

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Σταθεροποίηση Αποβλήτων από Φωτοβολταϊκά 2ης Γενιάς



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΜΑΡΙΑΣ Κ. ΚΕΛΕΣΗ

Επιβλέπων καθηγητής: Λυμπεράτος Γεράσιμος

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2021

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας κ. Γ. Λυμπεράτο, για την άψογη συνεργασία μας και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου. Τον Υποψήφιο Διδάκτορα Χ. Παυλόπουλο, η βοήθεια του οποίου αποτέλεσε καταλυτικό παράγοντα στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για τις συμβουλές και την πολύτιμη καθοδήγησή του, καθώς και για την κατανόηση και στήριξή του, σε όλη την συνεργασία μας. Την κ. Κ. Παπαδοπούλου, για την συνδρομή της κατά την εργαστηριακή διαδικασία, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου της Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την συνεργασία και την διατήρηση ενός ευχάριστου κλίματος στον εργαστηριακό χώρο. Την κ. Α. Σκαροπούλου και τον κ. Σ. Τσιβιλή για την σημαντική τους βοήθεια στην κατασκευή των δοκιμίων τσιμέντου, τον έλεγχο των μηχανικών αντοχών και της υδατοαπορροφητικότητάς τους.

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω τους φίλους μου, για την στήριξη και την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια καθώς και της όμορφες αναμνήσεις που έχουμε ζήσει (αναφέρονται με τυχαία σειρά): Χριστίνα Λ., Γεωργία Κ., Μαρία Κ., Αναστασία Κ., Βαλάντη Τ., Ανθή Μ., Κωνσταντίνο Μ., Γεωργία Μ., Μαρία Λ., Άννα Μ., Φωτεινή Κ., Δήμητρα Κ., Ελευθερία Κ.-Σ., Μάγδα Κ., Κωνσταντίνο Γ., Μαργαρίτα Κ., Ζωή Κ., Ειρήνη Κ., Σοφία Μ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τις γιαγιάδες μου Μαρία και Σταματία και τον παππού μου Σπύρο, για την αγάπη και την στήριξη που μου έδειξαν, τις γνώσεις που μου μετέδωσαν, καθώς και για την τεράστια προσφορά τους στην ζωή μου τόσο υλικά, αλλά κυρίως στην διάπλαση των ηθικών αξιών και του χαρακτήρα μου.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω το μεγαλύτερο ευχαριστώ στους γονείς μου Κωνσταντίνο και Παναγιώτα και στον αδελφό μου Δημήτρη, για την αδιάκοπη στήριξή τους σε κάθε βήμα μου, για την ανιδιοτελή αγάπη και εμπιστοσύνη που μου δείχνουν, καθώς και για τις γνώσεις, τις αξίες και τα ιδανικά που μου μετέδωσαν, κατέχοντας καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση του ανθρώπου που είμαι σήμερα.

Μαρία Κ. Κελέση

Αθήνα, 27 Σεπτεμβρίου 2021

Αν θέλεις να ζήσεις ευτυχισμένος όλη σου τη ζωή, κρατά το μυαλό σου γεμάτο.

F. L. Buscaglia

Στην οικογένειά μου, στην γιαγιά μου Μαρία & στη μνήμη του παππού μου Σπύρου και της γιαγιάς μου Σταματίας

Περιεχόμενα

Ευγαριστίες 3			
10			
Abstract	12		
	. 12		
	. 13		
1.1. $E(0\alpha) \psi(\eta) = 2\kappa 0 \pi 0 \zeta$. 15		
1.2. Φ at operative or the function of the field of the function of the field of the function of the functi	. 14		
1.2.1. The second set of the second	. 15		
1.3. Γεχνολογία λεπτου φίλμ	. 15		
1.3.1. Ηλιακές κυψελιδές αμορφού πυριτίου (a - S1)	. 18		
1.3.2. Ηλιακές κυψελιδές τελλουριούχου καδμιού η θειούχου καδμιού/ τελλουριούγου καδμίου	. 19		
 1.3.3. Ηλιακές κυψελίδες δισεληνοϊνδιούγου γαλκού ή δισεληνοϊνδιούγου γαλκοι 	ό με		
προσθήκη γάλλιου	. 20		
1.3.3.1. Τεχνολογία CIS	. 20		
1.3.3.2. Τεχνολογία CIGS	. 22		
1.3.3.3. Διαδικασία δύο σταδίων διαδοχικών στοιχειακών στρωμάτων CIGSS	23		
1.3.4. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της τεχνολογίας του λεπτού φιλμ	. 24		
1.4. Τσιμέντο	. 26		
1.4.1. Ποιότητα του σκυροδέματος	. 26		
1.4.2. Κύρια συστατικά του τσιμέντου	. 27		
1.4.3. Αδρανή υλικά τσιμέντου	. 27		
1.4.4. Τσιμέντο Portland	. 27		
 Μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου 	. 28		
1.5.1. Δοκιμή μηχανικής αντοχής σε κάμψη	. 28		
1.5.2. Δοκιμή μηχανικής αντοχής σε θλίψη	. 29		
1.6. Μέθοδος στερεοποίησης – σταθεροποίησης (Solidification/ Stabilization)	. 29		
 1.6.1. Γενικά στοιχεία της μεθόδου στερεοποίησης – σταθεροποίησης (Solidification/ Stabilization) 	. 29		
1.6.2. Εφαρμογή της μεθόδου στερεοποίησης – σταθεροποίησης (Solidification/ Stabilization) στο τσιμέντο	. 30		
1.7. Δοκιμές εκχύλισης	. 31		
1.7.1. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)	. 31		
1.7.2. Εκχύλιση	. 31		

	1.7.3 πλάα	3. σμα (Φασματομετρία οπτικής (ή ατομικής) εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο ICP - OES)	32
	1.8.	Υδα	τοαπορροφητικότητα του τσιμέντου	33
2.	Πειρ	οαμαι	τικό Μέρος	34
	2.1.	Δείγ	ματα και τεμαχισμός	34
	2.2.	Кок	κομετρία του αδρανούς	35
	2.3.	Про	ετοιμασία των δοκιμίων	36
	2.4.	Κατ	ασκευή των δοκιμίων	38
	2.5.	Έλε	γχος μηχανικών αντοχών των δοκιμίων	40
	2.6.	Δοκ	ιμές εκχύλισης – Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)	41
	2.6.	1.	Κονιορτοποίηση δείγματος δοκιμίων τσιμέντου	41
	2.6.2	2.	Εκχύλιση των δειγμάτων των δοκιμίων	41
	2.6.3	3.	Φιλτράρισμα των προκύπτοντων δειγμάτων	42
	2.6.4	4.	Φασματομετρική στοιχειομετρική ανάλυση ICP – OES	44
	2.7.	Μέτ	ρηση υδατοαπορροφητικότητας των κυβικών δοκιμίων τσιμέντου	45
3.	Ανά	λυση	Αποτελεσμάτων	47
	3.1.	Кок	κομετρική διαβάθμιση της άμμου και των υπό μελέτη αποβλήτων	47
	3.1.	1.	Κοκκομετρική κατανομή της άμμου	47
	3.1.2	2.	Κοκκομετρική κατανομή των αδρανών από φωτοβολταϊκά 2 ^{ης} γενιάς	48
	3.1.3	3.	Μελέτη της κοκκομετρικής κατανομής των αποβλήτων MIASOL και CIS	50
	3.2.	Αξια	ολόγηση των παρασκευασθέντων δοκιμίων τσιμέντου	51
	3.2.	1.	Πρώτη ομάδα δοκιμίων	51
 3.2.1.1 απόβλ 3.2.1.2 απόβλ 3.2.1.3 νερό, δ 3.2.1.4 νερό, δ 3.2.1.5 ημέρεα 		2.1.1 πόβλι	. Μηχανικές αντοχές στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με ητο MIASOL	52
		.2.1.2 πόβλι	. Μηχανικές αντοχές στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με ητο CIS	54
		.2.1.3 ερό, δ	. Εξέλιξη των μηχανικών αντοχών στις 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στ δοκιμίων με απόβλητο MIASOL	o 57
		.2.1.4 ερό, δ	. Εξέλιξη των μηχανικών αντοχών στις 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στ δοκιμίων με απόβλητο CIS	ю 59
		.2.1.5 μέρες	. Συνολική αποτίμηση της εξέλιξης των μηχανικών αντοχών στις 28 ; παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητα MIASOL και CIS	61
	3.2.2	2.	Δεύτερη ομάδα δοκιμίων	63
	3. α	.2.2.1 πόβλι	. Μηχανικές αντοχές στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με ητο MIASOL	64

	3.2.2.2 απόβλ	2. Μηχανικές αντοχές στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με ητο CIS	66
	3.2.2.3 νερό, δ	3. Εξέλιξη των μηχανικών αντοχών στις 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στα δοκιμίων με απόβλητο MIASOL) 69
	3.2.2.4 νερό, δ	4. Εξέλιξη των μηχανικών αντοχών στις 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στα δοκιμίων με απόβλητο CIS) 71
	3.2.2.5 ημέρεα	5. Συνολική αποτίμηση της εξέλιξης των μηχανικών αντοχών στις 28 ς παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητα MIASOL και CIS	73
	3.2.3. παραμον σύγκριστ	Συνολική αποτίμηση της εξέλιξης των μηχανικών αντοχών στις 28 ημέρες ής στο νερό, των δοκιμίων με απόβλητα MIASOL και CIS των δύο ομάδων σε η με το εκάστοτε δοκίμια αναφοράς	∈ 75
	3.2.4.	Δοκιμές εκχύλισης (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)	77
	3.2.5.	Μελέτη της υδατοαπορροφητικότητας των κυβικών δοκιμίων τσιμέντου	78
4.	Συμπερά	σματα	83
5.	Προτάσεις για το μέλλον		
6.	Βιβλιογρ	ραφία	86

Περίληψη

Την σημερινή εποχή κρίνεται απαραίτητη η αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, για την προστασία του περιβάλλοντος από τις βλαβερές εκπομπές των συμβατικών πηγών ενέργειας. Η ανάπτυξη της βιομηχανίας των φωτοβολταϊκών είναι ραγδαία, για αυτό και είναι αναγκαία η σωστή διαχείρισής τους στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Απαιτείται ο διαχωρισμός και ανάκτηση των πρώτων υλών τους, με την παράλληλη αντιμετώπιση των δυνητικά τοξικών προς το περιβάλλον στοιχείων τους.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάζεται η προοπτική της ανακύκλωσης μέσω εγκλεισμού, με πρώτη ύλη τσιμέντο, δύο αποβλήτων, τα οποία προέρχονται από δύο διαφορετικά είδη φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς, τύπου CIGS και CIS αντίστοιχα, στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Παράλληλα, μελετώνται οι μηχανικές αντοχές και η υδατοαπορροφητικότητα των δοκιμίων και επιδιώκεται η σταθεροποίηση ποσοτήτων των αποβλήτων, για την αποφυγή διάχυσής τους στο περιβάλλον.

Τα δύο είδη φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς, επεξεργάστηκαν μηχανικά και ανακτήθηκαν ποσότητες αποβλήτων MIASOL και CIS. Τα δύο απόβλητα οδηγήθηκαν σε μύλο προκειμένου να αποκτήσουν την απαιτούμενη κοκκομετρία.

Τα ανακτημένα απόβλητα, συμβάλλουν στην κατασκευή δοκιμίων τσιμέντου, που περιείχαν 1-20 % w/w των προαναφερθέντων κλασμάτων ως υποκατάστατο ,σύμφωνα με το EN 196-1 με αναλογίες 1 % w/w, 2,5 % w/w, 5 % w/w και 10 % w/w, 15 % w/w, 20 % w/w, αντίστοιχα για το κάθε απόβλητο. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μετρήσεις των μηχανικών αντοχών σε κάμψη και θλίψη για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής σε νερό.

Το δοκίμιο που περιέχει 20% w/w απόβλητου CIS παρουσιάζει μέγιστη αντοχή σε κάμψη, κατά 60 % υψηλότερη σε σχέση με την τιμή του δοκιμίου αναφοράς και το δοκίμιο με 15 % w/w απόβλητο MIASOL μέγιστη αντοχή σε θλίψη κατά 57 % υψηλότερη σε σχέση με την τιμή του δοκιμίου αναφοράς.

Μετά το πέρας των 28 ημερών, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε δοκιμές εκχύλισης (Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP) και τα μέταλλα στο διάλυμα εκχύλισης μετρήθηκαν με ICP-OES. Η σταθεροποίηση ήταν επιτυχής καθώς δεν ανιχνεύθηκε σημαντική ποσότητα βλαβερών μετάλλων.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της υδατοαπορροφητικότητας μίας ομάδας κυβικών δοκιμίων, τα οποία περιείχαν ως αντικαταστάτες του αδρανούς, 2,5 % w/w και 20 % w/w απόβλητο MIASOL και 2,5 % w/w και 20 % w/w απόβλητο CIS αντίστοιχα, με την τιμή υδατοαπορροφητικότητας του δοκιμίου με 20 % w/w απόβλητο CIS να είναι η χαμηλότερη.

Τα προκύπτοντα στοιχεία συνολικά, υποδεικνύουν την δυνατότητα επιτυχούς αξιοποίησης του τσιμέντου με αντικατάσταση μέρους του αδρανούς, από ποσότητες

των αποβλήτων MIASOL και CIS, με προέλευση τα φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς στο τέλος του κύκλου ζωής τους.

Λέξεις κλειδιά: Φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, Απόβλητο MIASOL, Απόβλητο CIS, Δοκίμια τσιμέντου, Μηχανικές αντοχές, Κάμψη, Θλίψη, Εκχύλιση, Υδατοαπορροφητηκότητα

Abstract

Nowadays, it is considered necessary to use renewable energy sources to protect the environment from harmful emissions from conventional energy sources. The development of the photovoltaic industry is rapid, which is why it is necessary to properly manage them at the end of their life cycle. It is necessary to separate and recover their raw materials while treating their potentially toxic elements.

This dissertation examines the prospect of recycling, with cement raw material, two wastes, which come from two different types of 2nd generation photovoltaics, type CIGS and CIS respectively, at the end of their life cycle. At the same time, the mechanical strength and the water absorption of the samples is studied and the stabilization of quantities of waste is sought, in order to avoid their diffusion into the environment.

The two types of 2nd generation photovoltaics were mechanically treated and quantities of MIASOL and CIS waste were recovered. The two wastes were ground in a mill to obtain the required granulometry.

The recovered waste contributes to the construction of cement samples, which contained 1-20 % w/w of the aforementioned fractions as a substitute, according to EN 196-1 in proportions of 1 % w/w, 2.5 % w/w, 5 % w/w and 10 % w/w, 15 % w/w, 20 % w/w, respectively for each waste. The specimens were subjected to measurements of mechanical flexural and compressive strengths for 2, 7 and 28 days in water.

The specimen containing 20 % w/w CIS waste has maximum flexural strength, 60% higher than the reference specimen value and the 15 % w/w MIASOL waste specimen has maximum compressive strength 57 % higher than the reference specimen value.

After 28 days the samples were subjected to Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) and the metals in the extraction solution were counted with ICP-OES. Stabilization was successful as no significant amounts of harmful metals were detected.

Finally, the water absorbency of a group of cubic test pieces was measured, which contained 2.5 % w/w and 20 % w/w MIASOL waste and 2.5 % w/w and 20 % w/w CIS waste, respectively, at the water absorption value of the test sample with 20 % w/w waste. CIS to be the lowest.

The resulting data, in general, indicate the possibility of successful utilization of cement by replacing part of the aggregate, from quantities of MIASOL and CIS waste, originating from the 2nd generation photovoltaics at the end of their life cycle.

Keywords: 2nd generation photovoltaics, MIASOL waste, CIS waste, cement specimens, mechanical strength, bending, compression, extraction, water absorption

1. Θεωρητικό μέρος

1.1. Εισαγωγή – Σκοπός

Η εξόρυξη ορυκτών καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, επηρεάζει την θερμοκρασία του πλανήτη, οδηγώντας στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου και άλλων σοβαρών περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Η ανάγκη για μείωση των εκπομπών είναι επιτακτική και μπορεί να επιτευχθεί μέσω της αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. [1]

Ο ήλιος θεωρείται αναμφίβολα μία εκπληκτική και ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, παρέχοντας 10.000 φορές περισσότερη ενέργεια από την απαιτούμενη. Οι τεχνολογίες, οι οποίες αξιοποιούν την προσφερόμενη ηλιακή ενέργεια διαρκώς αναπτύσσονται, η βιομηχανία των φωτοβολταϊκών βιώνει ραγδαία εξέλιξη παρόλο που είναι μία από τις πιο ακριβές τεχνολογίες εκμετάλλευσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. [1]–[3]

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα δεν παράγουν τοξικές ουσίες, θόρυβο ή αέρια του θερμοκηπίου κατά την λειτουργία τους. Παρόλα αυτά όμως, υπάρχουν επιπτώσεις τόσο στην υγεία όσο και στο περιβάλλον, οι οποίες σχετίζονται με την κατασκευή των ηλιακών κυψελίδων που αξιοποιούνται στα φωτοβολταϊκά.

Κατά το τέλος του κύκλου ζωής των φωτοβολταϊκών, υπάρχει μεγάλος κίνδυνός απελευθέρωσης, στο περιβάλλον και την ατμόσφαιρα, βλαβερών χημικών και τοξικών ουσιών και βαρέων μετάλλων.

Για τον λόγο αυτό, κρίνεται αναγκαία η λήψη μέτρων και η ανεύρεση μεθόδων ανακύκλωσης των αποσυρόμενων φωτοβολταϊκών. [3]

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο εγκλεισμός και η σταθεροποίηση ποσοτήτων δύο αποβλήτων, τα οποία προέρχονται από δύο διαφορετικά είδη φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς τύπου CIGS και CIS αντίστοιχα.

Ο επιτυχής εγκλεισμός ελέγχεται μέσω δοκιμών εκχύλισης των κατασκευασθέντων δοκιμίων τσιμέντου.

Παράλληλα, πραγματοποιούνται δοκιμές των δοκιμίων τσιμέντου, στα οποία περιέχοντα ποσότητες των αποβλήτων, ως προς τις μηχανικές αντοχές τους σε κάμψη και θλίψη καθώς και μετρήσεις της υδατοαπορροφητικότητάς τους αντίστοιχα.

1.2. Φωτοβολταϊκά δεύτερης γενιάς

Οι τεχνολογίες δεύτερης γενιάς (2G) είναι συσκευές μονής επαφής (single junction), οι οποίες αποσκοπούν στην αξιοποίηση όσο το δυνατόν λιγότερης ποσότητας πρώτων υλών, διατηρώντας παράλληλα την αποτελεσματικότητα σε όσο το δυνατόν κοντινότερα επίπεδα με αυτή των τεχνολογιών πρώτης γενιάς. [2]

Απαιτείται λεπτότητα μόλις μερικών μm φιλμ για την απορρόφηση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας, αποφεύγοντας την αξιοποίηση πλακετών πυριτίου (Si). [4]

Τα ηλιακά κύτταρα δεύτερης γενιάς χρησιμοποιούν ημιαγωγούς λεπτών φιλμ εισάγοντας την αξιοποίηση χαμηλού κόστους πρώτων υλών, στην παραγωγή μηχανισμών ελάχιστα χαμηλότερης αποτελεσματικότητας, με το υλικό του υποστρώματος να αποτελεί πλέον τον κύριο παράγοντα αύξησης του κόστους.

Τα ηλιακά κύτταρα δεύτερης γενιάς χρησιμοποιούν άμορφο πυρίτιο (a-Si), CuIn(Ga)Se₂ (CIGS), CdTe/CdS (CdTe) είτε πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (p-Si), εναποτεθειμένα σε χαμηλού κόστους υποστρώματα, όπως το γυαλί (Εικόνα 1.). Οι τεχνολογίες αυτές λειτουργούν καθώς τα CdTe, CIGS και a-Si απορροφούν το ηλιακό φάσμα πολύ περισσότερο αποτελεσματικά από τα c-Si ή mc-Si χρησιμοποιώντας μόλις 1-10 μm του ενεργού υλικού. [2]



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση της δομής των φωτοβολταϊκών λεπτού φιλμ, CdTe, CIGS και a-Si αντίστοιχα.

Η CIGSSE τεχνολογία εξασφαλίζει τις υψηλότερες τιμές αποτελεσματικότητας συγκριτικά με τις υπόλοιπες τεχνολογίες λεπτού φιλμ. [5]

1.2.1. Προσπίπτουσα επιφάνεια των φωτοβολταϊκών

Οι διατάξεις των φωτοβολταϊκών έχουν την ικανότητα είτε να εντοπίσουν τον ήλιο καθώς κινείται εντός της τροχιάς του, είτε να παραμένουν σταθερές, σημειώνοντας απώλειες ως προς την αποτελεσματικότητα, καθώς οι οξείες γωνίες που σχηματίζονται στην διάταξη, οδηγούν σε μείωση της προσπίπτουσας επιφάνειας και αύξηση της ανάκλασης.

Όσον αφορά τα σταθερά συστήματα, περίπου το 20 % των διαθέσιμων φωτονίων χάνονται κατά την διάρκεια της ημέρας εξαιτίας της ανάκλασης, γεγονός που χρήζει βελτίωσης μέσω της αξιοποίησης της νανοτεχνολογίας και των οπτικών μεταϋλικών. [2]

1.3. Τεχνολογία λεπτού φιλμ

Η τεχνολογία του λεπτού φιλμ (2^{ης} γενιάς ηλιακά κύτταρα), εισάγουν νέα, εναλλακτικά υλικά κατασκευής της απορροφητικής επιφάνειας, όπως άμορφο πυρίτιο (a-Si) ή ένα συνδυασμό άμορφου ή μικροκρυσταλλικού πυριτίου (a-Si/ μc-Si), τον σύνθετο ημιαγωγό από τελλουριούχο κάδμιο (CdTe), τον σύνθετο ημιαγωγό από χαλκό, ίνδιο, γάλλιο και σελήνιο (CIS ή CIGS) και υλικά των ομάδων ΙΙΙ - V (GaAs, InP, και AlGaAs). [6]

Τα λεπτά φιλμ κατασκευάζονται μέσω της εναπόθεσης ημιαγώγιμου λεπτού στρώματος συγκεκριμένων υλικών στην επιφάνεια υποστρώματος γυαλιού, πλαστικού ή ανοξείδωτου ατσαλιού (Εικόνα 2.). [1], [3]



Εικόνα 2. Τυπική δομή φωτοβολταϊκών τεχνολογίας λεπτού φιλμ. Η πρωταρχική απορροφητική επιφάνεια σημαίνεται με λευκό χρώμα και τα πάχη κατανέμονται αναλόγως σε κλίμακα.

Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι το πάχος των εναποτιθέμενων στρωμάτων της απορροφητικής επιφάνειας είναι μικρότερο από 10 μm, προσδίδοντας μεγάλο βαθμό ευλυγισίας στην διάταξη των φωτοβολταϊκών. [1], [6]

Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών λεπτού φιλμ αποτελεί την χαμηλότερου κόστους τεχνολογία της αγοράς. Προβλέπεται να μειώσει σημαντικά το κόστος στις διατάξεις των φωτοβολταϊκών, μειώνοντας τόσο το κόστος των πρώτων υλών, όσο και το κόστος λειτουργίας, χωρίς να επηρεάζεται ο χρόνος ζωής των ηλιακών. Πιο συγκεκριμένα, στην Ευρώπη, η αγορά της τεχνολογίας των φωτοβολταϊκών λεπτού φιλμ, κυριαρχείται από ηλιακές κυψελίδες CdTe και CIGS. [1], [6], [7]

Από τεχνικής σκοπιάς, το γεγονός ότι τα αξιοποιούμενα στρώματα είναι πολύ λεπτά, οδηγεί στην χρήση μικρότερων ποσοτήτων φωτοβολταϊκών υλικών, υπεύθυνων για την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας συνεπώς, η απόδοση τους είναι μικρότερη από αυτή των κρυσταλλικών ηλιακών κυψελίδων. Επιπλέον, η ευελιξία και η θερμοκρασιακή προσαρμοστικότητα των φωτοβολταϊκών με λεπτό φιλμ, οδηγεί σε υψηλό κέρδος στην αγορά που αγγίζει το 15 - 20 % (Εικόνα 3.). [1], [6]



Εικόνα 3. Γράφημα της παραγωγής φωτοβολταϊκών στις ΗΠΑ ως το 2008, προσμετρώντας First Solar, Uni-Solar and Global Solar ως λεπτού φιλμ και τα υπόλοιπα, ως άλλα.

Τρία είδη ηλιακών κυψελίδων λεπτού φιλμ εμφανίζονται ως τα περισσότερο σημαντικά και σε ανεπτυγμένο στάδιο στην αγορά: οι κυψελίδες άμορφου πυριτίου (a-Si), τελλουριούχου καδμίου (CdTe) και δισεληνοϊνδιούχου χαλκού με ή χωρίς προσθήκη γάλλιου (CuIn_xGa₁-xSe₂ (CIS/ CIGS)) (Εικόνα 4.). [1], [3], [4]



Εικόνα 4. ΑΜ 1,5 G Γραμμική αναπαράσταση των % αποδόσεων για τα διάφορα είδη υλικών των φωτοβολταϊκών λεπτού φιλμ, δεύτερης γενιάς. Επιπρόσθετα, σημειώνονται δεδομένα για την ευαισθησία ως προς τις βαφές και τα οργανικά κύτταρα.

1.3.1. Ηλιακές κυψελίδες άμορφου πυριτίου (a - Si)

Το άμορφο πυρίτιο (a-Si) είναι ένα από τα πιο αξιόπιστα υλικά που προορίζονται για φωτοβολταϊκές εφαρμογές, όπως αυτές του λεπτού φιλμ και της τεχνολογίας των αισθητήρων. Οι κυψελίδες a-Si κατασκευάζονται συνήθως σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος, 150 – 300 °C, όπου το a-Si εναποτίθεται σε υπόστρωμα γυαλιού, καλυμμένο από διάφανο αγώγιμο οξείδιο (TCO). [3], [8]

Αποτελεί μια από τις πρώτες τεχνολογίες λεπτού φιλμ που αναπτύχθηκαν, ενώ διαφέρει από αυτή του κρυσταλλικού πυριτίου καθώς τα άτομα του πυριτίου σε αυτή την περίπτωση, βρίσκονται σε τυχαίες κατανομές, γεγονός που έχει μεγάλη επιρροή στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του υλικού, προκαλώντας συγκριτικά υψηλότερο ενεργειακό διάκενο (1,7 eV). Το μεγαλύτερο ενεργειακό διάκενο επιτρέπει στις κυψελίδες a-Si, να απορροφούν το ορατό μέρος του ηλιακού φάσματος ισχυρότερα σε σχέση το υπέρυθρο. Το υπόστρωμα σε αυτή την τεχνολογία μπορεί να ποικίλει από γυαλί, ευλύγιστο ανοξείδωτο ατσάλι, παράλληλης, διπλής και τριπλής επαφής με το κάθε ένα να έχει διαφορετική απόδοση. [1], [8]

Τυπικά, οι a-Si ηλιακές κυψελίδες, αναγνωρίζονται ως p - i - n σύνδεση, με πολύ λεπτά p και n πλευρικά τμήματα και μια παχιά ενδογενή περιοχή. Διάφανο αγώγιμο οξείδιο βρίσκεται στο μπροστινό μέρος του κυττάρου, ενώ στο πίσω, η ανακλαστική επιφάνεια. Η i - περιοχή από την p - i - n σύνδεση είναι ενσωματωμένη σε ηλεκτρικό πεδίο προκαλώντας την προσανατολισμένη κίνηση των ζευγών ηλεκτρονίων – οπών, προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Οι διεπιφάνειες εντός της συσκευής είναι τραχείες επιφάνειες, αυξάνοντας την διάχυση του προσπίπτοντος φωτός (Εικόνα 5.). [6]



Εικόνα 5. Σχηματική αναπαράσταση ηλιακής κυψελίδας a: Si:H p-i-n.

1.3.2. Ηλιακές κυψελίδες τελλουριούχου καδμίου ή θειούχου καδμίου/ τελλουριούχου καδμίου

Το τελλουριούχο κάδμιο (CdTe) είναι ένα υλικό με σχεδόν ιδανικές φωτοβολταϊκές ιδιότητες. Χάρη στην συγκλίνουσα εξάτμισή του, υπάρχει δυνατότητα εύκολης εναπόθεσής του στα λεπτά φιλμ και παράλληλα, η στοιχειομετρική προσαρμογή του πραγματοποιείται μέσω απλών διαδικασιών. [8]

Ως άμεσος ΙΙ - VI ημιαγωγός, έχει το κατάλληλο ενεργειακό διάκενο (1,45 eV), με υψηλή σταθερά άμεσης απορροφητικότητας, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη ηλιακού απορροφητή, ενώ παράλληλα αναγνωρίζεται ως ένα πολλά υποσχόμενο φωτοβολταϊκό υλικό κατασκευής κυττάρων λεπτών φιλμ (Εικόνα 6.). [1], [6]



Εικόνα 6. Σχηματική αναπαράσταση ηλιακής κυψελίδας CdTe.

Παρόλα αυτά, η τοξικότητα του Cd και οι σχετικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, αποτελούν αρνητικούς παράγοντες αυτής της τεχνολογίας, για αυτό και έχει προταθεί η εφαρμογή προγράμματος ανακύκλωσης και διαχείρισης των αποσυρθέντων φωτοβολταϊκών. [1]

1.3.3. Ηλιακές κυψελίδες δισεληνοϊνδιούχου χαλκού ή δισεληνοϊνδιούχου χαλκού με προσθήκη γάλλιου

1.3.3.1. Τεχνολογία CIS

Η πολυπλοκότητα του τριαδικού CuInSe₂, κυρίως όσον αφορά τα κράματα του με άλλους χαλκοπυρίτες, το καθιστά συστατικό, το οποίο χρίζει μεγάλης προσοχής κατά τις διαδικασίες εναπόθεσής του. [8]

Η τεχνολογία των φωτοβολταϊκών λεπτού φιλμ, με βάση CuInSe₂ (CIS), κατατάσσεται στην τεχνολογία των φωτοβολταϊκών λεπτού φιλμ δεύτερης γενιάς και η αποτελεσματικότητα αυτού του μοντέλου πλέον έχει φτάσει σε ένα επίπεδο

συγκρίσιμο με την πλέον κυρίαρχη στην αγορά τεχνολογία, των φωτοβολταϊκών πολυκρυσταλλικού Si. [9]

Η τεχνολογία δισεληνοϊνδιούχου χαλκού (CuInSe2) ή (CIS) αφορά φωτοβολταϊκές συσκευές, οι οποίες περιέχουν ημιαγώγιμα στοιχεία από τις ομάδες Ι, ΙΙΙ και VI του περιοδικού πίνακα, υψηλής σταθεράς οπτικής απορροφητικότητας και ηλεκτρικών χαρακτηριστικών που βελτιώνουν τον συντονισμό της συσκευής (Εικόνα 7.). [1]



Εικόνα 7. Σχηματική αναπαράσταση της πλευρικής τομής δισεληνοϊνδιούχου χαλκού.

Η δομή των CIS ηλιακά πάνελ παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 1.) [10]:

CIS solar module part	Mass
Glass	$24,960 \text{ g/m}^2$
EVA	880 g/m ²
Mo+ Cu+ In+ Ga+ Se+ CdS+ ZnO+ CuSn	70 g/m^2

Πίνακας 1. Καταγραφή της δομής των CIS ηλιακών πάνελ.

Το γυαλί είναι το βασικό συστατικό του CIS ηλιακού πάνελ, ενώ περιέχει ένα στρώμα ηλιακής κυψελίδας το οποίο αποτελείται από χημικά συστατικά: ZnO, CdS, CIS και Mo. Το CIS είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό, το οποίο συντίθεται από χαλκό (Cu), Ίνδιο (In) και Σελήνιο (Se). [10]

Μεγαλύτερη ομοιομορφία επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης σεληνίου, μειώνοντας έτσι τον αριθμό των ανασυνδυασμένων περιοχών του φιλμ, αυξάνοντας την απόδοσή του. [1]

Σημειώνεται ότι η προσθήκη νέων συστατικών στην απορροφητική επιφάνεια και κατά την κατασκευή της δομής, συμβάλλει στην ανάπτυξη αποτελεσματικότερων ηλιακών κυψελών.

Πιο συγκεκριμένα,

- Η προσθήκη Ga στην απορροφητική επιφάνεια αυξάνει την ανθεκτικότητα ενώ είναι πιθανό να οδηγήσει στην αύξηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος.
- Η αντικατάσταση του άνυδρου CdS στρώματος από έναν συνδυασμό ενός λεπτού στρώματος CdS με ZnO, ως διάφανο αγωγό, βελτιώνει την φωτοαγωγιμότητα.
- Η ενσωμάτωση θείου στην απορροφητική επιφάνεια συμβάλλει στην αύξηση της τιμής δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος. [11]

1.3.3.2. Τεχνολογία CIGS

Ο δισεληνοϊνδιούχος χαλκός με προσθήκη γάλλιου (CIGS) είναι ένας ημιαγωγός με τιμή ενεργειακού διακένου 1,1 - 1,2 eV. Υπάρχει δυνατότητα κατασκευής του από μια ποικιλία διαλυτών – και τεχνικών κατά τις οποίες απαιτείται πολυαμιδικό υπόστρωμα σε ατμώδη φάση ή ευλύγιστα μέταλλα, τα οποία καθιστούν το CIGS κατάλληλη πρώτη ύλη για την κατασκευή αντισυμβατικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. [3]

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα, τα οποία βασίζονται σε τεχνολογία ημιαγώγιμου χαλκοπυριτικού Cu(In_xGa_{1-x})Se₂, δισεληνοϊνδιούχου χαλκού με προσθήκη γάλλιου (CIGS) είναι πολυεπίπεδα σύνθετα υλικά λεπτών φιλμ, τα οποία ερμηνεύονται από πολύπλευρα μοντέλα έτερο – συνδέσεων και εμφανίζουν υψηλή ανθεκτικότητα στην ακτινοβολία. Η βέλτιστη δυνατή τιμή απόδοσής τους ανέρχεται στο 20 % ενώ για μοντέλα μεγάλης κλίμακας στο 13 %. [1], [3], [6]

Η απορροφητική επιφάνεια συγκροτείται από p - τύπου πολυκρυσταλλικό CIGS (συνήθως πάχους 2μm) τοποθετημένο σε επιφάνεια γυαλιού, με το υπόστρωμα να καλύπτεται από στρώμα μολυβαίνιου. Η κορυφή της απορροφητικής επιφάνειας καλύπτεται από ένα ρυθμιστικό στρώμα CdS πάχους 50 nm. Στην συνέχεια, ακολουθούν συνεχόμενα στρώματα ZnO και ZnO:Al. Το ZnO:Al είναι ένα διάφανο αγώγιμο οξείδιο (TCO), το οποίο εξασφαλίζει εμπρόσθια επαφή (Εικόνα 8.). [6]



Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση της διαστρωμάτωσης μιας συμβατικής ηλιακής κυψελίδας CIGS.

Η υψηλή απόδοση και αποτελεσματικότητα των ηλιακών κυψελών CIGS οφείλεται στο γεγονός ότι το νάτριο, το οποίο προέρχεται από το γυάλινο υπόστρωμα, διαχέεται σε απορροφητή. [6]

1.3.3.3. Διαδικασία δύο σταδίων διαδοχικών στοιχειακών στρωμάτων CIGSSe

Το φιλμ Cu(InGa)(SSe)₂(CIGSSe) σχηματίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου του μολυβδαινίου μέσω μιας διαδικασίας δύο βημάτων (Εικόνα 9.). Το πρώτο βήμα είναι η στοιχειακή εναπόθεση του πρόδρομου φιλμ και την θερμική εξάτμιση του Se. Το δεύτερο βήμα σηματοδοτείται από την αντίδραση της στοίβας των στοιχειακών πρόδρομων φιλμ με τον ημιαγωγό CIGSSe παρέχοντας ταχείες θερμικές διεργασίες (RTP) σε έναν υπέρυθρα θερμαινόμενο φούρνο υψηλών θερμικών προδιαγραφών.

Μέσω των υψηλών ρυθμών θέρμανσης αποφεύγεται η επανύγρανση του στρώματος στοιχειακού Se κατά την διάρκεια των αρχικών σταδίων της θερμικής διεργασίας.

Καθώς δεν χρησιμοποιείται εξωτερική πηγή παραγωγής ατμού Se κατά την διάρκεια της αντίδρασης, η φυσική απώλεια μιας ποσότητας Se κατά την διάρκεια της θέρμανσης, εξισορροπείται μέσω της περίσσειας Se, το οποίο έχει εναποτεθεί στην επιφάνεια των στοιβών των πρόδρομων φιλμ. [5]



Εικόνα 9. Διάγραμμα ροής κατασκευής ηλιακής κυψελίδας CIGSSe.

1.3.4. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της τεχνολογίας του λεπτού φιλμ

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα δεν παράγουν τοξικές ουσίες, θόρυβο ή αέρια του θερμοκηπίου. Παρόλα αυτά όμως, υπάρχουν επιπτώσεις τόσο στην υγεία όσο και στο περιβάλλον, κατά την παραγωγή των ηλιακών κυψελίδων και των ηλιακών πάνελ.

Η βιομηχανία των φωτοβολταϊκών χρησιμοποιεί μικρές ποσότητες βλαβερών και εύφλεκτων ουσιών, επικίνδυνων για το περιβάλλον. Οι κύριες περιβαλλοντικές επιπτώσεις των ηλιακών πάνελ σχετίζονται με το χρησιμοποιούμενο έδαφος, νερό, τις φυσικές πηγές και τα επικίνδυνα υλικά. [3]

Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της τεχνολογίας του λεπτού φιλμ, μπορεί να είναι αρκετά μεγάλο, καθώς κατά την παραγωγική διαδικασία ηλιακών κυψελίδων χρησιμοποιείται πληθώρα βλαβερών χημικών ουσιών, παρόμοιων με αυτών της γενικότερης βιομηχανίας παραγωγής ημιαγωγών (Te, In, Ge, Ga, Cd και Se) (Πίνακας 2.). [3], [7]

CIS	CIGS	CdTe	a-Si
Cadmium	Cadmium	Cadmium chloride	Acetone
Copper	Copper	Cadmium	Aluminum
Hydride gas	Gallium	Molybdenum	Chloro - silanes
Hydrogen sulfide	Indium	Nickel	Diborane
Hydrogen selenide	Molybdenum	Sulfur	Hydrochloric acid
Indium	Selenium	Tellurium	Hydrofluoric acid
Molybdenum	Zinc	Thiourea	Hydrogen
Selenium		Tin	Isopropanol
Zinc			Nitrogen
			Phosphine
			Phosphoric acid
			Silane
			Silicon tetrafluoride
			Silicon
			Sodium hydroxide
			Tin

Πίνακας 2. Χημικά στοιχεία και υλικά που συμμετέχουν στην διαδικασία κατασκευής των τεχνολογιών φωτοβολταϊκών λεπτού φιλμ.

Οι ποσότητες των πρώτων υλών και των χημικών που χρησιμοποιούνται κατά την κατασκευή φωτοβολταϊκών λεπτού φιλμ, ποικίλλουν και εξαρτώνται από το είδος της παραγόμενης κυψελίδας. [3]

Πιο συγκεκριμένα, τα φωτοβολταϊκά τεχνολογίας CdTe λεπτού φιλμ, εκπέμπουν, σύμφωνα με τις συνθήκες US, περίπου 20 g CO₂/ kWh, ποσό αρκετά ικανοποιητικό, λαμβάνοντας υπόψη ότι περίπου 500 - 1000 g CO₂/ kWh εκπέμπονται από ορυκτά καύσιμα.

Οι εκπομπές πρωτευόντων ρυπαντών (SO₂, NO_x, σωματίδια) κατά τον κύκλο ζωής των φωτοβολταϊκών, αποτελούν μόνο το 2 - 4% των ορυκτών καυσίμων. Ειδική διαχείριση είναι απαραίτητη για τις εκπομπές βαρέων μετάλλων, τα οποία χρησιμοποιούνται από ορισμένα ηλιακά κύτταρα λεπτού φιλμ (ενδεικτικά: το Cd στο CdTe και στο CdS, το Se στο CIGS). Γενικότερα, οι τοξικές εκπομπές στον κύκλο ζωής των φωτοβολταϊκών λεπτού φιλμ, είναι αρκετά χαμηλότερες συγκριτικά με αυτές των εναλλακτικών φωτοβολταϊκών συστημάτων και των συμβατικών ενεργειακών συστημάτων. [7]

Για την ολοκλήρωση του κύκλου ζωής των φωτοβολταϊκών πάνελ θα πρέπει να περάσουν αρκετά χρόνια, και είναι απαραίτητη η εφαρμογή ορισμένων σχεδίων ανακύκλωσης προκειμένου να διαχειριστούν μακροπρόθεσμα οι βλαβερές επιπτώσεις της διάθεσης των αποσυρόμενων πάνελ στο περιβάλλον. Ορισμένες μεγάλες βιομηχανίες παραγωγής φωτοβολταϊκών εφαρμόζουν μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο διαχείρισης, η οποία βασίζεται στην ανακύκλωση των τοξικών πρώτων υλών προς κατασκευή νέων προϊόντων, τα οποία θα είναι λιγότερο ή ακόμα και καθόλου τοξικά.

Η προσέγγιση αυτή, έχει συμβάλλει σημαντικά στην μείωση της απελευθέρωσης αποβλήτων στο περιβάλλον. [3]

1.4. Τσιμέντο

Το τσιμέντο αποτελεί μια υδραυλική συνδετική ύλη, ως ένα λεπτότατα αλεσμένο ανόργανο υλικό, το οποίο αναμεμειγμένο με νερό, σχηματίζει ένα πολτό που πήζει και σκληραίνει δια μέσου αντιδράσεων και μηχανισμών ενυδάτωσης. Μετά την σκλήρυνση, διατηρεί την αντοχή και τη σταθερότητά του ακόμα και μέσα στο νερό. Η ανάμιξη του τσιμέντου με άμμο, χαλίκια και νερό δημιουργεί το σκυρόδεμα.

Πιο συγκεκριμένα, παράγεται από την θέρμανση στους 1450 °C μίγματος αργίλου, άσβεστου και άμμου σε ένα περιστρεφόμενο καμίνι. Τα συστατικά του μίγματος είναι αλεσμένα καλά και οι αναλογίες των τριών συστατικών τους είναι αυστηρά ορισμένες.

Το προϊόν του κλίβανου ονομάζεται κλίνκερ τσιμέντο, το οποίο ψύχεται και προστίθεται σε αυτό μικρή ποσότητα γύψου. Ύστερα από την διαδικασία άλεσης του μείγματος αυτού, μέχρι κοκκομετρίας μικρότερη των 90 μm, προκύπτει το τελικό προϊόν, το τσιμέντο.

Το τσιμέντο, το οποίο είναι συμμορφούμενο με το ΕΛΟΤ ΕΝ 197 – 1, ονομάζεται CEM τσιμέντο και θα πρέπει όταν αναμειχθεί στις κατάλληλες αναλογίες με αδρανή υλικά και νερό, να είναι ικανό να παράγει σκυρόδεμα ή κονίαμα, το οποίο να διατηρεί το εργάσιμο του για επαρκές χρονικό διάστημα και μετά από ορισμένες περιόδους να επιτυγχάνει καθορισμένα επίπεδα αντοχής και να έχει μακρόχρονη σταθερότητα όγκου. [12]

1.4.1. Ποιότητα του σκυροδέματος

Η ποιότητα του σκυροδέματος εξαρτάται από την ποιότητα των χρησιμοποιούμενων υλικών για την κατασκευή του, από την αναλογία τους, τον τρόπο ανάμιξής τους, την συμπύκνωση μέσα στα καλούπια και την συντήρησή του, ιδιαίτερα τις πρώτες 7 ημέρες από την παρασκευή του, καθώς στο διάστημα αυτό αποκτά το μεγαλύτερο ποσοστό των ιδιοτήτων του. [12]

1.4.2. Κύρια συστατικά του τσιμέντου

Από στοιχειακή άποψη, τα βασικά συστατικά του τσιμέντου, είναι το Ca, το Si, το Al και ο Fe. Τα στοιχεία αυτά λαμβάνονται από μη μεταλλικές ορυκτές ύλες και για λόγους αριστοποίησης της ποιότητας ή οικονομικότητας της παραγωγικής διαδικασίας χρησιμοποιούνται και άλλες ύλες όπως βωξίτης, πυριτική άμμος καολίνης και αποφρύγματα σιδυροπυρίτη. [12]

1.4.3. Αδρανή υλικά τσιμέντου

Ως αδρανή υλικά ορίζονται τα βοηθητικά δομικά υλικά που προέρχονται από φυσικούς λίθους με μηχανικό τεμαχισμό, διατηρώντας τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του μητρικού υλικού, ή ως προϊόντα βιομηχανικής δραστηριότητας.

Τα αδρανή συστατικά του τσιμέντου αποτελούν τον σκελετό του σκυροδέματος και επηρεάζουν καθοριστικά τις ιδιότητές του, τόσο στην νωπή όσο και στην σκληρυμένη μορφή. [12]

1.4.4. Τσιμέντο Portland

Το κύριο συστατικό του τσιμέντου Portland είναι το κλίνκερ. Το κλίνκερ παράγεται μέσω επίτηξης ενός επακριβώς καθορισμένου μίγματος πρώτων υλών (ξηρό αλεσμένο υλικό, πολτός ή αραιή λάσπη), που περιέχει χημικά στοιχεία, που συνήθως εκφράζονται ως οξείδια CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ και μικρές ποσότητες άλλων υλικών (Εικόνα 10).

Το κλίνκερ για Portland τσιμέντο είναι ένα υδραυλικό υλικό, το οποίο απαρτίζεται κατά τα δύο τρίτα τουλάχιστον κατά μάζα, από ασβεστοπυριτικές ενώσεις (3CaO.SiO₂ και 2CaO.SiO₂), ενώ το υπόλοιπο από φάσεις κλίνκερ που περιέχουν αργίλιο και σίδηρο, καθώς και άλλες ενώσεις. Η αναλογία κατά μάζα (CaO) / (SiO₂) πρέπει να μην είναι μικρότερη του 2,0. Η περιεκτικότητα MgO δεν πρέπει να υπερβαίνει το 5 % κατά μάζα. [12]



Εικόνα 10. Κλίνκερ για Portland τσιμέντο.

1.5. Μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου

Η ποιότητα του τσιμέντου αξιολογείται ευρέως, με βάση την αντοχή του. Η ανθεκτικότητα κάθε δομής τσιμέντου ή τμήματός της, είναι σημαντική, αποτελώντας βασικό κριτήριο αποδοχής ή απόρριψης του τσιμέντου για μία κατασκευή. [13]

1.5.1. Δοκιμή μηχανικής αντοχής σε κάμψη

Η καταπόνηση σε κάμψη εφαρμόζεται για να προσδιοριστεί η ικανότητα του υλικού σε ελατότητα (ολκιμότητα), και να εκτιμηθεί η αντοχή του. Οι δοκιμές σε κάμψη, σε αντίθεση με της άλλες μηχανικές καταπονήσεις, αποδίδουν ποσοτικό αποτέλεσμα, ελέγχοντας το υλικό με κριτήριο την εμφάνιση ρωγμής στην επιφάνεια του δοκιμίου (Εικόνα 11.). [14]



ASTM C 293 - Center-Point Loading - the entire load is applied at the center span. The MR will be greater than third-point loading. The maximum stress is present only at the center of the beam

Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου μέτρησης της αντοχής σε κάμψη ενός δοκιμίου τσιμέντου.

1.5.2. Δοκιμή μηχανικής αντοχής σε θλίψη

Το τσιμέντο χαρακτηρίζεται ως ένα από τα πιο ανθεκτικά υλικά στην θλίψη. [13]

Κατά την μέτρηση της αντοχής του δοκιμίου τσιμέντου στην θλίψη, αυτό συμπιέζεται μέχρι την θραύση του. [15]

Η αντοχή του τσιμέντου σε θλίψη, μειώνεται με την αύξηση της αναλογίας νερού – τσιμέντο. [14]

1.6. Μέθοδος στερεοποίησης – σταθεροποίησης (Solidification/ Stabilization)

1.6.1. Γενικά στοιχεία της μεθόδου στερεοποίησης – σταθεροποίησης (Solidification/ Stabilization)

Η μέθοδος στερεοποίησης – σταθεροποίησης (S/S) συμβάλει στην μετατροπή βιομηχανικών αποβλήτων, συνδυασμένων με επιβλαβή υλικά, σε μία σταθεροποιημένη μορφή, μέσω φυσικής και χημικής διεργασίας. Αξιοποιούνται χημικά ενεργοί σχηματισμοί, οι οποίοι μαζί με νερό και άλλα συστατικά των μειγμάτων, σχηματίζουν σταθερά στερεά προϊόντα. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου κρίνεται τόσο από την ανθεκτικότητα των τελικών προϊόντων, όσο και από την απελευθέρωση βλαβερών ουσιών στο περιβάλλον. [16]–[18] Συνδυάζοντας δύο ανεξάρτητες διεργασίες, η μέθοδος S/S, εξασφαλίζει προϊόντα με μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα κατά την επαναχρησιμοποίηση τους ή την διάσπασή τους. Η στερεοποίηση είναι μία διεργασία παραγωγής ενός στερεού προϊόντος, με βελτιωμένες φυσικές ιδιότητες (κυρίως την αντοχή), ενώ κατά την σταθεροποίηση, ελαττώνεται η κινητικότητα και τοξικότητα μιας μολυσματικής ουσίας. Πιο συγκεκριμένα, η σταθεροποίηση είναι μία διεργασία που προηγείται της υγειονομικής ταφής και αξιοποιείται για διάφορα είδη αποβλήτων. [17], [19]

Κατά την διεργασία στερεοποίησης – σταθεροποίησης, ποσότητα αποβλήτου αναμειγνύεται με ένα συνδετικό υλικό, προς μείωση της φυσικής και χημικής απελευθέρωσής του στο περιβάλλον και παράλληλα, μετατρέπεται σε ένα υλικό περιβαλλοντικά αποδεκτό προς αποσύνθεση ή ακόμα και κατασκευαστική χρήση. [20], [21]

1.6.2. Εφαρμογή της μεθόδου στερεοποίησης – σταθεροποίησης (Solidification/ Stabilization) στο τσιμέντο

Η τεχνολογία S/S στο τσιμέντο, αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη και αποδεκτή διεργασία ακινητοποίησης βλαβερών ουσιών, οι οποίες περιέχουν βαρέα μέταλλα ενώ παράλληλα συμβάλλει στην ασφαλή αποσύνθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής. Η στερεοποίηση αποβλήτων μέσω του τσιμέντου και η χρήση του τελικού προϊόντος στις κατασκευές, αποτελεί διέξοδο προς την ελάττωση της μόλυνσης του περιβάλλοντος και στην επιτυχημένη ανακύκλωση των αποβλήτων. [19], [20]

Τα οξείδια των βαρέων μετάλλων των Cr, Cu, Zn, As, Ce, Hg και Pb επιδρούν στις φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου, επηρεάζοντας την σκλήρυνση και την ανάπτυξη της αντοχής του τσιμέντου κατά τα πρώτα στάδια της ενυδάτωσής του. [22]

Το τσιμέντο Portland αποτελεί το πιο σύνηθες μείγμα εφαρμογής της τεχνολογίας S/S χάρη στην υψηλή τιμή του pH του, καθιστώντας το ικανό να ακινητοποιεί πληθώρα τοξικών μετάλλων μέσω αντιδράσεων ρόφησης και κατακρήμνισης. [23]

Επισημαίνεται ότι η έκθεση των προϊόντων της τεχνολογίας S/S στο περιβάλλον, επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα στις ιδιότητές τους, κυρίως όσον αφορά την ποσότητα αποβλήτων που βρίσκεται κοντά στην εξωτερική επιφάνεια του στερεού. Οι διάφορες πιθανές περιβαλλοντικές καταπονήσεις, οδηγούν σε σοβαρή υποβάθμιση της δομής. [17]

1.7. Δοκιμές εκχύλισης

Απαραίτητος κρίνεται ο έλεγχος του επιτυχούς εγκλεισμού των στοιχείων των αποβλήτων που προέρχονται από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, προκειμένου να μην υπάρξει διαφυγή των βλαβερών ουσιών στο περιβάλλον, οδηγώντας σε καταστροφικές συνέπειες. [24]

1.7.1. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

Η αξιοποίηση της μεθόδου ελέγχου TCLP πραγματοποιείται με σκοπό την εκτίμηση του επιπέδου σταθεροποίησης συγκεκριμένων συστατικών του εσωτερικού των αποβλήτων, τόσο οργανικών όσο και ανόργανων. [25], [26]

Η μέθοδος TCLP προσομοιώνει τις συνθήκες που επικρατούν σε χώρο εναπόθεσης αστικών απορριμμάτων, όπου πιθανόν η μάζα των απορριμμάτων να διαπερνάται από υγρά, τα οποία φτάνοντας στα υπόγεια νερά να μεταφέρουν διαλυμένες επικίνδυνες ουσίες. Η μέθοδος περιλαμβάνει την προετοιμασία του δείγματος για εκχύλιση, την εκχύλιση, την προετοιμασία του δείγματος για ανάλυση και την ανάλυση του εκχυλίσματος. [25]

Σύμφωνα με την μέθοδο TCLP, αν οι προκύπτουσες συγκεντρώσεις των βλαβερών ουσιών του αποβλήτου, υπερβαίνουν τα αποδεκτά όρια, τότε το απόβλητο χαρακτηρίζεται τοξικό. [26]

1.7.2. Εκχύλιση

Η άμεση επαφή κάποιου αποβλήτου με τα επιφανειακά ή τα υπόγεια ύδατα, οδηγεί στην απελευθέρωση και διαλυτοποίησή του σε αυτά, με συγκεκριμένο ρυθμό. Μέσω της διαδικασίας της εκχύλισης, μετράται ο βαθμός διάλυσης των συστατικών του αποβλήτου στο υγρό στο οποίο εκτίθεται. Ο προσδιορισμός της εκχυλιστικής ικανότητας ενός αποβλήτου, πραγματοποιείται μέσω της σύγκρισης μεταξύ της συγκέντρωσης των επικίνδυνων συστατικών που φέρει αρχικά το απόβλητο, με την ποσότητά τους στο εκχύλισμα. [25]

Η εκχύλιση των συστατικών αποβλήτου εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων και εξωτερικών παραμέτρων. Πιο συγκεκριμένα, καθοριστικό ρόλο κατέχει η χημική φύση του αποβλήτου ειδικότερα ως προς την τιμή του pH και της θερμοκρασίας του, το περιεχόμενό του σε πρόσθετα και σε μειωτικές και υποβαθμιστικές οργανικές ύλες, η φύση των πιθανών εκχυλισμάτων καθώς και ο χρόνος επαφής του αποβλήτου με το περιβάλλον του. [27]

1.7.3. Φασματομετρία οπτικής (ή ατομικής) εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP - OES)

Η μέθοδος φασματομετρίας οπτικής (ή ατομικής) εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP - OES) βασίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από διεγερμένα άτομα ή ιόντα και στην αποτύπωση αυτής της ακτινοβολίας με την μορφή φασματικών διαγραμμάτων. Χαρακτηρίζεται από χαμηλά όρια ανίχνευσης, ένα ευρύ φάσμα γραμμικών δυναμικών περιοχών και την υψηλή ακρίβεια. (Εικόνα 12.). [28], [29]



Εικόνα 12. Διάταξη οργάνου της φασματομετρίας οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP - OES), στο οριζόντιο εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Κατά την μέθοδο ICP – OES, αξιοποιείται πλάσμα αργού ως πηγή διέγερσης των ατόμων. Το πλάσμα αργού είναι ηλεκτρικά αγώγιμο, αεριώδες μίγμα κατιόντων και ηλεκτρονίων.

Σημειώνεται η ύπαρξη ορισμένων φυσικών παρεμποδίσεων στην μέθοδο, οι οποίες οφείλονται στις διαφορετικές ιδιότητες μεταξύ των προτύπων δειγμάτων και των προς ανάλυση δειγμάτων, επηρεάζοντας την εκνέφωση του δείγματος. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη η χρήση προτύπων δειγμάτων που ομοιάζουν με την σύσταση των υπό ανάλυση δειγμάτων καθώς και η αραίωση των δειγμάτων. [29]

1.8. Υδατοαπορροφητικότητα του τσιμέντου

Η διαπερατότητα του σκυροδέματος σε νερό, και σε αέρα, η υδατοαπορροφητικότητα και το πορώδες του σκυροδέματος παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ανθεκτικότητα του.

Η υδατοαπορροφητικότητα μπορεί να περιγραφεί ως η ικανότητα της εισχώρησης του νερού στο δείγμα, μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης στους πόρους του τσιμέντου, οι οποίοι είναι ανοιχτοί στο περιβάλλον. Η απορρόφηση νερού, αξιοποιείται ως ένας καθοριστικός παράγοντας ποσοτικοποίησης της ανθεκτικότητας συστημάτων τσιμέντου. [30]

Η κινητικότητα του νερού στο εσωτερικό του τσιμέντου δεν χαρακτηρίζεται ως μία απλή διαδικασία, η οποία πραγματοποιείται μέσω του πορώδους. Πιο συγκεκριμένα, εξαρτάται τόσο από την διάμετρο των πόρων και την κατανομή τους, όσο και από την συνοχή του δικτύου των πόρων στο δείγμα τσιμέντου. Εάν οι πόροι είναι ασυνεχείς ή με άλλα λόγια αναποτελεσματικοί όσον αφορά τη μεταφορά, η διαπερατότητα του τσιμέντου είναι χαμηλή ακόμα και αν το πορώδες του είναι υψηλό.

Το πορώδες χαρακτηρίζεται από μία σειρά μεγεθών, όπως το κλάσμα όγκου του υλικού που καταλαμβάνεται από πόρους, το μέγεθος, το σχήμα και την κατανομή μεγέθους των πόρων. Το πορώδες διακρίνεται σε ανοικτό ή φαινόμενο πορώδες και συνολικό πορώδες (Εικόνα 13.). [30], [31]



ανοικτοί πόροι



κλειστοί πόροι

Εικόνα 13. Απεικόνιση της δομής των δύο ειδών πορώδους.

Δυο σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την υδατοαπορροφητικότητα του σκυροδέματος είναι:

- Η σύνθεση του σκυροδέματος (λόγος νερού-τσιμέντου, περιεκτικότητα σε τσιμέντο).
- Τύπος/ποιότητα τσιμέντου.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1. Δείγματα και τεμαχισμός

Το αξιοποιούμενο, προς μελέτη δείγμα αποβλήτου, απομονώθηκε από δύο διαφορετικά είδη φωτοβολταϊκών δεύτερης γενιάς.

Το απόβλητο MIASOL προήλθε από φωτοβολταϊκά κύτταρα λεπτού υμενίου, τύπου CIGS (αποτελούμενο από τα στοιχεία Cu, In, Ga και Se), της εταιρείας MiaSole μετά από θερμική κατεργασία. (Εικόνα 14.)



Εικόνα 14. Φωτοβολταϊκή μονάδα (panel) λεπτού υμενίου CIGS της εταιρείας MiaSole.

Το απόβλητο CIS προήλθε από φωτοβολταϊκά κύτταρα λεπτού υμενίου, τύπου CIS (αποτελούμενο από τα στοιχεία Cu, In και Se), της εταιρείας SolarFrontier μετά από θερμική κατεργασία. (Εικόνα 15.)



Εικόνα 15. Φωτοβολταϊκή μονάδα (panel) λεπτού υμενίου CIS της εταιρείας SolarFrontier, από το οποίο προήλθαν τα θραύσματα φωτοβολταϊκών κυττάρων που χρησιμοποιήθηκαν στις εκχυλίσεις μετά από μηχανική κατεργασία.

Τα προς επεξεργασία δείγματα, κομματιάστηκαν με χρήση ψαλιδιού λαμαρίνας, προκειμένου να σχηματιστούν τμήματα διαστάσεων 2 x 4 cm. Κατά την διάρκεια του τεμαχισμού του δείγματος, σημειώθηκε απώλεια βάρους, που οφειλόταν σε απώλεια ποσότητας γυαλιού.

Στην συνέχεια, τα κομμάτια του δείγματος, διήλθαν μέσα από μύλο, αποκτώντας με αυτόν τον τρόπο την τελική μορφή, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την αντικατάσταση του αδρανούς.

2.2. Κοκκομετρία του αδρανούς

Τα προκύπτοντα μέρη καθώς και η άμμος, διήλθαν από κόσκινα συγκεκριμένων διατομών ώστε να εξασφαλιστεί κοκκομετρία μικρότερη από 4 mm καθώς και ποσοστιαία κατανομή βάση της διαμέτρου των κόκκων, οι οποίοι δεν είναι σφαιρικοί και σε σύγκριση με τα σωματίδια της άμμου, έχουν περισσότερο ακανόνιστη μορφή και μυτερές κορυφές. Τα σωματίδια του αποβλήτου και της άμμου κοσκινίστηκαν μέσω μιας διάταξης κοσκίνων: 4 mm, 2,5 mm, 1,6 mm, 0,8 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm και 0,063 mm (Εικόνα 16.).

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της μάζας, με χρήση αναλυτικού ζυγού, για κάθε προκύπτον κλάσμα του δείγματος.



Εικόνα 16. Διάταξη κοσκινίσματος του δείγματος, με χρήση κοσκίνων διαφόρων διατομών.

2.3. Προετοιμασία των δοκιμίων

Για την πραγματοποίηση της μελέτης, παρήχθησαν 2 ομάδες δοκιμίων τσιμέντου, καθώς και μία παρτίδα κυβικών δοκιμίων για την μέτρηση της υδατοαπορροφητικότητας. Κάθε δοκίμιο διέφερε ως προς την περιεκτικότητα και το είδος του αποβλήτου, το οποίο αντικατέστησε μέρος του αδρανούς του τσιμέντου (άμμος). Πιο συγκεκριμένα, προέκυψαν οι εξής ομάδες δοκιμίων:

Μία ομάδα δοκιμίων τσιμέντου, η οποία παρασκευάστηκε πρώτη χρονικά και μέρος του αδρανούς αντικαταστάθηκε με μικρές ποσότητες αποβλήτων CIS και MIASOL. Αναλυτικά, κατασκευάστηκαν 9 δοκίμια για το κάθε απόβλητο, κάθε ένα με διαφορετικές περιεκτικότητες, για τα υπό μελέτη χρονικά διαστήματα (2, 7 και 28 ημέρες παραμονής των δοκιμίων στο νερό) και τα αντίστοιχα δοκίμια αναφοράς. Προκύπτουν:
- 3 δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 1% w/w απόβλητο CIS (C1).
- 3 δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 1 % w/w απόβλητο MIASOL (M1).
- 3 δοκίμια, στα οποίο έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 2,5 % w/w απόβλητο CIS (C2,5).
- 3 δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 2,5 % w/w απόβλητο MIASOL (M2,5).
- 3 δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 5 % w/w απόβλητο CIS (C5).
- 3 δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 5 % w/w απόβλητο MIASOL (M5).
- 3 δοκίμια χωρίς αντικατάσταση αδρανούς (R').

Λόγω των παρατηρήσεων που προέκυψαν για την πρώτη ομάδα δοκιμίων τσιμέντου, κατασκευάστηκε η δεύτερη ομάδα δοκιμίων τσιμέντου, στην οποία μέρος του αδρανούς αντικαταστάθηκε με μεγαλύτερες ποσότητες αποβλήτων CIS και MIASOL. Πιο συγκεκριμένα, κατασκευάστηκαν επίσης, 9 δοκίμια για το κάθε απόβλητο, κάθε ένα με διαφορετικές περιεκτικότητες για τα υπό μελέτη χρονικά διαστήματα (2, 7 και 28 ημέρες παραμονής των δοκιμίων στο νερό) και τα αντίστοιχα δοκίμια αναφοράς. Αναλυτικά:

- 3 δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 10 % w/w απόβλητο CIS (C10).
- 3 δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 10 % w/w απόβλητο MIASOL (M10).
- 3 δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 15 % w/w απόβλητο CIS (C20).
- 3 δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 15 % w/w απόβλητο MIASOL (M15).
- 3 δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 20 % w/w απόβλητο CIS (C20).
- 3 δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 20% w/w απόβλητο MIASOL (M20).
- 3 δοκίμια χωρίς αντικατάσταση αδρανούς (Reference).

Τα κυβικά δοκίμια της τρίτης ομάδας, κατασκευάστηκαν αξιοποιώντας ορισμένα από τα μείγματα τσιμέντου που παρασκευάστηκαν για τις δύο προηγούμενες ομάδες, με αντικαταστάτες μέρους του αδρανούς, τα απόβλητα CIS και MIASOL, ενώ παράλληλα κατασκευάστηκε και κυβικό δοκίμιο αναφοράς (R). Αναλυτικά:

 2 κυβικά δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 2,5 % w/w απόβλητο CIS (1α, 1β).

- 2 κυβικά δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 2,5 % w/w απόβλητο MIASOL (3α, 3β).
- 2 κυβικά δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 20 % w/w απόβλητο CIS (2α, 2β).
- 2 κυβικά δοκίμια, στα οποία έχει αντικατασταθεί ποσότητα του αδρανούς με 20 % w/w απόβλητο MIASOL (4α, 4β).
- 2 κυβικά δοκίμια χωρίς αντικατάσταση αδρανούς (Ra, Rβ).

Ύστερα από την πραγματοποίηση κατάλληλων ζυγίσεων των δειγμάτων και του αδρανούς, μέσω αναλυτικού ζυγού, οι απαιτούμενες αυτές ποσότητες αναμίχθηκαν για την αξιοποίησή τους στην κατασκευή των δοκιμίων.

2.4. Κατασκευή των δοκιμίων

Τα πρισματικά δοκίμια τσιμέντου κατασκευάστηκαν εργαστηριακά, με διαστάσεις 40 x 40 x 160 mm ενώ τα δοκίμια της τρίτης ομάδας, με διαστάσεις 50 x 50 x 50 mm, σύμφωνα με το πρότυπο EN 196 – 1 και με αναλογίες νερού και άμμου προς το τσιμέντο να είναι 0,55 και 3 αντίστοιχα.

Έγινε χρήση σύνθετου τσιμέντου Portland, ταχείας ανάπτυξης αντοχής, με το ελάχιστο όριο αντοχής μετά το πέρας των 28 ημερών να ανέρχεται στα 32,5 MPa (CEMII 32,5R), και άμμου ανθρακικού ασβεστίου.

Οι απαιτούμενες ποσότητες των συστατικών του τσιμέντου ζυγίστηκαν και αναμείχθηκαν για την κατασκευή των δειγμάτων σε μηχάνημα ανάδευσης τσιμέντου (Εικόνα 17.).



Εικόνα 17. Όργανο ανάδευσης τσιμέντου (MORTAR MIXER).

Τα μείγματα τσιμέντου που παρασκευάστηκαν, τοποθετούνται σε λιπασμένα ατσάλινα καλούπια (Εικόνα 18.). Η χύτευση του μείγματος πραγματοποιήθηκε σε 2 δόσεις, με ισχυρή ανακίνηση του μείγματος στα καλούπια πριν την χύτευση της δεύτερης δόσης. Με αυτόν τον τρόπο, ελαττώθηκαν οι πιθανότητες εγκλεισμού αέρα, που συνεπάγεται την εμφάνιση ρωγμών και αδυναμιών στην δομή των δοκιμίων, ή ακόμα και την καταστροφή τους.



Εικόνα 18. Δοκίμια τσιμέντου τοποθετημένα σε ατσάλινα πρισματικά και κυβικά καλούπια.

Μετά το πέρας 24 ωρών με τα δείγματα τσιμέντου να είναι σκεπασμένα με βρεγμένο πανί αποσκοπώντας στην διατήρηση της υγρασίας, αφαιρέθηκαν από τα καλούπια και τοποθετήθηκαν εντός λεκανών με νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπου παρέμειναν μέχρι το τέλος της σκλήρυνσής τους (2, 7 ή 28 ημέρες).

2.5. Έλεγχος μηχανικών αντοχών των δοκιμίων

Τα δοκίμια κάθε ομάδας, μετά το πέρας του απαιτούμενου χρονικού διαστήματος των 2 ημερών, των 7 ημερών και των 28 ημερών, ελέγχθηκαν ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Μέσω του οργάνου μέτρηση των μηχανικών αντοχών, μετράται η αντοχή των δοκιμίων τσιμέντου σε κάμψη (Εικόνα 19.Α)), όπου το εκάστοτε δοκίμιο έσπασε σε δύο μέρη, και η αντοχή σε θλίψη και για τα δύο μέρη του δοκιμίου (Εικόνα 19. Β)). Η τιμή του μέσου όρου των τιμών της αντοχής στην θλίψη, για τα δύο μέρη του δοκιμίου, αποτελεί και την συνολική τιμή αντοχής σε θλίψη του κάθε δοκιμίου αντίστοιχα.

Σε μέτρηση μηχανικών αντοχών υποβλήθηκαν και τα δείγματα αναφοράς κάθε χρονικού διαστήματος και μέσω της σύγκρισης των προκύπτοντων αποτελεσμάτων με αυτά του κάθε δοκιμίου, εξετάστηκε η καταλληλόλητα των προδιαγραφών τους.



Εικόνα 19. Α) Μέτρηση της μηχανικής αντοχής των δοκιμίων τσιμέντου σε κάμψη Β) Μέτρηση της μηχανικής αντοχής των δύο τμημάτων του δοκιμίου σε θλίψη.

2.6. Δοκιμές εκχύλισης – Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

Η μέθοδος εκχύλισης (TCLP) των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις προδιαγραφές που ορίζει το πρότυπο US EPA 1311.

2.6.1. Κονιορτοποίηση δείγματος δοκιμίων τσιμέντου

Η διαδικασία αποστράγγισης του δείγματος των δοκιμίων τσιμέντου, που κατασκευάστηκαν, απαιτεί κοκκομετρία δείγματος μικρότερη από 10 mm. Επομένως, τα δοκίμια κονιορτοποιήθηκαν μέχρι την διάλυσή τους σε κόκκους μικρού μεγέθους, οι οποίοι και διήλθαν από το κατάλληλο κόσκινο για έλεγχο της κοκκομετρίας τους.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε ξεχωριστά για όλα τα δοκίμια, των τριών ομάδων και συλλέχθηκε ποσότητα τουλάχιστον ίση του ενός κιλού από το κάθε ένα αντίστοιχα.

2.6.2. Εκχύλιση των δειγμάτων των δοκιμίων

Σύμφωνα με τις τιμές περιεχόμενης υγρασίας κάθε δείγματος δοκιμίου, ζυγίστηκαν αντίστοιχες ποσότητες μάζας τους και τοποθετήθηκαν σε ειδικά δοχεία, τα οποία

πληρώνονται με την απαιτούμενη ποσότητα εκχυλιστικού μέσου, acetic acid/ NaOH με τιμή pH= 4,9. Η αναλογία της ποσότητας του στερεού κάθε δείγματος με το εκχυλιστικό μέσο, ανέρχεται στο 1 προς 20.

Τα δοχεία αυτά οδηγήθηκαν σε όργανο περιστροφικής ανάδευσης, VELP SCIENTIFICA ROTAX 6.8 Overhead mixer, προς ανάδευση για 16 - 18 ώρες στα 30 rpm (Εικόνα 20).



Εικόνα 20. Μηχάνημα περιστροφικής ανάδευσης.

2.6.3. Φιλτράρισμα των προκύπτοντων δειγμάτων

Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία εκχύλισης των δειγμάτων και τερματίστηκε η περιστροφική τους ανάδευση, αφαιρέθηκαν από το όργανο και αφέθηκαν σε ηρεμία για περίπου 15 λεπτά.

Τα υγρά θα πρέπει να διέλθουν αποτελεσματικά, από φίλτρο 0,22 μm, για αυτό θα πρέπει να έχει προηγηθεί η διαδικασία διήθησής τους (Εικόνα 21.). Ύστερα από την ολοκλήρωση της διαδικασίας διήθησης, συλλέχθηκε από κάθε δείγμα, ποσότητα διηθήματος ίση με 30 ml, σε τρεις δόσεις, μέσω σύριγγας με τοποθετημένο ειδικό φίλτρο 0,22 μm στην άκρη της.



Εικόνα 21. Διάταξη υπό κενό διήθησης των δειγμάτων.

Ύστερα από την διαδικασία παρασκευής και συλλογής, τα δείγματα οδηγήθηκαν προς ψύξη μέχρι την τελική μέτρηση, αφού προστέθηκε ποσότητα νιτρικού οξέος, ώστε η συγκέντρωση στο προς μέτρηση δείγμα να είναι 1% w/v (Εικόνα 22.).



Εικόνα 22. Τελική μορφή των φιλτραρισμένων δειγμάτων.

2.6.4. Φασματομετρική στοιχειομετρική ανάλυση ICP – OES

Τα προκύπτοντα δείγματα, στα οποία περιέχεται το εκάστοτε νερό αποστράγγισης αντίστοιχα, οδηγήθηκαν προς έλεγχο / ανίχνευση των ποσοτήτων των περιεχόμενων μετάλλων, μέσω του οργάνου φασματομετρικής στοιχειομετρικής ανάλυσης PerkinElmer Optima 7000 DV ICP– OES.

Τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους στα εξής μέταλλα: Ψευδάργυρο (Zn), Χαλκό (Cu), Μόλυβδο (Mo), Σελήνιο (Se), Ινδιο (In) και Γάλλιο (Ga).

Υψίστης σημασίας κρίνεται η ποσότητα του περιεχόμενου μολύβδου στα δείγματα, βάση του RCRA-8 (Resource Conservation and Recovery Act 8), εξαιτίας των επιβλαβών επιπτώσεών του κατά την απελευθέρωσή του στο περιβάλλον.

2.7. Μέτρηση υδατοαπορροφητικότητας των κυβικών δοκιμίων τσιμέντου

Τα κυβικά δοκίμια ύστερα από το πέρας των 28 ημερών πλήρους ανάκτησης των μηχανικών αντοχών τους αφαιρέθηκαν από την λεκάνη με νερό και αφέθηκαν για αρκετό χρονικό διάστημα σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας, τα δοκίμια καλύφθηκαν περιμετρικά με μονωτική ταινία (Εικόνα 23.), καταγράφηκε η αρχική τιμή της μάζας τους, μέσω αναλυτικού ζυγού και τοποθετήθηκαν πάνω σε στηρίγματα, εντός λεκάνης με νερό.



Εικόνα 23. Κυβικά δοκίμια τσιμέντου καλυμμένα περιμετρικά με μονωτική ταινία.

Τα δοκίμια δεν καλύφθηκαν ολοκληρωτικά με νερό, αλλά μέχρι ένα κοινό ύψος από την κάτω επιφάνειά τους (Εικόνα 24.).



Εικόνα 24. Κυβικά δοκίμια τσιμέντου εντός λεκάνης με νερό.

Για χρονικά διαστήματα 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min και 120 min, τα δοκίμια αφαιρέθηκαν, με την σειρά από την λεκάνη με νερό και καταγράφηκε η μάζα του εκάστοτε δοκιμίου αντίστοιχα, η οποία και συγκρίθηκε με την αρχική για τον υπολογισμό της απορροφημένης ποσότητας νερού.

3. Ανάλυση Αποτελεσμάτων

3.1. Κοκκομετρική διαβάθμιση της άμμου και των υπό μελέτη αποβλήτων

3.1.1. Κοκκομετρική κατανομή της άμμου

Μέρος της συνολικής ποσότητας της διαθέσιμης άμμου, υποβλήθηκε σε κοκκομετρικό έλεγχο, μέσω μίας διάταξης κοσκίνων συγκεκριμένων διατομών. Ακολουθεί παρουσίαση των προκύπτοντων αποτελεσμάτων της μετρηθείσας κατανομής βάρους, κατά απόλυτη τιμή (Πίνακας 3.) και σε ποσοστά, για την άμμο. (Πίνακας 4.)

Διάμετρος μελετώμενου δείγματος (mm)	Ποσότητα άμμου σε κάθε κόσκινο (g)		
>4	291,2		
>2,5	668,6		
>1,6	527,6		
>0,8	789,4		
>0,5	539,5		
>0,25	601,4		
>0,125	442,3		
>0,063	58,7		
<0,063	56,2		
Συνολική ποσότητα άμμου (gr)	3974,9		

Πίνακας 3. Κοκκομετρική κατανομή της άμμου.

Στην συνέχεια, αξιοποιώντας τις εναπομείναντες ποσότητες σε κάθε κόσκινο καθώς και την συνολική ποσότητα της άμμου, προσδιορίζεται η ποσοστιαία κοκκομετρική κατανομή της.

Διάμετρος μελετώμενου δείγματος (mm)Ποσότητα άμμου σε κάθε κόσκινο (%
μάζα κλάσματος προς το σύνολο)>47,33 %>2,516,82 %>1,613,27 %>0,819,86 %>0,513,57 %>0,2515,13 %

Πίνακας 4. Ποσοστιαία κοκκομετρική κατανομή της άμμου

>0,125	11,13 %
>0,063	1,48 %
<0,063	1,41 %
Συνολική ποσότητα άμμου (gr)	100 %

Λαμβάνοντας υπόψη την ποσοστιαία κοκκομετρική κατανομή της άμμου, κρίνεται η καταλληλόλητα της ως αδρανές για την κατασκευή τσιμέντου.

3.1.2. Κοκκομετρική κατανομή των αδρανών από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς

Στον ίδιο κοκκομετρικό έλεγχο, με την ίδια διάταξη κοσκίνων, υποβλήθηκαν και τα δύο είδη αποβλήτου φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς, τα οποία πρόκειται να είναι αντικαταστάτες μέρους του αδρανούς στην παρασκευή τσιμέντου για την κατασκευή των προς μελέτη δοκιμίων. Ακολουθεί παρουσίαση των προκύπτοντων αποτελεσμάτων της μετρηθείσας κατανομής βάρους, κατά απόλυτη τιμή (Πίνακας 5.) και σε ποσοστά των CIS και MIASOL. (Πίνακας 6.)

Διάμετρος μελετώμενου δείγματος (mm)	Ποσότητα MIASOL σε κάθε κόσκινο (g)	Ποσότητα CIS σε κάθε κόσκινο (g)
>4	3,0	3,9
>2,5	5,3	2,9
>1,6	4,5	8,3
>0,8	8,5	10,1
>0,5	7,4	6,0
>0,25	37,1	19,6
>0,125	243,7	220
>0,063	90,3	116,5
<0,063	83,1	114,5
Συνολική ποσότητα άμμου (gr)	482,9	501,8

Πίνακας 5. Κοκκομετρική κατανομή των αποβλήτων από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς MIASOL και CIS.

Στην συνέχεια, αξιοποιώντας τις εναπομείναντες ποσότητες σε κάθε κόσκινο καθώς και την συνολική αρχική ποσότητα των αποβλήτων MIASOL και CIS, προσδιορίζεται η ποσοστιαία κοκκομετρική κατανομή τους.

Διάμετρος μελετώμενου δείγματος (mm)	Ποσότητα MIASOL σε κάθε κόσκινο (% μάζα κλάσματος προς το σύνολο)	Ποσότητα CIS σε κάθε κόσκινο (% μάζα κλάσματος προς το σύνολο)
>4	0,6 %	0,8
>2,5	1,1 %	0,6
>1,6	0,9 %	1,7
>0,8	1,8 %	2,0
>0,5	1,5 %	1,2
>0,25	7,7 %	3,9
>0,125	50,5 %	43,8
>0,063	18,7 %	23,2
<0,063	17,2 %	22,8
Συνολική ποσότητα άμμου (gr)	100 %	100

Πίνακας 6. Ποσοστιαία κοκκομετρική κατανομή των αποβλήτων από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς MIASOL και CIS.

Επισημαίνεται ότι κατά τον έλεγχο της κοκκομετρικής διαβάθμισης των δύο ειδών αδρανών από φωτοβολταϊκό 2^{ης} γενιάς, για κόσκινα διαμέτρων 4 mm και 2,5 mm, οι συλλεχθείσες ποσότητες MIASOL (Εικόνα 25.) και CIS (Εικόνα 26) αντίστοιχα, περιείχαν αρκετά κομμάτια σε ακανόνιστες μορφές που προέρχονται από το οπισθόφυλλο του πάνελ, το οποίο ως μη ψαθυρό υλικό δεν τέμνεται ή θραύεται εύκολα.



Εικόνα 25. Α) Παρατηρούμενη μορφή του δείγματος MIASOL, η οποία συλλέχθηκε σε κόσκινο διαμέτρου 4 mm. Β) Παρατηρούμενη μορφή του δείγματος MIASOL, η οποία συλλέχθηκε σε κόσκινο διαμέτρου 2,5 mm.



Εικόνα 26. Α) Παρατηρούμενη μορφή του δείγματος CIS, η οποία συλλέχθηκε σε κόσκινο διαμέτρου 4 mm. B) Παρατηρούμενη μορφή του δείγματος CIS, η οποία συλλέχθηκε σε κόσκινο διαμέτρου 2,5 mm.

3.1.3. Μελέτη της κοκκομετρικής κατανομής των αποβλήτων MIASOL και CIS

Αξιοποιώντας τα δεδομένα των πινάκων (Πίνακας 4.) και (Πίνακας 6.), για την κοκκομετρική κατανομή τόσο της άμμου, όσο και των δύο ειδών μελετώμενων αποβλήτων, με προέλευση από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, προκύπτει διάγραμμα σύγκρισης των τιμών τους. (Διάγραμμα 27.)



Διάγραμμα 27. Διαγραμματική απεικόνιση του ποσοστού του εκάστοτε αδρανούς από κάθε μέγεθος κόσκινου.

Όπως αναμένεται τα δυο δείγματα έχουν παρόμοιες κατανομές κοκκομετρίας, εφόσον έχουν παρόμοια δομή και έχουν υποστεί την ίδια μηχανική κατεργασία. Τα δείγματα είναι λεπτόκοκκα σε σύγκριση με την άμμο, με το μεγαλύτερο μέρος τους να διέρχεται από το κόσκινο των 0,25 mm. Συγκεκριμένα, για το MIASOL το 86,4 % διέρχεται από τα 0,25, για το CIS το 89,8 %, ενώ για την άμμο μόλις το 14 % βρίσκεται κάτω από αυτή την κοκκομετρία.

3.2. Αξιολόγηση των παρασκευασθέντων δοκιμίων τσιμέντου

Τα δοκίμια τσιμέντου που κατασκευάστηκαν συνολικά, από τα απόβλητα CIS και MIASOL, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι τα ακόλουθα:

- MIASOL (M1, M2,5, M5, M10, M15, M20)
- CIS (C1, C2,5, C5, C10, C15, C20)
- Δοκίμια αναφοράς (R', Reference, R)

3.2.1. Πρώτη ομάδα δοκιμίων

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η κατασκευή 9 δοκιμίων αξιοποιώντας ως αντικαταστάτη του αδρανούς μέρους του τσιμέντου το απόβλητο MIASOL (M1, M2,5, M5), 9 δοκίμια αξιοποιώντας ως αντικαταστάτη του αδρανούς μέρους του τσιμέντου το

απόβλητο CIS (C1, C2,5, C5) και 3 δοκίμια αναφοράς (R΄), στο οποίο δεν είχε προστεθεί ποσότητα αποβλήτου. Κάθε σειρά δοκιμίων, για τις διάφορες περιεκτικότητες σε απόβλητα, με τα αντίστοιχα δοκίμια αναφοράς, αφορούν τα τρία χρονικά διαστήματα των 2, 7 και 28 ημερών παραμονής τους στο νερό.

Τα 18 δοκίμια, τα οποία περιέχουν ποσότητες των αποβλήτων MIASOL και CIS αντίστοιχα, αξιολογούνται και συγκρίνονται τόσο μεταξύ τους όσο και με τα αντίστοιχα δοκίμια αναφοράς ως προς τις ακόλουθες παραμέτρους:

- Μηχανικές αντοχές στις 28 ημέρες παραμονής των δοκιμίων στο νερό.
- Την εξέλιξη των μηχανικών αντοχών στις 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής των δοκιμίων στο νερό.

3.2.1.1. Μηχανικές αντοχές στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητο MIASOL

Οι μηχανικές αντοχές που ανέπτυξαν τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς από απόβλητο MIASOL, φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς στο τέλος ζωής τους, καταγράφονται μετά το πέρας των 28 ημερών παραμονής των δοκιμίων στο νερό. Τα προκύπτοντα αποτελέσματα καταγράφονται και συγκρίνονται τόσο με τις τιμές του δοκιμίου αναφοράς όσο και μεταξύ των δοκιμίων τσιμέντου διαφόρων περιεκτικοτήτων αποβλήτου MIASOL (1 % w/w, 2,5 % w/w, και 5 % w/w). (Πίνακας 7.)

Πίνακας 7. Αύξηση της μηχανικής αντοχής σε κάμψη και θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου, με αντικατάσταση αδρανούς με διάφορες ποσότητες αποβλήτου MIASOL σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

28 ημέρες	Κάμψ	η	Θλίψη	
Δοκίμια	Max. Strength (MPa) Str increase %		Max. Strength (MPa)	Str increase %
M1	8,0	14,3	34,8	8,3
M2,5	8,1	16,1	38,6	20,0
M5	7,7	11,3	35,2	9,5
R′	7,0		32,1	

Αξιοποιώντας τα δεδομένα του ανωτέρω πίνακα (Πίνακας 7.), προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 1.), το οποίο αφορά τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε κάμψη των εκάστοτε δοκιμίων με περιεκτικότητες 1 % w/w, 2,5 % w/w και 5 % w/w αποβλήτου MIASOL καθώς και του δοκιμίου αναφοράς R', στο τέλος των 28 ημερών παραμονής των τους στο νερό, ομοίως και για τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε θλίψη. (Διάγραμμα 2.)



Διάγραμμα 1. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην κάμψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με MIASOL, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.



Διάγραμμα 2. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με MIASOL, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα παρατηρείται ότι μετά το πέρας των 28 ημερών, τα δοκίμια τσιμέντου, στα οποία περιεχόταν ποσότητα αποβλήτου MIASOL, εμφανίζουν υψηλότερες μηχανικές αντοχές τόσο ως προς την κάμψη όσο και ως προς την θλίψη, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς (R'), το οποίο δεν περιέχει καθόλου αντικαταστάτη του αδρανούς μέρους.

Πιο συγκεκριμένα, η ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη φτάνει έως και το 16,1 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 2,5 % w/w ποσότητα αποβλήτου MIASOL. Για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 1 % w/w και 5 % w/w σημειώθηκε ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη κατά 14,3 % και 11,3 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Παρομοίως, για την μηχανική αντοχή ως προς την θλίψη, η ποσοστιαία αύξηση της φτάνει έως και το 20,0 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 2,5 % w/w ποσότητα αποβλήτου MIASOL. Για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 1 % w/w και 5 % w/w σημειώθηκε ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη κατά 8,3 % και 19,5 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Συνεπώς, το απόβλητο MIASOL με προέλευση από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, αντικαθιστά μέρος της άμμου, ως αδρανές κατά την κατασκευή δοκιμίων τσιμέντου, τα οποία στο πέρας της 28^{ης} ημέρας στο νερό, έχουν αποκτήσει ικανοποιητικές τιμές μηχανικών αντοχών κάμψης και θλίψης.

3.2.1.2. Μηχανικές αντοχές στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητο CIS

Οι μηχανικές αντοχές που ανέπτυξαν τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς από απόβλητο CIS, φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς στο τέλος ζωής τους, καταγράφονται στο τέλος των 28 ημερών παραμονής των δοκιμίων στο νερό. Τα προκύπτοντα αποτελέσματα καταγράφονται και συγκρίνονται τόσο με τις τιμές του δοκιμίου αναφοράς όσο και μεταξύ των δοκιμίων τσιμέντου διαφόρων περιεκτικοτήτων αποβλήτου CIS (1 % w/w, 2,5 % w/w, και 5 % w/w). (Πίνακας 8.)

Πίνακας 8. Αύξηση της μηχανικής αντοχής σε κάμψη και θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου, με αντικατάσταση αδ	ρανούς με διάφορες
ποσότητες αποβλήτου CIS σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.	

28 ημέρες	Κάμψ	η	Θλίψη	
Δοκίμια	Max. Strength (MPa) Str increase %		Max. Strength (MPa)	Str increase %
C1	7,4	6,4	32,5	1,2
C2,5	8,1	17,0	34,8	8,4
C5	7,7	10,2	33,7	4,9
R′	7,0		32,1	

Αξιοποιώντας τα δεδομένα του ανωτέρω πίνακα (Πίνακας 8.), προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 3.), το οποίο αφορά τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε κάμψη των εκάστοτε δοκιμίων με περιεκτικότητες 1 % w/w, 2,5 % w/w και 5 % w/w αποβλήτου CIS καθώς και του δοκιμίου αναφοράς R', στο τέλος των 28 ημερών παραμονής των τους στο νερό, ομοίως και για τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε θλίψη. (Διάγραμμα 4.)



Διάγραμμα 3. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην κάμψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.



Διάγραμμα 4. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα παρατηρείται ότι μετά το πέρας των 28 ημερών, τα δοκίμια τσιμέντου, στα οποία περιεχόταν ποσότητα αποβλήτου CIS, εμφανίζουν υψηλότερες μηχανικές αντοχές τόσο ως προς την κάμψη όσο και ως προς την θλίψη, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς (R'), το οποίο δεν περιέχει καθόλου αντικαταστάτη του αδρανούς μέρους.

Πιο συγκεκριμένα, η ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη φτάνει έως και το 17,0 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 2,5 % w/w ποσότητα αποβλήτου CIS. Για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 1 % w/w και 5 % w/w σημειώθηκε ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη κατά 6,4 % και 10,2 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Παρομοίως, για την μηχανική αντοχή ως προς την θλίψη, η ποσοστιαία αύξηση της φτάνει έως και το 8,4 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 2,5 % w/w ποσότητα αποβλήτου CIS. Για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 1 % w/w και 5 % w/w σημειώθηκε ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη κατά 1,2 % και 4,9 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Συνεπώς, το απόβλητο CIS με προέλευση από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, αντικαθιστά μέρος της άμμου, ως αδρανές κατά την κατασκευή δοκιμίων τσιμέντου, τα οποία στο πέρας της 28^{ης} ημέρας στο νερό, έχουν αποκτήσει ικανοποιητικές τιμές μηχανικών αντοχών κάμψης και θλίψης.

3.2.1.3. Εξέλιξη των μηχανικών αντοχών στις 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητο MIASOL

Η πορεία ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών των δοκιμίων τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς από απόβλητο MIASOL, φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς στο τέλος ζωής τους, καταγράφονται για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής των δοκιμίων στο νερό. Τα προκύπτοντα αποτελέσματα καταγράφονται και συγκρίνονται τόσο με τις τιμές του δοκιμίου αναφοράς όσο και μεταξύ των δοκιμίων τσιμέντου διαφόρων περιεκτικοτήτων αποβλήτου MIASOL (1 % w/w, 2,5 % w/w, και 5 % w/w). (Πίνακας 9.)

Πίνακας 9. Ανάπτυξη μηχανικών αντοχών ως προς την κάμψη και θλίψη για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό, με αντικατάσταση αδρανούς με διάφορες ποσότητες αποβλήτου MIASOL σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

	Κάμψη (MPa)			(Ͽλίψη (MPa	u)
Δοκίμια	2 Day	7 Day	28 Day	2 Day	7 Day	28 Day
M1	1,0	4,5	8,0	4,1	20,8	34,8
M2,5	1,2	5,5	8,1	5,3	22,8	38,6
M5	0,8	4,6	7,7	3,5	20,1	35,2
R'	0,4	3,5	7,0	1,8	14,3	32,1

Αξιοποιώντας τα δεδομένα του ανωτέρω πίνακα (Πίνακας 9.), προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 5.), το οποίο αφορά την πορεία ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών σε κάμψη των εκάστοτε δοκιμίων με περιεκτικότητες 1 % w/w, 2,5 % w/w και 5 % w/w αποβλήτου MIASOL καθώς και του δοκιμίου αναφοράς R', για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής τους στο νερό, ομοίως και για τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε θλίψη. (Διάγραμμα 6.)



Διάγραμμα 5. Διαγραμματική απεικόνιση της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών στην κάμψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με MIASOL, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό.



Διάγραμμα 6. Διαγραμματική απεικόνιση της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών στην θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με MIASOL, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, παρατηρείται ότι οι μηχανικές αντοχές ως προς την κάμψη και ως προς την θλίψη, των δοκιμίων τσιμέντου, στα οποία περιεχόταν ποσότητα αποβλήτου MIASOL, κατά το χρονικό διάστημα των 7 ημερών έως 28 ημερών, έχουν αυξητική τάση.

Πιο συγκεκριμένα η αντοχή τόσο σε κάμψη όσο και σε θλίψη των υπό μελέτη δοκιμίων M1, M2.5 και M5 είναι σταθερά μεγαλύτερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς R'.

3.2.1.4. Εξέλιξη των μηχανικών αντοχών στις 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητο CIS

Η πορεία ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών των δοκιμίων τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς από απόβλητο CIS, φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς στο τέλος ζωής τους, καταγράφονται για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής των δοκιμίων στο νερό. Τα προκύπτοντα αποτελέσματα καταγράφονται και συγκρίνονται τόσο με τις τιμές του δοκιμίου αναφοράς όσο και μεταξύ των δοκιμίων τσιμέντου διαφόρων περιεκτικοτήτων αποβλήτου CIS (1 % w/w, 2,5 % w/w, και 5 % w/w). (Πίνακας 10.)

	Κάμψη (MPa)			Κάμψη (MPa) Θλίψη (MPa))
Δοκίμια	2 Day	7 Day	28 Day	2 Day	7 Day	28 Day	
C1	0,5	4,2	7,4	2,5	16,8	32,5	
C2,5	0,8	4,2	8,1	3,5	19,6	34,8	
C5	0,8	4,9	7,7	3,2	18,3	33,7	
R'	0,4	3,5	7,0	1,8	14,3	32,1	

Πίνακας 10. Ανάπτυξη μηχανικών αντοχών ως προς την κάμψη και θλίψη για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό, με αντικατάσταση αδρανούς με διάφορες ποσότητες αποβλήτου CIS σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Αξιοποιώντας τα δεδομένα του ανωτέρω πίνακα (Πίνακας 10.), προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 7.), το οποίο αφορά την πορεία ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών σε κάμψη των εκάστοτε δοκιμίων με περιεκτικότητες 1 % w/w, 2,5 % w/w και 5 % w/w αποβλήτου CIS καθώς και του δοκιμίου αναφοράς R', για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής τους στο νερό, ομοίως και για τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε θλίψη. (Διάγραμμα 8.)



Διάγραμμα 7. Διαγραμματική απεικόνιση της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών στην κάμψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό.



Διάγραμμα 8. Διαγραμματική απεικόνιση της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών στην θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, παρατηρείται ότι οι μηχανικές αντοχές ως προς την κάμψη και ως προς την θλίψη, των δοκιμίων τσιμέντου, στα οποία περιεχόταν ποσότητα αποβλήτου CIS, κατά το χρονικό διάστημα των 7 ημερών έως 28 ημερών, έχουν αυξητική τάση.

Πιο συγκεκριμένα, η αντοχή τόσο σε κάμψη όσο και σε θλίψη των υπό μελέτη δοκιμίων C1, C2.5 και C5 είναι σταθερά μεγαλύτερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς R'.

3.2.1.5. Συνολική αποτίμηση της εξέλιξης των μηχανικών αντοχών στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητα MIASOL και CIS

Οι μηχανικές αντοχές που ανέπτυξαν τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση μέρους του αδρανούς από απόβλητα MIASOL και CIS, φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς στο τέλος ζωής τους, καταγράφονται στο τέλος των 28 ημερών παραμονής των δοκιμίων στο νερό. Αξιοποιώντας συλλογικά τα δεδομένα των (Πίνακας 7.) και (Πίνακας 8.), προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 9.), το οποίο αφορά τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε κάμψη των εκάστοτε δοκιμίων με περιεκτικότητες 1 % w/w, 2,5 % w/w και 5 % w/w αποβλήτου CIS και MIASOL καθώς και του δοκιμίου αναφοράς R', στο τέλος των 28 ημερών παραμονής των τους στο νερό, ομοίως και για τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε θλίψη. (Διάγραμμα 10.)



Διάγραμμα 9. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην κάμψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με MIASOL και CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.



Διάγραμμα 10. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με MIASOL και CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα παρατηρείται ότι μετά το πέρας των 28 ημερών, τα δοκίμια τσιμέντου, στα οποία περιέχονται ποσότητες αποβλήτου MIASOL ή CIS, προέλευσης φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς, εμφανίζουν υψηλότερες μηχανικές αντοχές τόσο ως προς την κάμψη όσο και ως προς την θλίψη, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς (R'), το οποίο δεν περιέχει καθόλου αντικαταστάτη του αδρανούς μέρους.

Πιο συγκεκριμένα, η ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη φτάνει έως και το 17,0 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 2,5 % w/w ποσότητα αποβλήτου CIS. Όσον αφορά την μέγιστη ποσοστιαία αύξηση στην θλίψη, φτάνει έως και το 20,0 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 2,5 % w/w ποσότητα αποβλήτου MIASOL.

Συνεπώς, συνολικά τόσο το απόβλητο MIASOL όσο και το CIS με προέλευση από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, αντικαθιστούν μέρος της άμμου, ως αδρανή κατά την κατασκευή δοκιμίων τσιμέντου, τα οποία στο πέρας της 28^{ης} ημέρας στο νερό, έχουν αποκτήσει ικανοποιητικές τιμές μηχανικών αντοχών κάμψης και θλίψης.

Συγκριτικά, ικανοποιητικότερες τιμές μηχανικών αντοχών τόσο σε κάμψη όσο και σε θλίψη, στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, αποκτά το δοκίμιο τσιμέντου, στο οποίο περιέχεται 2,5 % w/w αποβλήτου MIASOL, ως αντικαταστάτης της άμμου.

3.2.2. Δεύτερη ομάδα δοκιμίων

Λαμβάνοντας υπόψη τα αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα της πρώτης ομάδας δοκιμίων τσιμέντου, κατασκευάστηκε νέα παρτίδα δοκιμίων με χρονική διαφορά από την πρώτη ίση με ένα μήνα, στα οποία αξιοποιήθηκαν μεγαλύτερες ποσότητες των αποβλήτων ως αντικαταστάτες της άμμου, ώστε να διαπιστωθεί αν η παρουσία τους εξακολουθεί να δρα θετικά και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε κατασκευή εκ νέου 9 δοκιμίων αξιοποιώντας ως αντικαταστάτη του αδρανούς μέρους του τσιμέντου το απόβλητο MIASOL (M10, M15, M20), 9 δοκίμια αξιοποιώντας ως αντικαταστάτη του αδρανούς μέρους του τσιμέντου το απόβλητο CIS (C10, C15, C20) και 3 δοκίμια αναφοράς (Reference), στα οποία δεν είχε προστεθεί ποσότητα αποβλήτου. Κάθε σειρά δοκιμίων, για τις διάφορες περιεκτικότητες σε απόβλητα, με τα αντίστοιχα δοκίμια αναφοράς, αφορούν τα τρία χρονικά διαστήματα των 2, 7 και 28 ημερών παραμονής τους στο νερό.

Τα 18 νέα δοκίμια, τα οποία περιέχουν ποσότητες των αποβλήτων MIASOL και CIS αντίστοιχα, αξιολογούνται και συγκρίνονται τόσο μεταξύ τους όσο και με το αντίστοιχο δοκίμιο αναφοράς, ως προς τις παραμέτρους που έχουν αναφερθεί και αφορούσαν και την πρώτη ομάδα δοκιμίων.

3.2.2.1. Μηχανικές αντοχές στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητο MIASOL

Οι μηχανικές αντοχές που ανέπτυξαν τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς από απόβλητο MIASOL, φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς στο τέλος ζωής τους, καταγράφονται στο τέλος των 28 ημερών παραμονής των δοκιμίων στο νερό. Τα προκύπτοντα αποτελέσματα καταγράφονται και συγκρίνονται τόσο με τις τιμές του δοκιμίου αναφοράς όσο και μεταξύ των δοκιμίων τσιμέντου διαφόρων περιεκτικοτήτων αποβλήτου MIASOL (10 % w/w, 15 % w/w, και 20 % w/w). (Πίνακας 11.)

Πίνακας 11. Αύξηση της μηχανικής αντοχής σε κάμψη και θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου, με αντικατάσταση αδρανούς με διάφορες ποσότητες αποβλήτου MIASOL σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

28 ημέρες	Κάμψ	η	Θλίψη	
Δοκίμια	Max. Strength (MPa) Str increase %		Max. Strength (MPa)	Str increase %
M10	9,7	17,5	55,9	49,9
M15	11,4 37,8		58,5	57,0
M20	11,6	40,3	48,7	30,7
Reference	8,3		37,3	

Αξιοποιώντας τα δεδομένα του ανωτέρω πίνακα (Πίνακας 11.), προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 11.), το οποίο αφορά τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε κάμψη των εκάστοτε δοκιμίων με περιεκτικότητες 10 % w/w, 15 % w/w και 20 % w/w αποβλήτου MIASOL καθώς και του δοκιμίου αναφοράς Reference, στο τέλος των 28 ημερών παραμονής τους στο νερό, ομοίως και για τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε θλίψη. (Διάγραμμα 12.)



Διάγραμμα 11. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην κάμψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με MIASOL, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.



Διάγραμμα 12. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με MIASOL, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα παρατηρείται ότι μετά το πέρας των 28 ημερών, τα δοκίμια τσιμέντου, στα οποία περιεχόταν ποσότητα αποβλήτου MIASOL, εμφανίζουν υψηλότερες μηχανικές αντοχές τόσο ως προς την κάμψη όσο και ως προς την θλίψη, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς (Reference), το οποίο δεν περιέχει καθόλου αντικαταστάτη του αδρανούς μέρους.

Πιο συγκεκριμένα, η ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη φτάνει έως και το 40,3 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 20 % w/w ποσότητα αποβλήτου MIASOL. Για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 10 % w/w και 15 % w/w σημειώθηκε ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη κατά 17,5 % και 37,8 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Παρομοίως, για την μηχανική αντοχή ως προς την θλίψη, η ποσοστιαία αύξηση της φτάνει έως και το 57,0 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 15 % w/w ποσότητα αποβλήτου MIASOL. Για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 10 % w/w και 20 % w/w σημειώθηκε ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη κατά 49,9 % και 30,7 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Συνεπώς, το απόβλητο MIASOL με προέλευση από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, αντικαθιστά μέρος της άμμου, ως αδρανές κατά την κατασκευή δοκιμίων τσιμέντου, τα οποία στο πέρας της 28^{ης} ημέρας στο νερό, έχουν αποκτήσει ικανοποιητικές τιμές μηχανικών αντοχών κάμψης και θλίψης.

3.2.2.2. Μηχανικές αντοχές στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητο CIS

Οι μηχανικές αντοχές που ανέπτυξαν τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς από απόβλητο CIS, φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς στο τέλος ζωής τους, καταγράφονται στο τέλος των 28 ημερών παραμονής των δοκιμίων στο νερό. Τα προκύπτοντα αποτελέσματα καταγράφονται και συγκρίνονται τόσο με τις τιμές του δοκιμίου αναφοράς όσο και μεταξύ των δοκιμίων τσιμέντου διαφόρων περιεκτικοτήτων αποβλήτου CIS (10 % w/w, 15 % w/w, και 20 % w/w). (Πίνακας 12.)

Πίνακας 12. Αύξηση της μηχανικής αντοχής σε κάμψη και θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου, με αντικατάσταση αδρανούς με διάφορες ποσότητες αποβλήτου CIS σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

28 ημέρες	Κάμψη		Θλίψη	
Δοκίμια	Max. Strength (MPa) Str increase %		Max. Strength (MPa)	Str increase %
C10	9,9	18,9	46,5	24,8
C15	12,1	46,2	50,9	36,4
C20	13,3	60,0	54,6	46,5
Reference	8,3		37,3	

Αξιοποιώντας τα δεδομένα του ανωτέρω πίνακα (Πίνακας 12.), προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 13.), το οποίο αφορά τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε κάμψη των εκάστοτε δοκιμίων με περιεκτικότητες 10 % w/w, 15 % w/w και 20 % w/w αποβλήτου CIS καθώς και του δοκιμίου αναφοράς Reference, στο τέλος των 28 ημερών παραμονής των τους στο νερό, ομοίως και για τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε θλίψη. (Διάγραμμα 14.)



Διάγραμμα 13. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην κάμψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.



Διάγραμμα 14. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα παρατηρείται ότι μετά το πέρας των 28 ημερών, τα δοκίμια τσιμέντου, στα οποία περιεχόταν ποσότητα αποβλήτου CIS, εμφανίζουν υψηλότερες μηχανικές αντοχές τόσο ως προς την κάμψη όσο και ως προς την θλίψη, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς (Reference), το οποίο δεν περιέχει καθόλου αντικαταστάτη του αδρανούς μέρους.

Πιο συγκεκριμένα, η ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη φτάνει έως και το 60 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 20 % w/w ποσότητα αποβλήτου CIS. Για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 10 % w/w και 15 % w/w σημειώθηκε ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη κατά 18,9 % και 46,2 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Παρομοίως, για την μηχανική αντοχή ως προς την θλίψη, η ποσοστιαία αύξηση της φτάνει έως και το 46,5 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 20 % w/w ποσότητα αποβλήτου CIS. Για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 10 % w/w και 15 % w/w σημειώθηκε ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη κατά 24,8 % και 36,4 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Συνεπώς, το απόβλητο CIS με προέλευση από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, αντικαθιστά μέρος της άμμου, ως αδρανές κατά την κατασκευή δοκιμίων τσιμέντου, τα οποία στο πέρας της 28^{ης} ημέρας στο νερό, έχουν αποκτήσει ικανοποιητικές τιμές μηχανικών αντοχών κάμψης και θλίψης.

3.2.2.3. Εξέλιξη των μηχανικών αντοχών στις 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητο MIASOL

Η πορεία ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών των δοκιμίων τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς από απόβλητο MIASOL, φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς στο τέλος ζωής τους, καταγράφονται για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής των δοκιμίων στο νερό. Τα προκύπτοντα αποτελέσματα καταγράφονται και συγκρίνονται τόσο με τις τιμές του δοκιμίου αναφοράς όσο και μεταξύ των δοκιμίων τσιμέντου διαφόρων περιεκτικοτήτων αποβλήτου MIASOL (10 % w/w, 15 % w/w, και 20 % w/w). (Πίνακας 13.)

Πίνακας 13. Ανάπτυξη μηχανικών αντοχών ως προς την κάμψη και θλίψη για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό, με αντικατάσταση αδρανούς με διάφορες ποσότητες αποβλήτου MIASOL σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

	Κάμψη (MPa)				Θλίψη (MPa))
Δοκίμια	2 Day	7 Day	28 Day	2 Day	7 Day	28 Day
M10	4,0	7,2	9,7	16,0	33,6	55,9
M15	3,8	7,6	11,4	17,9	37,4	58,5
M20	3,6	7,0	11,6	15,8	33,6	48,7
Reference	3,2	6,5	8,3	12,5	30,7	37,3

Αξιοποιώντας τα δεδομένα του ανωτέρω πίνακα (Πίνακας 13.), προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 15.), το οποίο αφορά την πορεία ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών σε κάμψη των εκάστοτε δοκιμίων με περιεκτικότητες 10 % w/w, 15 % w/w και 20 % w/w αποβλήτου MIASOL καθώς και του δοκιμίου αναφοράς Reference, για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής τους στο νερό, ομοίως και για τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε θλίψη. (Διάγραμμα 16.)







Διάγραμμα 16. Διαγραμματική απεικόνιση της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών στην θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με MIASOL, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, παρατηρείται ότι οι μηχανικές αντοχές ως προς την κάμψη και ως προς την θλίψη, των δοκιμίων τσιμέντου, στα οποία περιεχόταν ποσότητα αποβλήτου MIASOL, κατά το χρονικό διάστημα των 7 ημερών έως 28 ημερών, έχουν αυξητική τάση.

Πιο συγκεκριμένα η αντοχή τόσο σε κάμψη όσο και σε θλίψη των υπό μελέτη δοκιμίων M10, M15 και M20 είναι μεγαλύτερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς Reference.

3.2.2.4. Εξέλιξη των μηχανικών αντοχών στις 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητο CIS

Η πορεία ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών των δοκιμίων τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς από απόβλητο CIS, φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς στο τέλος ζωής τους, καταγράφονται για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής των δοκιμίων στο νερό. Τα προκύπτοντα αποτελέσματα καταγράφονται και συγκρίνονται τόσο με τις τιμές του δοκιμίου αναφοράς όσο και μεταξύ των δοκιμίων τσιμέντου διαφόρων περιεκτικοτήτων αποβλήτου CIS (10 % w/w, 15 % w/w, και 20 % w/w). (Πίνακας 14.)

	Κάμψη (MPa)			Θ λίψη (MPa)		
Δοκίμια	2 Day	7 Day	28 Day	2 Day	7 Day	28 Day
C10	3,2	7,7	9,9	13,4	32,7	30,0
C15	3,4	7,1	12,1	14,9	31,9	32,9
C20	3,1	6,9	13,3	12,7	32,1	33,7
Reference	3,2	6,5	8,3	12,5	30,7	24,9

Πίνακας 14. Ανάπτυξη μηχανικών αντοχών ως προς την κάμψη και θλίψη για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό, με αντικατάσταση αδρανούς με διάφορες ποσότητες αποβλήτου CIS σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Αξιοποιώντας τα δεδομένα του ανωτέρω πίνακα (Πίνακας 14.), προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 17.), το οποίο αφορά την πορεία ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών σε κάμψη των εκάστοτε δοκιμίων με περιεκτικότητες 10 % w/w, 15 % w/w και 20 % w/w αποβλήτου CIS, καθώς και του δοκιμίου αναφοράς Reference, για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής τους στο νερό, ομοίως και για τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε θλίψη. (Διάγραμμα 18.)



Διάγραμμα 17. Διαγραμματική απεικόνιση της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών στην κάμψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό.



Διάγραμμα 18. Διαγραμματική απεικόνιση της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών στην θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, για 2, 7 και 28 ημέρες παραμονής στο νερό.
Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, παρατηρείται ότι οι μηχανικές αντοχές ως προς την κάμψη και ως προς την θλίψη, των δοκιμίων τσιμέντου, στα οποία περιεχόταν ποσότητα αποβλήτου CIS, κατά το χρονικό διάστημα των 7 ημερών έως 28 ημερών, έχουν αυξητική τάση.

Πιο συγκεκριμένα η αντοχή τόσο σε κάμψη όσο και σε θλίψη των υπό μελέτη δοκιμίων C10, C15 και C20 είναι μεγαλύτερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς Reference. Μάλιστα, για τα δοκίμια C15 και C20 παρατηρείται εντονότερη αύξηση των μηχανικών αντοχών τους μετά το πέρας των 7 ημερών.

3.2.2.5. Συνολική αποτίμηση της εξέλιξης των μηχανικών αντοχών στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, δοκιμίων με απόβλητα MIASOL και CIS

Οι μηχανικές αντοχές που ανέπτυξαν τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση μέρους του αδρανούς από απόβλητα MIASOL και CIS, φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς στο τέλος ζωής τους, καταγράφονται στο τέλος των 28 ημερών παραμονής των δοκιμίων στο νερό. Αξιοποιώντας συλλογικά τα δεδομένα των (Πίνακας 11.) και (Πίνακας 12.), προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 19.), το οποίο αφορά τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε κάμψη των εκάστοτε δοκιμίων με περιεκτικότητες 10 % w/w, 15 % w/w και 20 % w/w αποβλήτου CIS και MIASOL καθώς και του δοκιμίου αναφοράς Reference, στο τέλος των 28 ημερών παραμονής των τους στο νερό, ομοίως και για τις τιμές της μηχανικής αντοχής σε θλίψη. (Διάγραμμα 20.)



Διάγραμμα 19. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην κάμψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με MIASOL και CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.



Διάγραμμα 20. Διαγραμματική απεικόνιση των μηχανικών αντοχών στην θλίψη για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με MIASOL και CIS, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα παρατηρείται ότι μετά το πέρας των 28 ημερών, τα δοκίμια τσιμέντου, στα οποία περιέχονται ποσότητες αποβλήτου MIASOL ή CIS, προέλευσης φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς, εμφανίζουν υψηλότερες μηχανικές αντοχές τόσο ως προς την κάμψη όσο και ως προς την θλίψη, σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς (Reference), το οποίο δεν περιέχει καθόλου αντικαταστάτη του αδρανούς μέρους.

Πιο συγκεκριμένα, η ποσοστιαία αύξηση στην κάμψη φτάνει έως και το 60,0 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 20 % w/w ποσότητα αποβλήτου CIS. Όσον αφορά την μέγιστη ποσοστιαία αύξηση στην θλίψη, φτάνει έως και το 57,0 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς και αφορά το δοκίμιο τσιμέντου που περιέχει 15 % w/w ποσότητα αποβλήτου MIASOL.

Συνεπώς, συνολικά τόσο το απόβλητο MIASOL όσο και το CIS με προέλευση από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, αντικαθιστούν μέρος της άμμου, ως αδρανή κατά την κατασκευή δοκιμίων τσιμέντου, τα οποία στο πέρας της 28^{ης} ημέρας στο νερό, έχουν αποκτήσει ικανοποιητικές τιμές μηχανικών αντοχών κάμψης και θλίψης.

Συγκριτικά, ικανοποιητικότερες τιμές μηχανικών αντοχών τόσο σε κάμψη όσο και σε θλίψη, στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, αποκτά το δοκίμιο τσιμέντου, στο οποίο περιέχεται 15 % w/w αποβλήτου MIASOL, ως αντικαταστάτης της άμμου.

3.2.3. Συνολική αποτίμηση της εξέλιξης των μηχανικών αντοχών στις 28 ημέρες παραμονής στο νερό, των δοκιμίων με απόβλητα MIASOL και CIS των δύο ομάδων σε σύγκριση με το εκάστοτε δοκίμια αναφοράς

Αξιοποιώντας συνολικά τα δεδομένα, προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 25.), το οποίο αφορά τις τιμές της ποσοστιαίας αύξησης της μηχανικής αντοχής σε κάμψη των εκάστοτε δοκιμίων με περιεκτικότητες 1 % w/w, 2,5 % w/w, 5 % w/w, 10 % w/w, 15 % w/w και 20% w/w αποβλήτου CIS και MIASOL σε σχέση με τα αντίστοιχα δοκίμια αναφοράς R' και Reference, στο τέλος των 28 ημερών παραμονής των τους στο νερό, ομοίως και για την μηχανική αντοχή σε θλίψη. (Διάγραμμα 26.)

Σημειώνεται ότι επειδή όπως έχει αναφερθεί, οι δύο ομάδες δοκιμίων κατασκευάστηκαν με χρονική διαφορά ίση με ένα μήνα, ήταν απαραίτητη και η κατασκευή δύο διαφορετικών δοκιμίων αναφοράς αντίστοιχα σύμφωνα με τα οποία και θα γίνει η σύγκριση της κάθε ομάδας.



Διάγραμμα 21. Συνολική διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας αύξησης της μηχανικής αντοχής σε κάμψη, για το εκάστοτε δοκίμιο.



Διάγραμμα 22. Συνολική διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας αύξησης της μηχανικής αντοχής σε θλίψη, για το εκάστοτε δοκίμιο.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα που λαμβάνονται από τα διαγράμματα (Διάγραμμα 21.) και (Διάγραμμα 22.), συμπεραίνεται ότι αξιοποιώντας 20 % w/w αποβλήτου CIS φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς, ως αντικαταστάτη μέρους του συνολικού αδρανούς του τσιμέντου, παρασκευάζεται εκ νέου τσιμέντο με την υψηλότερη τιμή μηχανικής αντοχής στην κάμψη σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια που μελετήθηκαν. Η προκύπτουσα τιμή μηχανικής αντοχής του δοκιμίου C20 (13,3 MPa), παρουσιάζεται κατά 60 % υψηλότερη σε σχέση με αυτή του αντίστοιχου δοκιμίου αναφοράς (8,3 MPa), στο οποίο δεν περιλαμβάνεται ποσότητα αντικαταστάτη.

Παρομοίως, αξιοποιώντας 15 % w/w αποβλήτου MIASOL φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς, ως αντικαταστάτη μέρους του συνολικού αδρανούς του τσιμέντου, παρασκευάζεται εκ νέου τσιμέντο με την υψηλότερη τιμή μηχανικής αντοχής στην θλίψη σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια που μελετήθηκαν. Η προκύπτουσα τιμή μηχανικής αντοχής του δοκιμίου M15 (58,5 MPa), παρουσιάζεται κατά 57 % υψηλότερη σε σχέση με αυτή του αντίστοιχου δοκιμίου αναφοράς (37,3 MPa), στο οποίο δεν περιλαμβάνεται ποσότητα αντικαταστάτη.

3.2.4. Δοκιμές εκχύλισης (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

Το κάθε δείγμα από τα δοκίμια τσιμέντου, εξετάστηκε ως προς τις τιμές συγκεντρώσεων των μετάλλων Zn, Cu, Mo, Se, In και Ga στο όργανο ICP – OES. (Πίνακας 16.)

	Συγκέντρωση Μετάλλων (μg/L)							
Δείγμα	Zn	Cu	Мо	Se	In	Ga		
R'	980	<50	<50	<50	<50	<50		
Reference	1013	<50	<50	<50	<50	<50		
M1	2035	<50	<50	<50	<50	<50		
M2,5	1902	<50	<50	<50	<50	<50		
M5	1841	<50	<50	<50	<50	<50		
M10	1667	<50	<50	<50	<50	<50		
M15	1418	<50	<50	<50	<50	<50		
M20	1156	<50	<50	<50	<50	<50		
C1	2321	<50	<50	<50	<50	<50		
C2,5	2094	<50	<50	<50	<50	<50		
C5	861	<50	<50	<50	<50	<50		
C10	515	<50	<50	<50	<50	<50		
C15	<50	<50	<50	<50	<50	<50		
C20	<50	<50	<50	<50	<50	<50		

Πίνακας 16. Πίνακας συγκεντρώσεων μετάλλων του κάθε δείγματος, κατά την μέτρηση ICP – OES για τα δοκίμια τσιμέντου με αντικατάσταση αδρανούς με απόβλητα CIS και MIASOL, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα (Πίνακας 15.), παρατηρείται ότι όλες οι τιμές συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων βρίσκονται κάτω από το όριο ποσοτικοποίηση (50 μg/L), εκτός από αυτές του ψευδαργύρου για όλα τα δείγματα των δοκιμίων πλην των C15 και C20. (Διάγραμμα 23.)



Διάγραμμα 23. Διαγραμματική απεικόνιση της συγκέντρωσης Zn (μg/L) για το εκάστοτε δοκίμιο.

Σύμφωνα με τα δεδομένα του διαγράμματος (Διάγραμμα 28.), προκύπτει ότι το δείγμα, το οποίο προέρχεται από το δοκίμιο τσιμέντου C1 έχει και την μεγαλύτερη συγκέντρωση μετάλλου Zn, ίση με 2321 μg/L, η οποία ξεπερνά και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις Zn των δοκιμίων αναφοράς R' και Reference. Παρόλα αυτά όμως, η ποσότητα αυτή του Zn θεωρείται αρκετά χαμηλή ώστε να τον καταστήσει τοξικό και έτσι δεν αποτελεί ένδειξη ανεπιτυχούς σταθεροποίησης των βλαβερών ουσιών.

3.2.5. Μελέτη της υδατοαπορροφητικότητας των κυβικών δοκιμίων τσιμέντου

Τα κυβικά δοκίμια αφαιρούνται από την λεκάνη νερού, με την σειρά, ανά χρονικά διαστήματα των 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min και 120 min, προς ζύγιση. Από τις πραγματοποιηθείσες ζυγίσεις, λαμβάνονται τα ακόλουθα δεδομένα (Πίνακας 15.) :

	Μάζα δοκιμίων (gr)									
	R		C2.5		C20		M2.5		M20	
Χρονικά Διαστήματα	Rα	Rβ	1α	1β	2α	2β	3α	3β	4α	4β
(min)										
0	261,70	262,59	260,70	261,80	257,15	262,05	262,90	263,06	266,49	266,47
Μέσος όρος	262,2		261,3		259,6		263,0		266,5	
10	263,57	264,26	262,77	263,54	258,92	264,65	265,24	265,32	268,63	268,61
Μέσος όρος	26	3,9	26.	3,2	26	1,8	265,3 268		8,6	
Αύξηση Μάζας	1,	70	1,90		2,20		2,30		2,10	
20	264,66	265,27	264,00	264,39	259,70	265,75	266,30	266,24	269,52	269,48
Μέσος όρος	265,0		264,2		262,7		266,3		269,5	
Αύξηση Μάζας	2,80		2,90		3,10		3,30		3,00	
30	265,53	266,07	264,99	265,10	260,46	266,55	267,24	267,08	270,21	270,16
Μέσος όρος	265,8		265,0		263,5		267,2		270,2	
Αύξηση Μάζας	3,	60	3,70		3,90		4,20		3,70	
45	266,66	267,16	266,33	266,03	261,40	267,53	268,60	268,22	271,13	271,05
Μέσος όρος	20	57	26	6,2	26	4,5	26	8,4	27	1,1
Αύξηση Μάζας	4,80		4,90		4,90		5,40		4,60	
60	267,58	268,06	267,46	266,88	262,10	268,28	269,69	269,08	271,82	271,61
Μέσος όρος	267,8		267,2		265,2		269,4		271,7	
Αύξηση Μάζας	5,60		5,90		5,60		6,40		5,20	
90	269,12	269,51	269,42	268,32	263,23	269,52	271,51	270,62	272,94	272,56
Μέσος όρος	269,3		268,9		266,4		271,1		272,8	
Αύξηση Μάζας	7,10		7,60		6,80		8,10		6,30	
120	270,48	270,85	271,10	269,55	264,21	270,44	273,10	271,95	273,87	273,30
Μέσος όρος	270,7		270,3		267,3		272,5		273,6	
Αύξηση Μάζας	8,50		9,00		7,70		9,50		7,10	

Πίνακας 15. Πίνακας καταγραφής των μαζών και τις διαφοράς σε σχέση με την αρχική μάζα, κάθε δοκιμίου για τον αντίστοιχο χρόνο παραμονής σε λεκάνη νερού.

Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα (Πίνακας 15.), παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δοκιμίων στην λεκάνη νερού τόσο αυξάνεται και η μάζα του εκάστοτε δοκιμίου, η αύξηση αυτή σχετίζεται με την υδατοαπορροφητικότητά τους.

Στην συνέχεια, λαμβάνοντας υπόψη την επιφάνεια προσρόφησης κάθε δοκιμίου, προσδιορίζεται η συνολική αύξηση μάζας του εκάστοτε δοκιμίου (i), καθώς και η συνολική υδατοαπορροφητικότητα (S) κάθε δοκιμίου μέσω της χρήσης της ανάλυσης παλινδρόμηση (Πίνακας 16.).

	Χρονικά Διαστήματα (min)								
Δοκίμια	10	20	30	45	60	90	120		
R									
i (mm)	0,680	1,120	1,440	1,920	2,240	2,840	3,400		
$S'(mm/min^{0.5})$	0,215	0,250	0,263	0,286	0,289	0,299	0,310		
S(mm/min ^{0.5})			•	0,292	•	·			
C2.5									
i (mm)	0,760	1,160	1,480	1,960	2,360	3,040	3,600		
S'(mm/min ^{0.5})	0,240	0,259	0,270	0,292	0,305	0,320	0,329		
S(mm/min ^{0.5})	0,308								
C20									
i (mm)	0,880	1,240	1,560	1,960	2,240	2,720	3,080		
S'(mm/min ^{0.5})	0,278	0,277	0,285	0,292	0,289	0,287	0,281		
S(mm/min ^{0.5})				0,285					
M2.5									
i (mm)	0,920	1,320	1,680	2,160	2,560	3,240	3,800		
S'(mm/min ^{0.5})	0,291	0,295	0,307	0,322	0,330	0,342	0,347		
S(mm/min ^{0.5})	0,333								
M20									
i (mm)	0,840	1,200	1,480	1,840	2,080	2,520	2,840		
$S'(mm/min^{0.5})$	0,266	0,268	0,270	0,274	0,269	0,266	0,259		
S(mm/min ^{0.5})				0,266					

Πίνακας 16. Πίνακας καταγραφής της συνολικής αύξησης της μάζας (i) και της συνολικής υδατοαπορροφητικότητας (S) του κάθε δοκιμίου, για τον αντίστοιχο χρόνο παραμονής σε λεκάνη νερού.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα (Πίνακας 16.), συμπεραίνεται ότι η υδατοαπορροφητικότητα όλων των δοκιμίων παρουσιάζει αυξητική τάση σε σχέση με την διάρκεια παραμονής τους εντός λεκάνης νερού.

Αξιοποιώντας τα δεδομένα του Πίνακα 16., προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα απεικόνισης της συνολικής υδατοαπορροφητικότητας (S) κάθε δοκιμίου (Διάγραμμα 24.).



Διάγραμμα 24. Διαγραμματική απεικόνιση της υδατοαπορροφητικότητας κάθε υπό μελέτη δοκιμίου.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 24.), συμπεραίνεται ότι τα δοκίμια που προέρχονται από 20 % w/w αντικαταστάτη του αδρανούς με απόβλητο CIS (2) και από 20 % w/w αντικαταστάτη του αδρανούς με απόβλητο MIASOL (4) αντίστοιχα, επιτυγχάνουν μειωμένη υδατοαπορροφητικότητα, σε σχέση τόσο με τα δοκίμια 1 και 3, όσο και με το δοκίμιο αναφοράς, με την τιμή υδατοαπορροφητικότητας του δοκιμίου με 20 % w/w αντικαταστάτη αδρανούς, απόβλητο MIASOL (3), να είναι η χαμηλότερη και συνεπώς η καταλληλότερη.

Τα δοκίμια που προέρχονται από 2,5 % w/w αντικαταστάτη του αδρανούς με απόβλητο CIS (1) και από 2,5 % w/w αντικαταστάτη του αδρανούς με απόβλητο MIASOL (3) αντίστοιχα, εμφανίζουν αυξημένη υδατοαπορροφητικότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια τσιμέντου, με την τιμή υδατοαπορροφητικότητας του δοκιμίου με 2,5 % w/w αντικαταστάτη αδρανούς, απόβλητο MIASOL (3), να είναι η υψηλότερη.

Ύστερα, από την λήψη των μετρήσεων αφαιρέθηκε η μονωτική ταινία από την περιφέρεια κάθε δοκιμίου, και παρατηρήθηκε το ύψος στο οποίο είχε αναρριχηθεί το νερό, το οποίο και είναι σε συμφωνία με τα αριθμητικά αποτελέσματα, αφού το ύψος στα δοκίμια 2 και 4 είναι μεγαλύτερο από αυτό των υπολοίπων (Εικόνα 27.).



Εικόνα 27. Ύψος αναρρίχησης του νερού στα υπό μελέτη δοκίμια, μετά την μέτρηση της υδατοαπορροφητικότητάς τους,

4. Συμπεράσματα

Αξιοποιώντας δύο διαφορετικού είδους φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, τέλους ζωής, και αφού υποστούν την ανωτέρω περιγραφείσα διεργασία, απομονώνονται δύο είδη αποβλήτων, τα CIS και MIASOL, αντίστοιχα. Τα κλάσματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως αντικαταστάτες μέρους της άμμου, κατά την παρασκευή τσιμεντοκονιάματος. Παρασκευάστηκαν τρεις ομάδες δοκιμίων τσιμέντου με διάφορες αναλογίες αποβλήτων CIS και MIASOL και μελετήθηκαν ως προς τις μηχανικές αντοχές τους, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκχύλισης ενώ παράλληλα μελετήθηκε η υδατοαπορροφητικότητα των δοκιμίων.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα που προέκυψαν τόσο από τις δοκιμές των μηχανικών αντοχών των δοκιμίων όσο και από την μελέτη εκχύλισης, συμπεραίνεται ότι και τα δύο είδη αποβλήτων από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, αντικαθιστούν αρκετά ικανοποιητικά μέρος του αδρανούς κατά την κατασκευή τσιμέντου, επιτυγχάνοντας αυξημένες τιμές μηχανικών αντοχών σε συνδυασμό με υψηλή σταθεροποίηση των επιβλαβών για το περιβάλλον ουσιών.

Πιο συγκεκριμένα, συνοψίζονται τα ακόλουθα:

Για την μέτρηση των μηχανικών αντοχών των δοκιμίων τσιμέντου:

- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής κατανομής των αποβλήτων MIASOL και CIS, από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς, κρίνονται κατάλληλα προς αξιοποίηση ως αδρανή για την κατασκευή μίγματος τσιμέντου.
- Για την πρώτη ομάδα δοκιμίων τσιμέντου, μετά το πέρας των 28 ημερών παραμονής σε νερό, υψηλότερη τιμή αντοχής σε κάμψη, εμφανίζει το δοκίμιο τσιμέντου με 2,5 % w/w περιεκτικότητα αποβλήτου CIS (C2.5) (8,1 MPa), η οποία είναι κατά 17 % υψηλότερη σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς (R') (7 MPa), ενώ υψηλότερη τιμή αντοχής σε θλίψη, εμφανίζει το δοκίμιο τσιμέντου με 2,5 % w/w περιεκτικότητα αποβλήτου MIASOL (M2.5) (38,6 MPa), η οποία είναι κατά 20 % υψηλότερη σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς (R') (32,1 MPa).
- Για την δεύτερη ομάδα δοκιμίων τσιμέντου, μετά το πέρας των 28 ημερών παραμονής σε νερό, υψηλότερη τιμή αντοχής σε κάμψη, εμφανίζει το δοκίμιο τσιμέντου με 20 % w/w περιεκτικότητα αποβλήτου CIS (C20) (13,3 MPa), η οποία είναι κατά 60 % υψηλότερη σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς (Reference) (8,3 MPa), ενώ υψηλότερη τιμή αντοχής σε θλίψη, εμφανίζει το δοκίμιο τσιμέντου με 15 % w/w περιεκτικότητα αποβλήτου MIASOL (M15) (58,5 MPa), η οποία είναι κατά 57 % υψηλότερη σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς (Reference) (37,3 MPa).
- Οι μηχανικές αντοχές σε κάμψη και θλίψη των δοκιμίων των δύο ομάδων, τα οποία περιέχουν ποσότητες αποβλήτων CIS και MIASOL αντίστοιχα,

σημειώνουν αυξητική τάση κατά την παραμονή των δοκιμίων στο νερό για 2, 7 και 28 ημέρες, ενώ είναι όλες υψηλότερες από τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς (R', Reference).

- Για τις δύο ομάδες δοκιμίων τσιμέντου, μετά το πέρας των 28 ημερών παραμονής σε νερό, παρατηρείται αύξηση των αντοχών τόσο σε κάμψη όσο και σε θλίψη, των δοκιμίων, τα οποία περιέχουν ποσότητες των αποβλήτων CIS και MIASOL, ως αντικαταστάτες μέρους του αδρανούς, σε σχέση με το αντίστοιχο δοκίμιο αναφοράς (R', Reference).
- Λαμβάνοντας υπόψη και τις δύο ομάδες των δοκιμίων που μελετήθηκαν συνολικά, μεγαλύτερη μηχανική αντοχή σε κάμψη παρουσίασε το δοκίμιο, στο οποίο περιεχόταν 20 % w/w απόβλητο CIS (C20) (13,3 MPa), σημειώνοντας 60 % αύξηση σε σχέση με την τιμή της για το αντίστοιχο δοκίμιο αναφοράς (Reference) (8,3 MPa).
- Λαμβάνοντας υπόψη και τις δύο ομάδες των δοκιμίων που μελετήθηκαν συνολικά, μεγαλύτερη μηχανική αντοχή σε θλίψη παρουσίασε το δοκίμιο, στο οποίο περιεχόταν 15 % w/w απόβλητο MIASOL (M15) (58,5 MPa), σημειώνοντας 57 % αύξηση σε σχέση με την τιμή της για το αντίστοιχο δοκίμιο αναφοράς (Reference) (37,3 MPa).

Για τις δοκιμές εκχύλισης των δοκιμίων τσιμέντου:

- Για όλα τα υπό μελέτη δοκίμια τσιμέντου που κατασκευάστηκαν, οι τιμές συγκεντρώσεων των μετάλλων Cu, Mo, Se, In και Ga, που προσδιορίζονται μέσω δοκιμών εκχύλισης, είναι χαμηλότερες από τα αντίστοιχα όρια ποσοτικοποίησης.
- Οι τιμές των συγκεντρώσεων Zn σε όλα τα δοκίμια τσιμέντου, εκτός από τα C15 και C20, βρέθηκαν πάνω από τα όρια ποσοτικοποίησης, με την υψηλότερη να σχετίζεται με το δοκίμιο C1 και ισούται με 2321 μg/L, ποσότητα η οποία δεν καθιστά ανεπιτυχή την σταθεροποίηση των βλαβερών ουσιών.

Για την μέτρηση της υδατοαπορροφητικότητας των δοκιμίων τσιμέντου:

- Όσο περισσότερο παραμένουν τα υπό μελέτη δοκίμια, εντός της λεκάνης νερού τόσο αυξάνεται η μετρούμενη τιμή της μάζας του κάθε δοκιμίου, η οποία και οφείλεται στην απορροφημένη ποσότητα νερού.
- Χαμηλότερη τιμή υδατοαπορροφητικότητας, η οποία είναι και η επιθυμητή, σημειώνεται για τα δοκίμια τσιμέντου στα οποία περιέχεται 20 % w/w αποβλήτου MIASOL (M20) και 20 % w/w αποβλήτου CIS (C20) αντίστοιχα, με το M20 να εμφανίζει την χαμηλότερη τιμή υδατοαπορροφητικότητας, συνολικά.

 Υψηλότερη τιμή υδατοαπορροφητικότητας σημειώνεται για τα δοκίμια τσιμέντου στα οποία περιέχεται 2,5 % w/w αποβλήτου MIASOL (M2.5) και 2,5 % w/w αποβλήτου CIS (C2.5) αντίστοιχα, με το M2.5 να εμφανίζει την υψηλότερη τιμή υδατοαπορροφητικότητας, συνολικά.

5. Προτάσεις για το μέλλον

- Περεταίρω μελέτη και έρευνα, με σκοπό την εύρεση της μεγαλύτερης δυνατής αξιοποιούμενης συγκέντρωσης των δύο υπό μελέτη, αποβλήτων MIASOL και CIS ως αντικαταστάτες του αδρανούς μέρους του τσιμέντου, εξασφαλίζοντας βέλτιστα αποτελέσματα μηχανικών αντοχών, σε συνδυασμό με την σταθεροποίηση επιβλαβών για το περιβάλλον ουσιών.
- Μελέτη της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών των δοκιμίων τσιμέντου, για χρόνο παραμονής τους σε νερό, πάνω από τις 28 ημέρες.
- Διερεύνηση της ανθεκτικότητας των κατασκευασμένων δοκιμίων τσιμέντου, σε απότομες θερμοκρασιακές μεταβολές.
- Μελέτη των μηχανικών αντοχών δοκιμίων που περιέχουν αναμεμειγμένη ποσότητα των δύο ειδών αποβλήτων MIASOL και CIS, τα οποία προέρχονται από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς στο τέλος του χρόνου ζωής τους.
- Πραγματοποίηση δοκιμών εκχύλισης σε διαφορετικές τιμές pH και για διάφορα εκχυλιστικά μέσα.
- Πραγματοποίηση της αντίστοιχης πειραματικής διαδικασίας για φωτοβολταϊκά 3^{ης} γενιάς στο τέλος του χρόνου ζωής τους.
- Πραγματοποίηση μίας αντιπροσωπευτικής οικονομικής ανάλυσης, για εφαρμογή των μεθόδων και αξιοποίηση της διεργασίας σε πραγματική κλίμακα.

6. Βιβλιογραφία

- L. El Chaar, L. A. lamont, and N. El Zein, "Review of photovoltaic technologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 5, pp. 2165–2175, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.01.004.
- [2] D. M. Bagnall and M. Boreland, "Photovoltaic technologies," *Energy Policy*, vol. 36, no. 12, pp. 4390–4396, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.enpol.2008.09.070.
- [3] A. Gok, Ed., *Reliability and Ecological Aspects of Photovoltaic Modules*. IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.82613.
- [4] J. H. Werner, "Second and Third Generation Photovoltaics -- Dreams and Reality," in Advances in Solid State Physics 44, vol. 44, B. Kramer, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 51–68. doi: 10.1007/978-3-540-39970-4_5.
- [5] J. Palm, V. Probst, and F. H. Karg, "Second generation CIS solar modules," *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 757–765, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.solener.2004.05.011.
- [6] E. Płaczek-Popko, "Top PV market solar cells 2016," *Opto-Electron. Rev.*, vol. 25, no. 2, pp. 55–64, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.opelre.2017.03.002.
- [7] V. Fthenakis, "Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2746–2750, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.05.001.
- [8] H. W. Schock, "Thin film photovoltaics," p. 11, 1995.
- [9] K. Kushiya, "CIS-based thin-film PV technology in solar frontier K.K.," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 309–313, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2013.09.014.
- [10] G. Skripkiūnas, S. Vasarevičius, and V. Danila, "Immobilization of copper indium selenide solar module waste in concrete constructions," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 85, pp. 174– 182, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.10.009.
- [11] B. Dimmler, M. Powalla, and H. W. Schock, "CIS-based thin-film photovoltaic modules: potential and prospects," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 10, no. 2, pp. 149–157, Mar. 2002, doi: 10.1002/pip.413.
- [12] Α. Μοροπούλου and Κ. Λαμπρόπουλος, "Τσιμέντο και Σκυρόδεμα." NTUA.
- [13] "The Strength of Concrete," in *Concrete Manual*, Chapter 3, 2012.
- [14] J. Schulze, "Influence of water-cement ratio and cement content on the properties of polymer-modified mortars," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 6, pp. 909–915, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00060-5.
- [15] "Concrete in Practice." NRMCA, 1989, 1991, 2000 1988.
- [16] H.-T. Kim and T. G. Lee, "A simultaneous stabilization and solidification of the top five most toxic heavy metals (Hg, Pb, As, Cr, and Cd)," *Chemosphere*, vol. 178, pp. 479–485, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.092.
- [17] R. Malviya and R. Chaudhary, "Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review," J. Hazard. Mater., vol. 137, no. 1, pp. 267–276, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.065.
- [18] J. Liu, F. Zha, L. Xu, C. Yang, C. Chu, and X. Tan, "Effect of chloride attack on strength and leaching properties of solidified/stabilized heavy metal contaminated soils," *Eng. Geol.*, vol. 246, pp. 28–35, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.enggeo.2018.09.017.
- [19] J. Zhang, J. Liu, C. Li, Y. Jin, Y. Nie, and J. Li, "Comparison of the fixation effects of heavy metals by cement rotary kiln co-processing and cement based solidification/stabilization," *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 1179–1185, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.109.
- [20] A. Akyıldız, E. T. Köse, and A. Yıldız, "Compressive strength and heavy metal leaching of concrete containing medical waste incineration ash," *Constr. Build. Mater.*, vol. 138, pp. 326–332, May 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.017.

- [21] B. I. El-Eswed, O. M. Aldagag, and F. I. Khalili, "Efficiency and mechanism of stabilization/solidification of Pb(II), Cd(II), Cu(II), Th(IV) and U(VI) in metakaolin based geopolymers," *Appl. Clay Sci.*, vol. 140, pp. 148–156, May 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.02.003.
- [22] X. Li, "Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials," J. Hazard. Mater., vol. 82, no. 3, pp. 215–230, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0304-3894(00)00360-5.
- [23] R. Malviya and R. Chaudhary, "Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products," J. Hazard. Mater., vol. 137, no. 1, pp. 207–217, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.056.
- [24] R. B. Kogbara, "A review of the mechanical and leaching performance of stabilized/solidified contaminated soils," *Environ. Rev.*, vol. 22, no. 1, pp. 66–86, Mar. 2014, doi: 10.1139/er-2013-0004.
- [25] Σ. Μαβίδης, "Σταθεροποίηση/ στερεοποίηση ρύπων." Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 2016.
- [26] R. Krishnamurthy, "Standardized Sample Extraction Procedure for TCLP Testing of PV Modules," p. 62.
- [27] EAOT, "Characterisation of waste Leaching Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction), EN 12457-2." 2005.
- [28] J. W. Olesik, "Elemental Analysis Using, An Evaluation and Assessment of Remaining Problems," *Am. Chem. Soc.*, vol. 63, p. 12, 1991.
- [29] "ATOMIC/ OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY." School of Chemical Engineering, NTUA, 2018.
- [30] J. Castro, D. Bentz, and J. Weiss, "Effect of sample conditioning on the water absorption of concrete," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 8, pp. 805–813, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.05.007.
- [31] W. J. McCarter, H. Ezirim, and M. Emerson, "Absorption of water and chloride into concrete," *Mag. Concr. Res.*, vol. 44, no. 158, pp. 31–37, Mar. 1992, doi: 10.1680/macr.1992.44.158.31.