



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

Υδροθερμική εκχύλιση αργύρου από μονοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά πάνελς

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Γεώργιου Καλογεράκη



Υδροθερμική εκχύλιση αργύρου από μονοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά πάνελς

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ Γεωργίου Καλογεράκη

Τριμελής Επιτροπή :

1. Α. Γιαννής (Επ. Καθηγητής) (Επιβλέπων)
2. Π. Γκίκας (Καθηγητής)
3. Α. Βουλγαράκης (Αν. Καθηγητής)

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 επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Απόστολο Γιαννή, για την καθοδήγηση και τις εποικοδομητικές υποδείξεις κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Ελένη Καστανάκη, ΕΔΙΠ για την βοήθεια και τη καθοδήγηση κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων, αλλά και την συγγραφή της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Καλλίθρακα-Κόντο για τις αναλύσεις XRF και τους υπεύθυνους του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής για τις αναλύσεις ICP-MS. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιστημονικό συνεργάτη Ιωάννη Μουκαζή για τη βοήθεια και συνεισφορά του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς και τον συμφοιτητή μου Μάνο Λαγουδάκη για την αρωγή του κατά την πειραματική διαδικασία. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη στήριξη της όλα αυτά τα χρόνια, τους φίλους μου και τον δάσκαλο Ευθύμη Μάττα.

Περίληψη

Το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής, το οποίο κλιμακώνεται δραστικά με το πέρασμα του χρόνου, ώθησε την κοινωνία στην αναζήτηση μεθόδων παραγωγής ενέργειας πιο φιλικές προς το περιβάλλον. Στον όρο *Πράσινη Ενέργεια (ΠΕ)*, συγκαταλέγεται η εκμεταλλεύσιμη ενέργεια που προέρχεται από φυσικές διαδικασίες, δηλαδή από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) και δεν τροφοδοτείται από τη χρήση πηγών ορυκτών καυσίμων. Αυτή η μετάβαση στην παραγωγή ενέργειας, είχε ως αποτέλεσμα, μετά το 2000, να υπάρξει μια ραγδαία αύξηση στην εγκατάσταση φωτοβολταϊκών πάνελς πρώτης γενιάς. Δεδομένου ότι η διάρκεια ζωής του φωτοβολταϊκού πάνελ υπολογίζεται κατά μέσο όρο στα 20 με 25 χρόνια, αναμένεται στα επόμενα χρόνια η δημιουργία μεγάλου όγκου φωτοβολταϊκών πλαισίων, ο οποίος χρήζει επεξεργασία. Ακολουθώντας τα πρότυπα της κυκλικής οικονομίας, η ανακύκλωση υλικών από τα φωτοβολταϊκά απόβλητα, τα οποία περιέχουν μεγάλο αριθμό μεταλλικών στοιχείων συμπεριλαμβανομένων και των μεταλλικών στοιχείων που εντάσσονται στην κατηγορία των *σπάνιων γαιών*, κρίνεται απαραίτητη. Η ανακύκλωση υλικών από φωτοβολταϊκά πάνελς, αποτελεί μια ιδιαίτερα περίπλοκη διαδικασία, δεδομένου του μεγάλου αριθμού των επί μέρους συστατικών. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην ποιοτική και όχι ποσοτική ανακύκλωση, αναφορικά με την σπανιότητα ορισμένων μετάλλων, αλλά και στην οικονομική τους σημασία προκειμένου η ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πάνελ να θεωρηθεί μια βιώσιμη διαδικασία. Ένα από τα κύρια μέταλλα που εμπεριέχονται σε ένα φωτοβολταϊκό είναι ο άργυρος (Ag), ο οποίος βρίσκει ευρεία χρήση σε διάφορες πτυχές της καθημερινότητας. Στην συγκεκριμένη εργασία βελτιστοποιήθηκαν οι πειραματικές συνθήκες για την εκχύλιση όσο το δυνατόν μεγαλύτερων ποσοτήτων αργύρου με υδροθερμική επεξεργασία. Εφαρμόστηκαν 6 παράγοντες για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών: 1) Συγκέντρωση νιτρικού οξέος (HNO_3), 2) Θερμοκρασία, 3) Αναλογία υγρού – στερεού, 4) Χρόνος παραμονής, 5) Αλεσμένο / μη αλεσμένο υλικό, και 6) Ανάδευση. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής : 1) Χαρακτηρισμός φωτοβολταϊκού απόβλητου, 2) Προεπεξεργασία φωτοβολταϊκού πάνελ, 3) Θερμική επεξεργασία, 4) Διαχωρισμός των στοιχείων του φωτοβολταϊκού πλαισίου, 5) Κονιορτοποίηση δειγμάτων, 6) Υδροθερμική επεξεργασία, 7) Φυγοκέντριση δειγμάτων και 8) Ανάλυση στοιχείων σε ICP-MS. Οι βέλτιστες συνθήκες με χρήση των 5 πρώτων παραγόντων είναι οι εξής : 1.5 N, 120 °C, 120 min, 10/1 αναλογία υγρού – στερεού (L/S) , αλεσμένο δείγμα, με ποσοστό ανάκτησης 81.94%. Με την χρήση και των 6 παραγόντων οι βέλτιστες συνθήκες είναι οι εξής: 2 N, 45 °C, 1440 min, 10/1 αναλογία υγρού-στερεού (L/S) , αλεσμένο δείγμα και ανάδευση με ταχύτητα 200 rpm κατέδειξαν ποσοστό ανάκτησης αργύρου 100%.

Abstract

This study explores the need for more environmentally friendly energy production methods due to the ever-increasing effects of climate change. Green energy (GE), which encompasses all energy produced from renewable sources (RES), has led to a surge in photovoltaic (PV) panel installations, especially after the 2000s. However, this transition to green energy will result in significant volumes of PV waste, due to the estimated lifespan of PV at around 20-25 years, requiring appropriate treatment and processing of spent materials. Recycling PV unit is particularly challenging due to the numerous components of the panel, including several metallic elements, including rare earth elements. This thesis focuses on the optimal experimental parameters for extracting silver (Ag) from PV waste using the hydrothermal method. The six parameters analyzed are : 1) Concentration of nitric acid (HNO_3), 2) Temperature, 3) Liquid/Solid ratio, 4) Stirring, 5) Residence time and 6) milled/not milled waste. The experimental procedure involves : 1) PV waste classification, 2) Pre-treatment, 3) Individual component separation, 4) Hydrothermal treatment, 5) Pulverization of samples, 6) Centrifugation and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) analysis. Overall, this report emphasizes the importance of designing a qualitative process for PV waste recycling that considers the rarity of some metals and the economic potential to ensure the sustainability of the process. Considering the five parameters mentioned above, was found that 1.5 N, 120 °C, 120 minutes, a L/S ratio of 10/1, and a pulverized sample resulting in an extraction efficiency of 81.94%. On the other hand, the utilization of all six parameters, the optimized conditions were 2 N, 45 °C, 1440 minutes, a L/S ratio of 10/1, pulverized sample, and stirring at a speed of 200 rpm, resulted in extraction efficiency of Ag at 100%.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT.....	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	10
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	11
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	13
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	16
2.1 ΑΡΓΥΡΟΣ (Ag).....	16
2.2 ΠΥΡΙΤΙΟ (Si)	16
2.3 ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ	17
2.3.1 Αξία και ζήτηση σπάνιων γαιών	17
2.4 ΓΥΑΛΙ	18
2.5 ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	19
2.5.1 Ηλιακή ενέργεια	19
2.5.2 Αιολική ενέργεια	20
2.5.3 Η βιομάζα	20
2.5.4 Η γεωθερμία	21
2.5.5 Υδροηλεκτρική ενέργεια	21
2.6 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ.....	22
2.6.1 Ημιαγωγοί.....	22
2.6.2 Φωτοβολταϊκό στοιχείο.....	22
2.6.3 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο	23
2.6.4 Δομή φωτοβολταϊκού κυττάρου	23
2.7 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΠΛΑΙΣΙΩΝ	24
2.7.1 Φωτοβολταϊκά 1 ^{ης} γενιάς.....	24
2.7.1.1 Μονοκρυσταλλικό πάνελ πυριτίου (mono-Si).....	24
2.7.1.2 Πολυκρυσταλλικό πάνελ πυριτίου	24
2.7.2 Φωτοβολταϊκά πλαίσια 2 ^{ης} γενιάς	25
2.7.2.1 Φωτοβολταϊκά πλαίσια (thin-film).....	25
2.7.2.2 Πάνελ άμορφου πυριτίου (α-Si):.....	25
2.7.2.3 Πάνελ με multi-junction κύτταρα (MJ).....	25
2.7.2.4 Πάνελ καδμίου - τελουρίου(CdTe).....	26
2.7.2.5 Τα φωτοβολταϊκά πάνελς (CIGS) και (CIS).....	26
2.7.3 Φωτοβολταϊκά πλαίσια 3 ^{ης} γενιάς	27
2.7.3.1 Υβριδικά φωτοβολταϊκά στοιχεία	27
2.7.3.2 Φωτοβολταϊκά ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελών (dye-sensitized nanocrystalline).....	27
2.7.4 Παράγοντες ανάπτυξης της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας.....	28
2.8 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (ΑΗΗΕ)	29
2.8.1 Νομοθεσία σχετικά με τη διαχείριση φωτοβολταϊκών αποβλήτων.....	32
2.9 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΓΙΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	34
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	36
3.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων νιτρικού οξέος.....	37
3.2.2 Προεπεξεργασία φωτοβολταϊκών.....	38
3.2.3 Θερμική προεπεξεργασία	40
3.2.4 Διαχωρισμός των στοιχείων του φωτοβολταϊκού	42
3.2.5 Κονιορτοποίηση	44
3.3 Υδροθερμική επεξεργασία	45
3.3.1 Πειραματικός σχεδιασμός.....	50

3.4 1 ^η σειρά πειραμάτων	51
3.5 2 ^η σειρά πειραμάτων	52
3.6 2 ^η σειρά πειραμάτων	53
3.7 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	54
3.7.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ICP-MS	54
3.7.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ ΚΑΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (XRF)	55
4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	56
4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΟΥ ΠΑΝΕΛ.....	56
4.1.1 Προσδιορισμός χημικών στοιχείων που περιέχονται στα φωτοβολταϊκά	59
4.2 ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΑΡΓΥΡΟΥ	61
4.3 ΤΕΧΝΙΚΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	69
4.3.1 ΚΟΣΤΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	69
4.3.2 ΚΟΣΤΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ	70
4.3.3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ ΕΙΣΦΟΡΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΑΡΓΥΡΟΥ	70
5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	73
5.1 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ.....	74
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	75

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 : Μέθοδοι για ανάκτηση αργύρου από Φ/Β πάνελ 1 ^{ης} γενιάς στην διεθνή βιβλιογραφία	33
Πίνακας 2 : 1 ^η Σειρά πειραμάτων	51
Πίνακας 3 : 2 ^η Σειρά πειραμάτων	52
Πίνακας 4 : 3 ^η Σειρά πειραμάτων	53
Πίνακας 5 : Προσδιορισμός συστατικών μετά από θερμική επεξεργασία.....	56
Πίνακας 6 : Αποτύπωση συστατικών σε ποσοστό % ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ	56
Πίνακας 7: Προσδιορισμός συστατικών μετά από θερμική επεξεργασία συμπεριλαμβανομένου της μάζας του Tedlar	57
Πίνακας 8: Αποτύπωση συστατικών σε ποσοστό % ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ	58
Πίνακας 9 : Ποσοστό χημικών στοιχείων μονοκρυσταλλικού πάνελ	59
Πίνακας 10 : Ποσοστό χημικών στοιχείων ημιαγωγού ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ	60
Πίνακας 11 : Σειρά πειραματικών μετρήσεων.....	61
Πίνακας 12 : Σειρά πειραματικών μετρήσεων	65
Πίνακας 13 : Σειρά πειραματικών μετρήσεων με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου H ₂ O ₂ . 68	
Πίνακας 14 : Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας για την προεπεξεργασία και θερμική επεξεργασία ανά πείραμα για την 1 ^η σειρά πειραμάτων.....	69
Πίνακας 15 : Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας για την προεπεξεργασία και θερμική επεξεργασία ανά πείραμα για την 2 ^η σειρά πειραμάτων.....	70
Πίνακας 16 : Αποτύπωση πιθανόν κερδών από την πώληση του Ag	72

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 : Μεταβολές των τιμών REEs 2006-2016 (Dushyantha, et al., 2020).....	18
Διάγραμμα 2 : Παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύς φωτοβολταϊκής ηλιακής ενέργειας. Δεδομένα από την SolarPower Europe (2017)	30
Διάγραμμα 3 : Μεριδίο αγοράς φωτοβολταϊκών πάνελς ανά τύπο τεχνολογίας (2014–2030)	30
Διάγραμμα 4 : Τα εκτιμώμενα απόβλητα φωτοβολταϊκών μονάδων EoL παγκοσμίως (εκατομμύρια τόνοι) 2016–2050. (Chowdhury, et al., 2020).....	31
Διάγραμμα 5 : Εγκατεστημένη φωτοβολταϊκή ισχύς ανά περιοχή (Solar Power Europe (2017))	31
Διάγραμμα 6: Πειραματική διαδικασία	36
Διάγραμμα 7 : Αποτύπωση συστατικών σε ποσοστό % ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ.....	57
Διάγραμμα 8 : Αποτύπωση συστατικών σε ποσοστό % ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ μαζί με το Tedlar.....	58
Διάγραμμα 9 : Αποτύπωση χημικών στοιχείων σε ποσοστό % ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ	59
Διάγραμμα 10 : Αποτύπωση χημικών συστατικών ημιαγωγού σε ποσοστό % ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ.	60
Διάγραμμα 11 : Παράγοντες που εξετάστηκαν για την αύξηση της ανάκτησης αργύρου.....	62
Διάγραμμα 12 : Επιφάνεια ανάκτησης αργύρου συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος	63
Διάγραμμα 13 : Ισοϋψείς ανάκτησης αργύρου συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος	63
Διάγραμμα 14 : Ισοϋψείς ανάκτησης αργύρου συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας	64
Διάγραμμα 15 : Ισοϋψείς ανάκτησης αργύρου συναρτήσει του της θερμοκρασία και της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος	64
Διάγραμμα 16 : Ανάκτηση αργύρου συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασία 25 και 45 °C	66
Διάγραμμα 17 : Ποσοστό ανάκτησης αργύρου συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασία 25 και 45 °C	66
Διάγραμμα 18 : Ανάκτηση αργύρου συναρτήσει του χρόνου για αλεσμένο και μη αλεσμένο δείγμα.	67

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 : Κομμάτια Αργύρου (Ag).....	16
Εικόνα 2 : Κομμάτι Πυριτίου (Si).....	16
Εικόνα 3 : Απαιτήσεις σε REE για τις διάφορες εφαρμογές τους (ΑΝΥΦΑΝΤΑΚΗΣ, 2021) .	17
Εικόνα 4 : Κομμάτια γυαλιού	18
Εικόνα 5 : Εγκατάσταση φωτοβολταϊκών πάνελ για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.....	19
Εικόνα 6 : Ηλιακός θερμοσίφωνας για θέρμανση του νερού	19
Εικόνα 7 : Ανεμογεννήτριες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	20
Εικόνα 8 : Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργεια ή θερμικής από βιομάζα σε εργοστασιακή εγκατάσταση	20
Εικόνα 9 : Εργοστασιακή εγκατάσταση για παραγωγή θερμότητας με γεωθερμία.....	21
Εικόνα 10 : Φράγμα για την παραγωγή υδροηλεκτρικής ενέργειας για την πόλη της Καρδίτσας	21
Εικόνα 11 : Φωτοβολταϊκό φαινόμενο	23
Εικόνα 12 : Ανάλυση δομής φωτοβολταϊκού πάνελ.....	23
Εικόνα 13 : Μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό πάνελ	24
Εικόνα 14 : Πολυκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό πάνελ.....	24
Εικόνα 15 : Φωτοβολταϊκό πάνελ άμορφου πυριτίου	25
Εικόνα 16 : Φωτοβολταϊκό Πάνελ με Multi-junction κύτταρα (MJ).....	25
Εικόνα 17 : Φωτοβολταϊκά Πάνελ Τελλουριούχου καδμίου-τελουρίου	26
Εικόνα 18 : Φωτοβολταϊκά Πάνελ (CIGS) και (CIS) πάνελ	26
Εικόνα 19 : Υβριδικά φωτοβολταϊκά Πάνελ	27
Εικόνα 20 : Φωτοβολταϊκά ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελών.....	27
Εικόνα 21 : Εγκατάσταση φωτοβολταϊκών σε στέγες	28
Εικόνα 22 : Ενσωμάτωση φωτοβολταϊκών σε κτίρια (The Unisphere Net Zero Project)	28
Εικόνα 23 : Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα στην Ε.Ε Eurostat(2020)	29
Εικόνα 24 : Διάταξη υδροθερμικού αντιδραστήρα	35
Εικόνα 25 : Παρασκευή διαλυμάτων νιτρικού οξέος	37
Εικόνα 26 : Κελί φωτοβολταϊκού πάνελ.....	38
Εικόνα 27 : Εργαστηριακή μέγγενη για την κοπή του Φ/Β πάνελ με τη χρήση ειδικού ψαλιδιού.....	38
Εικόνα 28 : Κελί ενός μονοκρυσταλλικού φωτοβολταϊκού πάνελ με διαστάσεις 16,0 χ 16,0cm	39
Εικόνα 29 : Αφαίρεση λευκής επιφάνειας του φωτοβολταϊκού η οποία περιέχει την χημική ένωση	39
Εικόνα 30 : Ζύγιση των δειγμάτων	40
Εικόνα 31 : Τοποθέτηση δειγμάτων σε κλίβανο.....	40
Εικόνα 32 : Δείγματα μετά την αποτέφρωση και αποκόλληση των υλικών	41
Εικόνα 33 : Τα υλικά μετά από την θερμική επεξεργασία	41
Εικόνα 34 : Διαχωρισμός υλικών με την βοήθεια λαβίδας.....	42
Εικόνα 35 : Κόσκινο διαμέτρου (1mm)	42
Εικόνα 36 : Κοσκίνισμα του στερεού δείγματος	43
Εικόνα 37 : Γυαλί μετά τον διαχωρισμό	43
Εικόνα 38 : Εγκατάσταση συσκευής κονιορτοποίησης του εργαστηρίου επικίνδυνων και τοξικών αποβλήτων πολυτεχνείου Κρήτης	44
Εικόνα 39 : Τοποθέτηση του δείγματος για κονιορτοποίηση.....	44

Εικόνα 40: Κύρια μέρη του αντιδραστήρα του εργαστηρίου Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων Πολυτεχνείου Κρήτης	45
Εικόνα 41 : Τοποθέτηση υδροθερμικού αντιδραστήρα σε λεκάνη με κρύο νερό για ομαλή μείωση της θερμοκρασίας του μετά από την υδροθερμική επεξεργασία	46
Εικόνα 42 : Εσωτερικό δοχείο αντιδραστήρα.....	46
Εικόνα 43 : Εργαστηριακό όργανο για φυγοκέντρωση των δειγμάτων	47
Εικόνα 44 : Συλλογή δείγματος με την χρήση σύριγγας.....	47
Εικόνα 45 : Τοποθέτηση δειγμάτων σε (Falcon Tubes)	48
Εικόνα 46 : Μηχάνημα διήθησης	48
Εικόνα 47 : Δείγμα μονοκρυσταλλικού κελιού μετά από διήθηση.....	49
Εικόνα 48 : Δείγμα μονοκρυσταλλικού κελιού μετά ξήρανση	49
Εικόνα 49: Μέθοδος Box Behnken design.....	50
Εικόνα 50 : Τα μέρη ενός φασματομέτρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα.....	54
Εικόνα 51: Εργαστηριακό όργανο για τη φθορισμομετρία (Spectro-X Lab Pro)	55

Συντομογραφίες

- Φ/B → Φωτοβολταϊκό
- ΑΠΕ → Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας
- ΑΗΗΕ (WEEE) → Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού
- ΗΗΕ → Ηλεκτρικός και Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός
- ΕΕ → Ευρωπαϊκή Ένωση
- REE → Σπάνιες γαίες
- UNEP → Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών
- APAC → Ασία και Ειρηνικός Ωκεανός
- EVA (Ethyl-Vinyl Acetate) → Υαλώδης μεμβράνη-ρητίνη
- mono-Si → Μονοκρυσταλλικού πυριτίου
- Thin-film → Φωτοβολταϊκά πυριτίου
- (HIT) → Υβριδικό ηλιακό κύτταρο
- XRF → Φθορισμομετρία ακτίνων Χ
- ICP-MS → Ανάλυση με φασματομετρία ατομικών μαζών
- Box Becken Design → BBD

1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια με την ευρεία ανάπτυξη της κοινωνίας έχει αυξηθεί σε μεγάλο βαθμό ο όγκος των αποβλήτων καθώς οι ανάγκες των ανθρώπων μεγαλώνουν συνεχώς. Ταυτόχρονα με την ανάπτυξη της τεχνολογίας στον ήδη μεγάλο όγκο των αποβλήτων έχουν προστεθεί τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα. Πολλά βήματα έχουν γίνει στις μέρες μας σχετικά με την εύρεση τρόπων εξοικονόμησης ενέργειας, πόρων αλλά και υλικών καθώς σε πολλές περιπτώσεις φαίνεται ότι οι διαθέσιμες ποσότητες δεν επαρκούν για το μέλλον (π.χ. σπάνιες γαίες). Πιο συγκεκριμένα, ίδια κατάσταση επικρατεί και με την διαχείριση των Απόβλητων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) που συνεχώς αυξάνονται και θα συνεχίσουν να αυξάνονται και τα επόμενα χρόνια. Η αύξηση αυτή, οφείλεται κυρίως σε δύο παράγοντες. Πρώτον, όλο και μεγαλύτερος αριθμός καταναλωτών παγκοσμίως χρησιμοποιούν ένα μεγάλο αριθμό ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΗΗΕ) και δεύτερον λόγω της τεχνολογικής εξέλιξης, ειδικά στα προϊόντα πληροφορικής, η διάρκεια ζωής του εξοπλισμού μειώνεται συνεχώς. (Παπαοικονόμου, 2013)

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κυκλική οικονομία καθώς ο βασικός στόχος αυτού του νέου μοντέλου είναι η παραγωγή προϊόντων και υπηρεσιών με λιγότερους και πιο φιλικούς προς το περιβάλλον πόρους. Δηλαδή, ελαχιστοποιώντας ή εξαλείφοντας τα απόβλητα σε όλα τα στάδια της παραγωγής και μετά το τέλος του κύκλου ζωής του προϊόντος. Επιπρόσθετα, επιδιώκει και ενθαρρύνει τη χρήση δευτερογενών υλικών και αποβλήτων ως παραγωγικά και χρήσιμα υλικά, προσδίδοντας τη διάσταση της βιωσιμότητας στο παραγωγικό μοντέλο. Ωστόσο, το κόστος των υλικών κατασκευής σε συνδυασμό με την υψηλή τοξικότητα κάνουν την εναλλακτική διαχείριση των ΑΗΗΕ μείζον θέμα. Η διαχείριση των ΑΗΗΕ πρέπει να συνάδει με τις αρχές της βιωσιμότητας. Αυτό σημαίνει ότι η καταλληλότερη λύση είναι αυτή που είναι φιλική προς το περιβάλλον, οικονομικά βιώσιμη και κοινωνικά αποδεκτή. Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων διαχείρισης ΑΗΗΕ, η ανακύκλωση θεωρείται η καταλληλότερη όταν η επαναχρησιμοποίηση δεν είναι πλέον δυνατή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάγκη εύρεσης τεχνολογιών για την ανακύκλωση αυτών των αποβλήτων. Η επεξεργασία των ΑΗΗΕ έχει ιδιαίτερη σημασία τόσο για την ανάκτηση των υλικών από τα οποία αποτελούνται οι συσκευές, όσο και για τη διαχείριση επικίνδυνων υλικών που ενδεχομένως εμπεριέχονται σε πολλές από αυτές. Το γεγονός αυτό δημιουργεί την ανάγκη για μεθόδους διαχείρισης και επεξεργασίας ώστε να επιτραπεί η ανάκτηση των οικονομικά πολύτιμων συστατικών. Με τις διαδικασίες αυτές πρέπει να επιτυγχάνεται ο υψηλότερος δυνατός βαθμός ανάκτησης των κρίσιμων υλικών και ταυτόχρονα να διασφαλίζεται η ελαχιστοποίηση των πιθανών επιπτώσεων στο περιβάλλον.

Ειδικότερα για τα φωτοβολταϊκά απόβλητα, λόγω της παγκόσμιας αύξησης των φωτοβολταϊκών εγκαταστάσεων στο τέλος της δεκαετίας του 90' και δεδομένου ότι έχουν διάρκεια ζωής 25 έτη, υπάρχει μια ανησυχία σχετικά με την επεξεργασία αυτών των αποβλήτων. Υπολογίζεται ότι μέχρι το 2050 θα δημιουργηθούν παγκοσμίως 60-70 εκατομμύρια τόνοι φωτοβολταϊκών αποβλήτων (IRENA, 2016).

Πιο συγκεκριμένα στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν τα μονοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά πάνελς πυριτίου που αποτελούν ένα μεγάλο μέρος της εγκατεστημένης φωτοβολταϊκής τεχνολογίας. Επομένως διερευνήθηκε η υδροθερμική τεχνολογία για την εκχύλιση του αργύρου από φωτοβολταϊκά απόβλητα. Δόθηκε έμφαση στον άργυρο καθώς τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί ότι η ζήτηση του έχει αυξηθεί και μελλοντικά είναι πιθανό να υπάρξει σημαντική έλλειψη του συγκεκριμένου μετάλλου καθώς η παραγωγή δεν

θα μπορεί να καλύψει τις ανάγκες της ανθρώπινης ζωής. Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην εύρεση των βέλτιστων συνθηκών για την εκχύλιση του αργύρου με τη χρήση της υδροθερμικής επεξεργασίας. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν είναι: συγκέντρωση νιτρικού οξέος (HNO_3), θερμοκρασία, αναλογία υγρού - στερεού, χρόνος παραμονής, αλεσμένο - μη αλεσμένο υλικό και η ανάδευση. Τέλος πραγματοποιήθηκαν και κάποια πειράματα με χρήση νιτρικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) πάλι για εκχύλιση αργύρου.

2 Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Άργυρος (Ag)

Ο άργυρος είναι ένα ευγενές μέταλλο που χαρακτηρίζεται από την έντονη μεταλλική του λάμψη αλλά και την μοναδικότητά του. Το ασήμι όπως αλλιώς αποκαλείται αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά μέταλλα καθώς έχει τη μεγαλύτερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Η χρήση του συγκεκριμένου μετάλλου είναι πολύ διαδεδομένη λόγω των ιδιοτήτων του και χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες για την παρασκευή προϊόντων τεχνολογίας ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού με αποτέλεσμα η ζήτησή του να αυξάνεται συνεχώς. Άλλες χρήσεις του αφορούν την παρασκευή κοσμημάτων και ασημικών ενώ χρησιμοποιείται ακόμα και στην ιατρική καθώς τα ιόντα αργύρου έχουν τοξική επίδραση σε βακτήρια, ιούς και μύκητες χωρίς να προκαλούν τοξική επίδραση στον άνθρωπο. (Εαγγελινού, 2018)



Εικόνα 1 : Κομμάτια Αργύρου (Ag)

2.2 Πυρίτιο (Si)

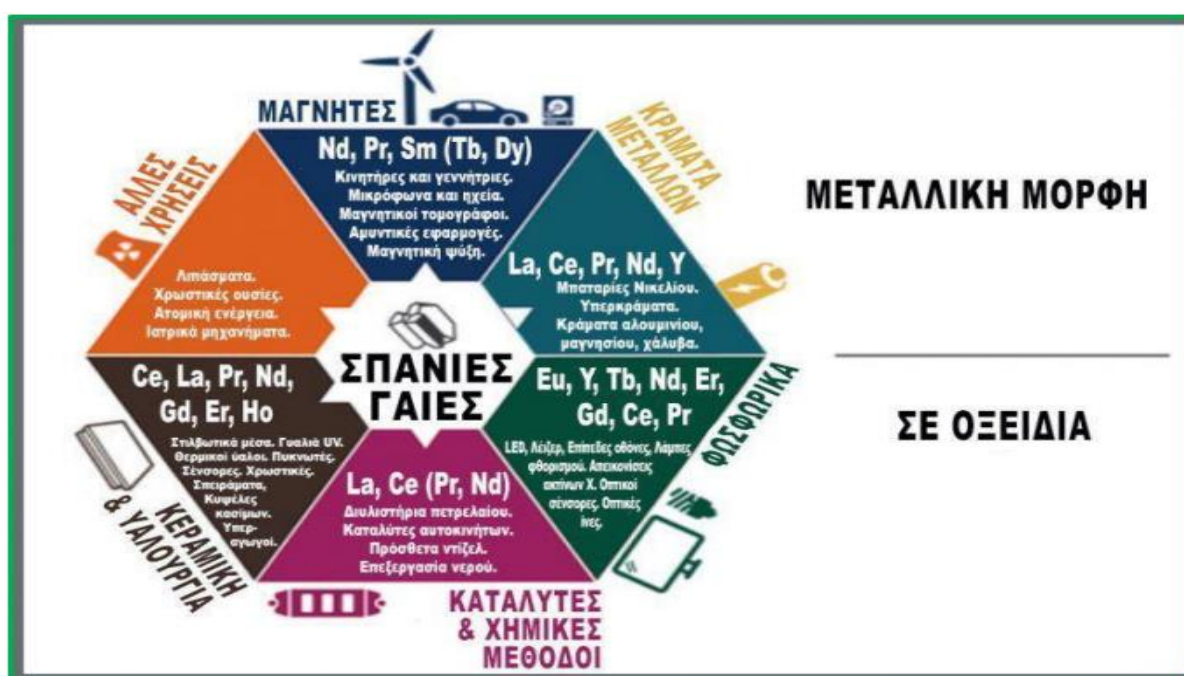
Το πυρίτιο (Si) αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα χημικά στοιχεία, συναντάται στο φλοιό της Γης και είναι το κύριο συστατικό πολλών ορυκτών. Είναι το δεύτερο σε αναλογία στοιχείο στο στερεό φλοιό της Γης (μετά το οξυγόνο) και δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Στον περιοδικό πίνακα η θέση του πυριτίου είναι στην 4^η περίοδο και 14^η ομάδα. Το πυρίτιο λόγω της ικανότητάς του να αντιδρά πολύ εύκολα με το νερό και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, σπάνια βρίσκεται στη στοιχειακή του μορφή. Οι χρήσεις του ποικίλουν καθώς αποτελεί συστατικό της άμμου και έχει ευρεία χρήση στην παραγωγή σκυροδεμάτων και τούβλων, αλλά και στην κατασκευή κεραμικών, καθώς παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στη θέρμανση. Επίσης, αποτελεί βασικό συστατικό του γυαλιού, ενός από τα πιο διαδεδομένα και φθηνά υλικά, το οποίο παρουσιάζει εξαιρετικές μηχανικές, οπτικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Ακόμη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία φωτοβολταϊκών κελιών χαμηλού κόστους που μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική. (Εαγγελινού, 2018)



Εικόνα 2 : Κομμάτι Πυριτίου (Si)

2.3 Σπάνιες γαίες

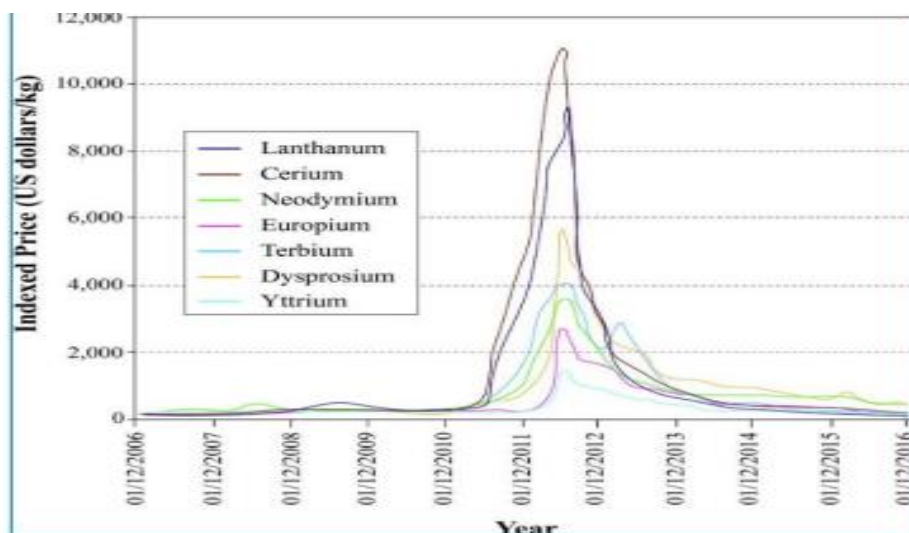
Οι σπάνιες γαίες αποτελούν ένα σύνολο δεκαπέντε χημικών στοιχείων και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η μια κατηγορία είναι οι ελαφρές σπάνιες γαίες οι οποίες περιλαμβάνουν τα: Λανθάνιο (La), Δημήτριο (Ce), Πρασεοδύμιο (Pr), Νεοδύμιο (Nd), Προμήθειο (Pm), Σαμάριο (Sm), Ευρώπιο (Eu) και Γαδολίνιο (Gd). Η άλλη κατηγορία είναι οι βαριές σπάνιες γαίες και αποτελούνται από τα: Σκάνδιο (Sc), Υτρίο (Y), Τέρβιο (Tb), Δυσπρόσιο (Dy), Όλμιο (Ho), Ερβίο (Er), Θούλιο (Tm), Υτέρβιο (Yb), και Λουτέσιο (Lu). Οι σπάνιες γαίες έχουν πληθώρα εφαρμογών στην βιομηχανία. Όπως φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 3 χρησιμοποιούνται στην χημική βιομηχανία ως καταλύτες στη διύλιση πετρελαίου, στην επεξεργασία νερού, στην επεξεργασία φαρμακευτικών προϊόντων αλλά και στη δημιουργία μαγνητών. Ακόμη, εντοπίζονται στον κλάδο των γυαλικών και των κεραμικών ως γυαλιστικά, στον φωτισμό ως λάμπες φθορισμού, στην πυρηνική τεχνολογία, στον κλάδο της ηλεκτρονικής ως ημιαγωγοί και ως εξαρτήματα ηλεκτρονικών υπολογιστών. Παραδείγματα χρήσης υλικών που ανήκουν στην κατηγορία των σπάνιων γαίων φαίνονται στην παρακάτω Εικόνα 3.



Εικόνα 3 : Απαιτήσεις σε REE για τις διάφορες εφαρμογές τους (ΑΝΥΦΑΝΤΑΚΗΣ, 2021)

2.3.1 Αξία και ζήτηση σπάνιων γαίων

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η συνεχής αύξηση της ζήτησης των REEs έχει σαν αποτέλεσμα την διακύμανση των τιμών προκαλώντας μια αστάθεια στις επιχειρήσεις, η οποία μεταφέρεται στην καθημερινή ζωή του ανθρώπου. Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις των τιμών συναρτήσει του χρόνου.



Διάγραμμα 1 : Μεταβολές των τιμών REEs 2006-2016 (Dushyantha, et al., 2020)

Οι λόγοι που προαναφέρθηκαν αποτελούν τα βασικά αίτια που οδήγησαν στην αναζήτηση δευτερογενών πηγών RES. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα η αγορά των σπάνιων γαιών να αποκτήσει μια σταθερότητα καθώς δεν θα εξαρτάται αποκλειστικά από τις εξορύξεις. Επίσης, με τη συνεχή ανακύκλωση των συγκεκριμένων στοιχείων θα μειωθούν σημαντικά οι απαιτούμενες εξορύξεις για την κάλυψη των αναγκών της κοινωνίας. Αυτό θα βοηθήσει στην προστασία τους αλλά και στην βοήθεια εξισορρόπησης των όλο και αυξανόμενων απαιτήσεων. Ενδεικτικά αναφέρονται μερικές πηγές δευτερογενών REEs :

- Ανάκτηση από ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα
- Ανάκτηση από υπολείμματα ορυχείων
- Ανάκτηση από ερυθρά ιλύ

2.4 Γυαλί

Το γυαλί αποτελείται από: οξείδιο του πυριτίου (SiO_2), ανθρακική σόδα (Na_2CO_3), ασβεστόλιθο (CaCO_3), άστριους και διάφορα υλικά εξευγενισμού ραφινάρισματος και χρώματα για την κατασκευή έγχρωμων γυαλιών (Τζεμπραηλίδου, 2010). Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί μια άνοδος στη χρήση του γυαλιού ως δομικό υλικό. Η αύξηση αυτή στον τομέα των γυάλινων κατασκευών οφείλεται σε χαρακτηριστικά του γυαλιού όπως είναι η διαφάνεια και η αντοχή του στη διάβρωση. Επιπρόσθετα, το προϊόν χαρακτηρίζεται από χημική και βιολογική αδράνεια, σκληρότητα, στεγανότητα και ευκολία μορφοποίησης του. Έτσι, καθώς αποτελεί ένα υλικό φθηνό και από αρχιτεκτονικής άποψης καλαίσθητο με θετικό οικολογικό αποτύπωμα συμβάλλει στην δημιουργία ποιοτικότερων κατασκευών.



Εικόνα 4 : Κομμάτια γυαλιού

2.5 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Ο όρος ΑΠΕ μπορεί να οριστεί ως η ενέργεια που την αντλούμε από τις επαναλαμβανόμενες ροές ενέργειας που βρίσκονται στο φυσικό περιβάλλον (Twidell, 2006). Επομένως οι ΑΠΕ αποτελούν πηγές που είναι ανεξάντλητες σε χρονικούς όρους της ανθρώπινης ζωής. Ως τεχνολογίες ΑΠΕ μπορούν να αναφερθούν οι εξής :

- Τα φωτοβολταϊκά συστήματα
- Οι ανεμογεννήτριες
- Τα υδροηλεκτρικά συστήματα
- Τα ηλιακά θερμικά συστήματα
- Η βιομάζα
- Η ενέργεια από τα κύματα
- Η γεωθερμία

2.5.1 Ηλιακή ενέργεια

Η ηλιακή ενέργεια είναι μια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, καθώς προέρχεται από τον ήλιο, επομένως δεν υπάρχουν περιορισμοί χώρου και χρόνου στην ανάπτυξη και μπορεί να μετατραπεί άμεσα ή έμμεσα σε ηλεκτρική ενέργεια με τη βοήθεια των φωτοβολταϊκών πλαισίων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκτός από την παραγωγή ενέργειας και για την παραγωγή θερμότητας μέσω των ηλιακών θερμικών συστημάτων.



Εικόνα 5 : Εγκατάσταση φωτοβολταϊκών πάνελ για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας



Εικόνα 6 : Ηλιακός θερμοσίφωνας για θέρμανση του νερού

2.5.2 Αιολική ενέργεια

Η αιολική ενέργεια βασίζεται στη μετατροπή της κινητικής ενέργειας του ανέμου σε ηλεκτρική ενέργεια με τη βοήθεια των ανεμογεννητριών. Η ανεμογεννήτρια αξιοποιεί μέρος της κινητικής ενέργειας του ανέμου μετατρέποντάς την αρχικά σε κινητική ενέργεια περιστροφής των πτερυγίων και στη συνέχεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Αν και συναντώνται κυρίως σε χερσαίες εφαρμογές, τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί σημαντικά και ο αριθμός των θαλάσσιων εγκαταστάσεων σε παγκόσμια κλίμακα. (Ακτύπη, 2014).



Εικόνα 7 : Ανεμογεννήτριες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

2.5.3 Η βιομάζα

Η βιομάζα είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για όλα τα οργανικά υλικά από φυτά, δέντρα και καλλιέργειες. Η ενέργεια βιομάζας (βιοενέργεια) είναι η μετατροπή της βιομάζας σε χρήσιμες μορφές ενέργειας όπως π.χ θερμότητα, ηλεκτρική ενέργεια και υγρά καύσιμα (βιοκαύσιμα). Μπορεί να παραχθεί ενέργεια βιομάζας απευθείας από τη γη μέσω ενεργειακών καλλιεργειών, είτε από υπολείμματα επεξεργασίας των καλλιεργειών για τρόφιμα. Η ενέργεια από βιομάζα είναι ανανεώσιμη και βιώσιμη. (Βασιλείου Αναγνωστοπούλου, 2020)



Εικόνα 8 : Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή θερμικής από βιομάζα σε εργοστασιακή εγκατάσταση

2.5.4 Η γεωθερμία

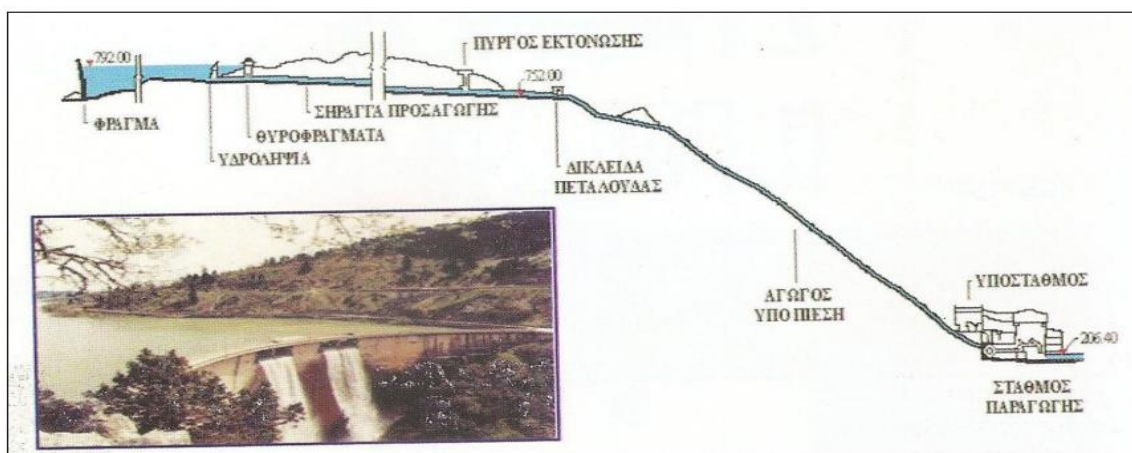
Η γεωθερμική ενέργεια είναι η θερμότητα που υπάρχει στο εσωτερικό της γης. Αυτό το ποσό ενέργειας, είναι ανεξάντλητο για το ανθρώπινο μέγεθος. Ορισμένες περιοχές, είτε λόγω ηφαιστειακής δραστηριότητας της πρόσφατης γεωλογικής περιόδου είτε λόγω ανόδου του ζεστού νερού μέσα από ρήγματα η γεωθερμική βαθμίδα τους είναι μεγαλύτερη σε σχέση με του γήινου περιβάλλοντος . Κοντά στην επιφάνεια της γης η γεωθερμική βαθμίδα έχει μέση τιμή περίπου $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$. (Φαχαντίδης & Κελεσιδής , 2020)



Εικόνα 9 : Εργοστασιακή εγκατάσταση για παραγωγή θερμότητας με γεωθερμία

2.5.5 Υδροηλεκτρική ενέργεια

Η ηλεκτρική ενέργεια που επιτυγχάνεται με μετασχηματισμό της βαρυτικής δυναμικής ενέργειας μαζών του νερού οι οποίες κινούνται κάθετα από μεγαλύτερο υψόμετρο προς μικρότερο μέσω υδάτινων δρόμων ονομάζεται υδροηλεκτρική ενέργεια. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας βασίζεται στην περιστροφή μιας τουρμπίνας η οποία θέτει σε λειτουργία μια γεννήτρια. Οι περισσότερες υδροηλεκτρικές μονάδες χρησιμοποιούν ένα φράγμα το οποίο συγκρατεί μεγάλες ποσότητες νερού. Όταν οι πύλες του φράγματος ανοίγουν το νερό με μεγάλη ορμή λόγω της βαρύτητας οδηγείται σε έναν αγωγό. Έτσι, αποκτά μεγάλη πίεση με αποτέλεσμα να πέφτει πάνω στις φτερωτές της τουρμπίνας η οποία περιστρέφεται και μεταφέρει την περιστροφική κίνηση στην γεννήτρια. (Σαλτζίδης & Αραποστάθης, 2019) (Στουρνάρας, 2012)



Εικόνα 10 : Φράγμα για την παραγωγή υδροηλεκτρικής ενέργειας για την πόλη της Καρδίτσας

2.6 Φωτοβολταϊκή τεχνολογία

Η φωτοβολταϊκή τεχνολογία επιτρέπει την άμεση μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική μέσω φωτοβολταϊκών στοιχείων. Η φυσική διαδικασία που επιτυγχάνει αυτή τη μετάβαση ονομάζεται φωτοβολταϊκό φαινόμενο . Η ηλιακή ενέργεια αποτελείται από φωτόνια, τα οποία περιέχουν διαφορετικές ποσότητες ενέργειας, που αντιστοιχούν σε διαφορετικά μήκη κύματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ακτινοβολίας. Όταν τα φωτόνια προσπίπτουν στο φωτοβολταϊκό στοιχείο που αποτελείται από επαφές p-n, είτε θα ανακλώνται, είτε θα απορροφώνται είτε θα διεισδύουν σε αυτό. Αυτά που απορροφώνται προκαλούν την κίνηση των ηλεκτρονίων στο φωτοβολταϊκό στοιχείο και παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. (Τσούτσος, 2013)

Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία αποτελούνται από δύο στρώματα ημιαγωγών(p-n), συνήθως κατασκευασμένα από πυρίτιο. Η ένωση δύο ημιαγωγών τύπου p και n, σχηματίζει μια επαφή p-n(junction), η οποία όταν φωτιστεί από μια φωτεινή πηγή, ένα ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας θα απορροφηθεί από τα άτομα του υλικού των ημιαγωγών με αποτέλεσμα, η κίνηση των ηλεκτρονίων που θα δημιουργηθεί μαζί με την αντίθετη κίνηση των οπών, να σχηματίσουν ηλεκτρικό ρεύμα (Mandalaki & Tsoutsos, 2020). Τα φωτοβολταϊκά 1^{ης} γενιάς αποτελούνται από τα μονοκρυσταλλικά και πολυκρυσταλλικά πάνελς.

2.6.1 Ημιαγωγοί

Οι ημιαγωγοί είναι υλικά που χαρακτηρίζονται από μικρό ενεργειακό χάσμα και σχεδόν μηδενικό σύνολο ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Όταν ένας ημιαγωγός αρχίζει να θερμαίνεται όπως για παράδειγμα στην περίπτωση των φωτοβολταϊκών στοιχείων μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα τότε αυξάνεται η αγωγιμότητά του (Τσούτσος, 2013). Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε :

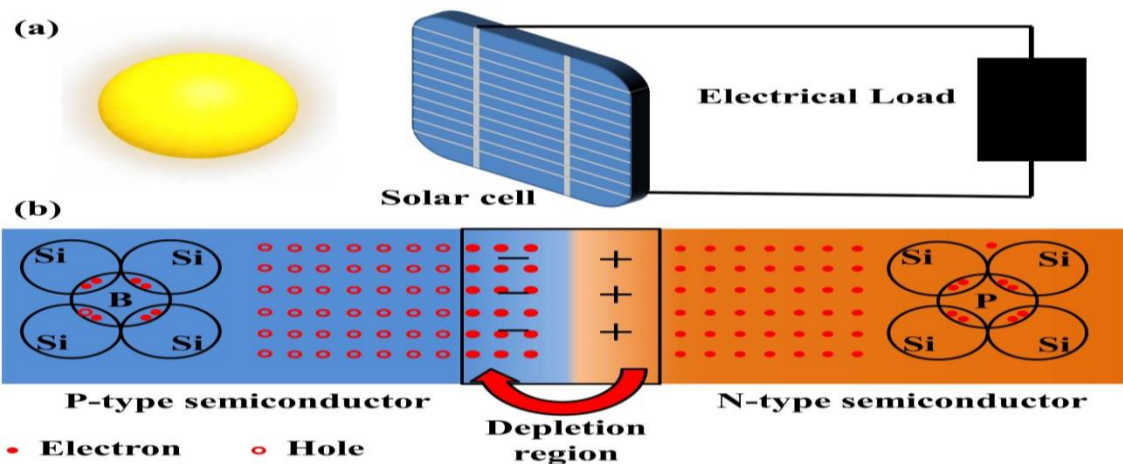
- 1) Ημιαγωγοί τετρασθενών στοιχείων (πυρίτιο(Si), γερμάνιο(Ge)
- 2) Ημιαγωγοί χημικών ενώσεων (αρσάνιο (AsH₃), γάλλιο (Ga), θειούχο κάδμιο(CdS)

2.6.2 Φωτοβολταϊκό στοιχείο

Κυρίως δίνεται βάση στο πυρίτιο καθώς αποτελεί το βασικό ημιαγωγικό υλικό των ηλιακών κυψελών παγκοσμίως το οποίο είναι διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες και επιπλέον η επεξεργασία του δεν επιβαρύνει το περιβάλλον. Για την δημιουργία των ηλιακών κυττάρων χρησιμοποιούνται τρισθενή χημικά στοιχεία (Βόριο(B), Ίνδιο(In), Γάλλιο(Ga), Αλουμίνιο(Al) ή και τα πεντασθενή (Φώσφορος(P), Αρσενικό(As), Αντιμόνιο(Sb) και εισάγονται στον ημιαγωγό ως προσμίξεις. Έτσι, δημιουργείται είτε πλεόνασμα θετικά φορτισμένων φορέων (ημιαγωγός τύπου-p) ή αρνητικά φορτισμένων φορέων (ημιαγωγός τύπου-n). Αν συνδυαστούν δύο διαφορετικά εμπλουτισμένα επίπεδα ημιαγωγών δημιουργείται η επαφή p-n. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι φορείς είναι οπές στην πλευρά p και ηλεκτρόνια στην πλευρά n. Ο πυρήνας του φωτοβολταϊκού στοιχείου είναι μια επαφή p-n με τη βοήθεια της οποίας δημιουργείται το φωτοβολταϊκό φαινόμενο με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. (Τσούτσος, 2013)

2.6.3 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

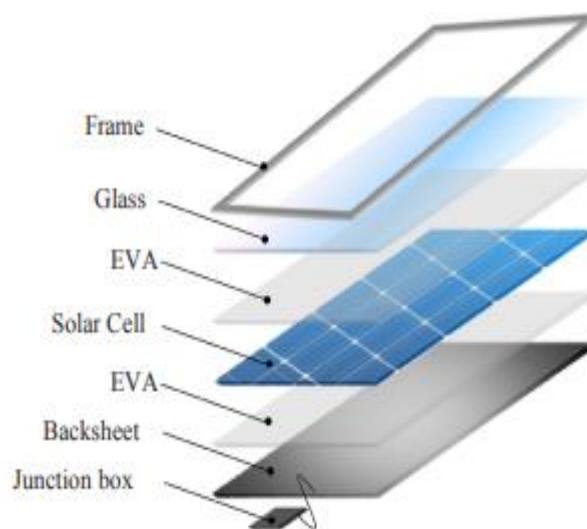
Όταν μια επαφή p-n δεχθεί από μια φωτεινή πηγή όπως ο ήλιος ηλιακή ακτινοβολία έχει σαν αποτέλεσμα μερικά φωτόνια να καταναλωθούν από τα άτομα του υλικού των ημιαγωγών πρόσμειξης και έτσι δημιουργούνται ζεύγη οπής-ηλεκτρονίου. Τα ηλεκτρόνια θα μεταφερθούν προς τη μεριά του ημιαγωγού n με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης τους. Από την άλλη πλευρά, οι οπές θα κινηθούν στην πλευρά του ημιαγωγού p αυξάνοντας και αυτά τη συγκέντρωσή τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο ημιαγωγός n να φορτίζεται εντονότερα θετικά και ο ημιαγωγός εντονότερα p αρνητικά. Η κίνηση των ηλεκτρονίων σε συνδυασμό με την αντίθετη κίνηση των οπών δημιουργεί το ηλεκτρικό ρεύμα. (Τσούτσος, 2013).



Εικόνα 11 : Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

2.6.4 Δομή φωτοβολταϊκού κυττάρου

Οι λεπτομέρειες κατασκευής του φωτοβολταϊκού στοιχείου φαίνονται στην Εικόνα 12. Τα ηλεκτρόδια στη μπροστινή πλευρά του ηλιακού στοιχείου αποτελούνται από ένα λεπτό μεταλλικό πλέγμα για να επιτρέπει το μεγαλύτερο μέρος του να δέχεται φως. Στην πίσω μεριά τοποθετείται μια μεταλλική βάση αλουμινίου σε όλη την επιφάνεια του. (Padoan, et al., 2019)



Εικόνα 12 : Ανάλυση δομής φωτοβολταϊκού πάνελ

2.7 Τεχνολογίες φωτοβολταϊκών πλαισίων

2.7.1 Φωτοβολταϊκά 1^{ης} γενιάς

2.7.1.1 Μονοκρυσταλλικό πάνελ πυριτίου (mono-Si)

Το πυρίτιο υψηλής καθαρότητας χρησιμοποιείται σε μονοκρυσταλλικά ηλιακά κύτταρα, τα οποία παράγονται από υλικό ημιαγωγού πυριτίου σε μια πολύπλοκη διαδικασία εξαγωγής μονοκρυσταλλικών ράβδων από τήγμα πυριτίου. Τα μονοκρυσταλλικά κύτταρα πυριτίου, πάχους περίπου 0.3 mm, για αυτό το πλαίσιο, η απόδοσή του στη βιομηχανία κυμαίνεται από 14-18%. Σε εργαστηριακές δοκιμές έχουν φτάσει σε υψηλότερες αποδόσεις έως και 20-24%. Τα μονοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά στοιχεία χαρακτηρίζονται από βέλτιστη αναλογία επιφάνειας απόδοσης αλλά έχουν υψηλότερο κόστος κατασκευής σε σχέση με τα πολυκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά πάνελς. Τα μονοκρυσταλλικά ηλιακά κύτταρα είναι τετράγωνα με στρογγυλεμένες γωνίες που συνδέονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν ένα ηλιακό πάνελ. Τα φωτοβολταϊκά από μονοκρυσταλλικά ηλιακά κύτταρα έχουν σκούρο μπλε χρώμα και διάρκεια ζωής πάνω από 20 χρόνια. (Τσούτσος, 2013)



Εικόνα 13 : Μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό πάνελ

2.7.1.2 Πολυκρυσταλλικό πάνελ πυριτίου

Το πολυκρυσταλλικό πάνελ πυριτίου έχει μικρότερο κόστος παράγωγης καθώς αποτελεί μια απλουστευμένη τεχνολογία. Τα στοιχεία αυτά κόβονται σε τετραγωνική μορφή και αποτελούνται από λεπτά στρώματα πάχους 10 έως 50 μm και έχουν μπλε χρώμα. Όμως, έχουν σχετικά χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση, περίπου 10 έως 14%, ενώ σε εργαστηριακή κλίμακα 17 έως 20%. Ωστόσο σήμερα, με την ταχύτατη ανάπτυξη της τεχνολογίας, η απόδοσή τους πλησιάζει εκείνη των πάνελς μονοκρυσταλλικού πυριτίου. (Τσούτσος, 2013)



Εικόνα 14 : Πολυκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό πάνελ

2.7.2 Φωτοβολταϊκά πλαίσια 2ης γενιάς

2.7.2.1 Φωτοβολταϊκά πλαίσια (*thin-film*)

Τα ηλιακά κύτταρα λεπτής μεμβράνης αποτελούνται από ένα ή περισσότερα λεπτά στρώματα (1-10 μm) ημιαγωγού υλικού που εφαρμόζεται σε στερεά και χαμηλού κόστους υποστρώματα όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας, το γυαλί ή το πλαστικό. Οι λεπτές μεμβράνες μειώνουν σημαντικά την ποσότητα ημιαγωγού υλικού που απαιτείται ανά κυψέλη, με αποτέλεσμα την απαίτηση χαμηλότερου κόστους από τις κυψέλες πυριτίου. Τα είδη που κυκλοφορούν αυτή τη στιγμή στην αγορά περιλαμβάνουν :

2.7.2.2 Πάνελ άμορφου πυριτίου ($\alpha\text{-Si}$):

Ο χαρακτηρισμός φωτοβολταϊκό πάνελ άμορφου πυριτίου προκύπτει από τον τυχαίο τρόπο με τον οποίο είναι διατεταγμένα τα άτομα του πυριτίου. Το συγκεκριμένο πάνελ παρουσιάζει υψηλότερη απόδοση στην απορρόφηση φωτός, προσφέρει χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση από τους κρυστάλλους, με απόδοση έως 13%. Ωστόσο, το χαμηλό κόστος κατασκευής τους τα καθιστά ιδανικά για εφαρμογές που δεν απαιτούν υψηλή απόδοση. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα για το φωτοβολταϊκό στοιχείο $\alpha\text{-Si}$ είναι το γεγονός ότι δεν επηρεάζεται πολύ από τις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, πλεονεκτεί στην αξιοποίηση της απόδοσης του σε σχέση με τα κρυσταλλικά φωτοβολταϊκά, όταν υπάρχει διάχυτη ακτινοβολία (συννεφιά). (Τσούτσος, 2013)



Εικόνα 15 : Φωτοβολταϊκό πάνελ άμορφου πυριτίου

2.7.2.3 Πάνελ με *multi-junction* κύτταρα (MJ)

Βασίζεται σε συνδυασμό $\alpha\text{-Si}$ και Si mc (μικροκρυσταλλικά) ηλιακά κύτταρα. Η απόδοσή τους ξεκινάει από 9.8% και μπορεί να φτάσει μέχρι 16.5% σε εργαστηριακή κλίμακα), αλλά επί του παρόντος αντιπροσωπεύουν μόνο ένα μικρό μέρος της αγοράς καθώς δεν είναι τόσο διαδεδομένη τεχνολογία. (Λακιωτάκη, 2015)



Εικόνα 16 : Φωτοβολταϊκό Πάνελ με Multi-junction κύτταρα (MJ)

2.7.2.4 Πάνελ καδμίου - τελλουρίου(CdTe)

Στην συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιείται το τελλουρίδιο του καδμίου (CdTe) ως ένωση ημιαγωγών, ένα οικονομικό υλικό που ενεργειακά η απόδοση του προσεγγίζει το έως 16%. Κατά την κατασκευή τους γίνεται χρήση ημιαγώγιμου υλικού σε πολύ μικρότερο βαθμό σε σχέση με την περίπτωση του πυριτίου. Στα μειονεκτήματα των συγκεκριμένων πάνελ συμπεριλαμβάνεται η ασταθής απόδοση και ο κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία, καθώς περιέχουν ποσότητες καδμίου και τελλουρίου στοιχεία που σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι τοξικά. (Τσούτσος, 2013)



Εικόνα 17 : Φωτοβολταϊκά Πάνελ Τελλουριούχου καδμίου-τελουρίου

2.7.2.5 Τα φωτοβολταϊκά πάνελς (CIGS) και (CIS)

Τα συγκεκριμένα φωτοβολταϊκά πάνελς παρουσιάζουν υψηλότερη απόδοση σε ποσοστό από 7 έως 12% ενώ σε εργαστηριακή κλίμακα μπορεί να φτάσουν μέχρι και 20%. Στη συγκεκριμένη τεχνολογία λόγω των πολύπλοκων διαδικασιών κατασκευής το κόστος αυξάνεται σημαντικά. Οι τεχνολογίες αυτές βασίζονται στη χρήση του σπάνιου ινδίου το οποίο λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του ως ημιαγωγός, χρησιμοποιείται και σε άλλα είδη ΗΗΕ. (Σαββιλωτίδου, 2015)



Εικόνα 18 : Φωτοβολταϊκά Πάνελ (CIGS) και (CIS) πάνελ

2.7.3 Φωτοβολταϊκά πλαίσια 3ης γενιάς

2.7.3.1 Υβριδικά φωτοβολταϊκά στοιχεία

Ένα υβριδικό ηλιακό κύτταρο (HIT) είναι ένας συνδυασμός κρυσταλλικών και άμορφων κυψελών λεπτής μεμβράνης πυριτίου σε συνδυασμό με ένα πρόσθετο ακάλυπτο λεπτό φιλμ (i-layer). Ένα μονοκρυσταλλικό στοιχείο (wafer) σχηματίζει τον πυρήνα μιας κυψέλης HIT και είναι επικαλυμμένο και στις δύο πλευρές με ένα λεπτό στρώμα άμορφου πυριτίου (a-Si). Ως μεσαίο τμήμα χρησιμοποιείται μια εξαιρετικά λεπτή καθαρή μεμβράνη. Η απόδοση της συγκεκριμένης τεχνολογίας κυμαίνεται από 5%-20%. (Ιωάννης & Κωνσταντίνος, 2015).



Εικόνα 19 : Υβριδικά φωτοβολταϊκά Πάνελ

2.7.3.2 Φωτοβολταϊκά ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελών (dye-sensitized nanocrystalline)

Τα πρώτα ηλιακά στοιχεία της τεχνολογίας αποτελούνται από στιβάδες οξειδίου του τιτανίου, και δεν παρουσίασαν υψηλές αποδόσεις λόγω του TiO_2 που απορροφά μόνο την υπεριώδη ακτινοβολία. Η απόδοση των ηλιακών κυψελών (ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα με βαφή, DSSC) αυξάνεται καθώς οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται απορροφούν το ορατό φάσμα και επομένως σε συνδυασμό με τον ημιαγωγό, το φάσμα απορρόφησης του κυττάρου διευρύνεται. (Χατζόπουλος, 2017).



Εικόνα 20 : Φωτοβολταϊκά ευαισθητοποιημένων ηλιακών κυψελών

2.7.4 Παράγοντες ανάπτυξης της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας

Οι παράγοντες που οδήγησαν στην απότομη ανάπτυξη των φωτοβολταϊκών τα τελευταία χρόνια είναι κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που τα διακρίνουν σε σχέση με άλλες μορφές ΑΠΕ. Αρχικά, κατά τη χρήση των φωτοβολταϊκών δεν παράγονται αέρια του θερμοκηπίου. Ακόμη, είναι αθόρυβα γεγονός που βοηθάει στην ευρεία χρήση τους ακόμα και σε αστικές περιοχές. Επίσης, η εύκολη και άμεση τοποθέτηση τους σε σημεία όπως είναι οι οροφές κτιρίων ή ακόμη και η ενσωμάτωση τους σε κτίρια χωρίς την πρόκληση αισθητικής υποβάθμισης του κτιρίου. Επιπρόσθετα, η συντήρηση που χρειάζονται είναι πολύ μικρή, καθώς δεν αποτελούνται από σύνθετα μέρη. Ακόμη, ένα βασικό χαρακτηριστικό είναι ότι μπορούν να δουλέψουν είτε ως αυτόνομα συστήματα με τη βοήθεια μπαταριών, είτε συνδεδεμένα στο δίκτυο ηλεκτρισμού της εκάστοτε τοποθεσίας εγκατάστασης τους. (Τσούτσος, 2013).



Εικόνα 21 : Εγκατάσταση φωτοβολταϊκών σε στέγες



Εικόνα 22 : Ενσωμάτωση φωτοβολταϊκών σε κτίρια (The Unisphere Net Zero Project)

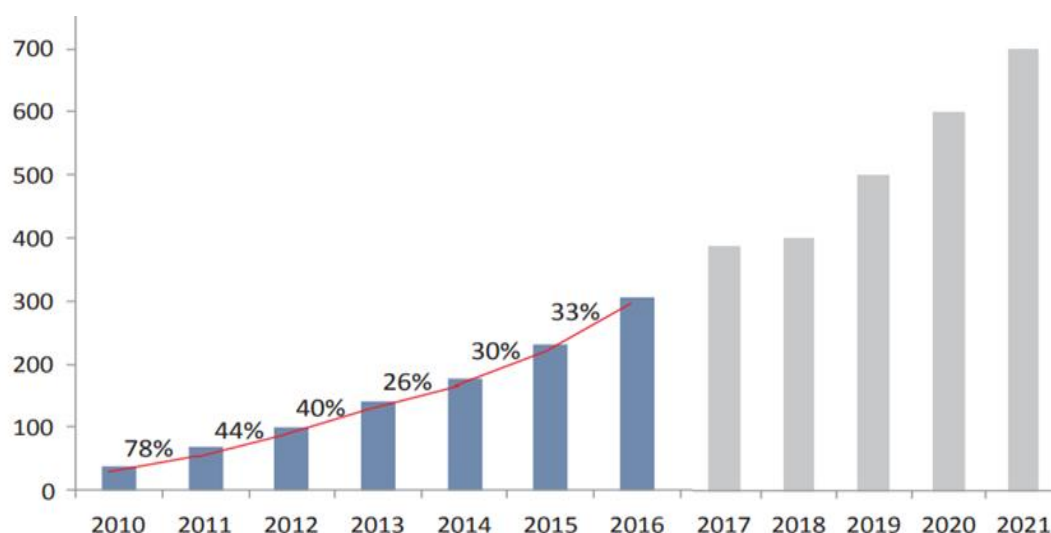
2.8 Απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)

Τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) έχουν γίνει μια από τις ταχύτερα αναπτυσσόμενες ροές αποβλήτων. Σύμφωνα με το UNEP (2005), παράγονται 20–50 εκατομμύρια τόνοι ΑΗΗΕ κάθε χρόνο και αναμένεται να αυξάνονται 3–5% ετησίως, που αντιστοιχεί σχεδόν στο τριπλάσιο ποσοστό της αύξησης των αστικών στερεών αποβλήτων. Η αυξανόμενη ποσότητα έχει σημαντική περιβαλλοντική επίπτωση λαμβάνοντας υπόψη το διακριτικό και προβληματικό χαρακτηριστικό των ΑΗΗΕ. Ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός (ΗΗΕ) συνδέεται με υψηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά τα στάδια παραγωγής και απόρριψης λόγω της πολύπλοκης και δυναμικής σύνθεσής του, συμπεριλαμβανομένων των επικίνδυνων μετάλλων καθώς και των πολύτιμων και σπάνιων μετάλλων. (Buchert et al., 2012· Chancerel et al. , 2009, Swiss Federal Office for the Environment, 2010, Widmer et al., 2005)



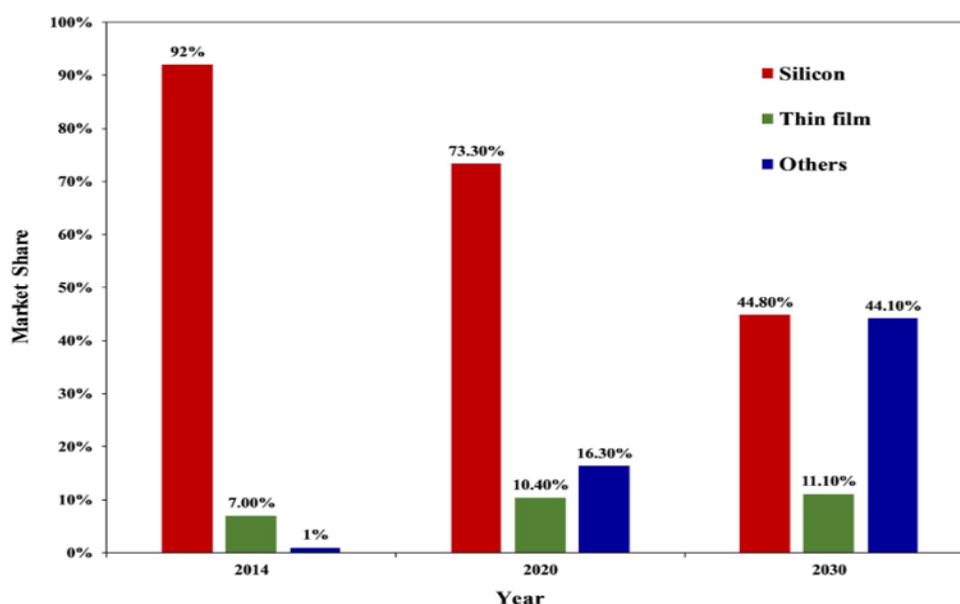
Εικόνα 23 : Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα στην Ε.Ε Eurostat(2020)

Τα τελευταία χρόνια οι προσπάθειες για την παραγωγή ενέργειας με χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα εντείνονται όλο και περισσότερο τόσο στην Ευρώπη όσο και στον υπόλοιπο κόσμο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι στόχοι που τέθηκαν στη συμφωνία των Παρισίων, καθώς η ΕΕ μέχρι το 2050 επιθυμεί να γίνει η πρώτη κλιματικά ουδέτερη ήπειρος. Σύμφωνα με τα παραπάνω έχει προκύψει μια μεγάλη ζήτηση για την εγκατάσταση φωτοβολταϊκών μονάδων τα τελευταία χρόνια. Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζεται η εγκατεστημένη φωτοβολταϊκή ισχύς σε GW έως το 2016 (μπλε μπάρες) και μελλοντικές προβλέψεις για τα επόμενα χρόνια (γκρίζες μπάρες).



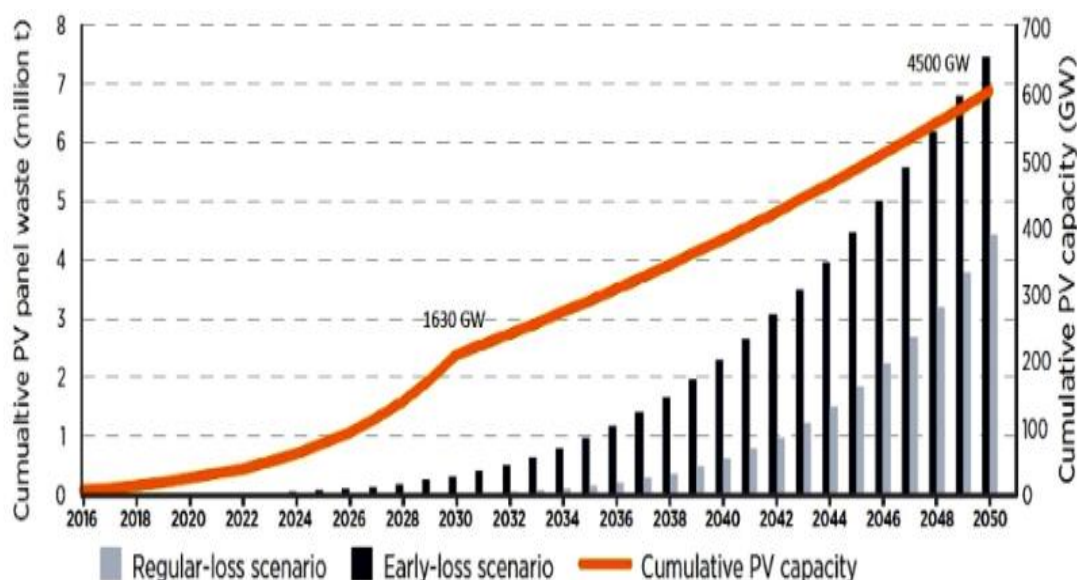
Διάγραμμα 2 : Παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύς φωτοβολταϊκής ηλιακής ενέργειας. Δεδομένα από την SolarPower Europe (2017)

Το μεγαλύτερο ποσοστό εγκατεστημένων φωτοβολταϊκών αποτελείται από πολυκρυσταλλικό πάνελ πυριτίου σε ποσοστό 51% ενώ σε εξίσου μεγάλο ποσοστό κυμαίνεται και το μονοκρυσταλλικό πάνελ πυριτίου σε ποσοστό 41% (Chowdhury, et al., 2020).



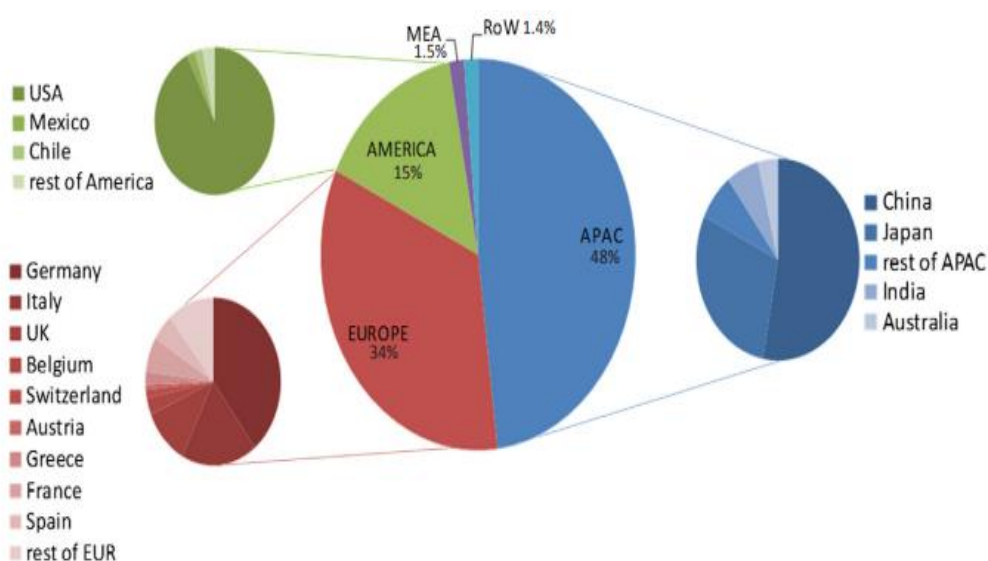
Διάγραμμα 3 : Μερίδιο αγοράς φωτοβολταϊκών πάνελς ανά τύπο τεχνολογίας (2014-2030)

Δεδομένου ότι οι φωτοβολταϊκές εγκαταστάσεις αναπτύχθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του '90 και έχουν διάρκεια ζωής 25 χρόνια, αναμένεται δραματική αύξηση λόγω του τέλους του κύκλου ζωής των φωτοβολταϊκών γύρω στο 2025 (Flavia C.S.M. Padoan*, Pietro Altimari, Francesca Pagnanell). Αυτό το γεγονός έχει δημιουργήσει ανησυχίες για τον όγκο των αποβλήτων που θα δημιουργηθούν αλλά και τον τρόπο με τον οποίο μπορούν να διαχειριστούν μετά το πέρας του κύκλου ζωής τους. Επίσης μεγάλο ενδιαφέρον παρατηρείται στην προσπάθεια ανακύκλωσης των φωτοβολταϊκών καθώς και στην επίτευξη των στόχων που θέτει η ΕΕ για την εκχύλιση υλικών από τον σχετικό κανονισμό (ΕΕ,2012).



Διάγραμμα 4 : Τα εκτιμώμενα απόβλητα φωτοβολταϊκών μονάδων EoL παγκοσμίως (εκατομμύρια τόνοι) 2016–2050. (Chowdhury, et al., 2020)

Σύμφωνα με τα δεδομένα της Solar Power Europe (2017), η μεγαλύτερη εγκατεστημένη φωτοβολταϊκή ισχύς συναντάται στην APAC, στην συνέχεια ακολουθεί η Ευρώπη και τέλος οι Η.Π.Α .



Διάγραμμα 5 : Εγκατεστημένη φωτοβολταϊκή ισχύς ανά περιοχή (Solar Power Europe (2017))

2.8.1 Νομοθεσία σχετικά με τη διαχείριση φωτοβολταϊκών αποβλήτων

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την **Οδηγία 2012/19/ΕΕ** θέτει ως στόχο την αειφόρο ανάπτυξη η οποία συμπεριλαμβάνει την πρόληψη, επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση αλλά και εκχύλιση πολύτιμων υλικών των ΑΗΗΕ.

Η νομοθεσία που σχετίζεται με τη διαχείριση των φωτοβολταϊκών αποβλήτων εμφανίζει διαφορές ανά χώρα, ήπειρο αλλά ο βασικός σκοπός είναι η ελαχιστοποίηση, η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση των αποβλήτων. Στην Ε.Ε ισχύει ο παρακάτω κανονισμός που αφορά την εφαρμογή της οδηγίας που συμπεριλαμβάνει την εκχύλιση συγκεκριμένου ποσοστού μάζας του πάνελ αλλά και εκχύλιση ποσοστού συγκεκριμένων υλικών που βρίσκονται σε μικροποσότητες (π.χ σπάνιες γαίες). Επίσης, πρέπει να αφαιρούνται οι ακόλουθες ουσίες, μίγματα και κατασκευαστικά στοιχεία που αναφέρονται παρακάτω :

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

Πίνακας 1 : Μέθοδοι για ανάκτηση αργύρου από Φ/Β πάνελ 1^{ης} γενιάς στην διεθνή βιβλιογραφία

Πηγή	Μέθοδος για την ανάκτηση Αργύρου	Ποσοστό ανάκτησης Αργύρου
Dias et al.	Φυσικοχημική επεξεργασία με χρήση διαλύματος 64% HNO ₃ και 99% NaCl	94%
	Φυσική-θερμική επεξεργασία : τα απόβλητα αλέθονται, κοσκινίζονται, υποβάλλονται σε πυρόλυση στους 500 °C και εκπλένονται σε διάλυμα 64% HNO ₃ με 99% NaCl	92%
Savvilotidou et al.	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%
Łażewska et al.	Χημική επεξεργασία με HNO ₃ και NaOH 30 °C και 50 °C	91.54%, 99.99%
Zhao et al.	Με χρήση παλμών υψηλής τάσης	93.78%
Padoan et al.	Χημική επεξεργασία με HNO ₃	-
Klugmann et al.	Χημική επεξεργασία με HNO ₃ (65%) 150 ml HF (40%): 150 ml CH ₃ COOH (99.5%)	100% (απομάκρυνση)
Tammaro et al.	Θερμική επεξεργασία 600°C	-
Azeumoa et al.	Μηχανική επεξεργασία	-
	Θερμική-χημική επεξεργασία με τολουόλιο ως διαλύτη στους 60 °C	-
Rubino et al.	Χημική επεξεργασία (με διαλύτη)	-
	Θερμική επεξεργασία	-
	Θερμοχημική επεξεργασία (έκπλυση) με HNO ₃ , 1.5 N, 65% για 2 ώρες στους 60 °C	76.4%
(Larisse Suzy Silva de Oliveira, et al., 2019).	Θερμική επεξεργασία:	-
	Χημική επεξεργασία: χρησιμοποιώντας HNO ₃ , αναλογία στερεού/υγρού 0,05 g/mL, χωρίς ανάδευση, (1-10 mol/L) και εύρος θερμοκρασιών (25 °C - 60 °C) για 2 ώρες.	74%
	Χημική επεξεργασία: έκπλυση με HNO ₃ , 0.05 g/mL για 2 ώρες (55 °C)	100%
	Χημική επεξεργασία : χημική καταβύθιση με i) 0.1 mol/L Na ₂ CO ₃ ii) 37% HCL	48%, 99.93%
	Ηλεκτροχημική καταβύθιση αργύρου	99.98%

2.9 Υδροθερμική επεξεργασία για εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων

Ως υδροθερμική επεξεργασία ορίζεται η επεξεργασία ενός υλικού παρουσία νερού σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης είτε με προσθήκη αντιδραστηρίων, είτε όχι τα οποία βοηθούν στην επεξεργασία του υλικού. Η υδροθερμική επεξεργασία μπορεί να χωριστεί σε 2 κατηγορίες ανάλογα με την φάση που βρίσκεται το διάλυμα επεξεργασίας στην υδροθερμική επεξεργασία σε υποκρίσιμες συνθήκες νερού και σε υδροθερμική επεξεργασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες νερού. Ως κρίσιμη φάση μιας ουσίας χαρακτηρίζεται η θερμοκρασία στην οποία όσο και να αυξηθεί η πίεση δεν μπορεί να συμπιεστεί περαιτέρω. Η απόδοση της επεξεργασίας επηρεάζεται από τους εξής παράγοντες: τη συγκέντρωση του διαλύτη, την αναλογία υγρού-στερεού, τον χρόνο παραμονής, τη θερμοκρασία, την πίεση, καθώς και την ανάδευση του μίγματος, αλλά και το μέγεθος των στερεών. Η υδροθερμική επεξεργασία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα σε πολλές μελέτες, αλλά σε καμία δεν έχει γίνει αναφορά πειραματικής μελέτης για εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου σε φωτοβολταϊκά απόβλητα.

Μελετώντας την διεθνή βιβλιογραφία και πιο συγκεκριμένα στην μελέτη των (Tian, 2022), που έχει γίνει εφαρμογή για την ανάκτηση ινδίου και άλλων μετάλλων από υπολείμματα θερμών φίλτρων που περιείχαν υψηλή περιεκτικότητα σε θείο. Στη συγκεκριμένη μελέτη, σε φιάλη ζέσεως 1L έγινε προσθήκη ποσότητας στερεού NaOH (0.1 – 0.45 g/mL) και 400mL αποσταγμένου νερού και αναδεύτηκαν με ταχύτητα 400 rpm με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Έπειτα το δείγμα τοποθετήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος (45 – 85 °C) και γίνεται προσθήκη 150 g σε αντιδραστήρα υψηλής και συνεχόμενης ροής για χρονικό διάστημα από 10 έως 70 λεπτά. Τα αποτελέσματα του πειράματος ανέδειξαν ανάκτηση ινδίου 1700 g/t με ποσοστό ανάκτησης 99%. Ακόμη ανακτήθηκαν 10.94 g/t χρυσού, 125.81 g/t αργύρου, 15.18% ψευδάργυρου και 22.27% σιδήρου.

Σε άλλη μελέτη των (Zhang, 2020) εξετάστηκε η ανακύκλωση φωσφόρου με ταυτόχρονη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων που προέρχονταν από ιλύ υγρών αποβλήτων με την τεχνική της υδροθερμικής χουμοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, ποσότητα βιομάζας αναμιγνύεται με ιλύ που προέρχεται από υγρά απόβλητα και γίνεται προσθήκη KOH , Ca(OH)_2 και αλκαλικής τέφρας και τοποθετούνται στον υδροθερμικό αντιδραστήρα. Έπειτα όταν τελειώσει η υδροθερμική επεξεργασία είναι εφικτή η διάκριση του υγρού που προέρχεται από την ιλύ αλλά και των στοιχείων των βαρέων μετάλλων που είναι εμπλουτισμένα στα στερεά που θα οδηγηθούν για ανάκτηση σε βιομηχανικά άλατα με επακόλουθη επεξεργασία.

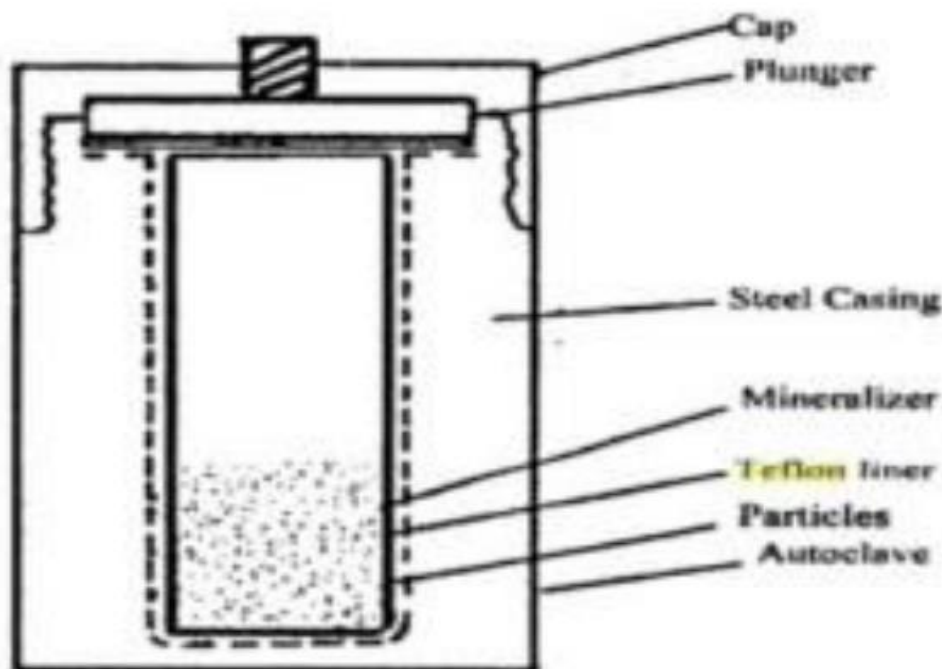
2.9.1 Υδροθερμική εκχύλιση σε ΑΗΗΕ

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζεται τα τελευταία χρόνια σχετικά με την μελέτη της υδροθερμικής επεξεργασίας για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων και σπάνιων γαιών σε ΑΗΗΕ. Παρακάτω θα γίνει αναφορά σε μελέτες που έχουν γίνει στην διεθνή βιβλιογραφία.

Στην μελέτη (Nayak, 2019), διαπιστώθηκε ότι τα φωτοκαταλυτικά νανοςύνθετα ZnO/CuO έχουν δημιουργηθεί με ανακύκλωση ηλεκτρικών εξαρτημάτων και πιο συγκεκριμένα από απόβλητα υποδοχών μνήμης που βρίσκονται στις πλακέτες των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Αρχικά γίνεται έκπλυση με νιτρικό οξύ και στην συνέχεια αλκαλική υδροθερμική επεξεργασία

με χρήση υπερκρίσιμου νερού για τη λήψη του νανοσύνθετου οξειδίου του μετάλλου με μορφολογία κελύφους - πυρήνα. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας έδειξαν πως το νανοσύνθετο που ανακτήθηκε είχε καλή φωτοκαταλυτική συμπεριφορά στο ορατό φως παρουσία H_2O_2 .

Σε άλλη έρευνα που μελετήθηκε από των (Zhao, 2018), αφορά την εφαρμογή της υδροθερμικής μεθόδου σε πλαστικά απόβλητα, που προέρχονται από ηλεκτρικές συσκευές. Τα προϊόντα της αντίδρασης ερευνήθηκαν ως προς τις ιδιότητές τους και τις μελλοντικές χρήσεις τους. Έτσι προέκυψαν μετρήσεις πέντε ειδών πλαστικών αποβλήτων (PC, HIPS, ABS, PP και PA6). Στην συνέχεια τα υδροθερμικά προϊόντα των ελαίων και των στερεών υπολειμμάτων αναλύθηκαν για την συμπεριφορά της πλάκας των προϊόντων και της καύσης. Στα έλαια βρέθηκαν ορισμένες χημικές πρώτες ύλες για παράδειγμα 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. Έπειτα, τα στερεά υπολείμματα υποβλήθηκαν σε ανάλυση DSC. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, όλα τα στερεά υπολείμματα είχαν μεγάλη βελτίωση της ενθαλπίας καύσης εκτός από του PA6. Ωστόσο, όλα τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα έλαια των αποβλήτων πλαστικών μετά από υδροθερμική επεξεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χημική πρώτη ύλη και τα στερεά υπολείμματα θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή ως δυνητικά καθαρά και αποτελεσματικά καύσιμα.



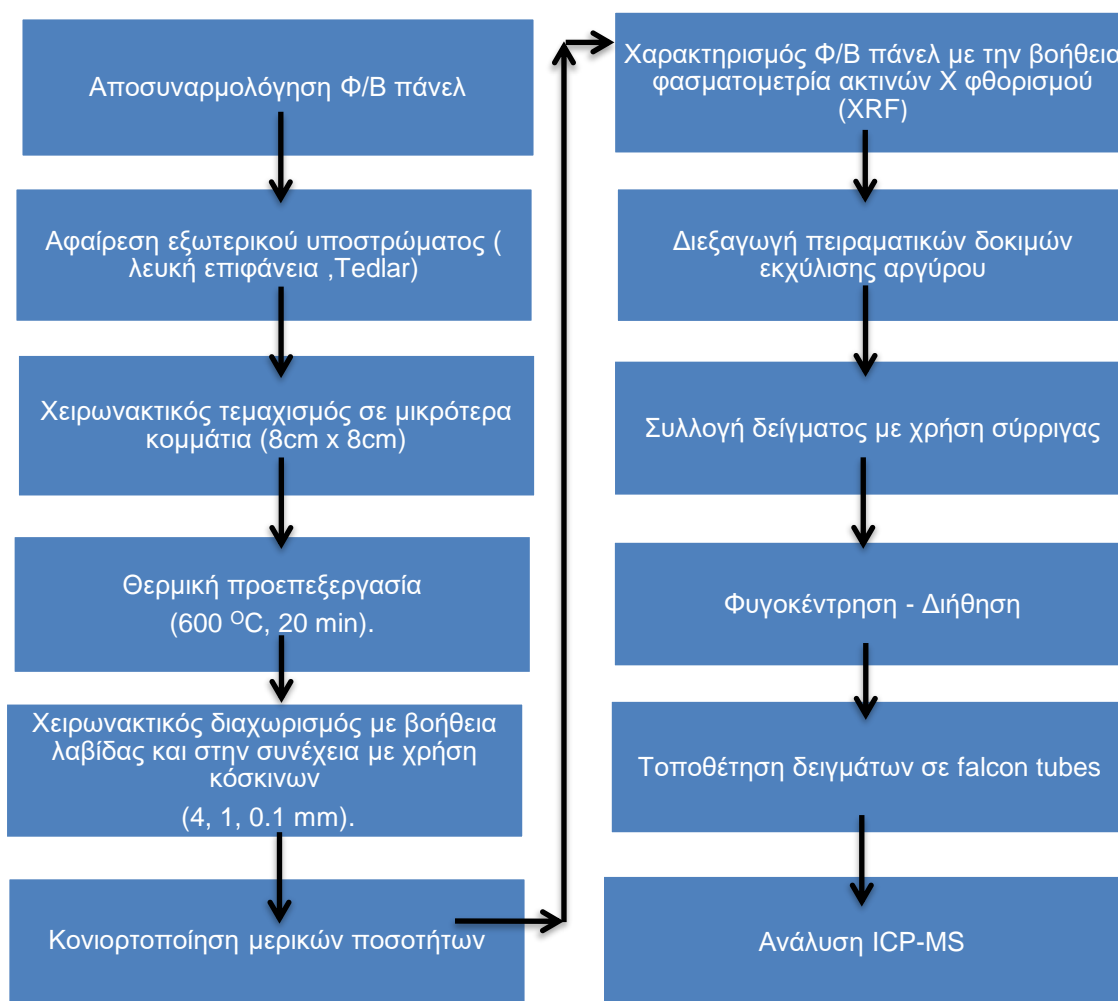
Εικόνα 24 : Διάταξη υδροθερμικού αντιδραστήρα

3 Πειραματικό Μέρος

3.1 Συλλογή φωτοβολταϊκού πάνελ

Αρχικά, οι ηλιακοί συλλέκτες που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία είναι μονοκρυσταλλικά ηλιακά πάνελ (Mono-Si) πρώτης γενιάς και συλλέχθηκαν από τοπική επιχείρηση που δραστηριοποιείται στα Χανιά. Τα συγκεκριμένα πάνελς είχαν οδηγηθεί ως φωτοβολταϊκά απόβλητα στην επιχείρηση καθώς είχε τελειώσει ο κύκλος ζωής τους. Όπως έχει ήδη προαναφερθεί μεγάλος όγκος φωτοβολταϊκών πάνελ εγκαταστάθηκαν τα τέλη της δεκαετίας του 90' και δεδομένου ότι ο χρόνος ζωής των φωτοβολταϊκών πρώτης γενιάς είναι τα 25 έτη, προκύπτει ότι η πλειοψηφία των φωτοβολταϊκών αποβλήτων θα χρειάζεται απόσυρση στο άμεσο μέλλον.

Η πειραματική προεπεξεργασία περιλαμβάνει τα εξής στάδια: προεπεξεργασία φωτοβολταϊκού, θερμική προεπεξεργασία (600 °C, για 20 min), διαχωρισμός των στοιχείων του φωτοβολταϊκού, κονιορτοποίηση των επιμέρους κομματιών του φωτοβολταϊκού πλαισίου. Στο Διάγραμμα 6 παρουσιάζονται όλα τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.



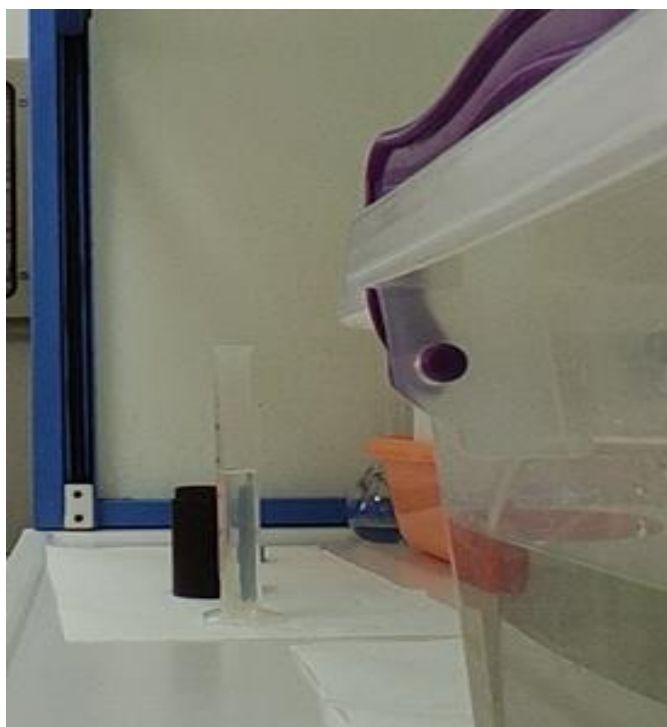
Διάγραμμα 6 : Πειραματική διαδικασία

3.2 Προεπεξεργασία φωτοβολταϊκών πάνελ για την διεξαγωγή των πειραμάτων

3.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων νιτρικού οξέος

Για την παρασκευή των διαλυμάτων που χρειάστηκαν στην υδροθερμική επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε νιτρικό οξύ με συγκέντρωση 14.57 M πυκνότητας 1.413 g/mL και μοριακού βάρους 63.01 g/mol. Για την παρασκευή του διαλύματος 2 M χρησιμοποιήθηκε ογκομετρική φιάλη 250 mL στην οποία αρχικά προστέθηκε 62.5 mL απιονισμένο νερό και στη συνέχεια η ποσότητα του νιτρικού οξέος συγκέντρωσης 14.57 M που χρειάστηκε η οποία αντιστοιχούσε σε 34.302 mL. Έπειτα, έγινε πλήρωση της φιάλης μέχρι τα 250 mL συμπληρώνοντας απιονισμένο νερό. Η δημιουργία των επόμενων διαλυμάτων προέκυψε με την βοήθεια του νόμου της αραίωσης του Ostwald γνωρίζοντας ότι ο τελικός όγκος ισούται με 250 ML και παρασκευάστηκαν διαλύματα με συγκέντρωση 1.5, 1.25, 1, 0.5 M. Παρακάτω παρουσιάζεται ο τύπος αραίωσης του Ostwald.

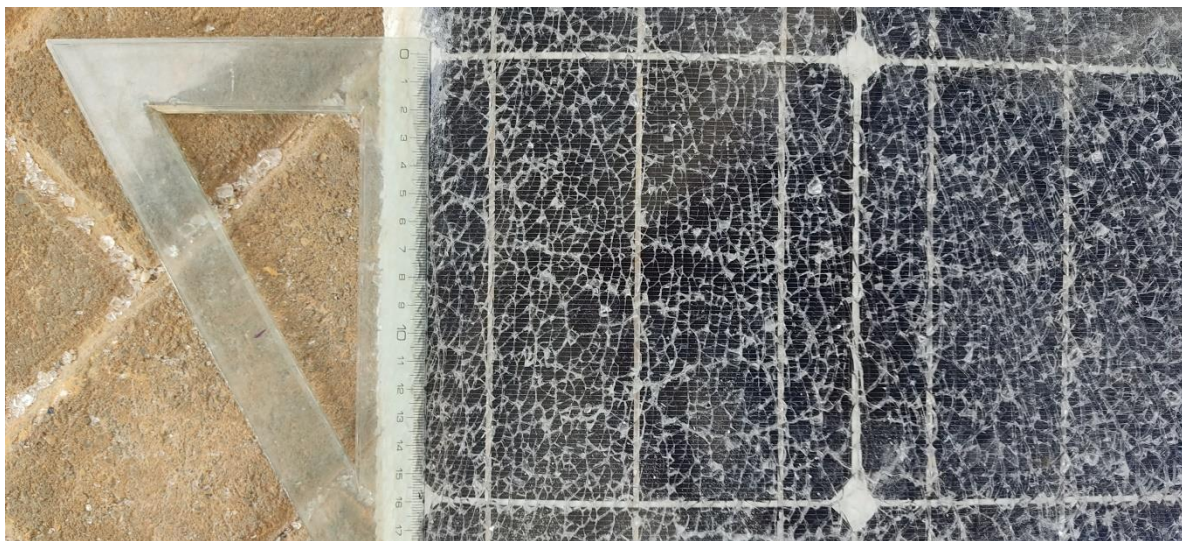
$$C_{\text{αρχικό}} \cdot V_{\text{αρχικό}} = C_{\text{τελικό}} \cdot V_{\text{τελικό}}$$



Εικόνα 25 : Παρασκευή διαλυμάτων νιτρικού οξέος

3.2.2 Προεπεξεργασία φωτοβολταϊκών

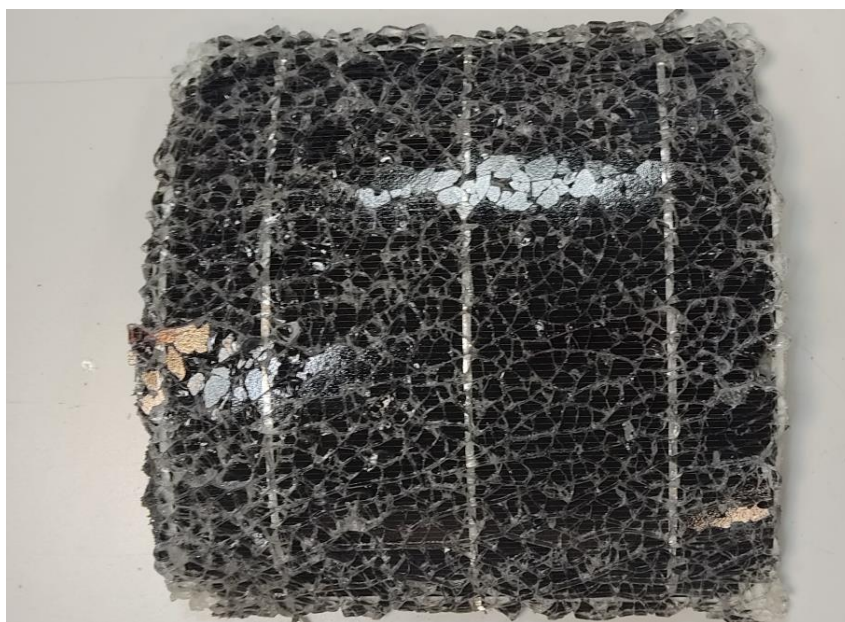
Το πρώτο στάδιο της προεπεξεργασίας των φωτοβολταϊκών αφορά την διαδικασία αποσυναρμολόγησης του πάνελ σε μικρότερα κομμάτια (16 cm x 16 cm). Στη συνέχεια, κόπηκαν σε επιμέρους μικρότερα συμμετρικά κομμάτια (8 cm x 8 cm) με τη βοήθεια των κατάλληλων εργαλείων (ψαλίδι, πριόνι,), ώστε να είναι ευκολότερη η διαχείριση τους στα επόμενα στάδια, αλλά και για να είναι αντιπροσωπευτική η αναλογία ημιαγωγού- κελιού- γυαλιού-EVA. Έπειτα, έγινε αποκόλληση της πίσω επιφάνειας του φωτοβολταϊκού, η οποία συνήθως έχει λευκό χρώμα και περιέχει Tedlar (polyvinylfluoride-πολυβινυλοφθορίδιο) και (polyethylene-terephthalate-Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο) ουσίες που κατά την καύση απελευθερώνουν επικίνδυνα αέρια συνεπώς κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνσή τους.



Εικόνα 26 : Κελί φωτοβολταϊκού πάνελ



Εικόνα 27 : Εργαστηριακή μέγγενη για την κοπή του Φ/Β πάνελ με τη χρήση ειδικού ψαλιδιού



Εικόνα 28 : Κελί ενός μονοκρυσταλλικού φωτοβολταϊκού πάνελ με διαστάσεις 16 cm χ 16 cm



**Εικόνα 29 : Αφαίρεση λευκής επιφάνειας του φωτοβολταϊκού η οποία περιέχει την χημική ένωση
Tedlar (πολυβινυλοφθορίδιο)**

3.2.3 Θερμική προεπεξεργασία

Κατά το στάδιο της θερμικής προεπεξεργασίας τα δείγματα ξανά κόπηκαν σε κομμάτια (3.0 x 3.0 cm) και τοποθετήθηκαν σε ειδικά σκεύη και στη συνέχεια σε προθερμασμένο φούρνο (controller b 170 Nabertherm) στους 600 °C για χρονικό διάστημα 20 λεπτών, με σκοπό να αποτεφρωθεί η πλαστική στρώση (EVA) που βρίσκεται πάνω και κάτω από το ηλιακό πάνελ. Μετά το πέρας του χρόνου, γίνεται απομάκρυνση των σκευών από τον φούρνο με ειδική λαβίδα και με χρήση γαντιών υψηλής θερμικής προστασίας. Έπειτα, τα δείγματα ζυγίζονται πριν και μετά τη θερμική διαδικασία για να υπολογιστεί η μάζα του EVA που απομακρύνθηκε λόγω της καύσης. Επιπρόσθετα, με τη θερμική προεπεξεργασία καίγονται και οι κόλλες γεγονός που μας διευκολύνει στον διαχωρισμό των υλικών και κυρίως του γυαλιού.



Εικόνα 30 : Ζύγιση των δειγμάτων



Εικόνα 31 : Τοποθέτηση δειγμάτων σε κλίβανο

Στην Εικόνα 32 γίνεται αντιληπτό ότι έχουν καεί οι κόλλες το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την αποκόλληση του γυαλιού, του EVA και των ημιαγωγών από το μονοκρυσταλλικό πάνελ.



Εικόνα 32 : Δείγματα μετά την αποτέφρωση και αποκόλληση των υλικών



Εικόνα 33 : Τα υλικά μετά από την θερμική επεξεργασία

3.2.4 Διαχωρισμός των στοιχείων του φωτοβολταϊκού

Σε αυτό το στάδιο εφόσον το δείγμα έχει υποστεί θερμική επεξεργασία γίνεται ένας διαχωρισμός αρχικά με την χρήση τριών κοσκίνων με διάμετρο ανοιγμάτων (4, 1 , 0.1 mm). Η κοσκίνιση ξεκίνησε από το κόσκινο μεγαλύτερης διαμέτρου οπών για να αφαιρεθούν κυρίως μεγαλύτερα κομμάτια γυαλιού. Στη συνέχεια με τη χρήση του δεύτερου κοσκίνου αφαιρούνται μικρότερα κομμάτια γυαλιού, κομμάτια ημιαγωγού και κελίου του φωτοβολταϊκού. Στη συνέχεια, εφόσον γίνει μετακίνηση του δείγματος σε καθαρό αλουμινόχαρτο γίνεται διαχωρισμός χειρωνακτικά αλλά και με τη βοήθεια λαβίδας, ώστε να διαχωριστεί περαιτέρω το γυαλί από τα κελία του φωτοβολταϊκού. Τέλος, σε ξεχωριστά σακουλάκια αποθήκευσης συλλέγονται τα γυαλιά, τα κελία του πάνελ, αλλά και οι ημιαγωγοί.



Εικόνα 34 : Διαχωρισμός υλικών με την βοήθεια λαβίδας



Εικόνα 35 : Κόσκινο διαμέτρου (1mm)



Εικόνα 36 : Κοσκίνισμα του στερεού δείγματος



Εικόνα 37 : Γυαλί μετά τον διαχωρισμό

3.2.5 Κονιορτοποίηση

Εφόσον ολοκληρωθεί ο διαχωρισμός των υλικών, ακολουθεί η κονιορτοποίηση των δειγμάτων με τη βοήθεια της συσκευής κονιορτοποίησης στερεών δειγμάτων pulverisette 19 FRITCH (Εικόνα 38), που είναι συνδεδεμένη με κυκλώνα Nabertherm (Εικόνα 39) και βρίσκεται στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αρχικά καθαρίστηκε η συσκευή και τοποθετήθηκε μερικό δείγμα ώστε να απομακρυνθούν εναπομείναντα υλικά από προηγούμενη χρήση. Έπειτα, γίνεται άλεση του φωτοβολταϊκού κελιού και των ημιαγωγών τα οποία συλλέγονται σε ένα γυάλινο δοχείο και φυλάσσονται σε ξεχωριστά σακουλάκια αποθήκευσης. Για τη σωστή εκτέλεση του πειράματος γινόταν συνεχώς καθαρισμός των εξαρτημάτων μετά από κάθε άλεσμα προκειμένου να αναμειγνύονται όσο το δυνατόν λιγότερο τα υλικά μεταξύ τους. Επιπλέον, πριν και μετά από κάθε διαδικασία κονιορτοποίησης γινόταν ζύγιση της ποσότητας για να δούμε τις απώλειες που προκύπτουν από την συγκεκριμένη διεργασία.



Εικόνα 38 : Εγκατάσταση συσκευής κονιορτοποίησης του εργαστηρίου επικίνδυνων και τοξικών αποβλήτων πολυτεχνείου Κρήτης



Εικόνα 39 : Τοποθέτηση του δείγματος για κονιορτοποίηση

3.3 Υδροθερμική επεξεργασία

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων της υδροθερμικής επεξεργασίας παρασκευάστηκαν διαλύματα νιτρικού οξέος HNO_3 με συγκέντρωση (0.5, 1, 1.5, 2 N). Στη συνέχεια, στο δοχείο του υδροθερμικού αντιδραστήρα προστέθηκαν 3 g ή 2.5 g ή 1.5 g φωτοβολταϊκού. Στα 3 g που προστέθηκαν στο δοχείο αντιστοιχούν 2.5 g ημιαγωγού και 0.5g κελιού ενώ στα 2.5 g αντιστοιχούν 2,08 g ημιαγωγού και 0.42 g κελιού τέλος στα 1.5 g αντιστοιχούν 1.25 g ημιαγωγού και 0.25 g κελιού. Οι αναλογίες αυτές προέκυψαν από τη μάζα κάθε τετραγώνου διαστάσεων 8.0 x 8.0 cm φωτοβολταϊκού ώστε σε συνδυασμό με την προσθήκη 30 ml νιτρικού οξέος να προκύπτει αναλογία υγρού - στερεού (10:1, 15:1, 20:1). Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται για ανάδευση για 20 λεπτά σε ταχύτητα 200 rpm στην τράπεζα ανάδευσης. Όταν τελειώσει η ανάδευση το δείγμα τοποθετείται στο μεταλλικό σκεύος σφραγίζεται και μεταφέρεται στο φούρνο σε θερμοκρασία (25 , 45 , 100 , 120 , 140 °C) για (30 , 75 , 120 , 240 , 360 , 480 , 600 , 1400 min). Όταν ο υδροθερμικός αντιδραστήρας φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μεταφέρεται στον απαγωγό και αφαιρείται το καπάκι.

Τα κύρια μέρη του υδροθερμικού αντιδραστήρα αποτελούνται από τα εξής :

- Κυλινδρικό περίβλημα και κεφαλή από ανοξείδωτο χάλυβα, το οποίο αποτρέπει τη διαρροή και τη δημιουργία ρύπανσης
- Θάλαμος υδροθερμικής αντίδρασης teflon, προστατευμένος από τη φθορά και τη γήρανση λόγω της χρήσης επιθετικών αντιδραστηρίων (μέγιστη θερμοκρασία, πίεση λειτουργίας και ρυθμός θέρμανσης-ψύξης 220 °C, 3 MPa και 5 °C/min αντίστοιχα).
- Μπουλόνι από ανοξείδωτο ατσάλι
- Δίσκοι από ανοξείδωτο ατσάλι



Εικόνα 40 : Κύρια μέρη του αντιδραστήρα του εργαστηρίου Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων Πολυτεχνείου Κρήτης



Εικόνα 41 : Τοποθέτηση υδροθερμικού αντιδραστήρα σε λεκάνη με κρύο νερό για ομαλή μείωση της θερμοκρασίας του μετά από την υδροθερμική επεξεργασία



Εικόνα 42 : Εσωτερικό δοχείο αντιδραστήρα

Μετά την υδροθερμική επεξεργασία και πριν τη διήθηση γίνεται φυγοκέντρωση του δείγματος. Τα δείγματα τοποθετούνται σε φιαλίδια και εισέρχονται στις ειδικές θήκες που υπάρχουν εσωτερικά του μηχανήματος σε αντιδιαμετρική διάταξη. Το δείγμα παραμένει για 10 min σε ταχύτητα 3500 rpm. Με τη συγκεκριμένη διεργασία επιτυγχάνεται η διαστρωμάτωση του δείγματος και είναι ορατή η καθίζηση των υλικών ενώ στο υπερκείμενο μένει ένα διαυγές υγρό.

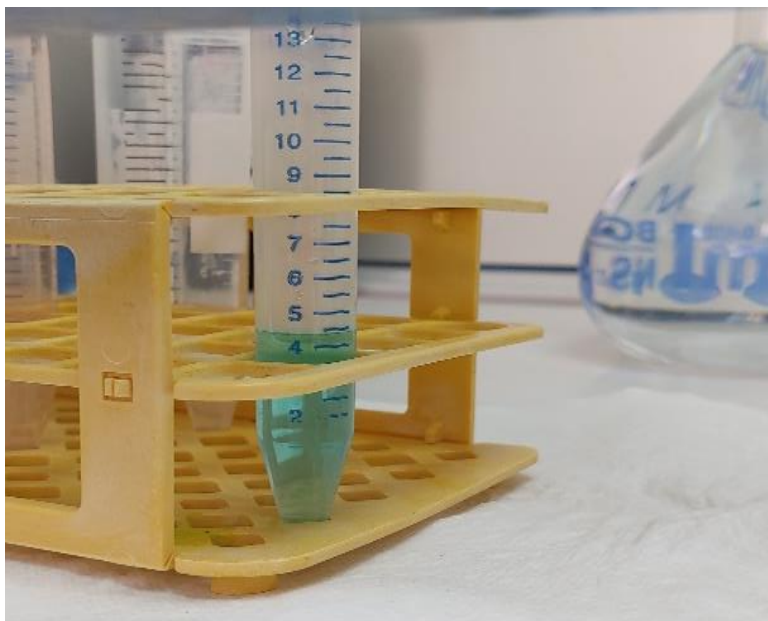


Εικόνα 43 : Εργαστηριακό όργανο για φυγοκέντρωση των δειγμάτων

Όπως είναι εμφανές στην Εικόνα 44 το δείγμα έχει καθιζάνει με αποτέλεσμα τα στερεά να βρίσκονται στον πυθμένα. Στη συνέχεια, με τη χρήση μιας σύριγγας γίνεται η συλλογή 4mL από το υγρό και με τη βοήθεια ενός φίλτρου διηθείται το υγρό σε μια φιάλη αποθήκευσης όπως φαίνεται στην Εικόνα 45.



Εικόνα 44 : Συλλογή δείγματος με την χρήση σύριγγας



Εικόνα 45 : Τοποθέτηση δειγμάτων σε (Falcon Tubes)

Επίσης γίνεται διήθηση του υπολειπόμενου δείγματος με τη βοήθεια ενός φίλτρου ώστε να γίνει απομάκρυνση των υγρών και να παραμείνουν μόνο τα στερεά κομμάτια του φωτοβολταϊκού πάνελ Εικόνα 46.



Εικόνα 46 : Μηχάνημα διήθησης



Εικόνα 47 : Δείγμα μονοκρυσταλλικού κελιού μετά από διήθηση

Έπειτα, το φίλτρο τοποθετείται για ξήρανση για 24 ώρες σε θερμοκρασία 100 °C. Μετά την ξήρανση αφαιρείται από το φίλτρο το δείγμα το οποίο βρίσκεται πλέον σε στερεή μορφή και τοποθετείται σε σακουλάκια αποθήκευσης για χρήση σε μελλοντικές αναλύσεις.



Εικόνα 48 : Δείγμα μονοκρυσταλλικού κελιού μετά ξήρανση

3.3.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Ο πειραματικός σχεδιασμός έγινε όπως φαίνεται και στην Εικόνα 49 έγινε με τη βοήθεια της μεθόδου Response Surface Methodology (Box Becken design), είναι μια αποτελεσματική μεθοδολογίας απόκρισης επιφάνειας. Αφορά την συλλογή μαθηματικών και στατιστικών μεθόδων, με στόχο τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών για μια πειραματική διαδικασία και τον καθορισμό της περιοχής του χώρου και των παραγόντων στην οποία ικανοποιείται βέλτιστη λειτουργία. Εξερευνά τρία επίπεδα ανά παράγοντα, αλλά αποφεύγει τις γωνίες του χώρου και περιλαμβάνει έναν συνδυασμό κεντρικών και ακραίων επιπέδων. Ο BBD συνδυάζει ένα κλασματικό παραγοντικό σχεδιασμό με ατελής σχεδιασμούς κατά μπλοκ, κατά τέτοιο τρόπο ώστε να προκύπτουν σχεδιασμοί περιστρέψιμοι ή σχεδόν περιστρέψιμοι. Για τον στατιστικό ποιοτικό έλεγχο έγινε ανάλυση των αποτελεσμάτων με χρήση του minitab ώστε να γίνει ορθός πειραματικός σχεδιασμός. Με την χρήση του συγκεκριμένου προγράμματος δημιουργήθηκαν μερικά από τα γραφήματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία οι μεταβλητές που εξετάστηκαν είναι οι εξής: η συγκέντρωση του HNO_3 , ο χρόνος, η θερμοκρασία και η αναλογία υγρού-στερεού του δείγματος. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να μειωθεί σημαντικά ο όγκος των πειραμάτων που θα έπρεπε να γίνουν. Έτσι εξοικονομήθηκαν χρόνος, πόροι και ενέργεια, ενώ μειώθηκε ο όγκος των εργαστηριακών απόβλητων.

Create Response Surface Design - Display Available Designs										
Available Response Surface Designs (with Number of Runs)										
Design		Factors								
		2	3	4	5	6	7	8	9	
Central Composite full	unblocked	13	20	31	52	90	152			
	blocked	14	20	30	54	90	160			
Central Composite half	unblocked				32	53	88	154		
	blocked				33	54	90	160		
Central composite quarter	unblocked							90	156	
	blocked							90	160	
Box-Behnken	unblocked		15	27	46	54	62			
	blocked			27	46	54	62			

HelpOK

Εικόνα 49: Μέθοδος Box Behnken design

3.4 Πρώτη σειρά πειραμάτων

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η 1^η σειρά πειραμάτων όπως προέκυψε από τον πειραματικό σχεδιασμό που ακολουθήθηκε. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν είναι η συγκέντρωση, η θερμοκρασία ο χρόνος παραμονής και η αναλογία υγρού – στερεού σε αλεσμένο δείγμα.

Πίνακας 2 : 1^η Σειρά πειραμάτων

Σειρά πειραμάτων	Συγκέντρωση (N)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)	Αναλογία υγρού - στερεού
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

3.5 Δεύτερη σειρά πειραμάτων

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται η 2^η σειρά πειραμάτων όπως προέκυψε από τον πειραματικό σχεδιασμό μετά την διεξαγωγή των πρώτων αποτελεσμάτων. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν είναι η συγκέντρωση, η θερμοκρασία ο χρόνος παραμονής, η αναλογία υγρού – στερεού, η χρήση αλεσμένου και μη αλεσμένου δείγματος και η ανάδευση του δείγματος.

Πίνακας 3 : 2^η Σειρά πειραμάτων

Σειρά πειραμάτων	Συγκέντρωση (N)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)	Αναλογία υγρού - στερεού	Μη αλεσμένο πάνελ	Agitation (200rpm)
28	2	120	25	10		✓
29	2	120	45	10		✓
30	2	360	25	10		✓
31	2	240	25	10		✓
32	2	360	45	10		✓
33	2	240	45	10		✓
34	2	1440	25	10		✓
35	2	1440	45	10		✓
36	2	360	45	10	✓	✓
37	2	600	45	10	✓	✓
38	2	1440	45	10	✓	✓

3.6 Τρίτη σειρά πειραμάτων

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται η 3^η σειρά έγινε δοκιμή με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου H₂O₂. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν είναι η συγκέντρωση, η θερμοκρασία ο χρόνος παραμονής, η αναλογία υγρού – στερεού, η χρήση αλεσμένου και μη αλεσμένου δείγματος και η ανάδευση του δείγματος.

Πίνακας 4 : 3^η Σειρά πειραμάτων

Σειρά πειραμάτων	Συγκέντρωση (N)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)	Αναλογία υγρού-στερεού	Μη αλεσμένο πάνελ	Ανάδευση (200 rpm)
39	2	30	45	10		✓
40	2	60	45	10		✓
41	2	90	45	10		✓
42	2	30	45	10	✓	✓
43	2	60	45	10	✓	✓
44	2	90	45	10	✓	✓
45	2	120	45	10	✓	✓

3.7.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων φωτοβολταϊκών κελιών και ημιαγωγού με φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού (XRF)

Η συγκεκριμένη τεχνολογία βασίζεται στην ένταση των κυμάτων ακτινοβολίας προσδιορίζοντας τις συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (Κολοσιώνης, 2020) (Μαυρογιάννη, 2018). Κατά την πειραματική διαδικασία έγινε χρήση φασματομετρίας ακτίνων Χ φθορισμού XRF Εικόνα 51 για να εκτιμηθούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων τόσο του ημιαγωγού, όσο και του κελιού του φωτοβολταϊκού που βρίσκονταν σε στερεή μορφή. Μετά το πέρας του χαρακτηρισμού κρίθηκε απαραίτητο να προσδιορισθεί η μάζα των κελιών και των ημιαγωγών του δείγματος. Αρχικά, για να γίνει ο προσδιορισμός των συστατικών μετρήθηκε η επιφάνεια ενός κελιού από το φωτοβολταϊκό το οποίο είχε διαστάσεις 16 x 16 cm. Για την διευκόλυνση των πειραματικών μετρήσεων αλλά και την εξοικονόμηση του υλικού, το κελί κόπηκε ξανά σε 4 ίσα μέρη διαστάσεων 8.0 x 8.0 cm για να παραμείνουν οι αναλογίες ίδιες. Έπειτα, ακολούθησε η αφαίρεση της πίσω λευκής επιφάνειας και το δείγμα τοποθετήθηκε στο κλίβανο στους 600 °C για 20 min ώστε να καούν οι κόλλες, οι πλαστικές επιφάνειες και το EVA. Στη συνέχεια, έγινε διαχωρισμός των υλικών, ζυγίστηκαν και έτσι προέκυψαν οι αναλογίες των συστατικών ενός μονοκρυσταλικού φωτοβολταϊκού πάνελ. Στις συγκεκριμένες διαστάσεις Φ/Β βρήκαμε ότι η συνολική μάζα του κατά μέσο όρο είναι ίση με 141.448 g. Έπειτα, αφαιρέθηκε η πίσω λευκή επιφάνεια του Φ/Β η οποία κατά μέσο όρο ήταν 12.528g. Τέλος, η υπόλοιπη μάζα του πάνελ υπολογίστηκε σε 128.921g που θα οδηγηθεί σε θερμική επεξεργασία.



Εικόνα 51: Εργαστηριακό όργανο για τη φθορισμετρία (Spectro-X Lab Pro)

4 Αποτελέσματα

4.1 Χαρακτηρισμός φωτοβολταϊκού πάνελ

Στον Πίνακα 5 φαίνονται οι δοκιμές που έγιναν για την αποτύπωση της μάζας των υλικών που αποτελείται ένα πάνελ, χωρίς όμως τον υπολογισμό του Tedlar. Στον Πίνακα 6 απεικονίζονται οι μάζες των συστατικών, εκτός του Tedlar, που αποτελούν ένα φωτοβολταϊκό πάνελ. Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως μέσος όρος των τριών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών.

Πίνακας 5 : Προσδιορισμός συστατικών μετά από θερμική επεξεργασία

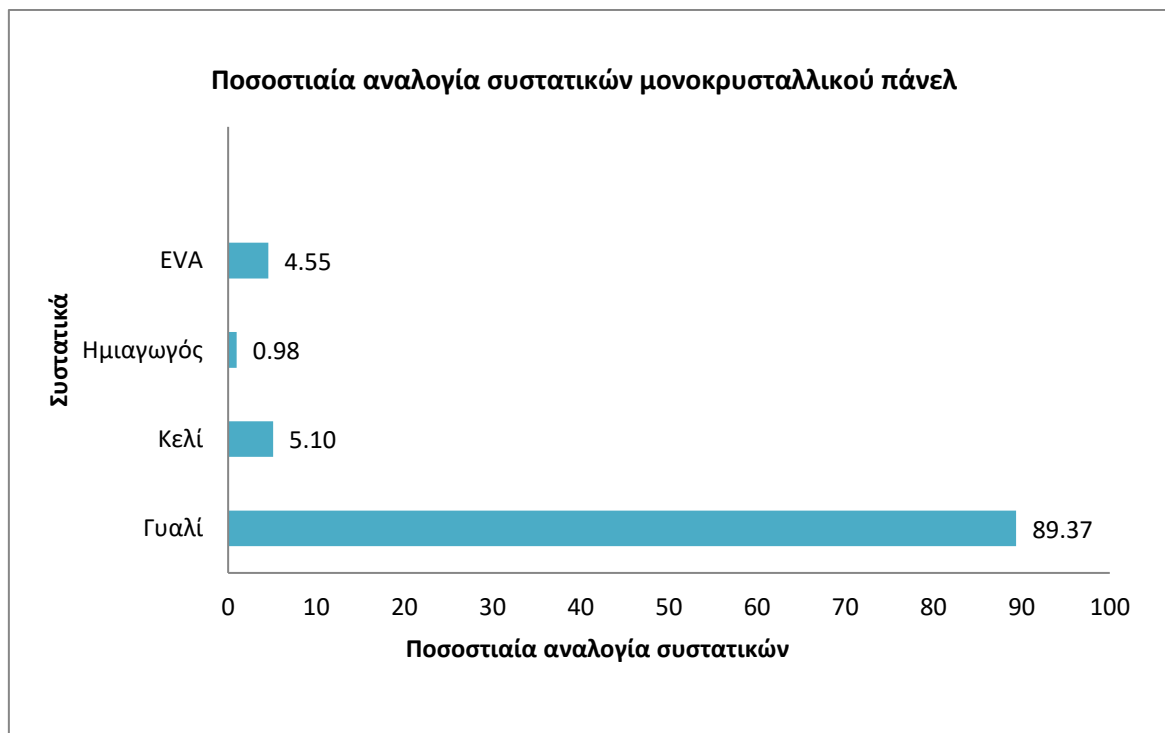
	Συνολική μάζα πάνελ + άσπρο οπισθόφυλλο (g)	Μόνο πάνελ (g)	Καθαρό κελί μετά από φούρνο (g)	Γυαλί μετά από φούρνο (g)	Ημιαγωγός μετά από φούρνο (g)	Συνολική μάζα μετά από φούρνο (g)
Δείγμα 1	141.436	129.623	6.800	116.019	1.366	124.184
Δείγμα 2	142.108	128.721	6.965	114.462	1.193	122.620
Δείγμα 3	140.803	128.420	5.957	115.164	1.217	122.338
Μέσος όρος	141.449	128.921	6.574	115.215	1.258	123.047

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται τα συστατικά ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ σε ποσοστά (w/w) %. Από τα συγκεκριμένα πάνελ έχει αφαιρεθεί η μάζα του Tedlar (λευκή επιφάνεια) πριν τη θερμική επεξεργασία.

Πίνακας 6 : Αποτύπωση συστατικών σε ποσοστό % ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ

Συστατικό	Ποσοστό (w/w) %
Γυαλί	89.37
Κελί	5.10
Ημιαγωγός	0.98
EVA	4.55
Σύνολο	100.00

Το *Διάγραμμα 7* αποτυπώνει τη σύσταση των υλικών που αποτελούν ένα μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό πάνελ, χωρίς όμως να υπολογίζεται η επιφάνεια του Tedlar, η οποία αφαιρέθηκε κατά την καύση. Όπως φαίνεται στο *Διάγραμμα 7* το μεγαλύτερο ποσοστό w/w % έχει το γυαλί και ακολουθεί το κελί, το EVA και τέλος ο ημιαγωγός. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν επιβεβαιώνονται και από τη διεθνή βιβλιογραφία. (Cynthia E. L. Latunussa, 2016)



Διάγραμμα 7 : Αποτύπωση συστατικών σε ποσοστό % ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ

Στον *Πίνακα 7* παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που έγιναν για την αποτύπωση της μάζας των υλικών από τα οποία αποτελείται ένα μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό πάνελ. Στον *Πίνακα 7* παρατίθενται οι μάζες όλων των συστατικών, εκτός του Tedlar, που αποτελούν ένα φωτοβολταϊκό πάνελ. Τα αποτελέσματα εκφράζουν τον μέσο όρο των τριών επαναλήψεων των μετρήσεων που διεξήχθησαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Πίνακας 7 : Προσδιορισμός συστατικών μετά από θερμική επεξεργασία συμπεριλαμβανομένου της μάζας του Tedlar

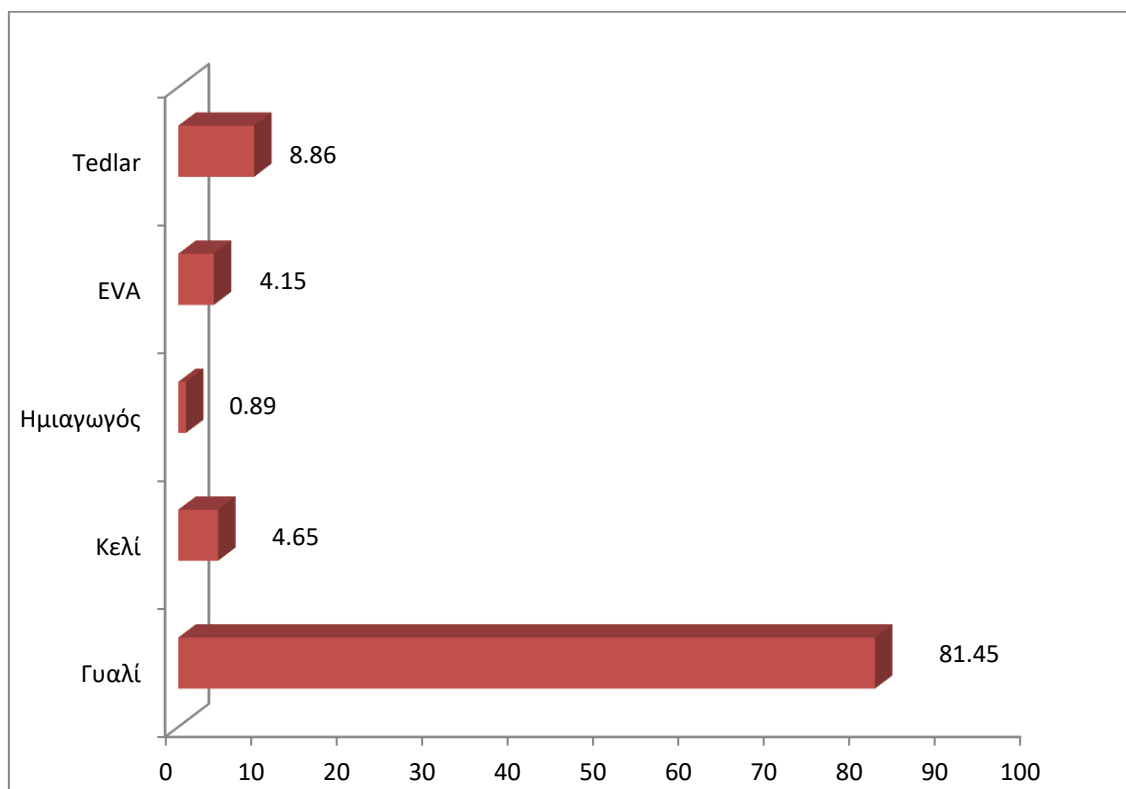
	Συνολική μάζα πάνελ μαζί άσπρο οπισθόφυλλο (g)	Μόνο πάνελ (g)	Μόνο άσπρο οπισθόφυλλο (g)	Καθαρό κελί μετά από φούρνο (g)	Γυαλί μετά από φούρνο (g)	Ημιαγωγός μετά από φούρνο (g)	Συνολική μάζα μετά από φούρνο (g)	Tedlar άσπρο οπισθόφυλλο (g)
Δείγμα 1	141.436	129.623	11.813	6.800	116.019	1.366	124.184	11.8134
Δείγμα 2	142.108	128.721	13.387	6.965	114.462	1.193	122.620	13.3866
Δείγμα 3	140.803	128.420	12.383	5.957	115.164	1.217	122.338	12.3826
Μέσος όρος	141.449	128.921	12.528	6.574	115.215	1.258	123.047	12.5275

Στον Πίνακα 8 συνοψίζονται οι μάζες όλων των συστατικών που αποτελούν ένα φωτοβολταϊκό πάνελ συμπεριλαμβανομένης της μάζας του Tedlar και εκφρασμένα σε ποσοστά (w/w) %. Τα αποτελέσματα έχουν προκύψει από τον μέσο όρο των μετρήσεων που έγιναν κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Συστατικό	Ποσοστό (w/w) %
Γυαλί	81.45
Κελί	4.65
Ημιαγωγός	0.89
EVA	4.15
Tedlar	8.86

Πίνακας 8 : Αποτύπωση συστατικών σε ποσοστό % ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ

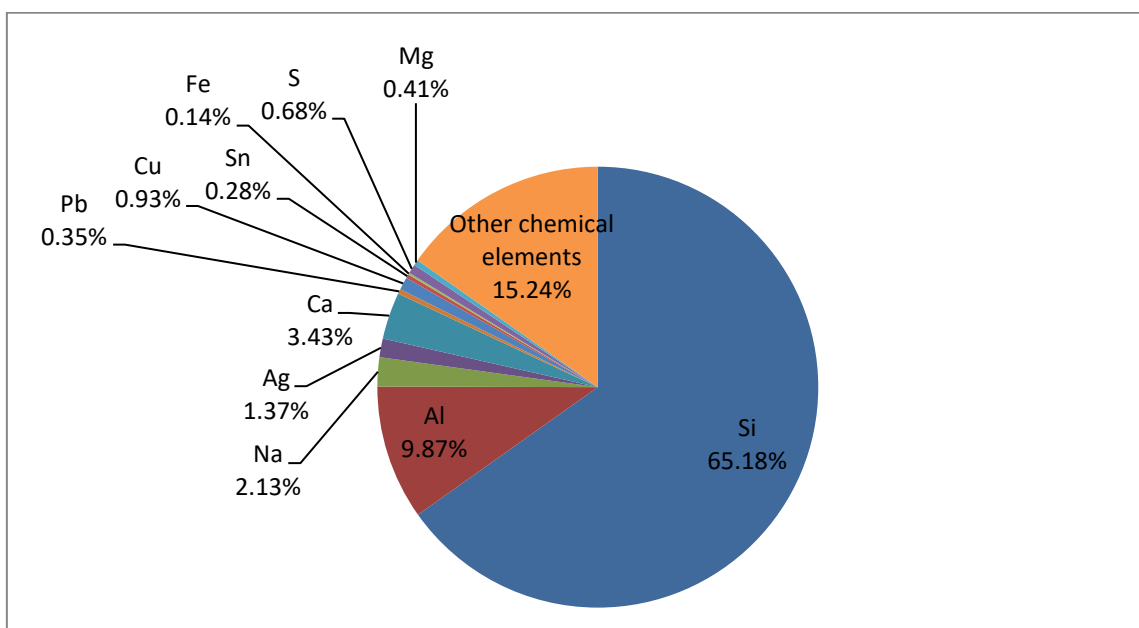
Το Διάγραμμα 8 αποτυπώνει τη σύσταση των υλικών που αποτελείται ένα μονοκρυσταλλικό φωτοβολταϊκό πάνελ. Όπως φαίνεται, το μεγαλύτερο ποσοστό w/w % καταλαμβάνει το γυαλί, ακολουθεί το Tedlar, το κελί, το EVA και τέλος ο ημιαγωγός. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι παρόμοια με αυτά που συναντώνται σε παρόμοιες μελέτες στην διεθνή βιβλιογραφία. (Cynthia E. L. Latunussa, 2016)



Διάγραμμα 8 : Αποτύπωση συστατικών σε ποσοστό % ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ μαζί με το Tedlar

4.1.1 Προσδιορισμός χημικών στοιχείων που περιέχονται στα φωτοβολταϊκά

Στον Πίνακα 9 και στο Διάγραμμα 9 απεικονίζονται ποσοστιαία τα χημικά στοιχεία του κελίου ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ. Όπως, φαίνεται από το Διάγραμμα 9 το πυρίτιο (Si) αποτελεί το πλέον άφθονο στοιχείο στο κελί ενός φωτοβολταϊκού πάνελ, με περιεκτικότητα που φτάνει το 65,180%. Ακολουθούν τα Al (9.866%), Na (2.130%), Ag (1.366%), Ca (3.431%), Pb (0.353%), Cu (0.926%), Sn (0.283%), Fe (0.137%), S(0.680%), Mg (0.408%) και τα λοιπά χημικά στοιχεία (other chemical elements (15.240%). Η υψηλή περιεκτικότητα των πάνελς σε πυρίτιο συμφωνεί με αντίστοιχες τιμές στη διεθνή βιβλιογραφία. (Theocharis et al. ,2022)

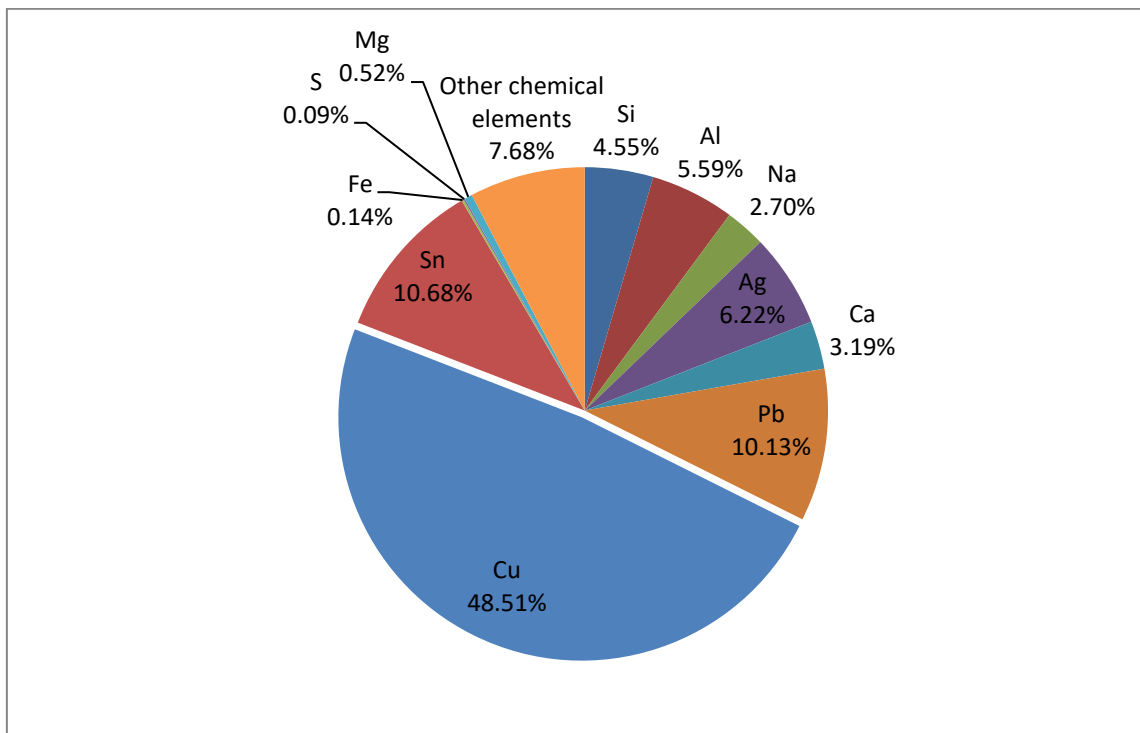


Διάγραμμα 9 : Αποτύπωση χημικών στοιχείων σε ποσοστό % των κελίων ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ

Πίνακας 9 : Ποσοστό χημικών στοιχείων μονοκρυσταλλικού πάνελ

Χημικό στοιχείο	Ποσοστό % w/w
Si	65.18
Al	9.866
Ca	3.431
Na	2.130
Ag	1.366
Cu	0.926
S	0.680
Mg	0.408
Pb	0.353
Sn	0.283
Fe	0.137
Other chemical elements	15.240

Ο Πίνακας 10 και το Διάγραμμα 10 απεικονίζουν το ποσοστό των χημικών στοιχείων που περιέχονται σε ένα ημιαγωγό μονοκρυσταλλικού πάνελ. Όπως, φαίνεται στο Διάγραμμα 10 τα στοιχεία με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες για τον ημιαγωγό είναι : Si (4.546%), Al (5.593%), Na (2.695%), Ag (6.223%), Ca (3.187%), Pb (10.130%), Cu (48.51%), Sn (10.68%), Fe (0.142%), S (0.094%), Mg (0.515%), other chemical elements (7.685%).



Διάγραμμα 10 : Αποτύπωση χημικών συστατικών ημιαγωγού σε ποσοστό % ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ.

Πίνακας 10 : Ποσοστό χημικών στοιχείων ημιαγωγού ενός μονοκρυσταλλικού πάνελ

Χημικό στοιχείο	Ποσοστό % w/w
Cu	48.51
Sn	10.68
Pb	10.13
Ag	6.223
Al	5.593
Si	4.546
Ca	3.187
Na	2.695
Mg	0.515
Fe	0.142
S	0.094
Other chemical elements	7.685

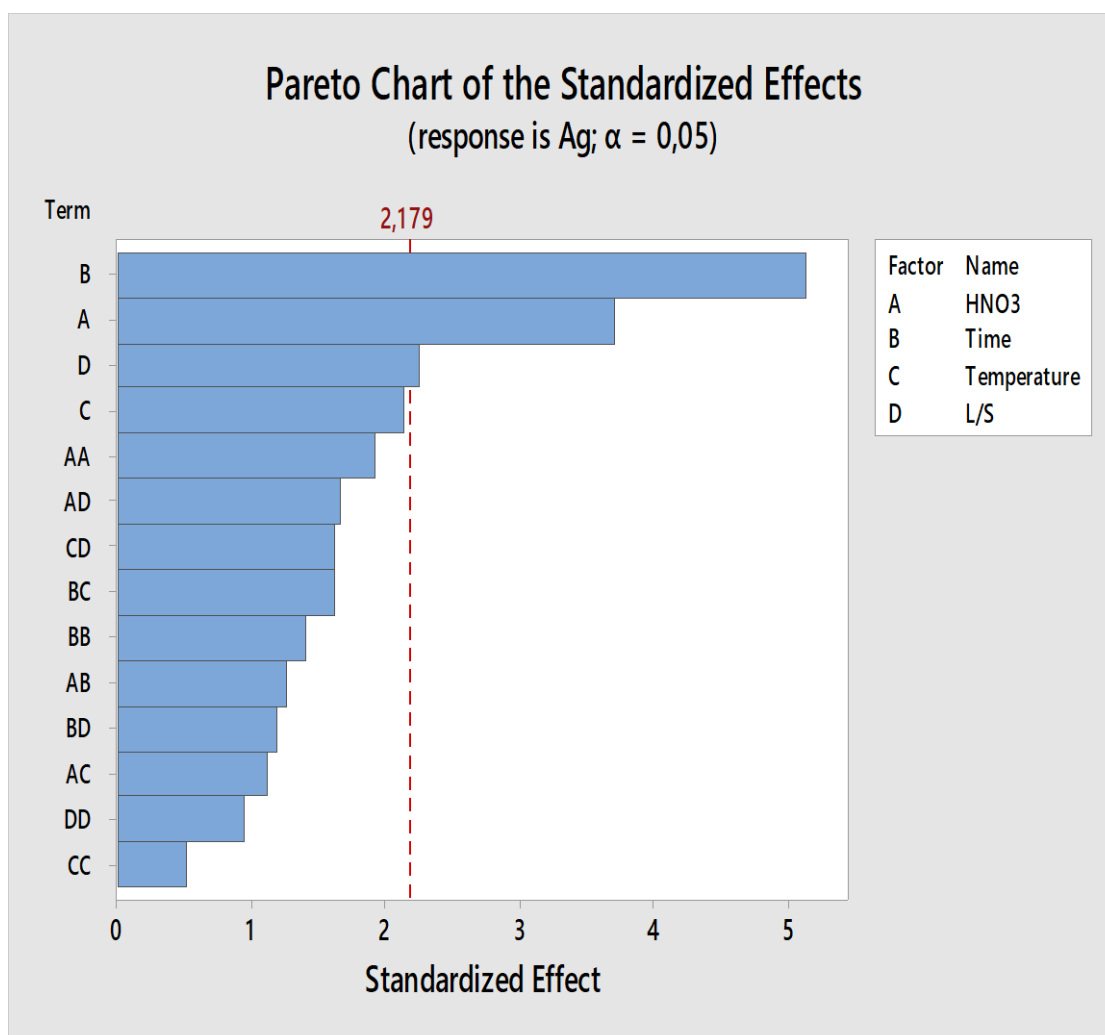
4.2 Σειρά πειραματικών μετρήσεων – αποτελέσματα ανάκτησης αργύρου

Στον παρακάτω Πίνακα 11 παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έγιναν για την εκχύλιση αργύρου με υδροθερμική επεξεργασία σε διάφορες συνθήκες. Όπως φαίνεται τα πειράματα βασίστηκαν σε 4 βασικούς άξονες : τη συγκέντρωση του HNO_3 , τον χρόνο παραμονής, τη θερμοκρασία και την αναλογία υγρού - στερεού. Επίσης, η δραστηριότητα κάθε παράγοντα στην εκχύλιση του αργύρου εκτιμήθηκε με τη βοήθεια του προγράμματος Response Surface Methodology (Box Becken design). Τα παρακάτω αποτελέσματα ανάκτησης αργύρου προέκυψαν από την ανάλυση με ICP – MS. Με την ανάλυση XRF βρέθηκε ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση αργύρου που μπορεί να ανακτηθεί ισούται με 3358.00 ppm και όλες οι ποσοστιαίες συγκρίσεις γίνονται βάσει της συγκεκριμένης μέτρησης. Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη εκχύλιση αργύρου για τις πρώτες πειραματικές μετρήσεις είναι στις συνθήκες **(1.5 N HNO_3 , 120 min, 120 °C με αναλογία υγρού - στερεού 10/1) και με μέγιστη τιμή 81.94%.**

Πίνακας 11 : Σειρά πειραματικών μετρήσεων

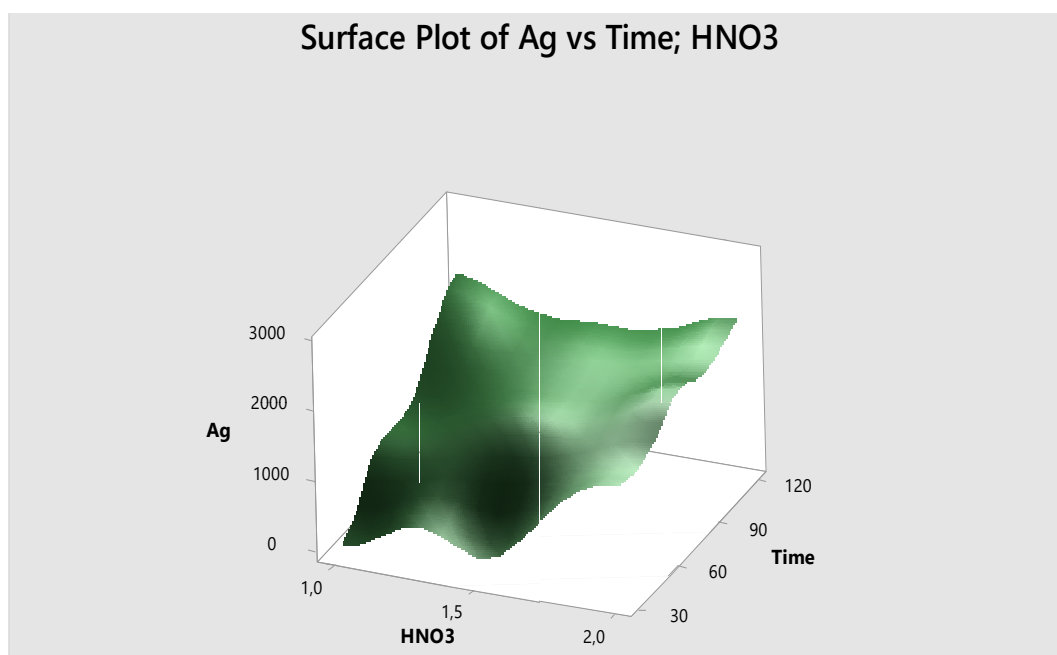
Σειρά πειραμάτων	Συγκέντρωση (N)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)	Αναλογία υγρού-στερεού	Απόδοση ανάκτησης αργύρου (%)
1	1.5	120	120	10	81.94
2	1.5	75	100	20	38.21
3	1.5	75	120	15	61.07
4	2	120	120	15	62.70
5	1.5	75	100	10	57.89
6	1	30	120	15	0.25
7	1.5	30	140	15	4.60
8	1.5	30	100	15	5.74
9	1	75	120	20	23.13
10	1.5	120	140	15	64.15
11	1	75	100	15	16.90
12	1.5	30	120	20	6.47
13	1.5	75	120	15	14.88
14	2	75	120	20	41.81
15	1.5	120	120	20	39.65
16	2	30	120	15	46.79
17	1.5	75	140	10	70.80
18	2	75	140	15	61.63
19	2	75	100	15	56.91
20	1.5	120	100	15	13.78
21	1.5	75	120	15	14.11
22	1	120	120	15	60.80
23	1.5	75	140	20	43.79
24	2	75	120	10	80.90
25	1	75	120	10	26.79
26	1	75	140	15	34.72
27	1.5	30	120	10	6.18

Στο *Διάγραμμα 11* εμφανίζεται η επίδραση κάθε παράγοντα στην εκχύλιση αργύρου (διάγραμμα Pareto). Όπως φαίνεται ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι ο χρόνος παραμονής. Στη συνέχεια, ακολουθεί η συγκέντρωση του οξέος και η αναλογία υγρού - στερεού. Τέλος, η θερμοκρασία, η οποία έχει τη μικρότερη επίδραση. Οι σημαντικότεροι παράγοντες είναι αυτοί που βρίσκονται δεξιά από τη διακεκομμένη κόκκινη γραμμή, ενώ οι μη σημαντικοί παράγοντες βρίσκονται από τα αριστερά της συγκεκριμένης γραμμής. Στα επόμενα πειράματα δόθηκε μεγαλύτερη έμφαση στον χρόνο παραμονής του δείγματος, αλλά και στη θερμοκρασία εφόσον παρατηρήθηκε ότι οι θερμοκρασίες (>100 °C) δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση. Σύμφωνα με τα παραπάνω προτιμήθηκε να επαναληφθεί το πείραμα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (<45 °C) για εξοικονόμηση περιβαλλοντικών και οικονομικών πόρων, καθώς θα γίνεται λιγότερη χρήση ενέργειας.

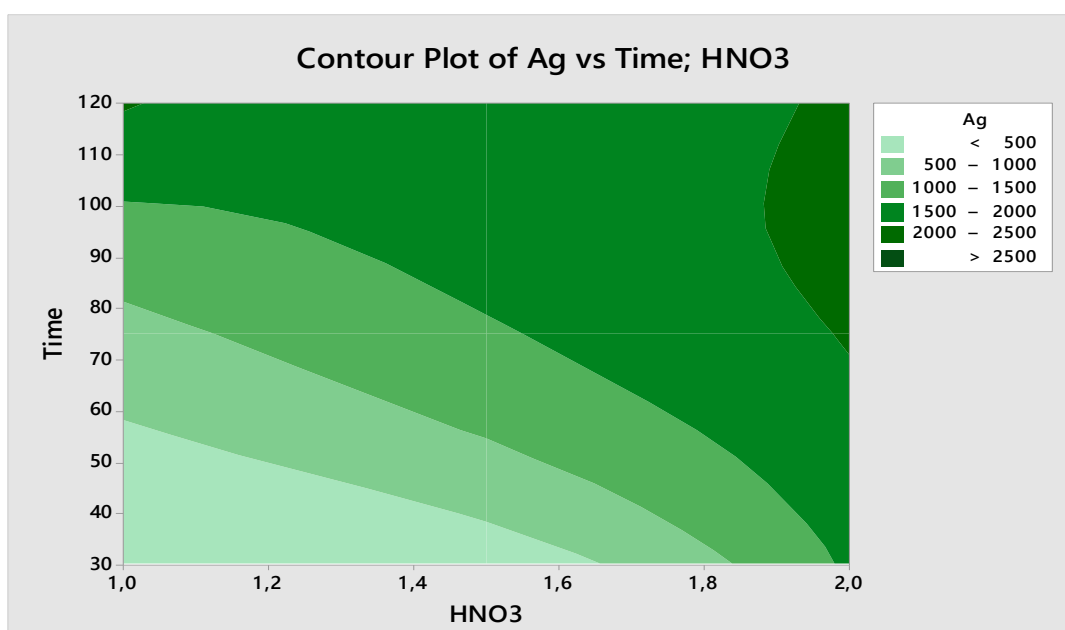


Διάγραμμα 11 : Παράγοντες που εξετάστηκαν για την αύξηση της ανάκτησης αργύρου

Στα Διαγράμματα 12 και 13 εμφανίζεται η επίδραση του χρόνου και της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος (HNO_3) στην εκχύλιση του αργύρου. Όπως φαίνεται και στο γράφημα όσο αυξάνεται η συγκέντρωση νιτρικού οξέος τόσο μεγαλύτερη είναι και η εκχύλιση αργύρου, η ίδια τάση παρατηρείται και με τον χρόνο παραμονής. Ο χρόνος παραμονής φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη επίδραση σε σχέση με την συγκέντρωση το HNO_3 όσον αφορά την εκχύλιση Ag. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς μεγαλύτερος χρόνος παραμονής δίνει τη δυνατότητα αντίδρασης και ανάκτησης μεγαλύτερων ποσοτήτων αργύρου. Επίσης, παρατηρείται ότι η θεώρηση μέγιστης συγκέντρωσης οξέος ίση με 2 N, είναι οριακή.

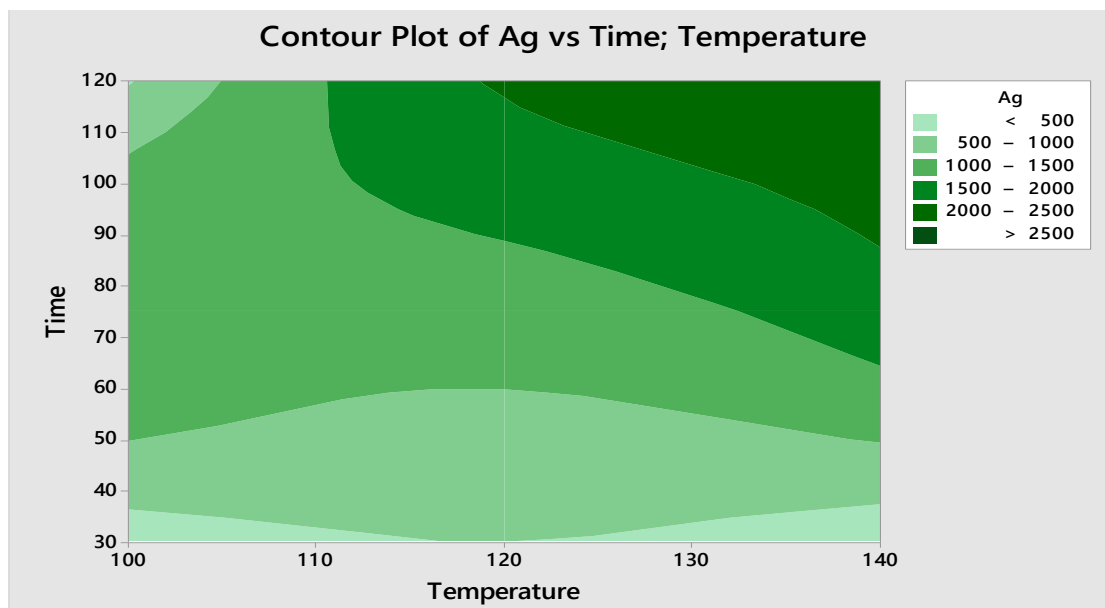


Διάγραμμα 12 : Επιφάνεια ανάκτησης αργύρου συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος

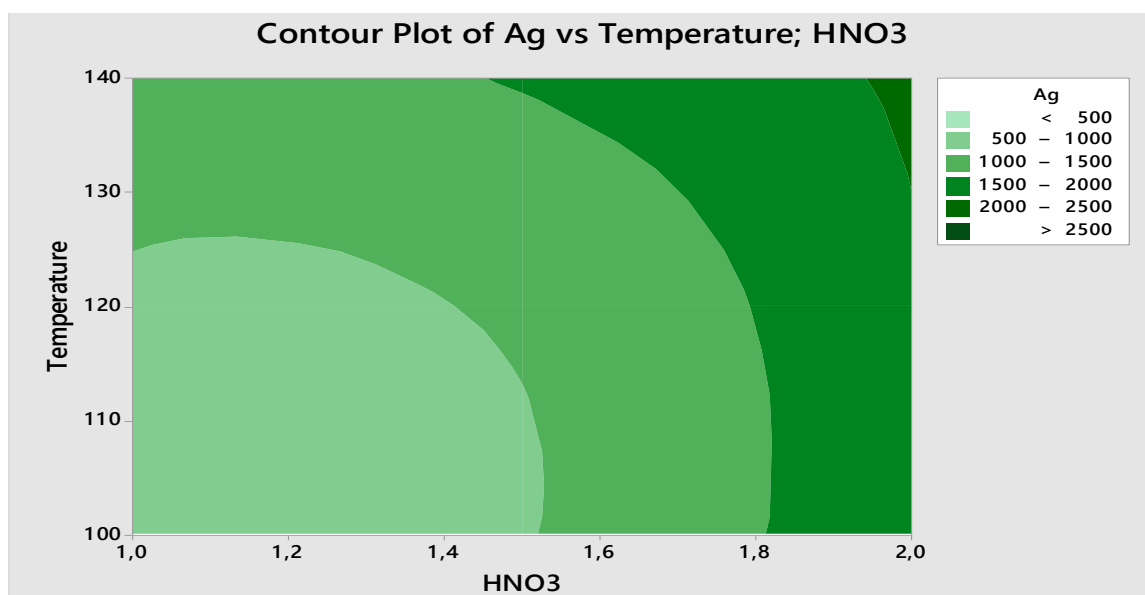


Διάγραμμα 13 : Ισοϋψείς ανάκτησης αργύρου συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος

Στα *Διαγράμματα 14 και 15* παρατηρείται η επίδραση της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου παραμονής στην εκχύλιση του αργύρου. Αρχικά, φαίνεται ότι, όπως και στα προηγούμενα διαγράμματα, όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής και η θερμοκρασία του δείγματος επιτυγχάνεται μεγαλύτερη εκχύλιση αργύρου. Όμως, όπως προαναφέρθηκε η θερμοκρασία δεν επηρεάζει σε τόσο μεγάλο βαθμό το δείγμα τουλάχιστον μέχρι τους 140 °C και έτσι επιλέχθηκε για εξοικονόμηση οικονομικών και ενεργειακών πόρων σε επόμενα πειράματα να μειωθεί η θερμοκρασία. Στο *Διάγραμμα 15* παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτερη σημασία φαίνεται να έχει η συγκέντρωση του νιτρικού οξέος σε σχέση με τη θερμοκρασία σχετικά με την επίδρασή τους για την εκχύλιση αργύρου. Η μέγιστη εκχύλιση επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία και συγκέντρωση νιτρικού οξέος (HNO₃).



Διάγραμμα 14 : Ισοϋψείς ανάκτησης αργύρου συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας



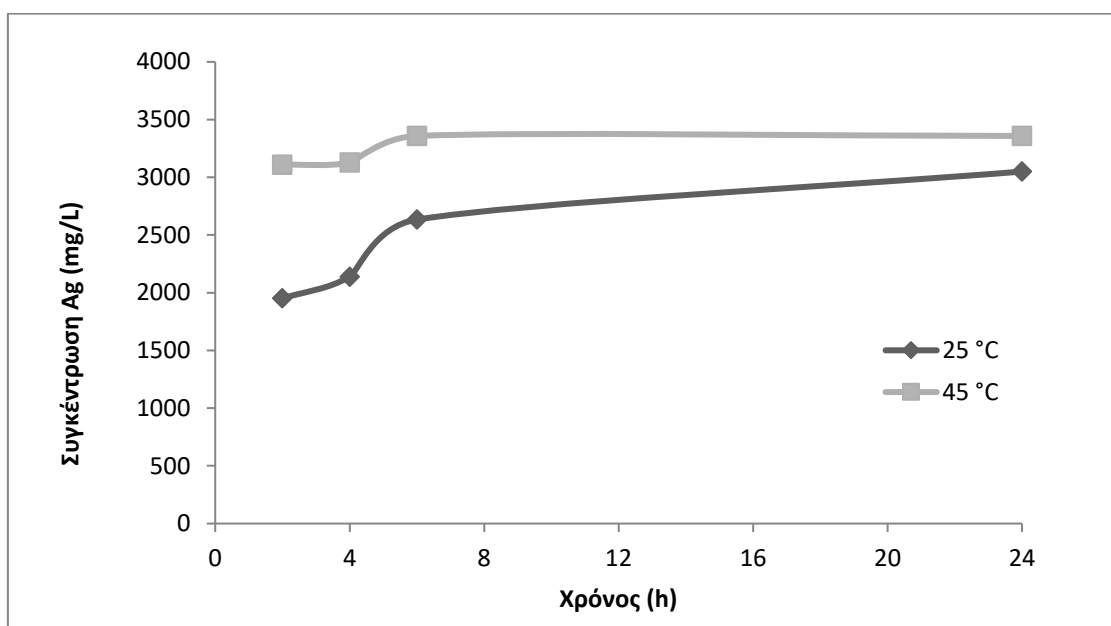
Διάγραμμα 15 : Ισοϋψείς ανάκτησης αργύρου συναρτήσει του της θερμοκρασία και της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος

Ο Πίνακας 12 αφορά την 2^η σειρά πειραμάτων που έγιναν για την εκχύλιση αργύρου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όπως προαναφέρθηκε μετά τη συλλογή και επεξεργασία των πρώτων αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, δηλαδή από 100 μέχρι 140 °C, ο συγκεκριμένος παράγοντας επηρεάζει σε μικρό βαθμό την αποτελεσματικότητα κατά τη διεργασία ανάκτησης αργύρου. Σύμφωνα με τα παραπάνω, έγινε αναδιαμόρφωση των πειραμάτων βάση των στατιστικών δεδομένων με στόχο τη μείωση της θερμοκρασίας μέχρι 45 °C κάνοντας την πειραματική διαδικασία πιο βιώσιμη όσον αφορά το οικονομικό κομμάτι και πιο φιλική προς το περιβάλλον. Έτσι, προέκυψαν τα παρακάτω πειράματα που αναγράφονται στον Πίνακα 10. Με την ανάλυση XRF βρέθηκε ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση αργύρου που μπορεί να ανακτηθεί ισούται με 3358.00 ppm και όλες οι ποσοστιαίες συγκρίσεις γίνονται βάσει της συγκεκριμένης μέτρησης. Όπως παρατηρείται **επιτυγχάνεται εκχύλιση αργύρου στο 100%** από τις πρώτες 6 ώρες παραμονής του δείγματος στις συνθήκες (**2 N HNO₃, 45 °C, 360 min, 10/1 αναλογία υγρού - στερεού, αλεσμένο δείγμα και ανάδευση με ταχύτητα 200 rpm**).

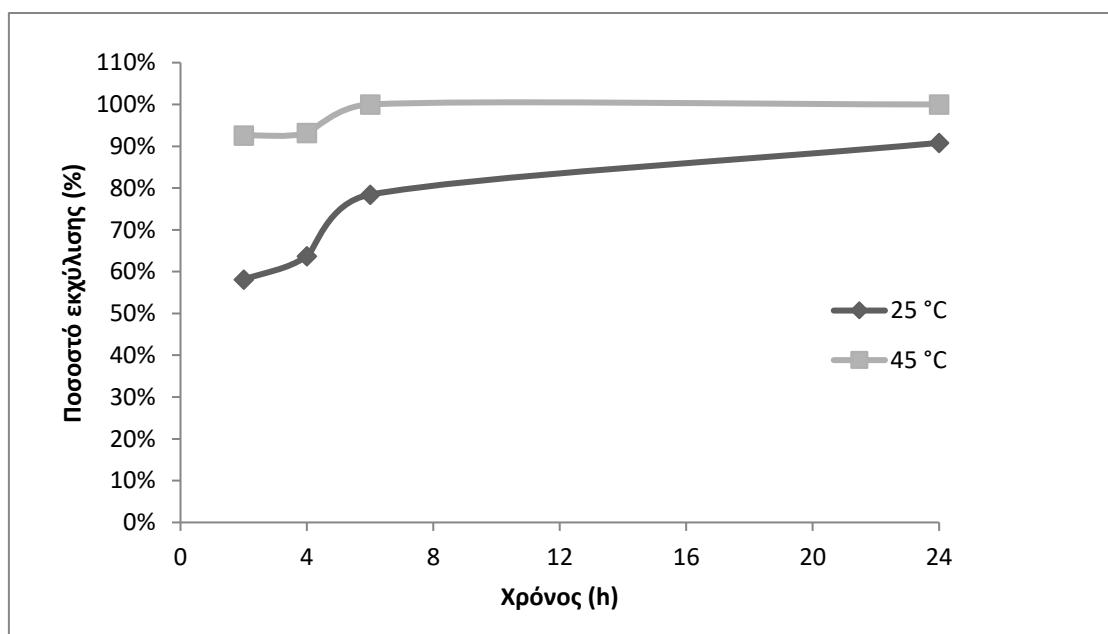
Πίνακας 12 : Σειρά πειραματικών μετρήσεων

Σειρά πειραμάτων	Συγκέντρωση (N)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)	Αναλογία υγρού-στερεού	Μη αλεσμένο πάνελ	Ανάδευση (200 rpm)	Απόδοση ανάκτησης αργύρου (%)
28	2	120	25	10		✓	58.08
29	2	120	45	10		✓	92.57
30	2	360	25	10		✓	78.43
31	2	240	25	10		✓	63.69
32	2	360	45	10		✓	100.00
33	2	240	45	10		✓	93.17
34	2	1440	25	10		✓	90.81
35	2	1440	45	10		✓	100.00
36	2	360	45	10	✓	✓	93.29
37	2	600	45	10	✓	✓	95.70
38	2	1440	45	10	✓	✓	94.12

Στα Διαγράμματα 16 και 17 παρουσιάζεται η εκχύλιση αργύρου συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασίες 25 και 45 °C. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι για θερμοκρασία 45 °C η εκχύλιση αργύρου μετά τις 6 ώρες φτάνει στη μέγιστη τιμή έχοντας επιτευχθεί εκχύλιση σε ποσοστό έως και 100%. Ενώ στα πειράματα σε θερμοκρασία 25 °C παρατηρείται μια συνεχόμενη αυξητική τάση για όλο το 24ωρο χωρίς όμως τελικά να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη εκχύλιση αργύρου συγκριτικά με τη θερμοκρασία των 45 °C εφόσον η μέγιστη εκχύλιση ήταν 90.81%. Οι διαφορετικές συνθήκες πειράματος ως προς τη θερμοκρασία επιφέρουν μια διαφορά στο ποσοστό ανάκτησης της τάξης του 9.19%. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα επιβεβαιώνονται από τη βιβλιογραφία καθώς όπως αναφέρεται στην έρευνα των (Larisse Suzy Silva de Oliveira, et al., 2019) η θερμοκρασία κοντά στους 50 °C ευνοεί την εκχύλιση αργύρου.

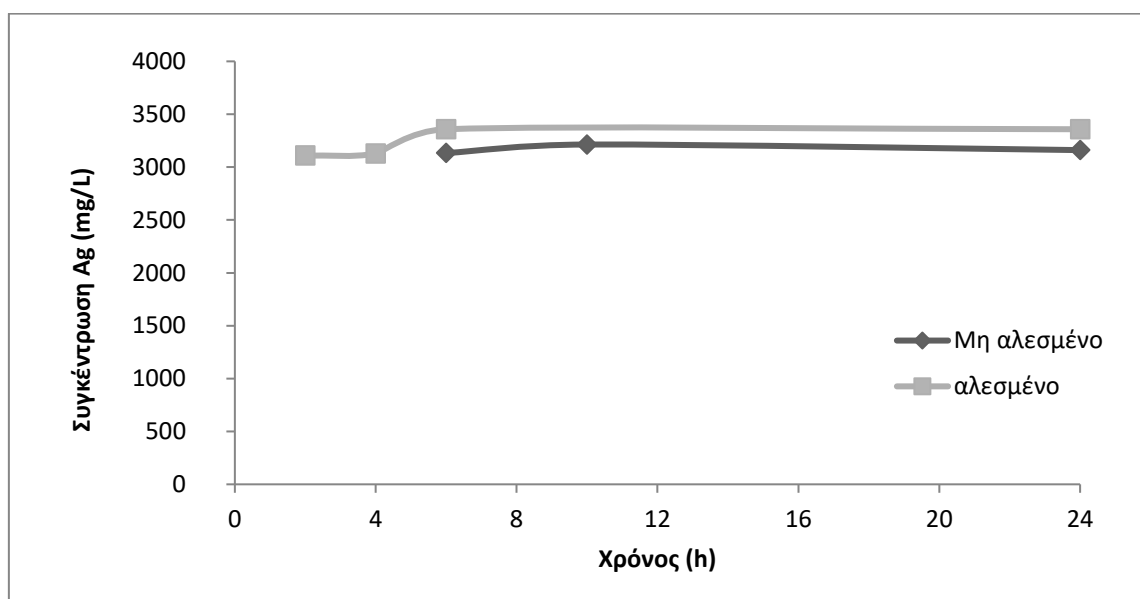


Διάγραμμα 16 : Εκχύλιση αργύρου συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασία 25 και 45 °C

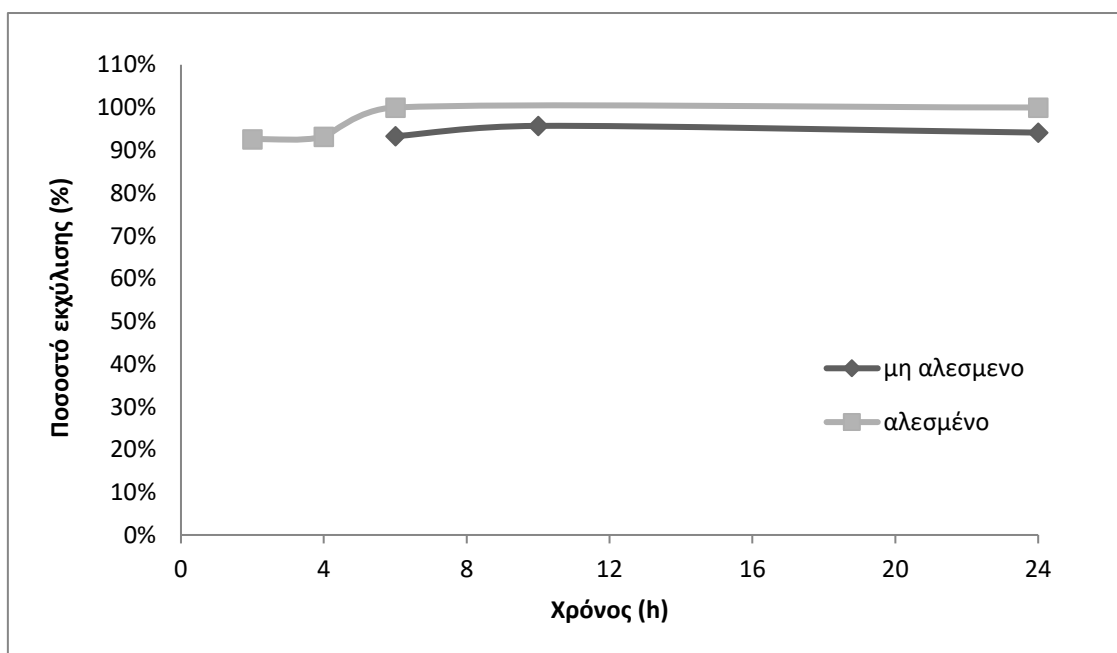


Διάγραμμα 17 : Ποσοστό εκχύλισης αργύρου συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασία 25 και 45 °C

Στα Διαγράμματα 18 και 19 απεικονίζεται η εκχύλιση αργύρου συναρτήσει του χρόνου για αλεσμένο και μη αλεσμένο δείγμα. Όπως φαίνεται στο αλεσμένο δείγμα επιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμός ανάκτησης σε σχέση με το μη αλεσμένο. Το αλεσμένο δείγμα φαίνεται ότι τις πρώτες 6 ώρες έχει μια αυξητική τάση, ενώ μετά τις 6 ώρες παρατηρείται μια σταθεροποίηση καθώς έχει προσεγγίσει τη μέγιστη ικανή εκχύλιση αργύρου. Στο μη αλεσμένο δείγμα τις πρώτες ώρες φαίνεται ότι υπάρχει μια αυξητική τάση που ομαλοποιείται μετά τις 10 ώρες αλλά η εκχύλιση αργύρου που επιτυγχάνεται είναι μικρότερη από το αλεσμένο δείγμα. Επίσης πριν τις 6 ώρες δεν έχει ληφθεί κάποια μέτρηση στο μη αλεσμένο δείγμα καθώς τα ποσοστά ανάκτησης θα ήταν χαμηλά αφού χρειάζεται περισσότερο χρόνο από το μη αλεσμένο δείγμα. Όπως αναγράφεται και στη βιβλιογραφία (Larisse Suzy Silva de Oliveira, et al., 2019) το αλεσμένο δείγμα παρουσιάζει μεγαλύτερη εκχύλιση αργύρου.



Διάγραμμα 18 : Εκχύλιση αργύρου συναρτήσει του χρόνου για αλεσμένο και μη αλεσμένο δείγμα



Διάγραμμα 19 : Εκχύλιση αργύρου συναρτήσει του χρόνου για αλεσμένο και μη αλεσμένο δείγμα

Ο Πίνακας 13 αφορά την 3^η σειρά πειραμάτων που έγιναν με χρήση νιτρικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου H₂O₂. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε παρόμοιες συνθήκες με τα προηγούμενα αλλά τα αποτελέσματα δεν ήταν τα επιθυμητά, καθώς η εκχύλιση αργύρου ήταν σε πολύ μικρά επίπεδα σε ποσοστό από 0.05 έως 4.53%.

Πίνακας 13 : Σειρά πειραματικών μετρήσεων με χρήση νιτρικού οξέος υπεροξειδίου του υδρογόνου H₂O₂

Σειρά πειραμάτων	Συγκέντρωση (N)	Χρόνος (min)	Θερμοκρασία (°C)	Αναλογία υγρού - στερεού	Μη αλεσμένο πάνελ	Ανάδευση (200 rpm)
39	2	30	45	10		✓
40	2	60	45	10		✓
41	2	90	45	10		✓
42	2	30	45	10	✓	✓
43	2	60	45	10	✓	✓
44	2	90	45	10	✓	✓
45	2	120	45	10	✓	✓

4.3 Τεχνικοοικονομική ανάλυση

4.3.1 Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας

Για τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία δαπανήθηκε ηλεκτρική ενέργεια τόσο κατά την διάρκεια της θερμικής προεπεξεργασίας, όσο και κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας με τη χρήση του κλιβάνου και του επωαστήρα. Η εκτίμηση της ενέργειας που καταναλώθηκε βασίζεται στην ισχύ του κλιβάνου και του επωαστήρα, αντίστοιχα. Ο εργαστηριακός κλίβανος δύναται να αναπτύξει θερμοκρασία έως 1200 °C με ισχύ 1800 W. Έτσι, προκύπτει ότι η ισχύς που χρειάστηκε ισούται με 1.5 W/°C (0.0015 kWh/°C). Το κόστος ενέργειας σύμφωνα με τη βάση δεδομένων της ΔΕΗ ανέρχεται σε 0.18 €/kWh. Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται τα κόστη προεπεξεργασίας και επεξεργασίας για την 1^η σειρά πειραμάτων. **Το κόστος της θερμικής προεπεξεργασίας υπολογίστηκε σε 0.05€ /πείραμα**, καθώς οι συνθήκες αφορούν θερμοκρασία 600 °C και χρόνο παραμονής 20 min. Δεδομένου ότι τα πειράματα είχαν διαφορετικό χρόνο αντίδρασης προκύπτει ο Πίνακας 14.

Πίνακας 14 : Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας για την προεπεξεργασία και θερμική επεξεργασία ανά πείραμα για την 1^η σειρά πειραμάτων

Σειρά πειραμάτων	Χρόνος (h)	Temperature (°C)	Ενέργεια (kWh)	Κόστος ενέργειας (€)	Κόστος προεπεξεργασίας και θερμικής επεξεργασίας (€)
1	2	120	0.36	0.06	0.11
2	1.25	100	0.19	0.03	0.08
3	1.25	120	0.23	0.04	0.09
4	2	120	0.36	0.06	0.11
5	1.25	100	0.19	0.03	0.08
6	0.5	120	0.09	0.02	0.07
7	0.5	140	0.11	0.02	0.07
8	0.5	100	0.08	0.01	0.06
9	1.25	120	0.23	0.04	0.09
10	2	140	0.42	0.08	0.13
11	1.25	100	0.19	0.03	0.08
12	0.5	120	0.09	0.02	0.07
13	1.25	120	0.23	0.04	0.09
14	1.25	120	0.23	0.04	0.09
15	2	120	0.36	0.06	0.11
16	0.5	120	0.09	0.02	0.07
17	1.25	140	0.26	0.05	0.10
18	1.25	140	0.26	0.05	0.10
19	1.25	100	0.19	0.03	0.08
20	2	100	0.30	0.05	0.10
21	1.25	120	0.23	0.04	0.09
22	2	120	0.36	0.06	0.11
23	1.25	140	0.26	0.05	0.10
24	1.25	120	0.23	0.04	0.09
25	1.25	120	0.23	0.04	0.09
26	1.25	140	0.26	0.05	0.10
27	0.5	120	0.09	0.02	0.07

Στον Πίνακα 15 παρουσιάζονται τα κόστη προεπεξεργασίας και επεξεργασίας για τη 2^η σειρά πειραμάτων. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία σε θερμοκρασία μέχρι, 45 °C χρησιμοποιώντας τον εργαστηριακό επωαστήρα ισχύος 26 W, προκύπτει ότι ισχύς που χρειάστηκε ισούται με 0.58 W/°C (0.00058 kWh/°C). Το κόστος της θερμικής προεπεξεργασίας υπολογίστηκε σε 0.05 €/πείραμα, καθώς οι συνθήκες αφορούν θερμοκρασία 600 °C και χρόνο παραμονής 20 min.

Πίνακας 15 : Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας για την προεπεξεργασία και θερμική επεξεργασία ανά πείραμα για την 2^η σειρά πειραμάτων

Σειρά πειραμάτων	Χρόνος (h)	Temperature (°C)	Ενέργεια (kWh)	Κόστος ενέργειας (€)	Κόστος προεπεξεργασίας και θερμικής επεξεργασίας (€)
28	120	25	0.03	0.01	0.03
29	120	45	0.05	0.01	0.03
30	360	25	0.09	0.02	0.04
31	240	25	0.06	0.01	0.03
32	360	45	0.16	0.03	0.05
33	240	45	0.10	0.02	0.04
34	1440	25	0.35	0.06	0.08
35	1440	45	0.63	0.11	0.13
36	360	45	0.16	0.03	0.05
37	600	45	0.26	0.05	0.07
38	1440	45	0.63	0.11	0.13

4.3.2 Κόστος χημικών αντιδραστηρίων

Κόστος HNO₃

Σχετικά με το HNO₃ βρέθηκε ότι η συσκευασία των 180 L με συγκέντρωση 65% w/w, έχει κόστος 1800 €, που αντιστοιχεί σε 0.01 €/mL. Έτσι για την παρασκευή διαλύματος 2 N όγκου ίσου με 30 mL, χρειάζονται 4.116 mL HNO₃ 65% w/w. **Επομένως το κόστος ανά πείραμα ανέρχεται σε 0.04€ για εργαστηριακή κλίμακα. Σε μεγάλες ποσότητες και χονδρική τιμή το κόστος πειράματος μπορεί να φτάσει σε 0.0014€ ανά πείραμα.**

4.3.3 Αξιολόγηση οικονομικών εισφορών από την εξαγωγή αργύρου

Αρχικά, η αξία του αργύρου εκτιμάται σε 651000 €/t δηλαδή 651 €/kg και το ποσοστό αργύρου στο μονοκρυσταλλικό πάνελ ισούται με 3.79% w/w. Δεδομένου ότι ένα φωτοβολταϊκό πλαίσιο ζυγίζει περίπου 18 kg, ο άργυρος που εντοπίζεται σε αυτό

ισούται με 0.68 kg. Επειδή στα πειράματα η ποσότητα του πάνελ είναι ίση με 3 g η μέγιστη ποσότητα ανακτημένου αργύρου ισούται με 0.11 g.

Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται τα πιθανά κέρδη που προκύπτουν από την πώληση του ανακτημένου αργύρου αφαιρώντας το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας για την προεπεξεργασίας και επεξεργασίας του πάνελ για την 1^η και 2^η σειρά πειραμάτων. Όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα μια πιθανή προσπάθεια επεξεργασίας μονοκρυσταλλικού φωτοβολταϊκού πάνελ, με στόχο την εκχύλιση Ag για δημιουργία κέρδους από την πώληση του αργύρου (στην Ελλάδα), θα έχει ως αποτέλεσμα μηδενικό ή αρνητικό **κέρδος**.

Πίνακας 16 : Αποτύπωση πιθανόν κερδών από την πώληση του Ag

Σειρά πειραμάτων	Απόδοση ανάκτησης αργύρου (%)	Συνολική ανακτημένη μάζα αργύρου ανά πείραμα (g)	Αξία αργύρου ανά πείραμα (€)	Συνολικό κόστος ανά πείραμα (€)	Κέρδος ανά πείραμα (λιανική τιμή HNO ₃) (€)
1	81.94	0.09	0.06	0.15	-0.09
2	38.21	0.04	0.03	0.12	-0.09
3	61.07	0.07	0.04	0.13	-0.09
4	62.7	0.07	0.04	0.15	-0.11
5	57.89	0.06	0.04	0.12	-0.08
6	0.25	0.00	0.00	0.11	-0.11
7	4.6	0.01	0.00	0.11	-0.11
8	5.74	0.01	0.00	0.10	-0.10
9	23.13	0.03	0.02	0.13	-0.11
10	64.15	0.07	0.05	0.17	-0.12
11	16.9	0.02	0.01	0.12	-0.11
12	6.47	0.01	0.00	0.11	-0.11
13	14.88	0.02	0.01	0.13	-0.12
14	41.81	0.05	0.03	0.13	-0.10
15	39.65	0.04	0.03	0.15	-0.12
16	46.79	0.05	0.03	0.11	-0.08
17	70.8	0.08	0.05	0.14	-0.09
18	61.63	0.07	0.04	0.14	-0.10
19	56.91	0.06	0.04	0.12	-0.08
20	13.78	0.02	0.01	0.14	-0.13
21	14.11	0.02	0.01	0.13	-0.12
22	60.8	0.07	0.04	0.15	-0.11
23	43.79	0.05	0.03	0.14	-0.11
24	80.9	0.09	0.06	0.13	-0.07
25	26.79	0.03	0.02	0.13	-0.11
26	34.72	0.04	0.02	0.14	-0.12
27	6.18	0.01	0.00	0.11	-0.11
28	58.08	0.06	0.04	0.07	-0.03
29	92.57	0.10	0.07	0.07	0.00
30	78.43	0.09	0.06	0.08	-0.02
31	63.69	0.07	0.05	0.07	-0.02
32	100	0.11	0.07	0.09	-0.02
33	93.17	0.10	0.07	0.08	-0.01
34	90.81	0.10	0.07	0.12	-0.05
35	100	0.11	0.07	0.17	-0.10
36	93.29	0.10	0.07	0.09	-0.02
37	95.7	0.11	0.07	0.11	-0.04
38	94.12	0.10	0.07	0.17	-0.10

5 Συμπεράσματα

Η ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών αποβλήτων αποτελεί μια μελλοντική πρόκληση, λόγω της πολυπλοκότητας που παρουσιάζουν στη δομή τους και των πολλαπλών πολύτιμων στοιχείων που περιέχονται στα διάφορα συστατικά τους. Σε αυτή τη διπλωματική εργασία θα πρέπει να αναφερθεί ότι η υδροθερμική επεξεργασία εφαρμόστηκε για πρώτη φορά με στόχο την εκχύλιση αργύρου από απόβλητα μονοκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών πάνελς στη διεθνή βιβλιογραφία. Με τη μεθοδολογία επιφάνεια απόκρισης σχεδιασμού και με τη βοήθεια του προγράμματος Box Becken design έγινε σημαντική μείωση των πειραμάτων χωρίς να χαθούν όμως σημαντικές πληροφορίες. Η υδροθερμική επεξεργασία μελετήθηκε με στόχο την ανάπτυξη μια φιλικής διεργασίας προς το περιβάλλον με μικρές συγκεντρώσεις οξέος, σύντομους χρόνους υδροθερμικής επεξεργασίας και χαμηλές θερμοκρασίες. Αξίζει να αναφερθεί ότι έγινε χειρωνακτική αφαίρεση του λευκού οπισθόφυλλου (Tedlar). Η αφαίρεση της συγκεκριμένης επιφάνειας έχει μεγάλη σημασία, καθώς όταν καίγεται το συγκεκριμένο υλικό απελευθερώνει τοξικές φθοριούχες ενώσεις που είναι επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία. Οι απώλειες μάζας από τον μαχαιρόμυλο κατά την άλεση του δείγματος υπολογίστηκαν ίσες με 7.48% w/w. Τα βέλτιστα αποτελέσματα από την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου ήταν **81.94% στις ακόλουθες συνθήκες: 1.5 N HNO₃, 120 °C, 120 min, 1/10 L/S (αναλογία υγρού - στερεού)**. Οι πιο σημαντικοί παράγοντες με τη σειρά ήταν : ο χρόνος παραμονής, η συγκέντρωση του νιτρικού οξέος, η αναλογία υγρού - στερεού και τέλος η θερμοκρασία. Δεδομένου ότι η θερμοκρασία σύμφωνα με τα αποτελέσματα, δεν ήταν σημαντική παράμετρος πραγματοποιήθηκαν νέα πειράματα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στα συγκεκριμένα πειράματα τα **βέλτιστα αποτελέσματα είχαν 100% εκχύλιση αργύρου σε συνθήκες : 2 N HNO₃, 45 °C, 360 min, 1/10 L/S (αναλογία υγρού - στερεού), ανάδευση 200 rpm και αλεσμένο δείγμα**. Η μέγιστη απόδοση εκχύλισης αργύρου του κονιορτοποιημένου δείγματος στις βέλτιστες συνθήκες ήταν 100% σε αντίθεση με το μη αλεσμένο που η μέγιστη εκχύλιση ήταν 95.7%. Με την ανάδευση γίνεται ενίσχυση της διάχυσης του νιτρικού οξέος προς τα κομμάτια του φωτοβολταϊκού πάνελ με αποτέλεσμα η εκχύλιση να προσεγγίζει το 100%. Τέλος, έγιναν κάποιες δοκιμές με νιτρικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου H₂O₂ αλλά τα ποσοστά ανάκτησης ήταν αμελητέα. Στην τεχνικοοικονομική μελέτη που πραγματοποιήθηκε φάνηκε ότι η επεξεργασία μικρών ποσοτήτων μονοκρυσταλλικών φωτοβολταϊκών πάνελ στην Ελλάδα θα απέφερε μηδενικό ή αρνητικό κέρδος από την πώληση του αργύρου που ανακτήθηκε, λόγω της τιμής του ρεύματος και του κόστους των οξέων.

5.1 Προτάσεις για μελλοντικές έρευνες

Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων καθώς και της συνολικής διαδικασίας και των παρατηρήσεων που έγιναν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, προκύπτουν οι παρακάτω προτάσεις για περαιτέρω έρευνες :

- Δοκιμές υδροθερμικής επεξεργασίας για εκχύλιση αργύρου (Ag) από μονοκρυσταλλικά φωτοβολταϊκά πάνελ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 140 °C που δεν εφαρμόστηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα.
- Χρήση νιτρικού οξέος HNO_3 σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από 2 N, καθώς σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πειράματος, αποτελεί τον δεύτερο πιο κρίσιμο παράγοντα για την εκχύλιση αργύρου.
- Προτείνεται προσπάθεια ανάκτησης αργύρου με χρήση άλλων μεθόδων όπως η εκχύλιση αργύρου με χημική κατακρήμνιση Na_2CO_3 και διάλυμα με HCl. (Larisse Suzy Silva de Oliveira, 2019)
- Διεξαγωγή περαιτέρω πειραμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες, συγκεντρώσεις και χρόνο παραμονής με ανάδευση του δείγματος, καθώς ενισχύει την εκχύλιση του αργύρου.
- Όσον αφορά την τεχνικοοικονομική μελέτη να γίνουν πειράματα για επεξεργασία μεγάλων ποσοτήτων φωτοβολταϊκών πάνελς για εκχύλιση αργύρου, με στόχο την μείωση του κόστους επεξεργασίας λόγω αγοράς μεγαλύτερων ποσοτήτων οξέων και χαμηλότερης τιμής ρεύματος, για να διαπιστωθεί αν μπορεί να αποτελέσει μια βιώσιμη οικονομικά τεχνολογία.

Βιβλιογραφία

Διεθνής βιβλιογραφία

Chowdhury, M. S., Rahman, K. S., Chowdhury, T., Nuthammachot, N., Techato, K., Akhtaruzzaman, M., Tiong, S.K., Sopian, K., & Amin, N. (2020). An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling. *Energy Strategy Reviews*, 27, 100431.

Cynthia E. L. Latunussa, (2016). Analysis of Material Recovery from Silicon Photovoltaic Panels. JRC TECHNICAL REPORTS, σσ. 37-38, 40-43, 46.

Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I. M. S. K., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeysinghe, B., Ratnayake, N. & Dissanayake, K. (2020). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*, 122, 103521.

Grandell, L., & Thorenz, A. (2014). Silver supply risk analysis for the solar sector. *Renewable energy*, 69, 157-165.

Larisse Suzy Silva de Oliveira, (2019). SILVER RECOVERY FROM END-OF-LIFE PHOTOVOLTAIC PANELS. Detritus, σσ. 1-13

Mandalaki, M., & Tsoutsos, T. (2020). *Solar Shading Systems: design, performance, and integrated photovoltaics*. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer.

Padoan, F. C., Altimari, P., & Pagnanelli, F. (2019). Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development. *Solar Energy*, 177, 746-761.

Savvilotidou, V. (2019). *Development of recycling techniques in 1st and 2nd generation waste photovoltaic panels* (Doctoral dissertation, Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος).

Savvilotidou, V., & Gidakos, E. (2020). Pre-concentration and recovery of silver and indium from crystalline silicon and copper indium selenide photovoltaic panels. *Journal of Cleaner Production*, 250, 119440.

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

Twidell, J. (2006). *Energy Policy*

Ελληνική βιβλιογραφία

Ακτύπη, Μ. Δ. (2014). *Χωροθέτηση αιολικού πάρκου στη νήσο Ζάκυνθο μέσω τηλεπισκόπησης και γεωγραφικών συστημάτων πληροφοριών* (Master's thesis).

Αναγνωστοπούλου, Α. (2020). *Διαχρονική εξέλιξη της πράσινης ενέργειας στην Ελλάδα. Μελέτη περίπτωσης: βιομάζα-προβλέψεις* (Doctoral dissertation, University of Piraeus (Greece)).

- Ανυφαντάκης, Γ. Ε. (2021). *Σπάνιες γαίες και εφαρμογές στην σύγχρονη οικονομία* (Bachelor's thesis).
- Αραποστάθης, Β. Ι., & Σαλιζίδης, Χ. Β. (2019). *Μελέτη παραγωγής υδροηλεκτρικής ενέργειας μέσω συστημάτων αντλησιοταμίευσης* (Bachelor's thesis).
- Ευαγγελινού, Ε. (2021). *Βελτιστοποίηση παραγωγής ετεροκυκλικών προϊόντων με πυρίτιο. Γενίκευση πρωτοκόλου σύνθεσης* (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης).
- Κολοσιώνης, Α. (2020). *Μετατροπή της ενεργούς ιλύος σε καθαρό στερεό καύσιμο με χρήση πυρόλυσης και πλύσης*. (Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά).
- Λακιωτάκη, Α. (2015). *Εκτίμηση τοξικότητας φωτοβολταϊκών αποβλήτων πρώτης γενιάς και ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών*. (Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά).
- ΟΔΗΓΙΑ 2012/19/ΕΕ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 4ης Ιουλίου 2012 σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ).
- Παπαοικονόμου, Α. Κ. (2013). *Διερεύνηση παραγόντων που επηρεάζουν την αειφορική διαχείριση αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού*.
- Σταθόπουλος, Ι. Α., & Σταθόπουλος, Κ. Α. (2015). *Υβριδικά φωτοβολταϊκά θερμικά συστήματα νερού*.
- Στουρνάρας, Β. Σ. (2012). *Μελέτη της μελέτη της κινηματικής συμπεριφοράς του φράγματος της λίμνης Πλαστήρα σε Δορυφορικές Μεθόδους* (Bachelor's thesis).
- Τζεμπραηλίδου, Γ. Λ. (2010). *Αρχαιομετρική προσέγγιση υαλουργικής τεχνολογίας της περιοχής Αμαθούντας, Κύπρος, κατά τον 5ο-6ο αιώνα μ. Χ. με φυσικοχημικές και φασματοσκοπικές τεχνικές (μ-XRF, ICP-AES, FAES)* (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης).
- Τσούτσος, Θ. (2013). *Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας*.
- Εαγγελινού, Ε., 2018. *ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ ΠΥΡΙΤΙΟ. ΓΕΝΙΚΕΥΣΗ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ*. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ.
- Θεοχάρης, Τ., 2016. *Solar Shading Systems: Design, Performance, and Integrated Photovoltaics*. s.l.:Springer.
- Ιωάννης, Σ. & Κωνσταντίνος, Σ., 2015. *ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΙΚΑ ΘΕΡΜΙΚΑ*. ΠΑΤΡΑ: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ.
- Λακιωτάκη, Α., 2015. *Εκτίμηση τοξικότητας φωτοβολταϊκών αποβλήτων πρώτης γενιάς και ανάκτηση ανακυκλώσιμων υλικών*. ΧΑΝΙΑ: ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.
- Μωυσιάδης, Α., 2014. *Χωροθέτηση αιολικού πάρκου στη νήσο Ζάκυνθο μέσω τηλεπισκόπησης και γεωγραφικών συστημάτων πληροφοριών*. ΒΟΛΟΣ: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΧΩΡΟΤΑΞΙΑΣ, ΠΟΛΕΟΔΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ.

Παπαοικονόμου, Α., 2013. *ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΕΙΦΟΡΙΚΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ*. ΒΟΛΟΣ: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΧΩΡΟΤΑΞΙΑΣ, ΠΟΛΕΟΔΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ.

Σαββιλωτίδου, Β., 2015. *ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΣΕ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ 1ΗΣ ΚΑΙ 2ΗΣ ΓΕΝΙΑΣ*. Χανιά: ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.

Σαλιζίδης, Χ. & Αραποστάθης, Β., 2019. *ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕΣΩ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΝΤΛΗΣΙΟΤΑΜΙΕΥΣΗΣ*. ΒΟΛΟΣ: s.n.

Στουρνάρας, Β., 2012. *ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΦΡΑΓΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΠΛΑΣΤΗΡΑ ΜΕ ΔΟΡΥΦΟΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ*. ΑΘΗΝΑ: s.n.

Τζεμπραηλίδου, Γ., 2010. *“Προστασία, Συντήρηση και Αποκατάσταση Έργων Τέχνης και Μηχανισμών*. Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Πολυτεχνική Σχολή.

Τσούτσος, Θ., 2013. *Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας*. Αθήνα: s.n.

Φαχαντίδης, Σ. & Κελεσίδης, Κ., 2020. *ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΧΩΡΟΘΕΤΗΣΗΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗΣ ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ*. Θεσσαλονίκη: ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ.

Χατζόπουλος, Γ., 2017. *Φωτοβολταϊκά συστήματα τρίτης γενιάς*. ΑΘΗΝΑ: ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ.