεάζουν συγκριτικά περισσότερο την ανάκτηση του αργύρου με το λιγότερο δυνατό αριθμό πειραμάτων. Ειδικότερα βάσει της παραπάνω μεθόδου, διαφοροποιούνται ταυτόχρονα οι επιμέρους παράμετροι του πειράματος χωρίς να αλλάζει μία κάθε φορά. Επομένως, η σειρά των πειραμάτων διαμορφώνεται ώστε να μην ακολουθούν πειράματα που εμφανίζουν κοινές τιμές παραμέτρων, καθιστώντας την διαδικασία περισσότερο προσιτή από άποψη χρόνου και πόρων. Με τη χρήση του προγράμματος Minitab προέκυψε μία σειρά 27 πειραμάτων, εξετάζοντας ικανοποιητικά την επίδραση παραγόντων όπως η συγκέντρωση οξέος, ο χρόνος, η θερμοκρασία και ο λόγος στερεού υγρού.



Διάγραμμα 8: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας Υδροθερμικής & Θερμικής επεξεργασίας.

3.2 ΣΥΛΛΟΓΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ

Για να γίνει εφικτή η υλοποίηση της πειραματικής διαδικασίας, είναι αναγκαία η συλλογή αποβλήτων φωτοβολταϊκών πάνελ. Έχοντας δεδομένο ότι τα πειράματα

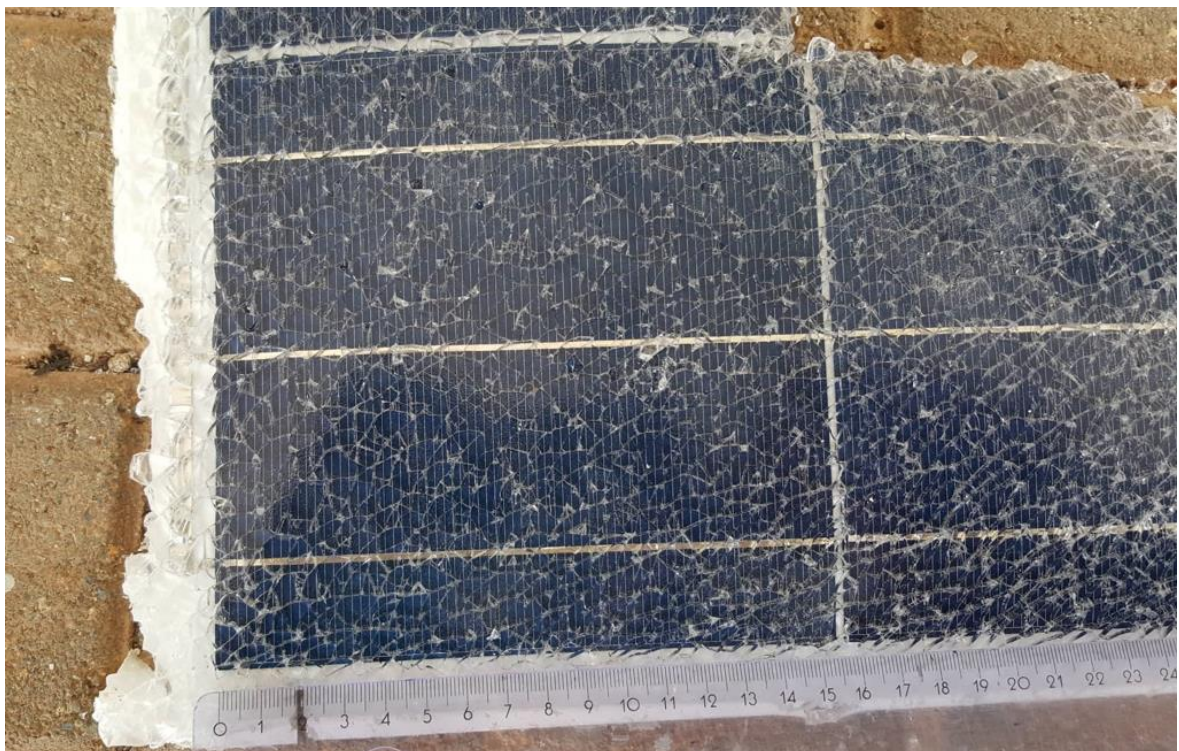
πραγματοποιούνται το 2022 και τα περισσότερα πάνελ 1η γενιάς έχουν εγκατασταθεί την περίοδο 2000-2010 με μέσο χρόνο ζωής τα 15-20 έτη, είναι απαραίτητη η συλλογή φωτοβολταϊκών πάνελ πολυκρυσταλλικού πυριτίου, καθώς αποτελούν την πλειοψηφία των φωτοβολταϊκών αποβλήτων στο τρέχον έτος και στο άμεσο μέλλον. Για αυτό το λόγο δύναται τα φωτοβολταϊκά πάνελ 1ης γενιάς να αποτελέσουν προτεραιότητα της βιομηχανίας ανακύκλωσης στον συγκεκριμένο τομέα.

Κύρια επιδίωξη κατά τη φάση της συλλογής των πάνελ 1ης γενιάς ήταν η εύρεση φωτοβολταϊκών μονάδων, οι οποίες θα έχουν ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής τους για πληθώρα αιτιών, όπως η υπερβολικά μειωμένη απόδοση στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, εξωτερικά και εσωτερικά θραύσματα που καθιστούν αδύνατη τη λειτουργία ή και η τυχόν αστοχία των δομικών στοιχείων τους. Στην προκειμένη περίπτωση μελέτης, τα πάνελ που επιλέχθηκαν από τον υπαίθριο χώρο του πολυτεχνείου πληρούσαν τις προϋποθέσεις ώστε να χαρακτηριστούν ως φωτοβολταϊκά απόβλητα, καθώς στο πολυκρυσταλλικό πάνελ κομμάτια γυαλιού είχαν ραγίσει σε μεγάλο βαθμό χωρίς ωστόσο να απουσιάζουν καίρια δομικά στοιχεία όπως το εσωτερικό κελί. Το πάνελ του μονοκρυσταλλικού πυριτίου έφερε λιγότερες ρωγμές στο γυαλί, ωστόσο ήδη από το προηγούμενο πείραμα είχε χαρακτηριστεί ως απόβλητο κυρίως λόγω της μειωμένης του απόδοσης.

3.3 ΑΠΟΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Φ/Β ΠΑΝΕΛ

Η αποσυναρμολόγηση των φωτοβολταϊκών αποβλήτων αποτελεί στάδιο προεργασίας της πειραματικής επεξεργασίας. Υπό κανονικές συνθήκες, δηλαδή όταν ένα πάνελ είναι άθικτο επιβάλλεται η χρήση σφυριού ή ηλεκτρικού τροχού ώστε να αφαιρεθεί με προσοχή το

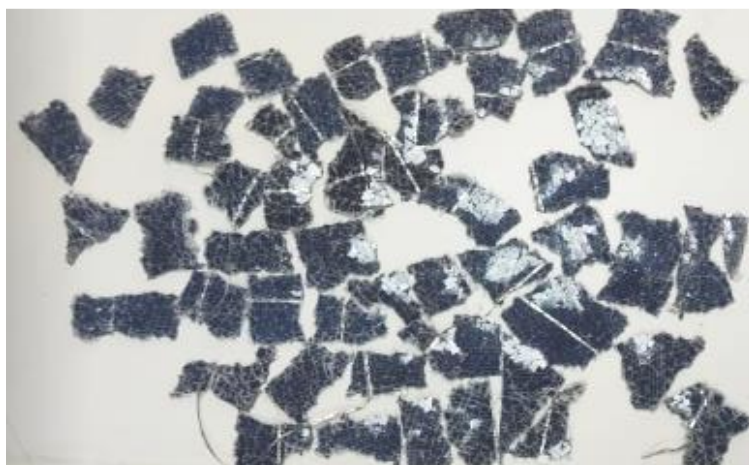
μεταλλικό πλαίσιο-σκελετός του πάνελ που το περιβάλλει. Ωστόσο, το συγκεκριμένο στάδιο της αποσυναρμολόγησης είχε πραγματοποιηθεί ήδη κατά την διεξαγωγή της προηγούμενης πειραματικής διαδικασίας. Στη συνέχεια, με τα κατάλληλα εργαλεία (χρήση πριονιού, μαχαιριού, γαντιών και ειδικού ψαλιδιού) και με χειρωνακτικά μέσα τεμαχίστηκαν τα πάνελ σε μεγάλα κομμάτια της τάξεως των (20 cm X 20 cm) και στη συνέχεια σε μικρότερα κομμάτια (5 cm X 5 cm) με τη χρήση ειδικής εργαστηριακής μέγγενης και του πριονιού. Έστερα, αφαιρέθηκε χειρωνακτικά το κουτί σύνδεσης (junction box) ώστε να είναι εφικτός ο τεμαχισμός ολόκληρου του φωτοβολταϊκού πλαισίου σε μεγάλα κομμάτια και να συνεχιστεί η διαδικασία. Τέλος, για την ολοκλήρωση του σταδίου της αποσυναρμολόγησης αφαιρείται χειρωνακτικά το λευκό πλαστικό (tedlar) στο πίσω μέρος του πάνελ. Η αφαίρεση του δεν αποτελεί εύκολη διαδικασία καθώς, συγκρατείται με ισχυρή κόλλα με το EVA. Απαραίτητη κρίθηκε, η τοποθέτηση κάθε τεμαχισμένου κομματιού πάνελ στη μέγγενη και στη συνέχεια με χειρωνακτικό τρόπο (κρατώντας αντίσταση) ή με τη χρήση μαχαιριού και πριονιού ή με ειδικής εργαστηριακής λαβίδας αφαιρείται αργά και προσεκτικά. Ένα μέρος των χειρωνακτικά τεμαχισμένων δειγμάτων τοποθετήθηκε στο φούρνο για 24 ώρες στους 100 βαθμούς κελσίου για να εξεταστεί αν υπό αυτές τις συνθήκες η χειρωνακτική αφαίρεση του λευκού πλαστικού (tedlar) πραγματοποιείται με μεγαλύτερη ευκολία και ένα άλλο μέρος των δειγμάτων τοποθετήθηκε σε ειδικό συρτάρι στο εργαστήριο σε συνθήκες δωματίου, με μικρότερο ποσοστό υγρασίας από τον εξωτερικό χώρο όπου βρισκόταν πριν με τον ίδιο ακριβώς σκοπό.



Εικόνα 7: Κομμάτι πολυκρυσταλλικού πάνελ ύστερα από αφαίρεση του μεταλλικού πλαισίου.



Εικόνα 8: Εργαστηριακή μέγγενη για την κοπή του Φ/Β πάνελ με τη χρήση ειδικού ψαλιδιού.



Εικόνα 9: Κομμάτια πάνελ 3cm X 3cm προς τοποθέτηση στον κλίβανο.

3.4 ΘΕΡΜΙΚΗ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Σε παλαιότερη πειραματική μελέτη των Tammaro et al. (2015) είχε διαπιστωθεί πως εισαγωγή τεμαχισμένων αποβλήτων φωτοβολταϊκών πολυκρυσταλλικών πάνελ σε κλίβανο στους 600°C για $t = 30$ min είχε ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό των δομικών υλικών και την ολική αποσύνθεση της ρητίνης (EVA) και της ισχυρής κόλλας που συγκρατεί το EVA με το άνω μέρος του κελιού, διαχωρίζοντας στη συνέχεια το υπόλειμμα της καύσης από κόσκινο διαμέτρου 0,5 mm προς απομάκρυνση των μετάλλων.

Στην παρούσα εργασία, ύστερα από την αποσυναρμολόγηση των πάνελ και το τεμαχισμό τους σε κομμάτια των (5cm X 5cm), ακολούθησε η θερμική τους επεξεργασία στους 600°C για χρόνο ίσο με $t = 20$ min στον κλίβανο, αφού πρώτα στα τεμαχισμένα κομμάτια είχε αφαιρεθεί το λευκό πλαστικό (tedlar), τοποθετήθηκαν με προσοχή σε ειδικά δοχεία πορσελάνης με την μεριά όπου εντοπίζεται το γυαλί να είναι σε άμεση επαφή με τον αέρα έχοντας ως πρωταρχικό στόχο την ολική απομάκρυνση του EVA και τον διαχωρισμό του γυαλιού από το κελί. Ο κλίβανος ρυθμίστηκε στους 600°C από αρχική θερμοκρασία 20°C, με φάση προσαρμογής ίση με $t = 30$ min.

Αφού ολοκληρώθηκε η θερμική προεπεξεργασία, τα δοχεία αφαιρέθηκαν προσεκτικά με τη χρήση ειδικών θερμομονωτικών γαντιών και λαβίδας και τοποθετήθηκαν σε ειδικό δοχείο με απουσία υγρασίας ώστε να το υλικό να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου και να είναι εφικτός ο περαιτέρω χειρωνακτικός διαχωρισμός του.

Κατά την αφαίρεση των δοχείων από τον κλίβανο, παρατηρήθηκε ότι το γυαλί, το EVA και οι ημιαγωγοί έχουν αποκολληθεί επιτυχώς, όπως αναμενόταν.



Εικόνα 10: Κλίβανος για την καύση του δείγματος.



Εικόνα 11: Τοποθέτηση δείγματος στον κλίβανο με χρήση ειδικών θερμομονωτικών γαντιών.



Εικόνα 12: Δοχεία πορσελάνης με πάνελ ύστερα από 20 min στους 600 °C, με εμφανή το διαχωρισμό του γυαλιού και του κελιού, αφού σε υψηλές θερμοκρασίες η κόλλα που τα συγκρατεί, καίγεται και αποσυντίθεται μαζί με το EVA.

3.5 ΚΟΣΚΙΝΙΣΗ-ΧΕΙΡΟΝΑΚΤΙΚΗ ΔΙΑΛΟΓΗ

Σε συνέχεια της θερμικής επεξεργασίας και αφού έχοντας αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου, το εναπομείναν υλικό ήταν έτοιμο για κοσκίνιση, με σκοπό τον όσο τον δυνατόν καλύτερο διαχωρισμό του μη επιθυμητού γυαλιού από το κελί και τους ημιαγωγούς.

Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαμέτρων: 4 mm, 1mm, 100 μm, το υλικό επεξεργάστηκε με τη διαδικασία της κοσκίνισης με τη μεγαλύτερη διάμετρο έως το εκείνο με τη μικρότερη διάμετρο διαδοχικά. Στο κόσκινο των 4 mm κατακρατήθηκαν τα μεγαλύτερα κομμάτια γυαλιού, οι ημιαγωγοί και ορισμένα κομμάτια κελιών. Στο κόσκινο διαμέτρου 1 mm κατακρατήθηκαν μικρότερα κομμάτια γυαλιού, περισσότερα μικρά κομμάτια κελιών και ημιαγωγών. Στη συνέχεια, αφού τα μεγαλύτερα κομμάτια γυαλιού και κελιών διαχωρίστηκαν από τα κόσκινα, το υπόλειμμα τοποθετήθηκε ξεχωριστά σε αλουμινόχαρτο και αφαιρέθηκαν χειρωνακτικά με τη βοήθεια ειδικής λαβίδας τα μικρότερα κομμάτια γυαλιού ώστε να παραμείνει το υλικό για τη συνέχεια του πειράματος. Στο τέλος του συγκεκριμένου σταδίου, προέκυψαν τρία διαφοροποιημένα υλικά: το γυαλί, ο ημιαγωγός και το ομογενοποιημένο μίγμα πάνελ (κομματιών διαφορετικού μεγέθους) από το κελί, όπου ζυγίστηκαν το καθένα ξεχωριστά. Επιπλέον, επιλέχθηκαν ποσά των 3 g από το κελί τον ημιαγωγό και την τέφρα για περαιτέρω στοιχειακή ανάλυση XRF.



Εικόνα 13: Χειρωνακτικός διαχωρισμός κελιού, γυαλιού και ημιαγωγού.



Εικόνα 14: Απεικόνιση κοσκίνων διαμέτρων 4 mm, 1 mm, και 100 μm .

3.6 ΚΟΝΙΟΡΤΟΠΟΙΗΣΗ

Έπειτα από την κοσκίνιση και τη χειρωνακτική διαλογή, ακολούθησε η κονιορτοποίηση του ήμισυ της μάζας των κελιών και του ημιαγωγού. Αντικειμενικός σκοπός του σταδίου της κονιορτοποίησης είναι η παρατήρηση τυχόν διαφοροποιήσεων στη δράση του οξέος μετέπειτα και της ανάκτησης αργύρου. Για την επιτυχή υλοποίηση της κονιορτοποίησης έγινε η χρήση του μαχαιρόμυλου puluerisette 19 FRITCH με τροχό κοπής και κόσκινο διαμέτρου 0,5 mm, ο οποίος είναι συνδεδεμένος μέσω πλαστικού σωλήνα μήκους 1m με τον κυκλώνα Nabertherm. Στην έξοδο του κυκλώνα προσδέθηκε ειδικό γυάλινο δοχείο με άριστη εφαρμογή για την συλλογή του αλεσμένου δείγματος και για την αποφυγή απωλειών. Η συστοιχία των συσκευών τέθηκε σε λειτουργία και τοποθετήθηκαν στην είσοδο της κομμάτια μέγιστων διαστάσεων (15 mm X 15 mm) για την επίτευξη ορθής ομογενοποίησης.

Σημαντικό βήμα για την ορθή υλοποίηση του πειράματος ήταν ο συνεχής καθαρισμός των εξαρτημάτων (μαχαιρόμυλος, τροχός, θύρα τροχού, σωλήνας μεταφοράς, εσωτερικό τμήμα κυκλώνα, γυάλινο δοχείο) μετά από κάθε άλεση, ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν μικρότερη δυνατή ανάμιξη των διαφορετικών υλικών μεταξύ τους (όπως κομμάτια ημιαγωγού και κομμάτια κελιών), όπου έχουν διαφορετική στοιχειακή σύσταση. Το υλικό που συγκεντρώθηκε στο γυάλινο δοχείο, ζυγίστηκε και καταγράφηκαν απώλειες 2 g για αρχική ποσότητα εισαγωγής 80 g από το δείγμα των κελιών και απώλειες 5 g για αρχική ποσότητα εισαγωγής 10 g από το δείγμα των ημιαγωγών του πολυκρυσταλλικού πάνελ.



Εικόνα 15: Διάταξη συστοιχίας ειδικού μαχαιρόμυλου (pulverisette 19 FRITCH) (στα αριστερά) και αεροκυκλώνα (Nabertherm) (στα δεξιά) που συνδέονται με ειδικό σωλήνα (κάτω μέρος), όπου το στερεό υλικό - δείγμα κονιοροτοποιείται και στη συνέχεια εναποτίθεται (κάτω δεξιά σε ειδικό δοχείο).

3.7 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Έχοντας ολοκληρωθεί η διαδικασία της κονιορτοποίησης της μάζας των κελιών και των ημιαγωγών, επιλέχθηκαν μικρές ποσότητες από τα δύο δείγματα για περαιτέρω στοιχειακή ανάλυση. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν 3,9581 g κελιών πολυκρυσταλλικού (αλεσμένο δείγμα) και 2,9027 g ημιαγωγού πολυκρυσταλλικού (αλεσμένο δείγμα), τα οποία στάλθηκαν για ανάλυση XRF (Φθορισμετρία Ακτίνων Χ) προκειμένου να υλοποιηθεί ποιοτική και ποσοτική ανάλυση για τη χημική σύσταση των υλικών. Το φασματοφωτόμετρο λειτουργεί εκθέτοντας το δείγμα σε ακτίνες Χ. Η ακτινοβολία διασκορπίζεται σε διαφορετικές κατευθύνσεις ανάλογα με τη χημική σύσταση του δείγματος. Ένα μέρος του απορροφάται, ανάλογα με τη σύνθεση. Όταν μια δέσμη ακτίνων Χ αποστέλλεται προς ένα δείγμα, μπορεί να προκαλέσει διέγερση των ατόμων στο δείγμα (Iatrou, 2020). Αυτή η διεγερμένη κατάσταση εκπέμπει ακτίνες Χ σε ένα συγκεκριμένο εύρος μηκών κύματος που αντικατοπτρίζουν τους τύπους ατόμων που υπάρχουν στο δείγμα. Κύριος σκοπός της στοιχειακής ανάλυσης ήταν η εύρεση της στοιχειακής σύστασης και πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό του αργύρου του υλικού των ημιαγωγών για να κριθεί αν θα ληφθούν υπόψη στη χημική ανάλυση μετέπειτα, καθώς και η επιβεβαίωση των ποσοστών αργύρου στα κελιά όπως αναφέρεται σε παλαιότερη βιβλιογραφία.



Εικόνα 16: Εργαστηριακό όργανο για τη φθορισμετρία : Spectro-X Lab Pro (Iatrou, 2020)

3.8 ΕΠΙΛΟΓΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ-ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΣΤΩΝ

Ύστερα από τη στοιχειακή ανάλυση, αναγκαίος κρίθηκε ο καθορισμός του ποσοστού μάζας κελιών και ημιαγωγών στο τελικό δείγμα για την χημική επεξεργασία. Για τον ακριβή καθορισμό του ποσοστού συμμετοχής στο τελικό δείγμα επιλέχθηκε αντιπροσωπευτικό κομμάτι ίσο με ένα κελί από πολυκρυσταλλικό πάνελ. Αφού εντοπίστηκε το κελί εντός του πάνελ, μετρήθηκαν οι διαστάσεις του (15,8 cm X 15,8 cm) και αφαιρέθηκε προσεκτικά από

το υπόλοιπο. Εν συνεχεία χάριν ευκολίας, το κελί κόπηκε με ακρίβεια σε 4 ίσα μέρη (7,8 cm X 7,8 cm) με ίση συμμετρία και ακολουθήθηκαν οι προηγούμενες διαδικασίες του υπολογισμού της μάζας του λευκού πλαστικού (tedlar), των ημιαγωγών, των κελιών και του γυαλιού ύστερα από τη θερμική επεξεργασία και τον διαχωρισμό τους. Έπειτα από τον υπολογισμό των επιμέρους μαζών, υπολογίστηκε το ποσοστό % w/w του κάθε υλικού επί του αρχικού, ακολουθώντας την ίδια διαδικασία δύο φορές για λόγους μεγαλύτερης ακρίβειας θεωρώντας ως τιμές αποδεκτές τον μέσο όρο τους. Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία, προέκυψε ότι στα 51,7867 g το 25% του κελιού χωρίς το πλαστικό συγκεντρώνονται 2,7482 g πάνελ και 0,6104 g ημιαγωγού. Συνεπώς, η μάζα του πάνελ είναι $\frac{2,7482 \text{ g}}{0,6104 \text{ g}} = 4,50$ φορές μεγαλύτερη από εκείνη του ημιαγωγού σε ένα τυπικό κελί πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Άρα σε 3 g δείγματος προς χημική επεξεργασία προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση : $4,5x + x = 3 \rightarrow 5,5x = 3 \rightarrow x = \frac{3}{5,5} \rightarrow x = 0,54 \text{ g}$ (όπου x , η μάζα του ημιαγωγού) και η μάζα του πάνελ ισούται με : $4,5x = 4,5 * 0,54 = 2,46 \text{ g}$.

3.9 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ

Η υδροθερμική επεξεργασία πραγματοποιείται υπό πίεση σε αντιδραστήρα σε αυτόκλειστο από την TEFIC. Η υδροθερμική φιάλη είναι κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα, που βοηθά στην αντίσταση στην ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων κατά την υδροθερμική επεξεργασία. Το οξύ συμβάλλει στην ταχύτερη διάλυση του υλικού που υποβάλλεται σε επεξεργασία υπό κανονικές συνθήκες, ωστόσο με αυξημένη πίεση, το οξύ δύναται να δράσει πιο αποτελεσματικά.

Στην υδροθερμική επεξεργασία έγινε η χρήση του υδροθερμικού αντιδραστήρα που παρουσιάζεται στην Εικόνα 16. Στο καφέ δοχείο (PTEC) με όγκο 100 ml εντός του αντιδραστήρα τοποθετείται το δείγμα του πάνελ όπου στη συνέχεια προστίθεται το οξύ. Οι πιέσεις που δύναται να αναπτυχθούν εντός του αντιδραστήρα είναι της τάξεως των 3 MPa, συνθήκη που απαιτεί την ύπαρξη διπλής ασφάλειας. Για την υδροθερμική επεξεργασία στα πειράματα που πραγματοποιούνται είναι απαραίτητες οι θερμοκρασίες άνω των 100 °C, κατά τη διάρκεια του πειράματος, ο αντιδραστήρας να τοποθετείται στον κλίβανο για ορισμένο χρονικό διάστημα.

Συνοπτικά, τα κύρια χαρακτηριστικά του υδροθερμικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν τα εξής:

- Κυλινδρικό περίβλημα από ανοξείδωτο ατσάλι, προς αποφυγή διαρροών

- Θάλαμος υδροθερμικής αντίδρασης από πολυτετραφθοροαιθυλένιο, προς αποφυγή φθοράς, εξαιτίας της χρήσης διαβρωτικών αντιδραστηρίων με (Μέγιστη θερμοκρασία, πίεση λειτουργίας και ταχύτητα θέρμανσης - ψύξης: 230 °C, 3 MPa και 5 °C/min, αντίστοιχα).



Εικόνα 17: Υδροθερμικός αντιδραστήρας από αριστερά το εξωτερικό περίβλημα, δεξιά το εσωτερικό δοχείο που τοποθετούνται τα αντιδραστήρια (Liliou , 2020)

Product Structure



Εικόνα 18: Εργαστηριακός υδροθερμικός αντιδραστήρας TEFIC.

Model	Capacity	Material	Using Temperature	Top Pressure	Temperature heating and cooling speed
HYD-10	10ml	Shell : stainless steel 304 Liner: special teflon	$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-15	15ml		$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-25	25ml		$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-50	50ml		$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-100	100ml	Shell : stainless steel 304 Liner: special teflon	$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-150	150ml		$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-200	200ml		$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-250	250ml	Shell : stainless steel 304 Liner: special teflon	$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-300	300ml		$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-400	400ml		$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-500	500ml	Shell : stainless steel 304 Liner: special teflon	$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-1000	1000ml		$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-1500	1500ml		$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-2000	2000ml	Shell : stainless steel 304 Liner: special teflon	$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$
HYD-2500	2500ml		$\leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	3 Mpa	$\leq 5^{\circ}\text{C} / \text{min}$

Εικόνα 19 : Οριακές συνθήκες λειτουργίας υδροθερμικού αντιδραστήρα.

3.9.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ - ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Για την διεξαγωγή του πειράματος της υδροθερμικής επεξεργασίας απαιτείται η παρασκευή διαλυμάτων HNO_3 (νιτρικού οξέος) συγκεντρώσεων 2N, 1,25N και 0,5N από αρχικό διάλυμα HNO_3 , 65% w/w συγκεντρώσεως 14,576 N, πυκνότητας 1,413 g/ml και μοριακού βάρους 63,01 g/mol. Η παρασκευή πραγματοποιήθηκε από το πυκνότερο στο αραιότερο διάλυμα με αντίστοιχη χρονολογική σειρά. Αρχικά, για την παρασκευή του διαλύματος των 2M σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml, χρειάστηκαν 34,302 ml διαλύματος HNO_3 των 14,576N σε 62,5 ml απιονισμένου νερού εντός της φιάλης των 250 ml. Τέλος, η παρασκευή ολοκληρώθηκε προσθέτοντας απιονισμένο νερό στην φιάλη έως ότου συμπληρωθούν τα

250 ml με τελικό στάδιο την ανάδευσή της για την βέλτιστη ομογενοποίηση του διαλύματος. Ομοίως, συνεχίστηκε η ίδια διαδικασία για την παρασκευή του διαλύματος των 1,5N, 1N, 1,25N και 0,5N από εκείνο των 2M χρησιμοποιώντας τον νόμο της αραιώσης του Ostwald : $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$, (όπου c_1 : αρχική συγκέντρωση = 2N, V_1 : άγνωστος όγκος από το διαλυμα των 2N που πρέπει να προστεθεί σε όγκο απιονισμένου νερού, ώστε να προκύψει τελική συγκέντρωση διαλύματος (γνωστή) : C_2 , με τελικό όγκο : $V_2 = 250\text{ml}$).

3.9.2 ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΑΡΧΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Αρχικά, πριν την έναρξη της υλοποίησης των προβλεπόμενων πειραμάτων με την υδροθερμική επεξεργασία, πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικές μετρήσεις ακολουθώντας την ίδια πειραματική διαδικασία με εκείνη που εκτελέστηκε αργότερα. Στόχος των πειραματικών μετρήσεων ήταν η διαπίστωση ή όχι της ύπαρξης σημαντικής συγκέντρωσης αργύρου στο υγρό δείγμα σε συνδυασμό με τις φυσικοχημικές συνθήκες που επιλέχθηκαν σε συνθήκες χαμηλής και υψηλής συγκέντρωσης HNO_3 για σημαντικό χρονικό εύρος αντίδρασης (30 min - 120min), με θερμοκρασιακό εύρος εφαρμογής από τους 50°C έως τους 100°C , καθώς και η εύρεση της συνθήκης που καθορίζει κατά το μεγαλύτερο βαθμό την συγκέντρωση του αργύρου στο δείγμα. Σε ορισμένες μετρήσεις επιλέχθηκε ως προεπεξεργασία η ανάδευση του αντιδραστήρα σε 200 rpm για 15 min. Αναλυτικότερα, τοποθετήθηκε υλικό εντός του καφέ δοχείου με τις αναλογίες πάνελ-ημιαγωγού που έχουν ήδη υπολογιστεί. Έπειτα, προστέθηκε το HNO_3 σε ποσότητα 30ml, ώστε να επιτευχθεί η αναλογία στερεού-υγρού ίση με 1:10 και στη συνέχεια σφραγίστηκε το δοχείο και ο υδροθερμικός αντιδραστήρας όπου τοποθετήθηκε στο φούρνο για το προβλεπόμενο χρόνο. Ύστερα, κατά τη φάση της ψύξης, ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε προσεκτικά σε ειδική λεκάνη με νερό για την ταχεία ψύξη του. Μετά το πέρας 10 min, ο αντιδραστήρας και το καφέ δοχείο ανοίχτηκε στο χώρο όπου τα απαέρια απάγονται με προσοχή και με τη χρήση ειδικής σύριγγας 4 ml υγρού αφαιρέθηκαν και τοποθετήθηκαν αφού διηθήθηκαν από φίλτρο διαμέτρου 45 μm σε ειδικές φιάλες (Falcon Tubes) για ανάλυση ICP. Το εναπομείναν μίγμα στερεού-υγρού διηθήθηκε από ειδικό μηχάνημα κενού αέρος και το στερεό υπόλειμμα τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα στους 100°C για 24h.

Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι συνθήκες των δοκιμαστικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

πείραμα	χαρακτηρισμός υλικού	προεπεξεργασία	πειραματικές συνθήκες
1	μη αλεσμένο	αναδευση 200 rpm σε τραπεζα αναδευσης, 15min	0,5N 100 °C , 30 min
2	αλεσμένο	αναδευση 200 rpm σε τραπεζα αναδευσης, 15min	0,5N 100 °C , 30 min
3	αλεσμένο		0,5N ,50 °C ,2h , αναδευση 200rpm
4	αλεσμένο		2N ,50 °C ,2h , αναδευση 200rpm
5	αλεσμένο	χρήση ξηραμένου δείγματος από πείραμα 2 + ανάδευση 15 min 200 rpm σε τράπεζα ανάδευσης	2N ,100°C ,2h , 200rpm

Πίνακας 3: Αποτύπωση συνθηκών για τα δοκιμαστικά πειράματα.

3.9.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΕΙΡΑ - ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Ύστερα από την επιτυχή ολοκλήρωση των δοκιμαστικών μετρήσεων, ακολούθησε το κυρίως πείραμα ακριβώς με την ίδια διαδικασία υλοποίησης, χωρίς την προεπεξεργασία της ανάδευσης με δύο βασικούς άξονες, το αλεσμένο υλικό και το μη αλεσμένο αντίστοιχα με διαφοροποίηση ως προς την αναλογία στερεού - υγρού, τη θερμοκρασία, το χρόνο αντίδρασης και τη συγκέντρωση οξέος. Οι συνθήκες των πειραμάτων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

RunOrder	HNO3 (N)	time(min)	temp (oC)	I/solid
1	1,5	120	120	10
2	1,5	75	100	20
3	1,5	75	120	15
4	2	120	120	15
5	1,5	75	100	10
6	1	30	120	15
7	1,5	30	140	15
8	1,5	30	100	15
9	1	75	120	20
10	1,5	120	140	15
11	1	75	100	15
12	1,5	30	120	20
13	1,5	75	120	15
14	2	75	120	20
15	1,5	120	120	20
16	2	30	120	15
17	1,5	75	140	10
18	2	75	140	15
19	2	75	100	15
20	1,5	120	100	15
21	1,5	75	120	15
22	1	120	120	15
23	1,5	75	140	20
24	2	75	120	10
25	1	75	120	10
26	1	75	140	15
27	1,5	30	120	10

Πίνακας 4: Καταγραφή πρώτων 27 μετρήσεων της υδροθερμικής επεξεργασίας με τις συνθήκες διεξαγωγής τους.



Εικόνα 20: Απεικόνιση εξωτερικού περιβλήματος του υδροθερμικού αντιδραστήρα τοποθετημένος σε δοχείο με νερό για την ταχύτερη επαναφορά του σε θερμοκρασία δωματίου ύστερα από την θέρμανσή του στον κλίβανο.



Εικόνα 21: Εσωτερικό δοχείο υδροθερμικού αντιδραστήρα με μη αλεσμένο υλικό στο εσωτερικό του.



Εικόνα 22: Τοποθέτηση υγρού ύστερα από την υδροθερμική επεξεργασία σε ειδικό Falcon Tube έχοντας πρώτα διηθηθεί από φίλτρο διαμέτρου 45 μ m. Το χαρακτηριστικό ανοιχτό μπλέ χρώμα οφείλεται στη μικρή συγκέντρωση χαλκού που εντοπίζεται κυρίως στους ημιαγωγούς του πάνελ.



Εικόνα 23: Φίλτρο διαμέτρου 45 μ m ενσωματωμένο σε ειδική σύριγγα των 10ml για τη διήθηση του υλικού προς την απομάκρυνση των μικροστερεών πριν την ανάλυση στο ICP-MS με τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια.

3.9.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Σε συνέχεια της υδροθερμικής μεθόδου πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός με τη μεθοδολογία της επιφάνειας απόκρισης για την πειραματική διαδικασία της θερμικής μεθόδου με ανάδευση σε 200 rpm, διατηρώντας σταθερή στη συγκέντρωση του HNO_3 στα 2N σε χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος (25-45 °C), (πλην του πειράματος 39).

Επιπλέον, στα πειράματα 45-51 έγινε χρήση 4ml και συγκεντρώσεως 30% υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), ένωση με μεγάλη δραστηριότητα με στόχο την ταχύτερη αντίδραση και την εκχύλιση του αργύρου σε μικρότερο χρόνο.

RunOrder	PtType	αναδευση (rpm)	HNO_3 (N)	time(h)	temp (oC)	I/solid
31	αλεσμένο	200	2	2	25	10
32	αλεσμένο	200	2	2	45	10
33	αλεσμένο	200	2	6	25	10
34	αλεσμένο	200	2	4	25	10
35	αλεσμένο	200	2	6	45	10
36	αλεσμένο	200	2	4	45	10
37	αλεσμένο	200	2	24	25	10
38	αλεσμένο	200	2	24	45	10
41	μη αλεσμενο	200	2	6	45	10
42	μη αλεσμενο	200	2	8	45	10
43	μη αλεσμενο	200	2	10	45	10
44	μη αλεσμενο	200	2	24	45	10
45	αλεσμενο +4ml H_2O_2 30%	200	2	0,5	45	10
46	αλεσμενο +4ml H_2O_2 30%	200	2	1	45	10
47	αλεσμενο +4ml H_2O_2	200	2	1,5	45	10

	30%					
48	μη αλεσμενο +4ml H ₂ O ₂ 30%	200	2	0,5	45	10
49	μη αλεσμενο +4ml H ₂ O ₂ 30%	200	2	1	45	10
50	μη αλεσμενο +4ml H ₂ O ₂ 30%	200	2	1,5	45	10
51	μη αλεσμενο +4ml H ₂ O ₂ 30%	200	2	2	45	10

Πίνακας 5: Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων θερμικής επεξεργασίας.

3.9.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για την ανάλυση των δειγμάτων ύστερα από την υδροθερμική και την θερμική επεξεργασία αντίστοιχα, 3ml υγρού δείγματος τοποθετήθηκαν σε ειδικά falcon tubes ύστερα από διήθηση σε φίλτρο διαμέτρου 45μm όπου, αναλύθηκαν σε ICP-MS, το οποίο βρίσκεται στο εργαστήριο υδρογεωχημικής μηχανικής και αποκατάστασης εδαφών.

3.9.5.1 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ICP-MS

Η στρατηγική φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-Inductively Coupled Plasma) χρησιμοποιήθηκε για τον εντοπισμό των μετάλλων εντός των διηθημένων διατάξεων. Η έκταση των ορίων εντοπισμού αυτής της στρατηγικής κυμαίνεται μεταξύ 0,01 - 0,001 μg/L. Η μέθοδος αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή εντοπισμό διαφορετικών χημικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα (Liliou, 2020).

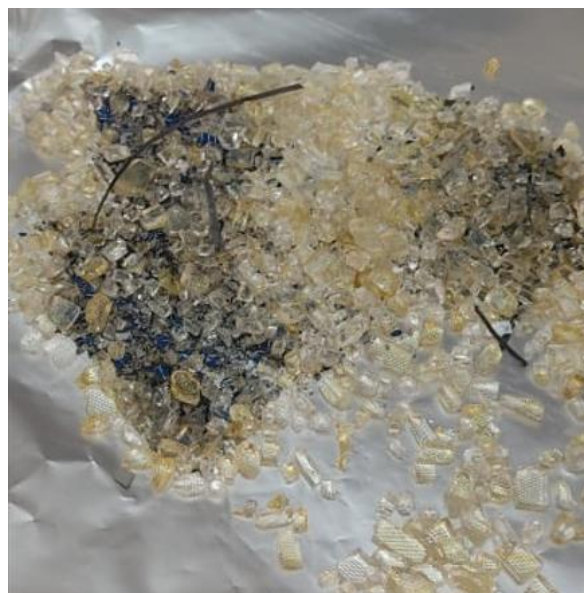
3.9.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΑΠΟ ΜΑΧΑΙΡΟΜΥΛΟ

Εκτός από τα πειράματα της υδροθερμικής και της θερμικής επεξεργασίας κρίθηκε απαραίτητος ο προσδιορισμός των απωλειών υλικού κατά βάρος και κατά σύσταση σε άργυρο ώστε να πραγματοποιηθεί η ορθή σύγκριση των συνθηκών για το αλεσμένο και το μη αλεσμένο υλικό. Για τον παραπάνω λόγο, ζυγίστηκε αρχική ποσότητα πάνελ (με γνωστή τη στοιχειακή της σύσταση) ίση με 6 γραμμάρια, αλέστηκε στο μαχαιρόμυλο και στο τέλος επαναζυγίστηκε και αναλύθηκε εκ νέου με τη μέθοδο XRF. Τέλος, καταγράφηκαν οι απώλειες μάζας και το ποσοστό του αργύρου.

4ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΑΝΑΛΥΣΗ - ΣΥΓΚΡΙΣΗ

4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΟΝ ΚΛΙΒΑΝΟ

Το αποτέλεσμα της θερμικής προεπεξεργασίας του Φ/Β αποβλήτου ήταν εμφανές από την πρώτη στιγμή. Η θερμική διαδικασία ρυθμίστηκε σε παρόμοιες συνθήκες σχετικά με άλλες μελέτες, δηλαδή $t = 20 \text{ min}$ και 600°C . Το λευκό πλαστικό μονωτικό στρώμα (EVA) αφαιρέθηκε επιτυχώς χειρωνακτικά όπως αναμενόταν, αφού αρχίζει να αποσυντίθεται στους 350°C (Tammaro et al., 2015). Επιπροσθέτως, το στρώμα το γυαλιού αποκολλήθηκε πλήρως από εκείνο του κελιού και οι ημιαγωγοί διαχωρίστηκαν πλήρως από το υπόλοιπο μείγμα. Ο επιτυχής διαχωρισμός του γυαλιού, των κελιών και των ημιαγωγών κατέστησε ευκολότερο τον μετέπειτα χειρωνακτικό διαχωρισμό με τη λαβίδα και τα κόσκινα.



Εικόνα 26: Επιτυχώς διαχωρισμένα υλικά ύστερα από καύση στον κλίβανο (στάδιο προεπεξεργασίας).

4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

4.2.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Η στοιχειακή ανάλυση XRF ήταν απαραίτητη για τον ποσοτικό προσδιορισμό του αργύρου στο δείγμα με σκοπό τον υπολογισμό της μέγιστης δυνατής ανακτήσιμης ποσότητάς του. Ειδικότερα, στο υπό εξέταση δείγμα πολυκρυσταλλικού Φ/Β πλαισίου εντοπίστηκε πληθώρα χημικών στοιχείων. Το πυρίτιο (Si) εντοπίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό w/w ίσο με 53,36% και ακολουθούν ο χαλκός (Cu) με ποσοστό 7,19%, το αλουμίνιο (Al) με ποσοστό 6,04%, το ασβέστιο (Ca) με ποσοστό 3,11%, ο μόλυβδος (Pb) και ο άργυρος (Ag) με ποσοστά w/w 1,90% και 1,76% αντίστοιχα.

Στον παρακάτω πίνακα αποτυπώνονται τα οκτώ χημικά στοιχεία με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που εντοπίστηκαν :

Δ2 , πάνελ πολυκρυσταλλικό	
Στοιχείο	% (w/w)
Na	1,831
Si	64,46
Al	6,16
Ca	3,068
Cu	0,245
Ag	1,129
Sn	0,1
Pb	0,131

Πίνακας 6: Στοιχειακή ανάλυση για το πάνελ εκτός του ημιαγωγού.

Δ4 , ημιαγωγός πολυκρυσταλλικού	
Στοιχείο	% w/w
Na	0,056
Si	2,781
Al	5,497
Ca	3,296
Cu	38,83
Ag	4,624
Sn	8,569
Pb	9,977

Πίνακας 7: Στοιχειακή ανάλυση για τον ημιαγωγό.

Εν συνεχεία, για το τον καθορισμό του ακριβούς ποσοστού % w/w για έκαστο χημικό στοιχείο επί του συνολικού αντιπροσωπευτικού δείγματος των 3 g, υπολογίστηκε το ποσοστό της μάζας του πάνελ επί του συνολικού δείγματος και του ημιαγωγού αντίστοιχα, όπου σε κάθε δείγμα των 3 g αντιστοιχούν 2,46 g πάνελ και 0,54 g ημιαγωγός όπως έχει βρεθεί από την πειραματική διαδικασία. Με την συγκεκριμένη μέθοδο, προέκυψε ο ακόλουθος τύπος υπολογισμού της ποσοστιαίας στοιχειακής σύστασης που εφαρμόστηκε για κάθε χημικό στοιχείο:

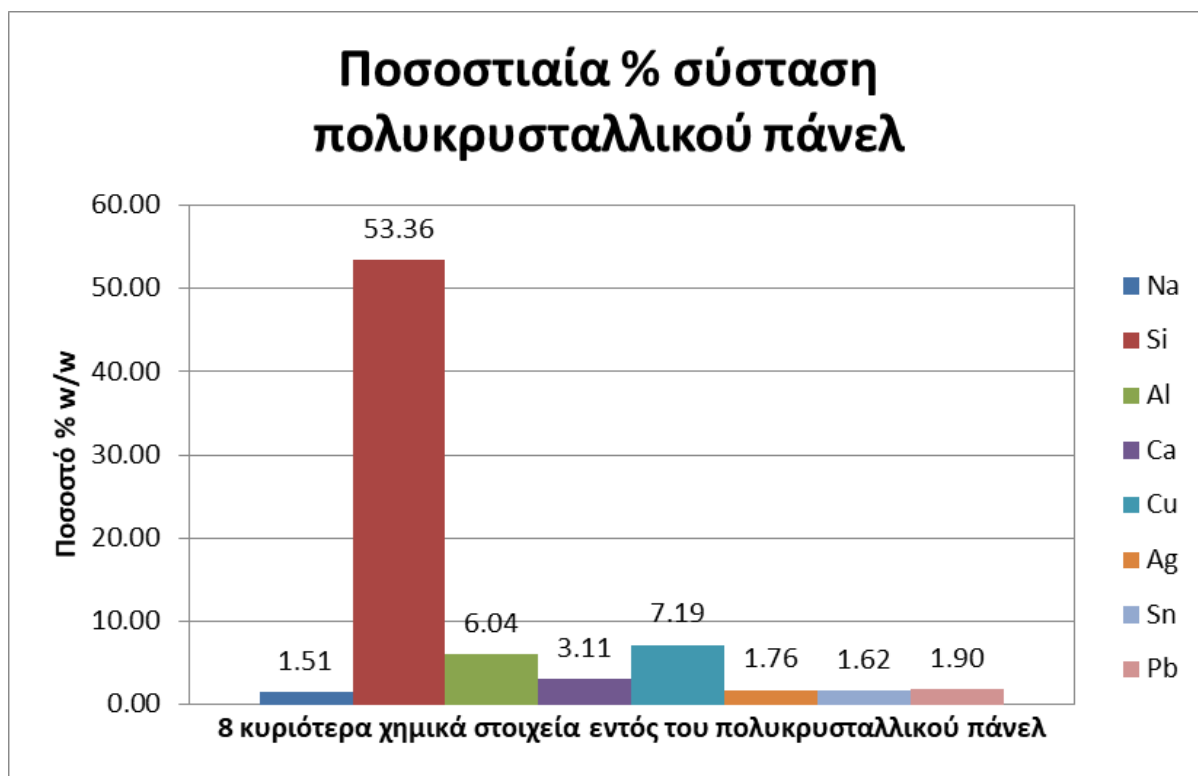
$$\begin{aligned}
 & \text{Cστοιχείου \% w/w στα } 3g \\
 & = \frac{(\text{cστοιχείου \% w/w στα } 2,46g * 2,46 + \text{cστοιχείου \% w/w στα } 0,54g * 0,54)}{3g}
 \end{aligned}$$

Επομένως, συνδυάζοντας τα αποτελέσματα για το δείγμα των 2,46g και των 0,54 g καταγράφηκαν τα τελικά αποτελέσματα για το δείγμα των 3 g προέκυψαν:

Στοιχείο	Ποσοστό % w/w
Na	1,51
Si	53,36
Al	6,04
Ca	3,11
Cu	7,19
Ag	1,76
Sn	1,62
Pb	1,90

Πίνακας 8: % w/w συγκέντρωση στοιχείων σε δείγμα 3g πολυκρυσταλλικού πάνελ αθροίζοντας κατ' αναλογία τα επιμέρους ποσοστά των δειγμάτων του πάνελ και του ημιαγωγού.

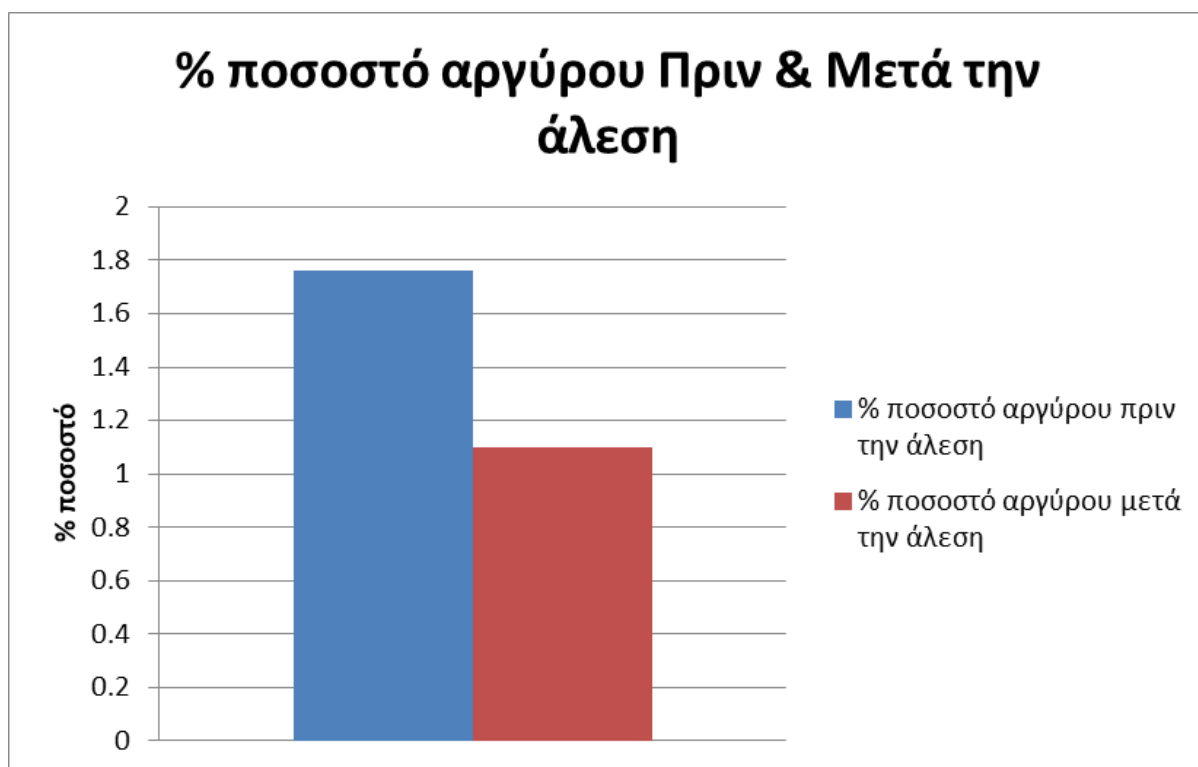
Αντίστοιχα, σε απεικόνιση ραβδοδιαγράμματος παρατηρείται η ποσοστιαία κατανομή των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων, αποτυπώνοντας την κυριαρχία του πυριτίου που χρησιμοποιείται για τα κελιά.



Διάγραμμα 10: Αποτύπωση ποσοστιαίας συγκέντρωσης χημικών στοιχείων σε πολυκρυσταλλικό πάνελ.

4.2.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ΑΠΟ ΜΑΧΑΙΡΟΜΥΛΟ

Για την ορθή σύγκριση των παραμέτρων για το αλεσμένο και το μη αλεσμένο υλικό κρίθηκε αναγκαίος ο υπολογισμός των απωλειών % w/w και το % ποσοστό απωλειών στη σύσταση του αργύρου στο τυπικό δείγμα των 3 g. Δεδομένης της παρούσας συνθήκης, ζυγίστηκαν 1,006 g ημιαγωγού και 5,061 g πάνελ με το άθροισμά τους ίσο με 6,067 g, διατηρώντας την αναλογία (2,46 g πάνελ - 0,54 g ημιαγωγός). Κατόπιν, το υλικό αλέστηκε στον μαχαιρόμυλο, η εναπομείνουσα σκόνη συλλέχθηκε με προσοχή, ζυγίστηκε και η μάζα της υπολογίστηκε στα 5,570 g. Επομένως, οι απώλειες μάζας ήταν ίσες με 8,19% w/w. Επιπλέον, το αλεσμένο δείγμα που προέκυψε υποβλήθηκε εκ νέου σε στοιχειακή ανάλυση XRF με το ποσοστό του αργύρου % w/w ίσο με 1,1. Δεδομένων των στοιχειακών αναλύσεων, προέκυψε ότι ύστερα από την άλεση, το ποσοστό του αργύρου ελαττώνεται σημαντικά ($\frac{1,76-1,1}{1,76} * 100 = 37,5\%$). Οι απώλειες του αργύρου δεν εμφανίζονται κατ' αναλογία με τις συνολικές απώλειες μάζας, πιθανώς λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται εντός των τοιχωμάτων του μαχαιρόμυλου συγκρατώντας έτσι άτομα ορισμένων μετάλλων όπως ο άργυρος.



Διάγραμμα 11: % Ποσοστά Αργύρου σε αλεσμένο και μη υλικό.

4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΥ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΚΑΤΑ ΒΑΡΟΣ

Για την ορθή εξέταση των πειραμάτων αναγκαίος ήταν ο ποσοτικός και ποσοστιαίος καθορισμός κατά μάζα των επιμέρους υλικών που απαρτίζουν το πάνελ, όπως το γυαλί, το κελί, ο ημιαγωγός και το EVA στο στάδιο της προεπεξεργασίας. Για την διεξαγωγή του συγκεκριμένου πειράματος υπολογίστηκαν οι διαστάσεις ενός τυπικού κελιού πολυκρυσταλλικού πυριτίου ίσες με (15,8cm X 15,8cm). Για λόγους εξοικονόμησης υλικού το τυπικό κελί κόπηκε σε 4 ίσα κομμάτια των (7,8 cm X 7,8 cm) για την διατήρηση των αναλογιών, όπου πραγματοποιήθηκαν δύο ενδεικτικές μετρήσεις ύστερα από χειρωνακτική αφαίρεση του λευκού μονωτικού πλαστικού στρώματος και έπειτα από καύση στον κλίβανο στους 600°C για $t = 20 \text{ min}$ για τον διαχωρισμό των παραπάνω υλικών. Ενδεικτικά, το αποτέλεσμα της παραπάνω διεργασίας ήταν η ολική αφαίρεση του στρώματος EVA, η αποκόλληση του γυαλιού και των ημιαγωγών, υλικά τα οποία έπειτα ζυγίστηκαν και υπολογίστηκαν τα ποσοστά τους επί του συνολικού δείγματος.

Τα αποτελέσματα των ζυγίσεων των επιμέρους υλικών που αποτελούν το κελί ενός τυπικού πολυκρυσταλλικού πάνελ παρατίθενται στους ακόλουθους πίνακες :

		Μαζα ΧΩΡΙΣ ασπρο πλαστικό (tedlar) (g)	ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ -->	Μαζα γυαλιού (g)	Μαζα κελίου (g)	Μαζα ημιαγωγού (g)	Μαζα EVA (g)	Συνολική μαζα μετά την καύση (g)
		51,7006		45,6784	2,7167	0,6003	2,7052	48,9954
ποσοστό % w/w				88,35	5,25	1,16	5,23	94,77

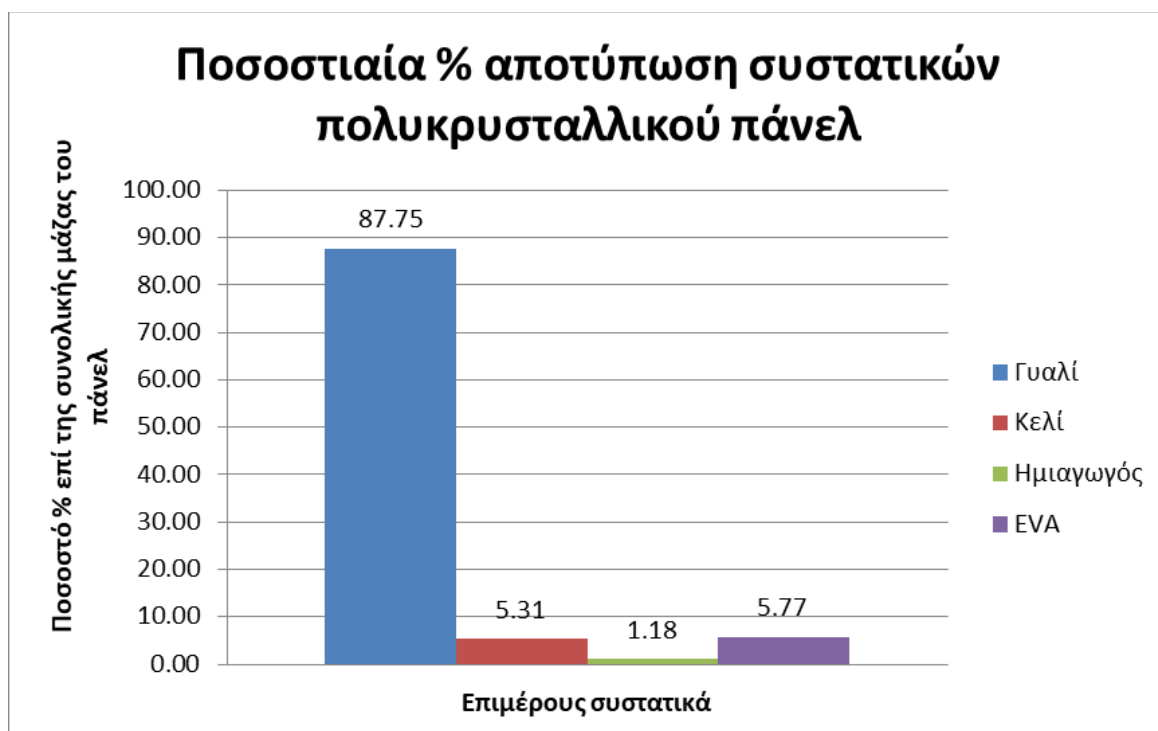
Πίνακας 9: Μέτρηση Πρώτη προς καθορισμό ποσοστού % w/w των υλικών του πάνελ.

		Μαζα ΧΩΡΙΣ ασπρο πλαστικό (tedlar)(g)	ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ -->	Μαζα γυαλιού (g)	Μαζα κελίου (g)	Μαζα ημιαγωγού (g)	Μαζα EVA (g)	Συνολική μαζα μετά την καύση (g)
		51,8727		45,205	2,77973	0,6205	3,2675	48,6052
ποσοστό % w/w				87,15	5,36	1,20	6,30	93,70

Πίνακας 10: Μέτρηση Δεύτερη προς καθορισμό ποσοστού % w/w των υλικών του πάνελ.

		Μαζα ΧΩΡΙΣ ασπρο πλαστικό (tedlar) (g)	ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΚΑΥΣΗ -->	Μαζα γυαλιού (g)	Μαζα κελίου (g)	Μαζα ημιαγωγού (g)	Μαζα EVA (g)	Συνολική μαζα μετά την καύση (g)
		51,7867		45,4417	2,7482	0,6104	2,9863	48,8003
ποσοστό % w/w				87,75	5,31	1,18	5,77	94,23

Πίνακας 11: Μέσος όρος ποσοστού % w/w των υλικών του πάνελ.



Διάγραμμα 12: Διάγραμμα στηλών προς αποτύπωση % ποσοστού των συστατικών του πολυκρυσταλλικού πάνελ.

Τμήμα του πολυκρυσταλλικού πάνελ	% Ποσοστό επί της συνολικής μάζας	
Γυαλί	77,62%	88,46%
EVA	5,10%	
Κελί	4,36%	
Ημιαγωγός	1,10%	
Tedlar (προστατευτικό πλαστικό)	11,54%	

Πίνακας 12: Αποτύπωση % ποσοστού των συστατικών του πολυκρυσταλλικού πάνελ, συμπεριλαμβανομένης και της μάζας του Tedlar.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ως προς τη σύσταση των πολυκρυσταλλικών πάνελ πρώτης γενιάς τείνουν να επιβεβαιώνουν την έρευνα των Latunussa, et al. (2016), τα οποία αποτυπώνονται στον παρακάτω πίνακα:

Χαρακτηριστικά	Μελέτη (Biointelligence, 2011)	Μελέτη (Notarnicola, 2013)
Γυαλί	74,16%	80,10%
Αλουμίνιο	10,30%	9,80%
EVA	6,55%	-
Κελί	3,48%	4,70%
Tedlar (προστατευτικό πλαστικό)	3,60%	4,30%

Πίνακας 13: Ποσοστιαία %, w/w σύσταση τυπικού πολυκρυσταλλικού Φ/Β πάνελ.

4.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Τα δοκιμαστικά πειράματα σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν με κύριο γνώμονα τον καθορισμό των βασικότερων παραμέτρων που καθορίζουν την μέγιστη δυνατή ανάκτηση αργύρου με τη χρήση της υδροθερμικής επεξεργασίας. Οι παράμετροι μελέτης ήταν η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του οξέος, ο χρόνος αντίδρασης, η ανάδευση καθώς και η παρουσία αλεσμένου και μη δείγματος. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα:

πείραμα	χαρακτηρισμός υλικού	προεπεξεργασία	πειραματικές συνθήκες	Ag (ppm)
1	μη αλεσμένο	αναδευση 15 min 200 rpm σε τραπέζα αναδευσης	0,5N 100 οC , 30 min	0,0635

2	αλεσμενο	αναδευση 15 min 200 rpm σε τραπεζα αναδευσης	0,5N 100 oC , 30 min	0,1683
3	αλεσμενο		0,5N ,50 oC ,2h , αναδευση	5,065
4	αλεσμενο		2N ,50 oC ,2h , αναδευση	2452,5
5	αλεσμενο	χρηση ξηραμενου δειγματος απο πειραμα 2 & αναδευση 15 min 200 rpm σε τραπεζα αναδευσης	2N ,100 oC ,2h	1749

Πίνακας 14: Συνθήκες διεξαγωγής αρχικών πειραμάτων και ανακτώμενη συγκέντρωση αργύρου.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα από την ανάλυση για τη συγκέντρωση του αργύρου (ppm), διαφαίνεται ότι η μέγιστη ανακτήσιμη συγκέντρωση είναι ίση με 2452,5 ppm για συνθήκες συγκεντρώσεως νιτρικού οξέος 2N, στους 50°C για χρόνο ίσο με $t = 2h$ και συνεχή ανάδευση σε 200 rpm. Οι άνωθεν πειραματικές συνθήκες (δοκιμαστική μέτρηση 4) ήταν οι βέλτιστες δυνατές συνθήκες που εφαρμόστηκαν στη μελέτη των Kuczyńska-Łażewska et al. (2018) και λαμβάνεται ως η μέγιστη δυνατή ανάκτηση Ag από δείγμα 3g πολυκρυσταλλικού πάνελ.

Για τον καθορισμό του βασικότερου παράγοντα που δύναται να επηρεάζει την ανακτώμενη συγκέντρωση αργύρου, στο στάδιο των δοκιμαστικών μετρήσεων, υπολογίστηκαν οι λόγοι των συγκεντρώσεων ανά δοκιμαστική μέτρηση. Επομένως, προέκυψαν :

$$\frac{\text{δοκιμαστικη μετρηση 2}}{\text{δοκιμαστικη μετρηση 1}} = \frac{0,1683}{0,0635} = 2,65, \frac{\text{δοκιμαστικη μετρηση 3}}{\text{δοκιμαστικη μετρηση 2}}$$

$$= 30,10 \text{ και } \frac{\text{δοκιμαστικη μετρηση 4}}{\text{δοκιμαστικη μετρηση 3}} = 484,20$$

Συγκρίνοντας τις συνθήκες των δοκιμαστικών πειραμάτων προκύπτει ότι, η μόνη διαφορά μεταξύ της 1ης και της 2ης είναι η ύπαρξη αλεσμένου υλικού. Στη 1η διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, το χρόνο, τη συγκέντρωση οξέος και την προανάδευση των 15 min. Άμεσο συμπέρασμα των πρώτων δύο μετρήσεων αφορά το αλεσμένο υλικό όπου υπερδιπλασιάζει την ανακτώμενη συγκέντρωση.

Αντιστοίχως, η διαφορά μεταξύ 2ης και 3ης μέτρησης αφορά τη μείωση της θερμοκρασίας από τους 100°C στους 50°C, την ανάδευση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σε 200rpm και την αύξηση του χρόνου αντίδρασης από 30 min σε 2h, διατηρώντας αμετάβλητη τη συγκέντρωση του νιτρικού οξέος στο χαμηλό των 0,5 N σε αλεσμένο υλικό. Ο λόγος των ανακτώμενων συγκεντρώσεων αργύρου αυξήθηκε σε πολύ υψηλότερα μεγέθη και βρέθηκε ίσος με 30,10, διαπιστώνοντας με τον τρόπο αυτό την συγκριτικά μεγαλύτερη επίδραση της αύξησης του χρόνου αντίδρασης και της ανάδευσης κατά την αντίδραση.

Η 3η και η 4η μέτρηση παρουσίαζαν κοινές συνθήκες το αλεσμένο υλικό, τη θερμοκρασία στους 50°C, το χρόνο αντίδρασης στις 2h και την ανάδευση κατά την αντίδραση. Κύριες διαφοροποιήσεις συνθηκών αφορούσε η αύξηση της συγκέντρωσης του νιτρικού οξέος από 0,5N σε 2N. Ο λόγος των ανακτώμενων συγκεντρώσεων υπολογίστηκε ίσος με 484,20, μεγαλύτερος συγκριτικά με τους υπόλοιπους καθιστώντας έτσι τον παράγοντα της συγκέντρωσης του νιτρικού οξέος ως τον σημαντικότερο και τον πιο αποδοτικό με μεγάλη διαφορά.

Επιπλέον, στην 5η μέτρηση έχοντας την συγκέντρωση του οξέος, το χρόνο αντίδρασης και την ανάδευση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αμετάβλητες, αυξάνοντας τη θερμοκρασία στους 100°C και εκτελώντας προ ανάδευση για 15 min, παρατηρήθηκε μείωση τη ανακτώμενης συγκέντρωσης αργύρου σε σύγκριση με τη μέτρηση 4 . Άμεση απόρροια του παρόντος πειράματος αποτελεί η διαπίστωση πως η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης μεγαλύτερης των 50°C δεν ευνοεί στο βέλτιστο βαθμό την ανάκτηση του αργύρου όπως διαπίστωσαν και οι (de Oliveira, et al., 2019), σύμφωνα με την έρευνά τους η βέλτιστη θερμοκρασία προς ανάκτηση αργύρου υπολογίστηκε ίση με 42°C.

4.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα αποτελέσματα των κυρίως πειραμάτων της παρούσας εργασίας αφορούν την υδροθερμική επεξεργασία και παρατίθενται με τη μορφή ανακτώμενης συγκέντρωσης αργύρου (ppm) κατόπιν ανάλυσης ICP-MS όπως παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Ύστερα από τις μετρήσεις υπολογισμού των ανακτηθέντων συγκεντρώσεων (ppm), προσδιορίστηκε το % ποσοστό ανάκτησης αργύρου από το δείγμα βάσει της στοιχειακής του συγκέντρωσης από την ανάλυση XRF. Η μέγιστη δυνατή συγκέντρωση που δύναται να ανακτηθεί υπολογίστηκε ίση με 2561,53 ppm και όλες οι ποσοστιαίες συγκρίσεις βασίζονται στην παραπάνω μέτρηση.

Run Order	HNO3 (N)	Time (min)	temp (°C)	L/S	Συγκέντρωση Ag (ppm)	Ποσοστό ανάκτησης (%)
1	1,5	120	120	10	1783,04	69,61
2	1,5	75	100	20	1133,14	44,24
3	1,5	75	120	15	1487,05	58,05
4	2	120	120	15	1574,56	61,47
5	1,5	75	100	10	664,7	25,95
6	1	30	120	15	9,1	0,36
7	1,5	30	140	15	3,17	0,12
8	1,5	30	100	15	71,75	2,80
9	1	75	120	20	469,21	18,32
10	1,5	120	140	15	1515,36	59,16
11	1	75	100	15	532,21	20,78
12	1,5	30	120	20	137,32	5,36

13	1,5	75	120	15	489,61	19,11
14	2	75	120	20	908,57	35,47
15	1,5	120	120	20	886,05	34,59
16	2	30	120	15	1034,05	40,37
17	1,5	75	140	10	1738	67,85
18	2	75	140	15	1451,01	56,65
19	2	75	100	15	1555,25	60,72
20	1,5	120	100	15	460,33	17,97
21	1,5	75	120	15	424,24	16,56
22	1	120	120	15	1428,49	55,77
23	1,5	75	140	20	1077,16	42,05
24	2	75	120	10	2265,64	<u>88,45</u>
25	1	75	120	10	667,92	26,08
26	1	75	140	15	1207,78	47,15
27	1,5	30	120	10	205,46	8,02

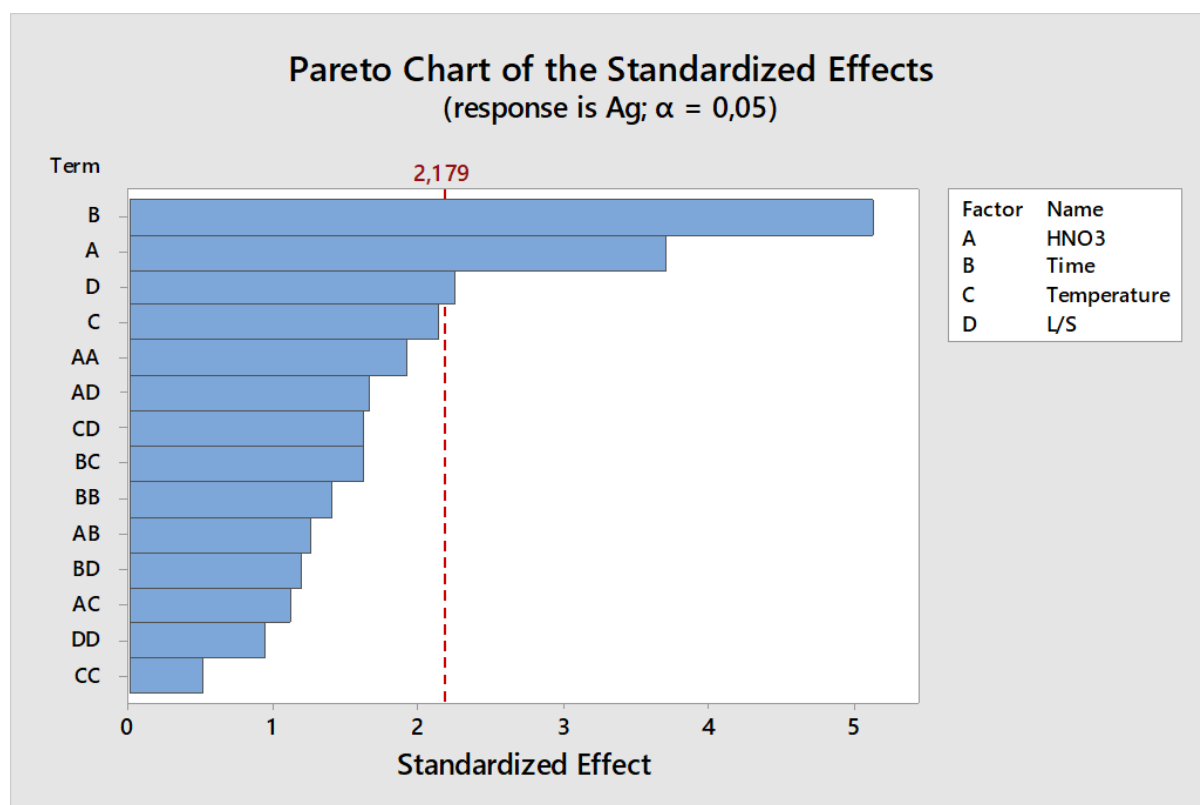
Πίνακας 15: Ανακτώμενες συγκεντρώσεις και ποσοστά αργύρου από την υδροθερμική επεξεργασία.

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της υδροθερμικής επεξεργασίας και την ποσοστιαία ανάκτηση τους σε άργυρο τα αποτελέσματα δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά σε σύγκριση βέβαια με τις λοιπές μεθόδους της βιβλιογραφίας εκτός από μία μέτρηση. Στην 24η μέτρηση με συγκέντρωση νιτρικού οξέος ίση με 2 N, $t = 75 \text{ min}$, $T = 120^\circ\text{C}$ και λόγο υγρού / στερεού = 10 η ανάκτηση ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητική κοντά στο 90% (= 88,45%), επιβεβαιώνοντας εν μέρη τα συμπεράσματα από τις πρώτες πέντε δοκιμαστικές μετρήσεις, δηλαδή την καθοριστική επίδραση της υψηλής συγκέντρωσης νιτρικού οξέος (= 2N), τον μεγάλο χρόνο αντίδρασης ($t = 75 \text{ min}$).

Στο ακόλουθο διάγραμμα διαφαίνεται ο καθοριστικός παράγοντας της υψηλής συγκέντρωσης οξέος στα 2N ως προς το ποσοστό ανάκτησης, καθώς σε όλες τις μετρήσεις όπου η συγκέντρωση του οξέος είναι 2N το εύρος των ανακτήσεων είναι σημαντικά υψηλότερο σε σύγκριση με τις υπόλοιπες.

Αναλύοντας περαιτέρω τα δεδομένα της υδροθερμικής επεξεργασίας, σε διάγραμμα pareto για τον ακριβή εντοπισμό των επιμέρους παραγόντων (συγκέντρωση νιτρικού οξέος, χρόνος αντίδρασης, λόγος στερεού-υγρού και θερμοκρασία) που δύναται να επηρεάζουν σε μεγαλύτερο βαθμό την ανάκτηση του αργύρου, προκύπτουν αξιοσημείωτα συμπεράσματα.

Το διάγραμμα pareto παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί:



Διάγραμμα 13: Διάγραμμα pareto , $\alpha = 0,05$.

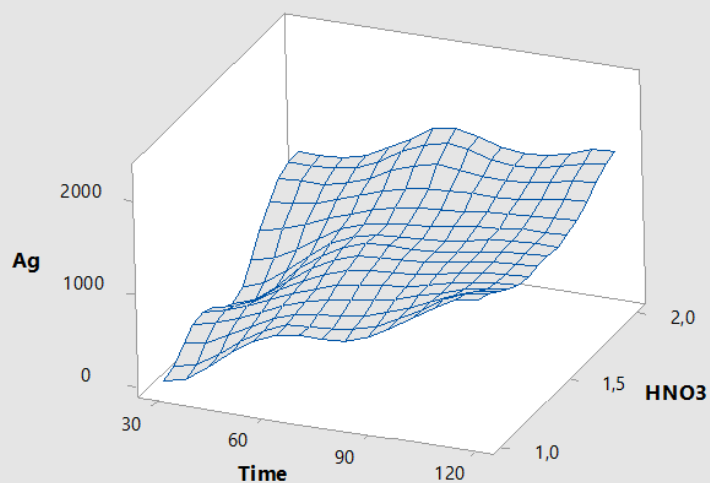
Από το άνωθεν διάγραμμα pareto προκύπτει ο σημαντικότερος παράγοντας που συμβάλλει στην ανάκτηση του αργύρου, ο οποίος αφορά τον συνολικό χρόνο αντίδρασης. Όσο ο χρόνος αντίδρασης διεκρύνεται, η ανακτώμενη συγκέντρωση του αργύρου αυξάνεται σημαντικά. Στη

συνέχεια, δεύτερη κατά σειρά συνθήκη αφορά τη συγκέντρωση του νιτρικού οξέος, ύστερα ο λόγος υγρού - στερεού και τέλος η θερμοκρασία. Για τα δεδομένα που προέκυψαν από το διάγραμμα pareto, σε συνδυασμό με τις χαμηλές αποδόσεις της υδροθερμικής επεξεργασίας (εκτός από το πείραμα 24 με απόδοση 88,45%) κρίνεται ότι οι υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης δεν επηρεάζουν στον επιθυμητό βαθμό την ανάκτηση του αργύρου. Οι βέλτιστες συνθήκες (για μέγιστη ανάκτηση) σύμφωνα με την πρόβλεψη του μοντέλου Response Surface Box Behnken Design είναι: 2h, 140°C, s/l:1/10, 2N HNO₃. Όμως η αύξηση της θερμοκρασίας δεν καταφέρνει να επιτύχει ικανοποιητική εκχύλιση Ag εάν η συγκέντρωση του οξέος δεν είναι τουλάχιστον ίση με 2N. Μάλιστα από το διάγραμμα pareto προκύπτει ότι η θερμοκρασία δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την εκχύλιση του Ag. Για τον λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε η επόμενη σειρά πειραμάτων σε χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος (25-45°C).

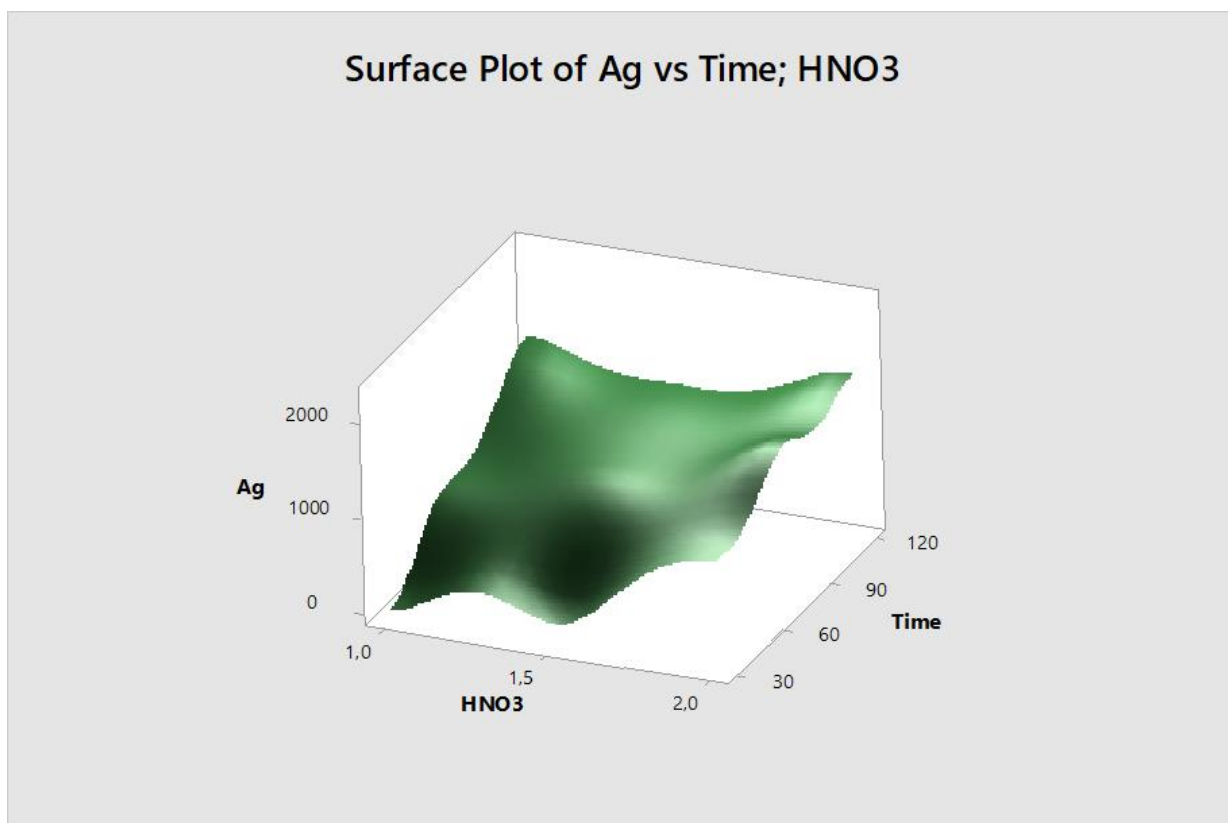
Στη συνέχεια, εμβαθύνοντας στην ανάλυση των αποτελεσμάτων της υδροθερμικής επεξεργασίας, υπολογίστηκαν και αποτυπώθηκαν τα διαγράμματα κατανομής επιφάνειας τριών παραμέτρων: της ανακτώμενης συγκέντρωσης αργύρου (άξονας Ψ), της συγκέντρωσης HNO₃ (N) (άξονας X) και του χρόνου αντίδρασης (min) (άξονας Z).

Παρακάτω αποτυπώνεται το ίδιο διάγραμμα κατανομής επιφάνειας με διαφορετική απόχρωση χάριν βελτιστοποίησης αποτύπωσης στον χώρο:

Surface Plot of Ag vs HNO₃; Time

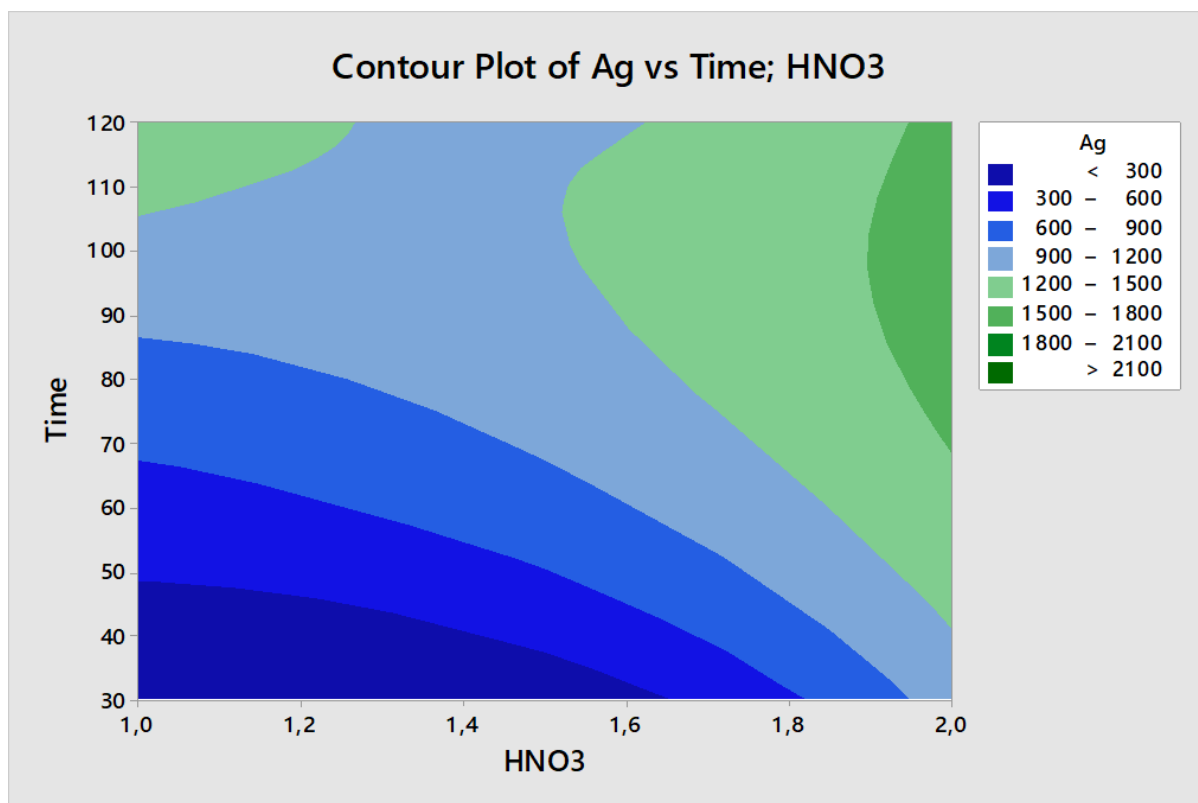


Διάγραμμα 14: Τρισδιάστατη απεικόνιση της ανακτώμενης συγκέντρωσης αργύρου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και της συγκέντρωσης HNO₃.



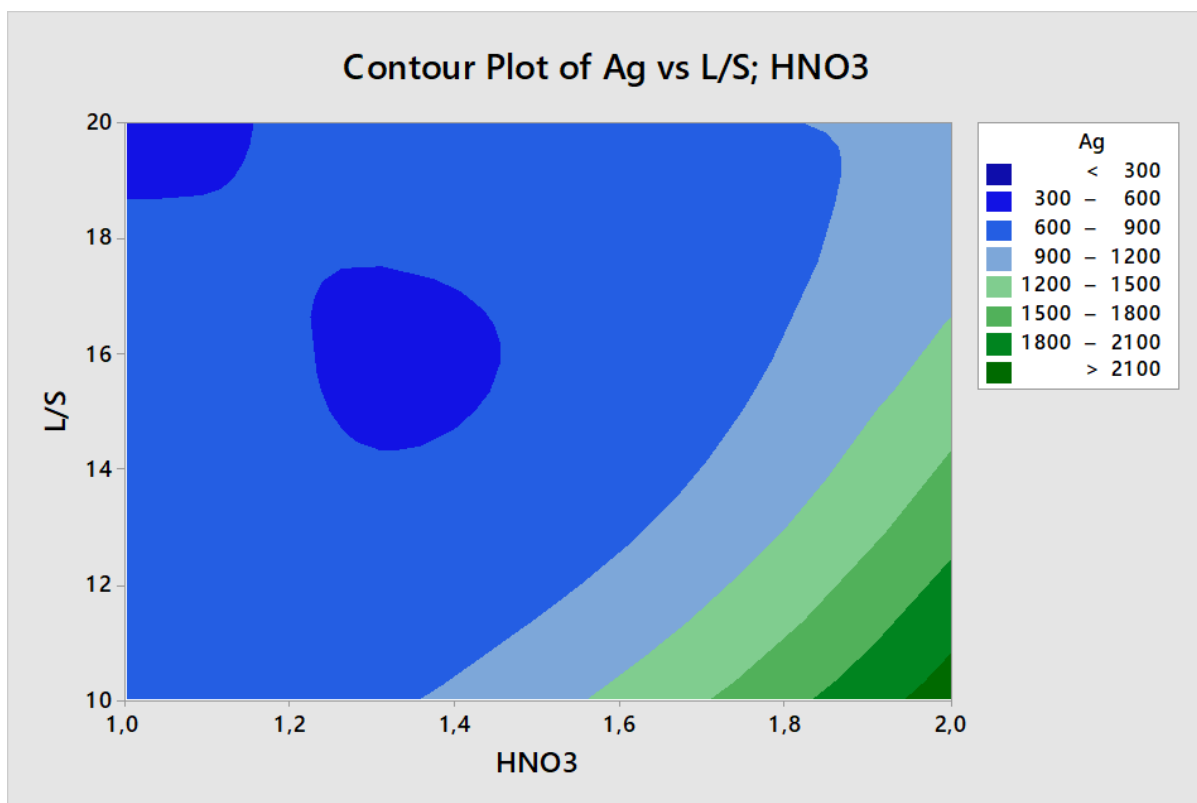
Διάγραμμα 15: Τρισδιάστατη μονοχρωματική απεικόνιση της ανακτώμενης συγκέντρωσης αργύρου συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης και της συγκέντρωσης HNO₃.

Ακολούθως, προέκυψαν τα διαγράμματα ισοϋψών καμπυλών για την ευκρινή αποτύπωση των παραγόντων που καθορίζουν τη βέλτιστη ανάκτηση του αργύρου:



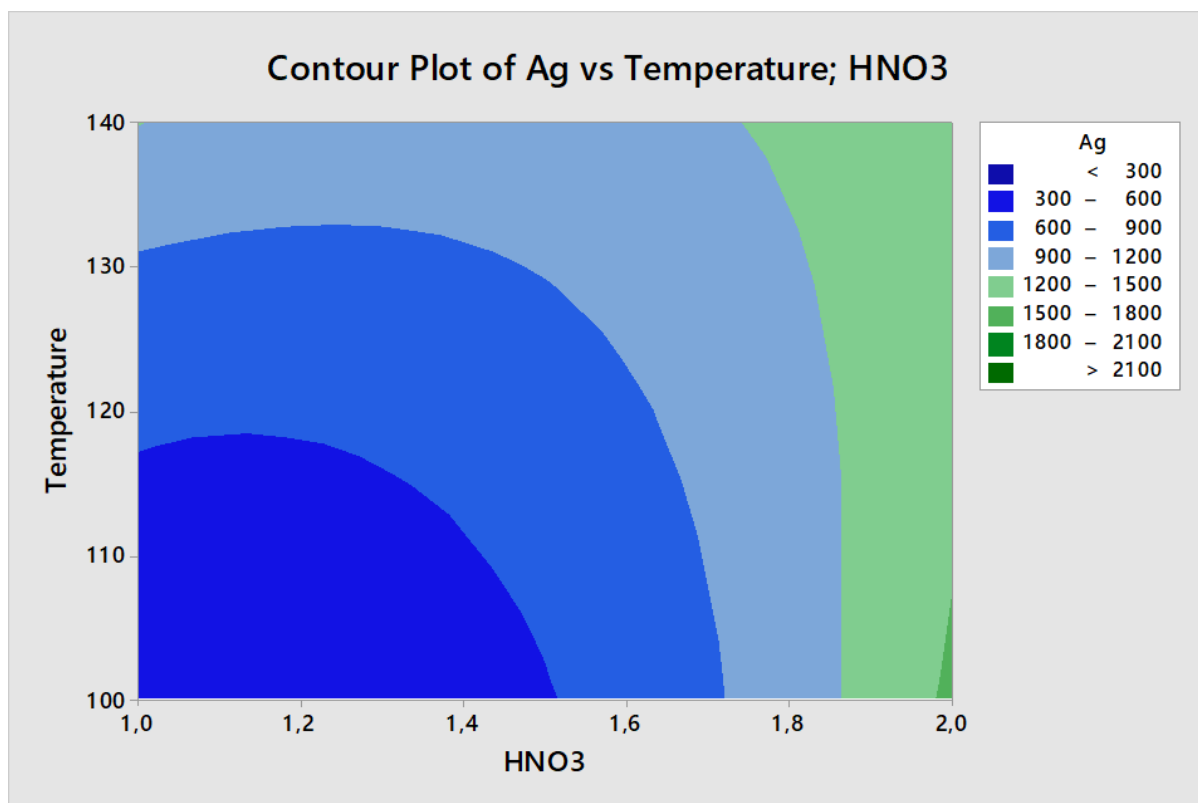
Διάγραμμα 16: Διάγραμμα ισοϋψών χρόνου - συγκέντρωσης HNO₃.

Από το άνωθεν διάγραμμα επιβεβαιώνεται το αποτέλεσμα του διαγράμματος pareto, το γεγονός δηλαδή πως καθοριστικότερος παράγοντας για την ανάκτηση του αργύρου είναι η υψηλή συγκέντρωση HNO₃, διότι υψηλότερες συγκεντρώσεις αργύρου εντοπίζονται στο φάσμα των υψηλών συγκεντρώσεων HNO₃ όπως φαίνεται και από τις αντίστοιχες ισοϋψείς.



Διάγραμμα 17: Διάγραμμα ισοϋψών λόγου υγρού/στερεού - συγκέντρωσης HNO3.

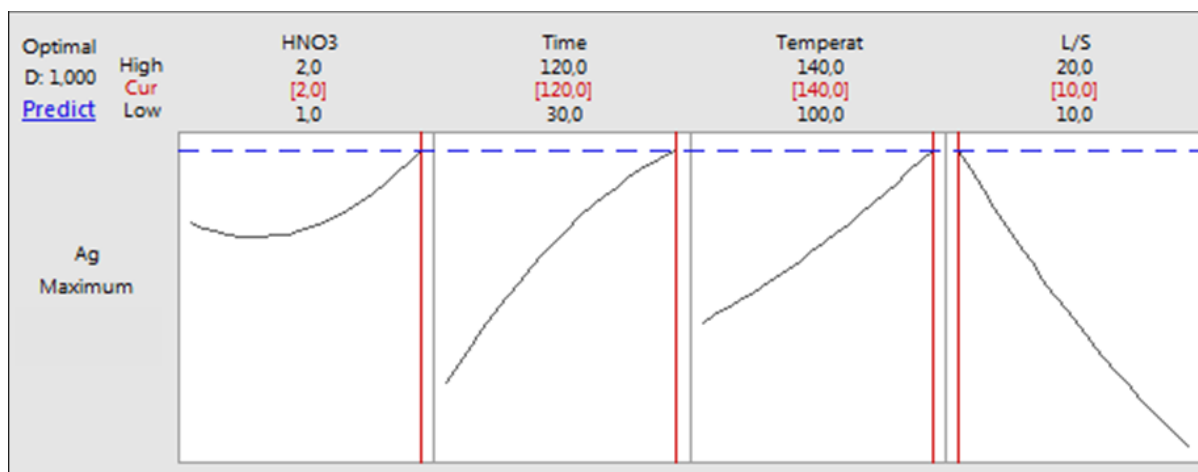
Από το συγκεκριμένο διάγραμμα προκύπτει ως άμεση απόρροια πως ο βέλτιστος λόγος υγρού/στερεού στο δείγμα για την μέγιστη ανάκτηση αργύρου είναι ίσος με 10. Παράγοντας ο οποίος λήφθηκε υπόψη για τον πειραματικό σχεδιασμό της μετέπειτα θερμικής επεξεργασίας. Ο συνδυασμός υψηλής συγκέντρωσης HNO3 και χαμηλού λόγου υγρού/στερεού έχει την τάση να προσδίδει το βέλτιστο αποτέλεσμα.



Διάγραμμα 18: Διάγραμμα ισοϋψών θερμοκρασίας - συγκέντρωσης HNO3.

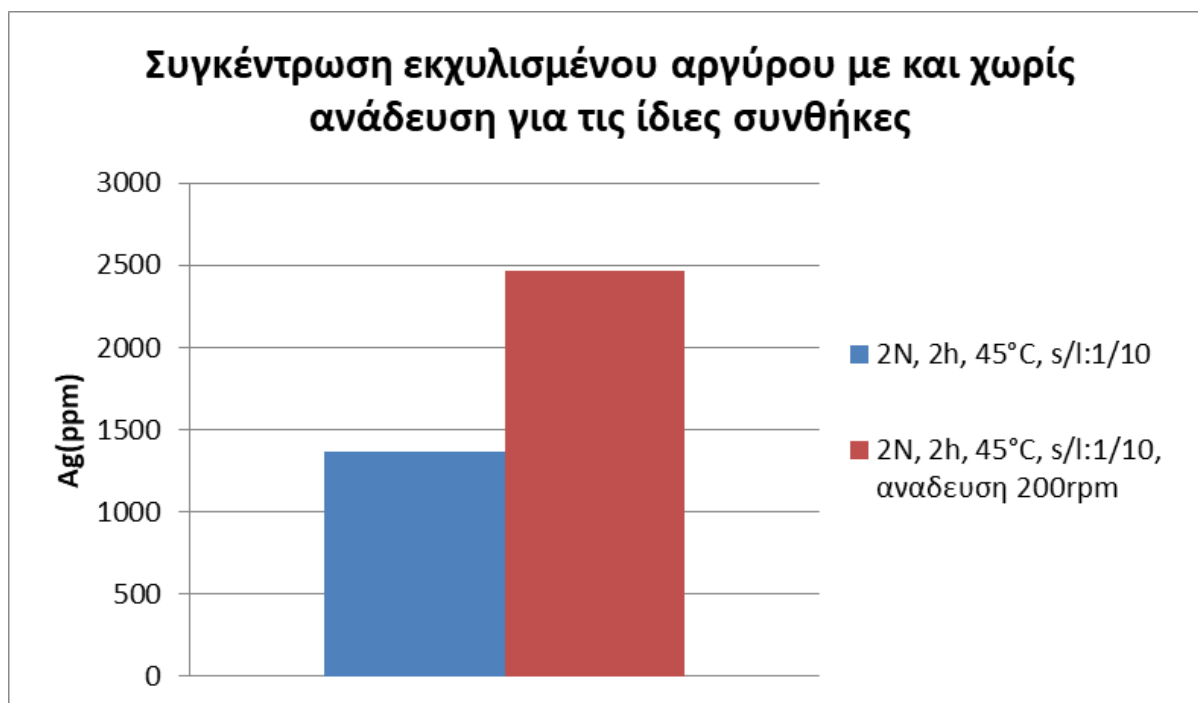
Από το διάγραμμα ισοϋψών θερμοκρασίας - συγκέντρωσης HNO3 γίνεται εμφανές ότι ο παράγοντας της συγκέντρωσης του HNO3 είναι σαφώς μεγαλύτερης βαρύτητας σε σχέση με τη θερμοκρασία. Ειδικότερα, η αύξηση της συγκέντρωσης του HNO3 επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό τον ανακτώμενο άργυρο σε σύγκριση με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως διαφαίνεται από το πράσινο χρώμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η χαμηλή θερμοκρασία πέριξ των 100°C σε συνθήκες εντός του υδροθερμικού αντιδραστήρα δεν ευνοούν την εξαγωγή του αργύρου από το μίγμα.

Αναφορικά με τις βέλτιστες συνθήκες στην υδροθερμική επεξεργασία όπου δύναται να παρατηρηθεί εκχύλιση αργύρου κατά 100%, προσδιορίστηκαν με τη χρήση του προγράμματος minitab και αποτυπώνονται στο παρακάτω διάγραμμα. Οι βέλτιστες συνθήκες είναι 2N HNO3, 140°C, 2h, s/l:1/10.



Διάγραμμα 19: Συνθήκες για τις οποίες πραγματοποιείται η μέγιστη δυνατή εκχύλιση αργύρου στην υδροθερμική επεξεργασία.

Στη συνέχεια, εφόσον για συγκεντρώσεις έως 2N οι υψηλές θερμοκρασίες δεν ανέδειξαν τα επιθυμητά ποσοστά εκχύλισης, λήφθηκαν 2 επιπλέον μετρήσεις για να ερευνηθεί αν σε χαμηλές θερμοκρασίες ο παράγοντας της ανάδευσης επηρεάζει το ποσοστό εκχύλισης του αργύρου. Ειδικότερα στην πρώτη μέτρηση με 2N HNO₃, 2h, 45°C, s/l:1/10 η συγκέντρωση του αργύρου που εκχυλίστηκε ήταν ίση με 1366,07ppm, ενώ στη δεύτερη μέτρηση με συνθήκες: 2N HNO₃, 2h, 45°C, s/l:1/10, ανάδευση σε 200rpm, η συγκέντρωση του αργύρου μετρήθηκε ίση με 2467,36ppm, αυξημένη κατά 44,63%. Συνεπώς, στη μετέπειτα θερμική επεξεργασία οι πειραματικές μετρήσεις σχεδιάστηκαν ώστε να γίνεται χρήση της ανάδευσης.



Διάγραμμα 20: Εκχύλιση αργύρου για τις ίδιες συνθήκες σε κατάσταση ανάδευσης και μη.

4.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΑΝΑΔΕΥΣΗ

Αναφορικά με τη θερμική επεξεργασία του δείγματος και έπειτα από ανάλυση ICP-MS προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα ως προς την ανακτώμενη συγκέντρωση του αργύρου και τα ποσοστά ανάκτησης:

Run Order	PtType	αναδευση (rpm)	HNO ₃ (N)	time(h)	temp (oC)	l/solid	Συγκεντρωση Ag (ppm)	Ποσοστό ανάκτησης %
31	αλεσμένο	200	2	2	25	10	1905,33	74,38
32	αλεσμένο	200	2	2	45	10	2467,36	96,32
33	αλεσμένο	200	2	6	25	10	1394,39	54,44

34	αλεσμένο	200	2	4	25	10	1859,24	72,58
35	αλεσμένο	200	2	6	45	10	2402,24	93,78
36	αλεσμένο	200	2	4	45	10	2470,37	96,44
37	αλεσμένο	200	2	24	25	10	2190,85	85,53
38	αλεσμένο	200	2	24	45	10	<u>2561,54</u>	<u>100,00</u>
41	μη αλεσμενο	200	2	6	45	10	2621,5	100,00
42	μη αλεσμενο	200	2	8	45	10	2569,96	100,00
43	μη αλεσμενο	200	2	10	45	10	2513,99	98,14
44	μη αλεσμενο	200	2	24	45	10	1826,22	71,29

Πίνακας 16: Αποτελέσματα ποσοστών ανάκτησης αργύρου από θερμική επεξεργασία.

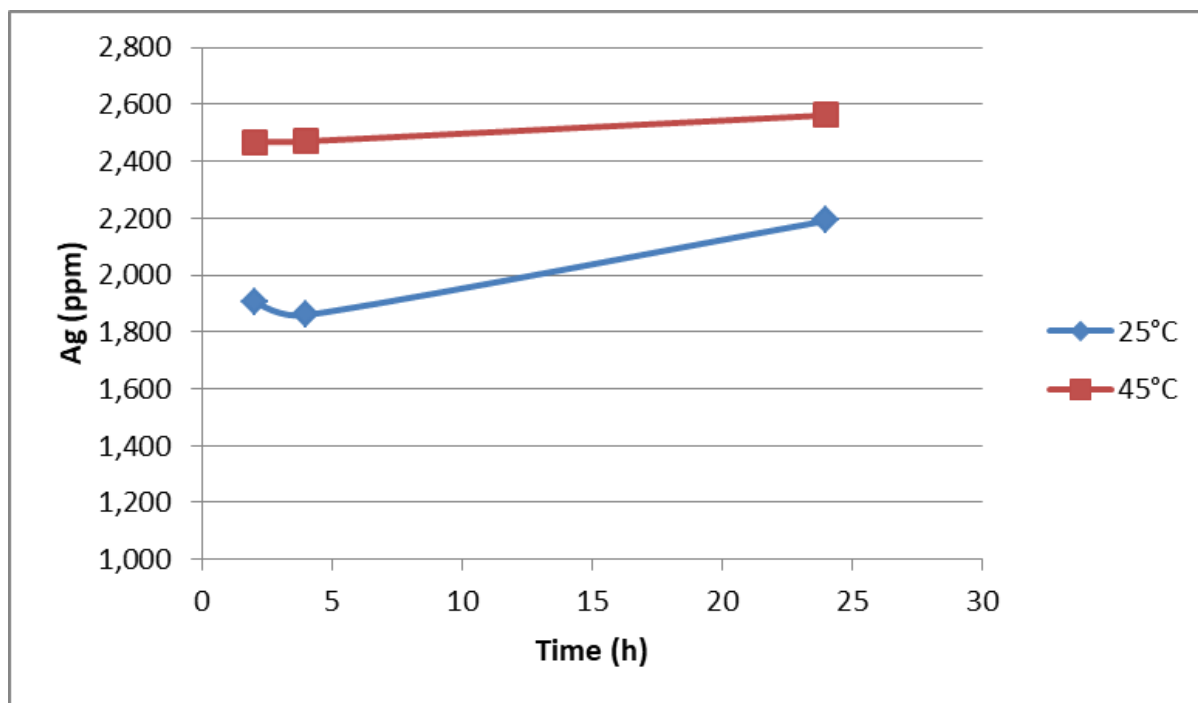
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα ανάκτησης αργύρου με τη χρήση της θερμικής επεξεργασίας αναδεύοντας στις 200 rpm, σε εύρος θερμοκρασιών από 25°C έως 45°C και για χρόνους αντίδρασης που κυμαίνονταν από 0,5h έως 48h, διατηρώντας σταθερό το λόγο υγρού στερεού ίσο με 10, διαπιστώθηκαν σημαντικά υψηλότερες αποδόσεις ιδιαίτερα άνω του 90% όπως διαφαίνεται στα πειράματα : 32, 35 ,36, 38, 41, 42 και 43.

Ειδικότερα, επιτεύχθηκε απόδοση ανάκτησης αργύρου ίση με 100% στο αλεσμένο υλικό για 24h, συγκέντρωση HNO₃ ίση με 2N και θερμοκρασία 45 °C (πείραμα 38). Επιπλέον, απόδοση 100% επιτεύχθηκε στα πειράματα 41 και 42 με συνθήκες συγκέντρωσης 2N HNO₃, χρόνο αντίδρασης 6h και 8h αντίστοιχα και θερμοκρασία ίση με 45 °C.

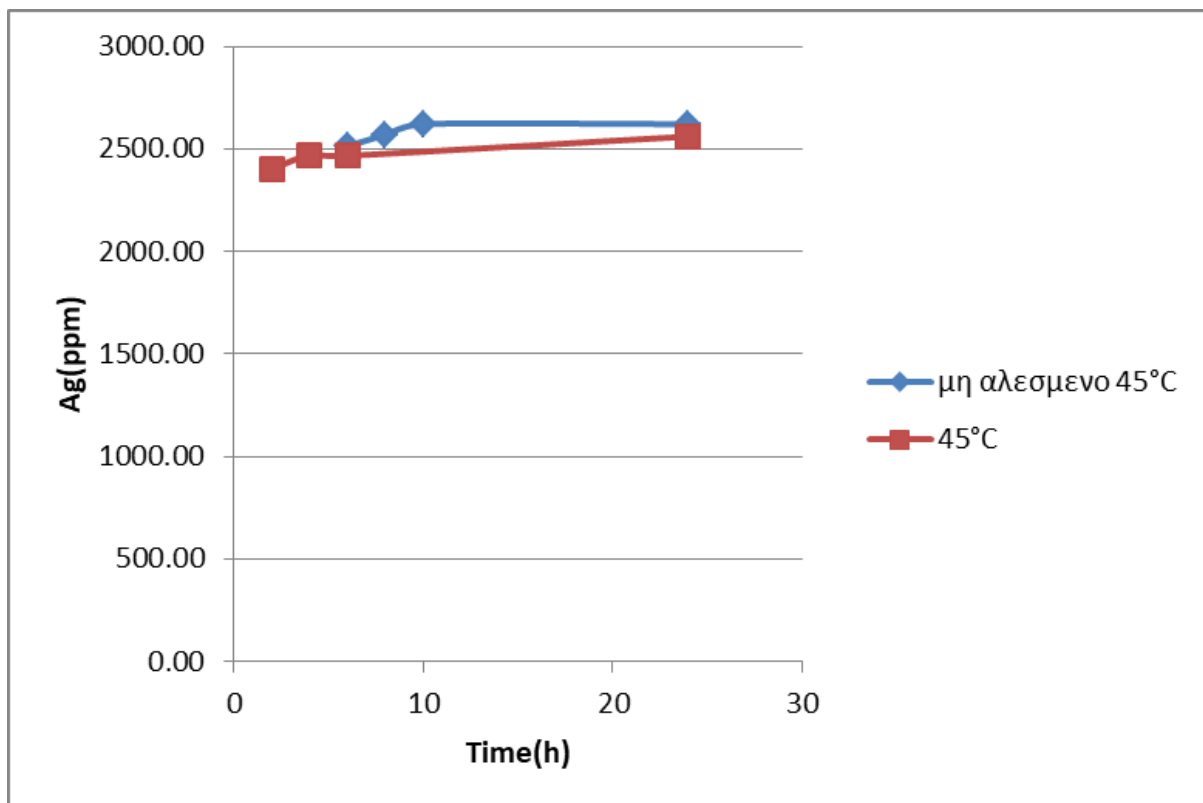
Αντίστοιχα, για τη χρήση 4ml H₂O₂ 30% (πειράματα 45-51), παρατηρούμε στο αλεσμένο και στο μη αλεσμένο υλικό ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις ανακτηθέντος αργύρου με αποδόσεις οι οποίες δεν ήταν καθόλου ενθαρρυντικές, της τάξεως < 5%. Το H₂O₂ , είναι ιδιαίτερα

αντιδραστική ένωση η οποία δύναται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με το υλικό να αντέδρασε με τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία που περιέχονται (όπως προέκυψε από την ανάλυση XRF) με αποτέλεσμα την χαμηλή εκχύλιση του αργύρου.

Ακολούθως, παρατίθενται τα διαγράμματα αποτύπωσης της ανακτώμενης συγκέντρωσης αργύρου (Ψ άξονας) ως προ το χρόνο αντίδρασης (Χ άξονας) για αλεσμένο και μη υλικό στους 25°C και στους 45 °C :



Διάγραμμα 21: Σύγκριση ανακτώμενων συγκεντρώσεων αργύρου για αλεσμένο (πειράματα 31-37) (πειράματα 41-44) υλικό.



Διάγραμμα 22: Αποτύπωση ανακτώμενων συγκεντρώσεων αργύρου για αλεσμένο και μη υλικό στους 45 °C.

Από τα παραπάνω διαγράμματα γίνεται σαφές πως για τα δεδομένα της θερμικής επεξεργασίας, η υψηλότερη θερμοκρασία 45°C (πλησίον των 50°C), όπως επισημαίνουν και οι (de Oliveira et al., 2019) τείνει να αυξάνει την απόδοση του ανακτηθέντος αργύρου σε σύγκριση με τα πειράματα που διενεργήθηκαν στους 25°C. Ωστόσο όμως, η χρήση αλεσμένου υλικού δεν επιφέρει όμοια αποτελέσματα όπως αναφέρουν οι (de Oliveira et al., 2019), αφού προκύπτει ότι για τους 45 °C το μη αλεσμένο υλικό έχει μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης.

4.7 ΚΟΣΤΟΛΟΓΗΣΗ ΑΝΑ ΜΕΘΟΔΟ

4.7.1 ΚΟΣΤΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Αναφορικά με τη σύγκριση του κόστους ενέργειας που δαπανάται για την υδροθερμική και θερμική αντίδραση βρέθηκε η ισχύς του κλιβάνου και του επωαστήρα που πραγματοποιήθηκαν η υδροθερμική και η θερμική επεξεργασία αντίστοιχα.

Ο εργαστηριακός κλίβανος δύναται να αναπτύξει θερμοκρασία έως και 1200°C με ισχύ 1800W . Ωστόσο, στην υδροθερμική επεξεργασία στο πείραμα με την μέγιστη απόδοση ο κλίβανος λειτουργεί σε θερμοκρασία 140°C . Επομένως, η ισχύς του κλιβάνου ανάγεται σε 252W . Δεδομένου ότι το συγκεκριμένο πείραμα (πείραμα 24) έχει χρόνο αντίδρασης 120 min και το κόστος ενέργειας είναι $0,18\text{ €/kWh}$ (βάσει δεδομένων της ΔΕΗ) το τελικό κόστος ενέργειας προκύπτει ίσο με $0,09\text{ €}$.

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία και για τη θερμική επεξεργασία όπου χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακός επωαστήρας ισχύος 26W με μέγιστη δυνατή θερμοκρασία του 45°C για τα

πειράματα με τις μέγιστες ανακτήσεις (πείραμα 38 , 41 & 42) με χρόνους αντίδρασης 24h, 8h και 6h κατ' αναλογία, προέκυψαν οι αντίστοιχες χρεώσεις : 0,112€ , 0,04€ και 0,03€.

4.7.2 ΚΟΣΤΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

Κόστος HNO₃ :

Για το HNO₃ βρέθηκε πως για τη συσκευασία των 180L με συγκέντρωση 65% w/w, το κόστος είναι 1800€, που αντιστοιχεί σε 0,01€/mL. Επομένως, για την παρασκευή του διαλύματος 2N όγκου ίσου με 30 mL, απαιτούνται 4,116mL HNO₃ 65% w/w από τη συσκευασία με τελικό κόστος/πείραμα ίσο με 0,04116€ , τιμή χονδρικής ίση με 0,0014€

4.7.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΔΕΔΟΜΕΝΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Έχοντας ως δεδομένο ότι η αξία του αργύρου ισούται με 651000 € /ton = 651€/Kg και το ποσοστό αργύρου στο πολυκρυσταλλικό πάνελ είναι ίσο με 1,7% w/w, προκύπτει ότι σε 3Kg πάνελ εντοπίζονται 0,051Kg αργύρου. Συνεπώς λοιπόν, το κέρδος από τον εξαγωγίμο άργυρο (αν εξαχθεί κατά 100%) υπολογίζεται ίσο με $651€/Kg * \frac{0,051Kg Ag}{3Kg πάνελ} = 0,033€/Kg = 0,033€/πείραμα$.

Δεδομένων του συνολικού κόστους ενέργειας/πείραμα και χημικών αντιδραστηρίων/πείραμα υπολογίστηκε ο ακόλουθος πίνακας:

	πείραμα 24	Υδροθερμική με απόδοση 100%	πείραμα 38	πείραμα 41	πείραμα 42
απόδοση εξαγωγής/εκχύλισης αργύρου	0,8845	1	1	1	1
κόστος ενέργειας €/πείραμα	0,09000	0,09000	0,11200	0,04000	0,03000
κόστος χημικών αντιδραστηρίων €/πείραμα	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014
<u>Κόστος λοιπών διεργασιών που δεν μελετώνται στην παρούσα εργασία: κατακρήμνιση, συλλογή στερεού αργύρου (τυπική τιμή)</u>	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
αξία αργύρου : €/πείραμα	0,02919	0,033	0,033	0,033	0,033
κέρδος : €/πείραμα	-0,06321	-0,05940	-0,08140	-0,00940	0,00060

Πίνακας 17: Υπολογισμός των κερδών εξαγωγής αργύρου ανά πείραμα, βάσει των πειραμάτων με τις μέγιστες αποδόσεις, λαμβάνοντας υπόψη το κόστος ενέργειας και το κόστος των χημικών αντιδραστηρίων. *Σε κάθε πείραμα η ποσότητα πάνελ είναι ίση με 3g και του μέγιστου δυνατού εξαγωγίμου αργύρου ίσο με 0,051g.

Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει ότι ακόμα και με απόδοση εξαγωγής αργύρου ίση με 100%, δεδομένου του κόστους ενέργειας (στην Ελλάδα) και της χαμηλής σχετικά χρηματιστηριακής αξίας του αργύρου το κέρδος από την εξαγωγή αργύρου με τη θερμική και την υδροθερμική προκύπτει αρνητικό (ζημία), καθιστώντας τη σαν επένδυση, επί του παρόντος, ασύμφορη.

4.8 ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ

- ❖ Κατά την προεπεξεργασία επιτεύχθηκε η χειρωνακτική αφαίρεση του λευκού μονωτικού στρώματος (tedlar). Η χειρωνακτική αφαίρεση του ήταν ιδιαίτερης σημασίας, καθώς κατά την καύση του εκλύονται στην ατμόσφαιρα τοξικές φθοριούχες ενώσεις. Ύστερα έγινε θέρμανση των κομματιών του πάνελ στους 600°C για $t = 20$ min τα επιμέρους υλικά του πάνελ διαχωρίστηκαν επιτυχώς σε γυαλί, κελί και ημιαγωγό.
- ❖ Αναφορικά με την υδροθερμική επεξεργασία, η οποία εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στα Φ/Β απόβλητα, τα πειράματα επιλέχθηκαν ώστε να πραγματοποιηθούν σε χαμηλές συγκεντρώσεις HNO_3 (1N έως 2N). Σκοπός ήταν να ελεγχθεί αν θα μπορούσε να επιτευχθεί ικανοποιητική εκχύλιση αργύρου σε υδροθερμικές συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Τα αποτελέσματα για τις δεδομένες συνθήκες που εξετάστηκαν δεν ήταν ενθαρρυντικά ως τα ποσοστά αργύρου που εκχυλίστηκε. Εκτός, από το πείραμα 24 (2N HNO_3 , $t = 75\text{min}$, $T=120^\circ\text{C}$ & αναλογία υγρού/στερεού = 10) με απόδοση = 88,45 % πλησίον των λοιπών πειραμάτων της βιβλιογραφίας οι οποίες κατά κανόνα είναι μεγαλύτερες από 90%. Ωστόσο, βάσει της ανάλυσης των αποτελεσμάτων του πειραματικού σχεδιασμού που πραγματοποιήθηκε, οι βέλτιστες συνθήκες για 100% απόδοση είναι οι ακόλουθες: (2N, 120min, 140°C, αναλογία υγρού/στερεού = 10). Για τις συνθήκες που εξετάστηκαν (HNO_3 : 1 - 2N, 100°C - 140°C, 30min - 120min, αναλογία υγρού/στερεού: 10 - 20), προέκυψε πως ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι ο χρόνος αντίδρασης, ακολουθούμενος από τη συγκέντρωση του νιτρικού οξέος και τον λόγο αναδείχθηκε πως ο παράγοντας των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στον υδροθερμικό αντιδραστήρα δεν είναι καθοριστικής σημασίας όπως αναμενόταν.
- ❖ Σχετικά με την μετέπειτα θερμική επεξεργασία με ανάδευση στις 200 rpm για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα εν συγκρίσει με την υδροθερμική μέθοδο και σταθερά μικρότερη θερμοκρασία εντός του επωαστήρα, τα αποτελέσματα για τα ποσοστά ανακτώμενου αργύρου ήταν περισσότερο ικανοποιητικά. Σε τρεις μετρήσεις ο άργυρος εξάχθηκε κατά 100%, συνθήκη ικανή για την επιτυχία της συγκεκριμένης μεθόδου.

Συνεπώς, με τη χρήση της θερμικής επεξεργασίας σε συνδυασμό με σταθερή ανάδευση, επιτεύχθηκε η μέγιστη δυνατή εκχύλιση σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

I. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

- <https://www.seia.org/solar-industry-research-data>
- <https://gennexttechnologies.com/monocrystalline-and-polycrystalline-solar-panels-know-the-difference/>
- http://www.cres.gr/kape/energeia_politis/energeia_politis_photovol.htm
- <https://ourworldindata.org/grapher/installed-solar-pv-capacity>
- <https://www.statista.com/statistics/971982/solar-pv-capex-worldwide-utility-scale/>
- <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=34112>
- <https://www.statista.com/statistics/492755/solar-pv-panels-market-share-projection-by-cell-technology-globally/#professional>
- https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2016/IRENA_IEAPVPS_End-of-Life_Solar_PV_Panels_2016.pdf
- <https://www.europarl.europa.eu/news/el/headlines/society/20201208STO93325/ilektroni-ka-apovlita-stin-ee-stoicheia-kai-arithmoi-grafima>
- <https://www.eoan.gr/εναλλακτική-διαχείριση/απόβλητα-ειδών-ηλεκτρικού-ηλεκτρονι/>
- <https://globalewaste.org/news/surge-global-waste/>
- http://trams.chem.uoa.gr/docs/03_ICPMS.pdf
- https://www.analytika.gr/applications-46063/feed-analysis-45991/2200851-muffle-furnace-n-8-l_44126/
- <https://www.medicalhouse.gr/epoastikos-klibanos.el.aspx>
- <https://www.helppost.gr/dei/ypologismos-reuma-katanalosi/>
- <https://www.youtube.com/watch?v=hsXtMMwmfyc>
- https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/product/sigma/h1009?gclid=CjwKCAjw7cGUBhA9EiwArBAvogpE2GbUsIx1SQVSr_6DIFiYHymN8T1lyQqbZNTN3BOdkgTnFzunXB0CoJQQA
- <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/substance/nitricacid6563017697372>

II. ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Hernández-López Daniela-Abigail, (2022). Does recycling solar panels make this renewable resource sustainable? Evidence supported by environmental, economic, and social dimensions. *Sustainable Cities and Society* , σσ. 1 - 8.

- S.W.Glunz, (2012). 1.16 - Crystalline Silicon Solar Cells: State-of-the-Art and Future Developments. *Comprehensive Renewable Energy*, σσ. 1 - 2.
- Di Kang¹, (2015). PV Module Recycling: Mining Australian Rooftops. *Asia-Pacific Solar Research Conference*, σσ. 1 - 3.
- Xuyuan Zhao, (2019). Hydrothermal Treatment of E-Waste Plastics for Tertiary Recycling: Product Slate and Decomposition Mechanisms. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, σσ. 1.
- Xiaodong Tian, (2022). Green process for recovering indium and other precious metals from high-sulfur hot filter residues via sodium-hydroxide hydrothermal treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, σσ. 1 - 3.
- S.P.Munasinghe-Arachchige, (2021). Biofertilizer recovery from organic solid wastes via hydrothermal liquefaction. *Bioresource Technology*, σσ. 1.
- Pushpa Gautam, (2022). High added-value materials recovery using electronic scrap-transforming waste to valuable products. *Journal of Cleaner Production*, σσ. 1 ,6 - 10.
- Hyungsub So, (2019). Hydrothermal synthesis of tellurium nanorods by using recovered tellurium from waste electronic devices. *Ceramics International*, σσ. 1 - 5.
- Yue Cao, (2020). Leaching and purification of indium from waste liquid crystal display panel after hydrothermal pretreatment: Optimum conditions determination and kinetic analysis. *Waste Management*, σσ. 1.
- Xuyuan Zhao, (2018). Products derived from waste plastics (PC, HIPS, ABS, PP and PA6) via hydrothermal treatment: Characterization and potential applications. *Chemosphere*, σσ. 1 - 4.
- Marina Monteiro Lunardi, (2018). A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules. *Solar Panels and Photovoltaic Materials*.
- G.Sabia, (2022). Treatment and management of the effluents generated by hydrometallurgical processes applied to End-of-Life Photovoltaic Panels. *Journal of Water Process Engineering*, σσ. 1 - 9.
- Pablo Dias, (2016). Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Management*, σσ. 1 - 6.
- Anna Kuczyńska-Łażewska, (2018). Recovery of silver metallization from damaged silicon cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, σσ. 1 - 6.
- Pengfei Zhao, (2020). A novel and efficient method for resources recycling in waste photovoltaic panels: High voltage pulse crushing. *Journal of Cleaner Production*, σσ. 1 - 2 , 7 - 8.
- Flavia C.S.M.Padoan, (2019). Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development. *Solar Energy*, σσ. 1-2, 4, 8-13.

- Ewa Klugmann-Radziemska, (2010). Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules. *Renewable Energy*, σσ. 1-7.
- Marco Tammaro, (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*, σσ. 1-5.
- Maurianne Flore Azeumo, (2019). Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, σσ. 1-5.
- Antonio Rubino, (2021). Valorization of polymeric fractions and metals from end of life photovoltaic panels. *Waste Management*, σσ. 2-5
- Larisse Suzy Silva de Oliveira, (2019). SILVER RECOVERY FROM END-OF-LIFE PHOTOVOLTAIC PANELS. *Detritus*, σσ. 1-13
- Santosh Ghosh, (2021). Future of photovoltaic technologies: A comprehensive review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, σσ. 1-9.
- Thomas Maani, (2020). Environmental impacts of recycling crystalline silicon (c-Si) and cadmium telluride (CDTE) solar panels. *Science of the Total Environment*, σσ.3-4.
- Cynthia E. L. Latunussa, (2016). Analysis of Material Recovery from Silicon Photovoltaic Panels. *JRC TECHNICAL REPORTS*, σσ. 37-38, 40-43, 46.

III.ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- Λακιωτακη Α., (2015), “Εκτίμηση τοξικότητας φωτοβολταϊκών αποβλήτων πρώτης γενιάς και ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών”, Χανιά
- Σαββιλωτίδου Β., (2014), “Ποσοτική εκτίμηση τοξικών μετάλλων και επικίνδυνων ουσιών σε οθόνες LCD-TFT Απόβλητου Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού”, Χανιά
- Λιλίου Α., (2020), “Επιλεκτική ανάκτηση Σκανδίου, Τιτανίου και Υτρίου από ερυθρά ιλύ”, Χανιά
- Ιατρού Ε., (2020), “Μελέτη φυσικοχημικών παραμέτρων στην σύνθεση ζεόλιθου από ιπτάμενη τέφρα”, Χανιά