



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**Ανάκτηση ινδίου και γαλλίου από απόβλητα φωτοβολταϊκών κυττάρων δεύτερης
γενιάς με υδρομεταλλουργική διεργασία**

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΜΑΧΟΥ

Επιβλέπουσα: Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Οκτώβρης 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω την καθηγήτριά μου, κυρία Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές της που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια και ήταν δίπλα για οτιδήποτε χρειαζόμουν.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ). Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ερευνητή Μηνά Θεοχάρη, ο οποίος ήταν πρόθυμος να λύσει κάθε απορία μου και να με συμβουλέψει οποιαδήποτε στιγμή. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Πέτρο Τσακιρίδη, Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ και την κυρία Αδαμαντία Χαροκόπου (Ε.ΔΙ.Π.) για τους προσδιορισμούς των στοιχείων στα δείγματα. Επίσης, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου κυρία Παυλίνα Κούση (Ε.ΔΙ.Π.) και κύριο Αρτίν Χατζηκιοσεγιάν, Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ, που ήταν πρόθυμοι να βοηθήσουν οποιαδήποτε στιγμή.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου, που ήταν δίπλα μου κάθε στιγμή και με ενθάρρυναν στις δύσκολες στιγμές.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάγκη για ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών αποβλήτων και η ανάκτηση σημαντικών μετάλλων από τις φωτοβολταϊκές κυψέλες, αυξάνεται ολοένα και περισσότερο καθώς τα απόβλητα αυτά υπολογίζεται ότι θα φτάνουν τους 9,57 εκατ. τόνους έως το 2050. Δυο σημαντικά μέταλλα που περιέχονται στις φωτοβολταϊκές κυψέλες 2^{ης} γενιάς είναι το ίνδιο (In) και το γάλλιο (Ga). Τα δυο αυτά μέταλλα σχηματίζουν σημαντικές ημιαγώγιμες ενώσεις και έχουν ευρεία χρήση στην ηλεκτρονική. Έχουν υψηλή τιμή και βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις στο φλοιό της γης και συνεπώς η διαθεσιμότητά τους ενδέχεται να αποτελέσει σημαντικό πρόβλημα στο μέλλον. Η ανάκτηση των μετάλλων από τα φωτοβολταϊκά κύτταρα αποτελεί πεδίο ενδιαφέροντος για τους ερευνητές ώστε να βρεθούν κατάλληλες διεργασίες ανάκτησής τους σύμφωνα με τις αρχές της κυκλικής οικονομίας.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, εστιάζει στην ανάκτηση του In και Ga, από φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς με υδρομεταλλουργική διεργασία. Έγινε προσπάθεια να προσδιοριστούν πειραματικά οι συνθήκες μέγιστης ανάκτησης των μετάλλων σε δείγματα φωτοβολταϊκών αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, αφού γίνει ο διαχωρισμός των φωτοβολταϊκών πάνελ, πραγματοποιείται θερμική επεξεργασία για την διάσπαση της μεμβράνης συμπολυμερούς αιθυλενίου-οξικού βινυλίου (Ethhyl-Vinyl Acetate, EVA) και του φθοριούχου πολυβινυλίου (polyvinyl fluoride, PVF) που υπάρχει στην πίσω πλευρά του πάνελ. Τα θραύσματα που προκύπτουν, εκχυλίζονται με HNO₃ 3N. Το παραγόμενο εκχύλισμα περιέχει τα επιθυμητά In και Ga και άλλα μέταλλα (π.χ. Zn, Cu), επομένως, για την εξαγωγή και παραλαβή του In και Ga, χρησιμοποιείται η μέθοδος εξαγωγής με οργανικό διαλύτη με στόχο τον εκλεκτικό διαχωρισμό τους σε δυο στάδια τόσο μεταξύ τους αλλά και από τα υπόλοιπα μέταλλα. Ο οργανικός διαλύτης που επιλέχθηκε στην πειραματική διαδικασία με βάση τη βιβλιογραφία, είναι το D2EHPA (Di-2-ethylhexyl phosphoric acid). Και τα δύο μέταλλα παρελήφθησαν από την οργανική φάση με διαλύματα HCl σε κατάλληλο pH.

Η διπλωματική εργασία αποτελείται από 4 κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό κομμάτι που είναι απαραίτητο για την καλύτερη κατανόηση των πειραματικών διαδικασιών, με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ενώ στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και ο αντίστοιχος σχολιασμός τους. Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο συνοψίζονται τα κύρια συμπεράσματα που έχουν προκύψει από τις πειραματικές δοκιμές.

ABSTRACT

The recycling of photovoltaic waste and the recovery of targeted metals from photovoltaic cells is a priority as the waste is expected to reach 9,57 million tonnes by 2050. Indium (In) and Gallium (Ga) contained to CIGS belonging in 2nd generation cells, are of importance since these two metals form important semiconducting compounds, and they have a wide range of different applications in electronics. Their price is high, and they are found in small concentrations in the earth crust and therefore their availability might cause an issue in the future. The recovery of metals from photovoltaic wastes is of great interest for researchers with the purpose of developing processes in line with the principles of circular economy.

The present diploma thesis focuses on the recovery of In and Ga, from 2nd generation photovoltaic cells by developing a hydrometallurgical process. An experimental protocol was applied to define conditions for maximum efficiency of separation and recovery using samples of photovoltaic waste. More specifically, after the separation of photovoltaic panels, thermal treatment is applied to disintegrate the encapsulating membrane EVA (ethylene-vinyl acetate) and the backsheet (PVF polyvinyl fluoride polymer). The resulting fragments are leached with HNO₃ 3N. The generated leachate contains the desired In and Ga and non-desired metals such as Zn and Cu. Therefore, for the separation and recovery of In and Ga, ‘Solvent Extraction’ is used in two stages. Di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) was selected as an efficient organic solvent suggested in literature. Stripping by HCl was carried out in appropriate concentration and pH for both In and Ga.

The thesis includes 4 chapters. The first presents the theoretical base and literature review on which the experimental procedure was based. In the second chapter, the methodology followed is described. The third chapter presents the experimental results and their discussion. Based on the obtained results, the fourth chapter summarizes the main conclusions drawn from the experimental study.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	II
ABSTRACT	III
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	VI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	VII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	IX
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	11
1 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ (ΦΒ) ΠΑΝΕΛ.....	11
Εισαγωγή.....	11
1.1 Λειτουργία φωτοβολταϊκών πάνελ	14
1.1.1 Ημιαγωγοί	14
1.1.2 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο.....	16
1.1.3 Είδη φωτοβολταϊκών κυττάρων.....	18
1.2 Φωτοβολταϊκά κύτταρα λεπτών υμενίων.....	19
1.2.1 Άμορφο πυρίτιο (a-Si)	19
1.2.2 Τελλουρίδιο του καδμίου (CdTe)	19
1.2.3 Χαλκοπυρίτες (CIGS, CIS).....	20
1.3 Τέλος Ζωής φωτοβολταϊκών πάνελ	24
1.4 Υδρομεταλλουργικές διεργασίες.....	28
1.4.1 Εκχύλιση	29
1.4.2 Εξαγωγή με οργανικό διαλύτη.....	31
1.4.3 Υδρομεταλλουργικές διεργασίες ανάκτησης In και Ga από φωτοβολταϊκά κύτταρα λεπτού υμενίου	41
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	49
2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	49
2.1 Απόβλητα από φωτοβολταϊκά πάνελ	49

2.2	Προετοιμασία υλικών για υδρομεταλλουργικές δοκιμές.....	50
2.2.1	Κοπή πάνελ.....	50
2.2.2	Θερμική επεξεργασία για απομάκρυνση EVA και PVF.....	50
2.2.3	Διαχωρισμός γυαλιού και τεμαχίων με λεπτό υμένιο.....	50
2.2.4	Εκχύλιση μετάλλων με όξινο διάλυμα.....	51
2.3	Εξαγωγή In και Ga με οργανικό διαλύτη και διαχωρισμός τους.....	53
2.4	Προσδιορισμός των στοιχείων ενδιαφέροντος.....	56
2.4.1	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF).....	56
2.4.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM)	58
2.4.3	Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής – Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-OES)	58
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	60
3.1	Σύσταση φωτοβολταϊκών αποβλήτων.....	60
3.2	Αποτελέσματα εκχύλισης φωτοβολταϊκών αποβλήτων.....	64
3.2.1	Χαρακτηρισμός με SEM-EDS των υπολειμμάτων των εκχυλίσεων.....	65
3.3	Αποτελέσματα εξαγωγής In και Ga με οργανικό διαλύτη σε συνθετικά διαλύματα In, Ga, Zn, Cu, Mo.....	69
3.4	Αποτελέσματα διαχωρισμού και ανάκτησης In και Ga από φωτοβολταϊκά απόβλητα	73
3.4.1	Δείγμα φωτοβολταϊκού αποβλήτου TF1.....	74
3.4.2	Δείγμα φωτοβολταϊκού αποβλήτου TF2.....	76
3.4.3	Δείγμα φωτοβολταϊκού αποβλήτου TF3.....	77
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	80
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	82

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<i>Εικόνα 1.1: Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ το 2021 (IEA-PVPS, 2022)</i>	<i>13</i>
<i>Εικόνα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση φωτοβολταϊκού φαινομένου (Simya et al., 2018).....</i>	<i>17</i>
<i>Εικόνα 1.3: Τυπική δομή ενός φωτοβολταϊκού κυττάρου CIGS (Lee & Ebong, 2017)</i>	<i>21</i>
<i>Εικόνα 1.4: Τυπική δομή φωτοβολταϊκού πάνελ (Padoan et al., 2019)</i>	<i>26</i>
<i>Εικόνα 1.5: Διαδικασίες ανακύκλωσης διαφορετικών ειδών φωτοβολταϊκών πάνελ (Chowdhury et al., 2020).....</i>	<i>27</i>
<i>Εικόνα 1.6: Παράγοντες διεργασίας ανακύκλωσης της ανάλυσης του κύκλου ζωής των ΦΒ (Berger et al., 2010)</i>	<i>28</i>
<i>Εικόνα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας «Εξαγωγή με οργανικό διαλύτη» (Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2004)</i>	<i>31</i>
<i>Εικόνα 2.1: Θραυσμένα τεμάχια των δειγμάτων από αριστερά TF1, TF2 και TF3</i>	<i>51</i>
<i>Εικόνα 2.2: Υπολείμματα των εκχυλίσεων. Από αριστερά TF1, TF2, TF3</i>	<i>53</i>
<i>Εικόνα 2.3: Μέρος της πειραματικής διαδικασίας εξαγωγής με οργανικό διαλύτη του εκχυλίσματος TF1 στο Στάδιο 1α. Η διαχωριστική χοάνη περιέχει τον οργανικό διαλύτη D2EHPA (πάνω) και το μεταλλοφόρο εκχύλισμα (κάτω).</i>	<i>56</i>
<i>Εικόνα 3.1: Αποτελέσματα από SEM-EDS του ιζήματος που κατακρατήθηκε στο φίλτρο διήθησης για το δείγμα TF1</i>	<i>66</i>
<i>Εικόνα 3.2: Αποτελέσματα από SEM-EDS του ιζήματος που κατακρατήθηκε στο φίλτρο διήθησης για το δείγμα TF2</i>	<i>67</i>
<i>Εικόνα 3.3: Αποτελέσματα από SEM-EDS του ιζήματος που κατακρατήθηκε στο φίλτρο διήθησης για το δείγμα TF3</i>	<i>68</i>

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Ενδεικτική σύσταση φωτοβολταϊκών κυττάρων (Tunsu & Retegan, 2016)	41
Πίνακας 1.2: Συνθήκες εξαγωγής με οργανικό διαλύτη, (Chen et al., 2017)	43
Πίνακας 1.3: Συνθήκες εξαγωγής με οργανικό διαλύτη (Liu et al., 2022)	44
Πίνακας 1.4: Αντιδράσεις ισορροπίας εξαγωγής και σταθερές ισορροπίας εξαγωγής με D2EHPA (Nishihama et al., 1999).....	45
Πίνακας 2.1 Δείγματα προς εκχύλιση με πυκνότητα πολφού 70%	52
Πίνακας 2.2 Βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης φωτοβολταϊκών αποβλήτων	52
Πίνακας 3.1: Σύσταση κυττάρων CIS φωτοβολταϊκών αποβλήτων TF1	61
Πίνακας 3.2: Σύσταση κυττάρων CIGS φωτοβολταϊκών αποβλήτων TF2	62
Πίνακας 3.3: Σύσταση κυττάρων CIGS φωτοβολταϊκών αποβλήτων TF3	63
Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα εκχυλίσεων των δειγμάτων με HNO ₃ 3N	64
Πίνακας 3.5: Συγκέντρωση κατά βάρος των στοιχείων που προέκυψαν από τις εκχυλίσεις των φωτοβολταϊκών δειγμάτων TF3 και TF3 Rep.....	65
Πίνακας 3.6: Συνθήκες πειραματικών δοκιμών εξαγωγής με οργανικό διαλύτη σε συνθετικά διαλύματα με In, Ga, Zn, Cu, Mo.....	70
Πίνακας 3.7: Δοκιμή 1-Αποτελέσματα εξαγωγής In και Ga με οργανικό διαλύτη D2EHPA και [HCl]=3	71
Πίνακας 3.8: Δοκιμή 2-Αποτελέσματα εξαγωγής In και Ga με οργανικό διαλύτη D2EHPA και [HCl]=4	71
Πίνακας 3.9: Δοκιμή 3-Αποτελέσματα εξαγωγής In και Ga με οργανικό διαλύτη D2EHPA και [HCl]=3	72
Πίνακας 3.10: Δοκιμή 4-Αποτελέσματα εξαγωγής In και Ga με οργανικό διαλύτη D2EHPA και [HCl]=4	73
Πίνακας 3.11: Συνθήκες διεργασίας στα πραγματικά δείγματα	74
Πίνακας 3.12: Αποτελέσματα ανάκτησης In και Ga του φωτοβολταϊκού δείγματος TF1 με [HCl]=3N.....	74

<i>Πίνακας 3.13: Αποτελέσματα ανάκτησης In και Ga του φωτοβολταϊκού δείγματος TF1 με [HCl]=4N.....</i>	<i>75</i>
<i>Πίνακας 3.14: Βέλτιστες συνθήκες εξαγωγής και ανάκτησης In και Ga για το δείγμα φωτοβολταϊκού αποβλήτου TF1.....</i>	<i>76</i>
<i>Πίνακας 3.15: Αποτελέσματα ανάκτησης In και Ga του φωτοβολταϊκού δείγματος TF2 με [HCl]=4N.....</i>	<i>76</i>
<i>Πίνακας 3.16: Αποτελέσματα ανάκτησης In και Ga του φωτοβολταϊκού δείγματος TF3 με [HCl]=4N.....</i>	<i>77</i>

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Σχέση μεταξύ αναλογίας κατανομής D και της απόδοσης εξαγωγής (Habashi, 1999)	36
Σχήμα 1.2: Εξαγωγή μετάλλων με $D2EHPA$ από διαλύματα θειικού οξέος (Henkel Corporation) (Habashi, 1999)	37
Σχήμα 1.3: Ισοθερμη καμπύλη εξαγωγής του χαλκού από θειικό διάλυμα που περιέχει 3 g/L Cu από LIX (Henkel Corporation) (Habashi, 1999).....	38
Σχήμα 1.4: Εξαγωγή ουρανίου και βαναδίου από διάλυμα θειικού οξέος 0,5M με 0,1M $D2EHP$ σε κηροζίνη (Habashi, 1999)	38
Σχήμα 1.5: Επίδραση του pH συναρτήσει του συντελεστή κατανομής D για το In-Ga-Zn (Nishihama et al., 1999).....	46
Σχήμα 1.6: Επίδραση του pH συναρτήσει του συντελεστή κατανομής D για το Ga-Zn (Nishihama et al., 1999).....	47
Σχήμα 1.7: Επίδραση της συγκέντρωσης του εξαγωγικού διαλύτη συναρτήσει του συντελεστή κατανομής για το In, Ga, Zn (Nakamura et al., 2009).....	48
Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής της υδρομεταλλουργικής διεργασίας που εκτελέσθηκε	81

Κύρια Ομάδα

Κύρια Ομάδα

18
VIIIA

1
IA

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H	He	Στοιχεία Μετάπτωσης												Ne			
1.0079	4.0026													20.180			
3	4	VIIA												10			
Li	Be													Ne			
6.941	9.0122													20.180			
11	12	IIIA												18			
Na	Mg													Ar			
22.990	24.305													39.948			
19	20	IVB												36			
K	Ca													Kr			
39.098	40.078													38.80			
37	38	VIB												54			
Rb	Sr													Xe			
85.468	87.62													131.29			
55	56	VIIIB												86			
Cs	Ba													Rn			
132.91	137.33													222.02			
87	88	VIII															
Fr	Ra																
223.02	226.03																
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
		III	IV	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Sc	Br	
		14.956	47.867	50.942	51.996	54.938	55.845	58.933	58.693	63.546	65.39	69.723	72.61	74.922	78.96	79.904	
		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
		88.906	91.224	92.906	95.94	98	101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60	126.90	131.29
		57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
		¹ La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		138.91	178.49	180.95	183.84	186.21	190.23	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2	208.98	208.98	209.99	222.02
		89	104	105													
		² Ac	Rf	Db													
		227.03	261.11	262.11													

¹ Αμφιβαριδές	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	140.12	140.91	144.24	145	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
² Ακτινιδές	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	232.4	231.04	238.03	237.05	244.06	243.06	247.07	247.07	251.08	252.08	257.10	258.10	259.10	260.11

(Eby, 2011)

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ (ΦΒ) ΠΑΝΕΛ

Εισαγωγή

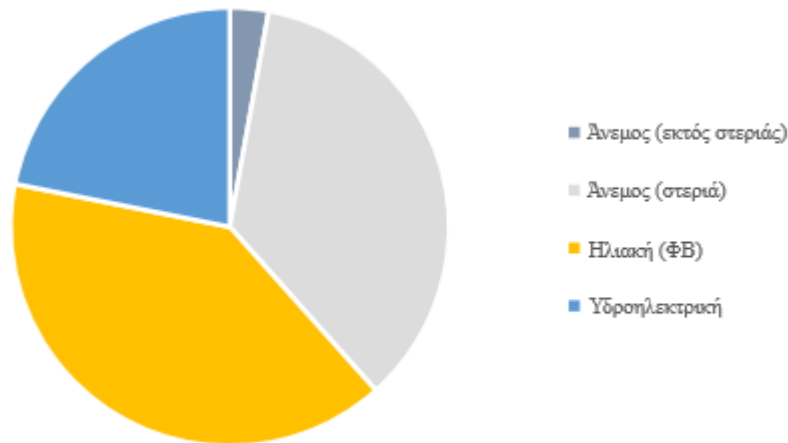
Η ενέργεια είναι απαραίτητη τόσο για την υποστήριξη κάθε παραγωγικής διαδικασίας όσο και για την εξασφάλιση των ενεργειακών αναγκών της καθημερινής ζωής. Από την αρχή του πολιτισμού, ο άνθρωπος πάσχιζε να βρει και να αξιοποιήσει τις διάφορες πηγές ενέργειας ώστε να μπορεί καλύψει τις βασικές ανάγκες για τροφή, θέρμανση κ.α. Ως πηγές ενέργειας χρησιμοποιήθηκαν ο ήλιος, ο άνεμος, το νερό, ανθρώπινοι και ζωικοί μυς, ξύλο, χορτάρι, κοπριά, γεωργικές καλλιέργειες, ζωικά λίπη και τελικώς ορυκτά καύσιμα (Solomon & Krishna, 2011).

Η κυριαρχία των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας καθώς και η ραγδαία αύξηση των βιομηχανικών δραστηριοτήτων μετά την Βιομηχανική Επανάσταση αλλά και η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού με μεγάλους ρυθμούς ιδιαίτερα μέσα στον 20^ο αιώνα, οδήγησαν στην αυξανόμενη ζήτηση για ενέργεια, γεγονός το οποίο δημιουργεί ποικίλες παγκόσμιες προκλήσεις. Ας αναφέρουμε αυτές που σχετίζονται με την απότομη αύξηση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και των αερίων του θερμοκηπίου και τις αντίστοιχες κλιματικές συνέπειες, την εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων, γεωπολιτικές και στρατιωτικές αντιπαραθέσεις και τα οικονομικά προβλήματα που δημιουργεί παγκόσμια η αστάθεια στην επάρκεια των ορυκτών καυσίμων (Owusu & Asumadu-sarkodie, 2016). Γι' αυτούς τους λόγους, η χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας με σκοπό την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας αποτελεί παγκόσμια προτεραιότητα. Οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) περιλαμβάνουν την βιοενέργεια, την ηλιακή ενέργεια, την γεωθερμία, την υδροηλεκτρική ενέργεια, την αιολική ενέργεια και την ωκεάνια ενέργεια (κύματα και παλίρροιες). Οι ΑΠΕ είναι ανεξάντλητες και αφήνουν καθαρό το περιβάλλον με ελάχιστα έως μηδενικά κατάλοιπα και απόβλητα.

Η ηλιακή ενέργεια αποτελεί την πιο γρήγορα αναπτυσσόμενη ανανεώσιμη πηγή η οποία αντιπροσωπεύει πάνω από την μισή παραγωγή ενέργειας των 302GW από ανανεώσιμες πηγές του 2021. Επομένως με βάση την αναφορά της παγκόσμιας αγοράς ηλιακής ενέργειας (Solar Power Europe, 2022) η συμμετοχή της ηλιακής ενέργειας ήταν περίπου 168GW, δηλαδή 70GW περισσότερο από την αιολική ενέργεια και όλες τις μη ηλιακές ανανεώσιμες πηγές. Η λειτουργία των φωτοβολταϊκών (ΦΒ) συστημάτων δεν παράγει κανένα θόρυβο, εκπομπές τοξικών αερίων ή αερίων του θερμοκηπίου. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των φωτοβολταϊκών συστημάτων, ανεξάρτητα από την τεχνολογία που χρησιμοποιείται, είναι μια διαδικασία μηδενικών εκπομπών. Η φωτοβολταϊκή ενέργεια μπορεί να δώσει λύση στην αυξανόμενη ζήτηση ηλεκτρισμού, χωρίς το υψηλό οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος εγκατάστασης γραμμών ενέργειας ή καύσης ορυκτών καυσίμων. Συγκριτικά με την καύση του άνθρακα, κάθε GWh ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από φωτοβολταϊκά θα εμποδίζει την εκπομπή περίπου 10tn SO₂, 4tn NO_x, 0,7tn σωματιδίων και 1000tn CO₂. Ακόμα, οι απαιτήσεις σε εδαφικές εκτάσεις που χρειάζονται οι εγκαταστάσεις ΦΒ συστημάτων, είναι παρόμοιες με αυτές της παραγωγής και καύσης άνθρακα (Fthenakis, 2018).

Το 2021 εγκαταστάθηκαν φωτοβολταϊκά συστήματα τουλάχιστον 175GW το οποίο οδήγησε σε συνολική παραγωγή ενέργειας 942GW μέχρι το τέλος του 2021 (IEA-PVPS, 2022). Η Κίνα κατείχε την πρώτη θέση στην αγορά ΦΒ όπου το 2021 εγκαταστάθηκαν φωτοβολταϊκά 54,9GW με συνολική παραγωγή 308,5GW, σχεδόν το 1/3 της παγκόσμιας παραγωγής. Δεύτερη θέση στην αγορά ΦΒ κατείχαν οι ΗΠΑ με ετήσια παραγωγή 26,9GW παίρνοντας την θέση της Ευρωπαϊκής Ένωσης με παραγωγή κοντά στα 26,8GW. Η Γερμανία ήταν η κυρίαρχη χώρα της Ευρώπης το 2021 στην αγορά ΦΒ με παραγωγή 5,3GW ακολουθούμενη από την Ισπανία με 4,9GW, την Γαλλία με 3,4GW, την Ολλανδία και Πολωνία με 3,3GW, την Ελλάδα με 1,2GW, την Ιταλία με 944MW και το Βέλγιο με 850MW.

Η φωτοβολταϊκή τεχνολογία αναμένεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην ενεργειακή μετάβαση. Το 2021, τα φωτοβολταϊκά συνέβαλαν περίπου στο 40% της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1: Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ΑΠΕ το 2021 (IEA-PVPS, 2022)

Ο μέσος όρος ζωής ενός φωτοβολταϊκού πάνελ είναι γύρω στα 20-25 χρόνια. Έτσι, εφόσον η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την εγκατάσταση φωτοβολταϊκών, έγινε αισθητή από τα τέλη του 1990, αναμένεται μια δραματική αύξηση της ετήσιας ροής φωτοβολταϊκών τέλους ζωής στο 2025 (Padoan et al., 2019). Τα συνολικά απόβλητα φωτοβολταϊκών σε παγκόσμιο επίπεδο, υπολογίζεται ότι θα είναι περισσότερο από 9,57 εκατ. τόνοι το 2050 (Latunussa et al., 2016). Σε άλλη έρευνα των Monier και Hestin προβλέπουν τον όγκο των αποβλήτων φωτοβολταϊκών κυττάρων GIGS¹ μέχρι το 2050, να φτάνει περίπου τους 2 εκατ. τόνους (Monier & Hestin, 2011). Τα κύτταρα CIGS αναφέρονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 1.2.3.

Εξαιτίας της αυξανόμενης ζήτησης των φωτοβολταϊκών πάνελ και της περιορισμένης διαθεσιμότητας πρώτων υλών, είναι απαραίτητη η κατάλληλη διαχείριση των φωτοβολταϊκών αποβλήτων στο τέλος του κύκλου ζωής τους ώστε να προσφέρουν μια βιώσιμη λύση στο πρόβλημα της διαθεσιμότητας των πρώτων υλών, στην εξοικονόμηση χρημάτων και στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν από την απόθεση των αποβλήτων (Θεοχάρης, 2021). Στην οδηγία 2012/19/ΕΕ τα φωτοβολταϊκά πάνελ στο τέλος του κύκλου ζωής, χαρακτηρίζονται ως Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (Α.Η.Η.Ε.). Η Ευρωπαϊκή Οδηγία εστιάζει στην συλλογή, επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση και σε άλλες μορφές διαχείρισης τέτοιων αποβλήτων. Ακόμα, στόχος της είναι ο έλεγχος της επεξεργασίας στο τέλος του κύκλου ζωής και απαιτεί από τους κατασκευαστές την εκπλήρωση των

¹ Ενώσεις χαλκού γαλλίου ινδίου σεληνίου (Copper Indium Gallium Selenide)

υποχρεώσεων ώστε να ικανοποιηθεί η πολιτική διαχείρισης των αποβλήτων (Padoan et al., 2019).

Συγκεκριμένα, η διαχείριση και η ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών αποβλήτων CIGS είναι αναγκαία διότι τα κύτταρα αυτά περιέχουν επιβλαβή και τοξικά υλικά, η διασπορά των οποίων στους φυσικούς αποδέκτες μπορεί να έχει ανεπιθύμητες επιπτώσεις. Επί πλέον, στοιχεία όπως ο χαλκός, το ίνδιο και το γάλλιο, που υπάρχουν στα λεπτά υμένια των φωτοβολταϊκών κυττάρων CIGS, χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές στην κατασκευή υλικών, ηλεκτρονικών και μη. Η περιορισμένη διαθεσιμότητα πόρων και τα υψηλά κόστη των μετάλλων αποτελούν κύριους λόγους για την ανάκτησή τους από απόβλητα σε όσο το δυνατόν καθαρότερη μορφή ώστε να επαναχρησιμοποιηθούν σε παραγωγή διαφόρων υλικών. Επομένως, η επεξεργασία των φωτοβολταϊκών αποβλήτων CIGS και η ανταπόκριση στην υψηλή ζήτηση των μετάλλων από τις βιομηχανίες, οδηγεί στην αναγκαιότητα της περαιτέρω έρευνας διαχωρισμού και ανάκτησης σπάνιων στοιχείων όπως το In και το Ga αλλά και άλλων μετάλλων (Liu et al., 2022).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθούμε με φωτοβολταϊκά κύτταρα λεπτών υμενίων και συγκεκριμένα ερευνάται η ανάκτηση χρήσιμων και σπάνιων μετάλλων, όπως είναι το ίνδιο (In) και το γάλλιο (Ga), με υδρομεταλλουργικές διεργασίες.

1.1 Λειτουργία φωτοβολταϊκών πάνελ

1.1.1 Ημιαγωγοί

Οι ημιαγωγοί έχουν σχετικά καλή αγωγιμότητα, υψηλότερη από αυτή των μονωτών και χαμηλότερη από τους αγωγούς. Η αγωγιμότητά τους εξαρτάται έντονα από την κατάσταση του υλικού, δηλαδή τη θερμοκρασία και τη χημική καθαρότητα. Στους μηδέν βαθμούς, η αγωγιμότητα των ημιαγωγών, σχεδόν εξαφανίζεται σε αντίθεση με την αγωγιμότητα των μετάλλων η οποία αυξάνεται ελαφρά με τη πτώση της θερμοκρασίας. Σχετικά με την καθαρότητα των ημιαγωγών, έχει βρεθεί ότι ένας ημιαγωγός σε πολύ καθαρή κατάσταση, μοιάζει με έναν μονωτή, ενώ ένας ημιαγωγός με ακαθαρσίες, συμπεριφέρεται ως μέταλλο σε συνδυασμό με άλλες ιδιαιτερότητες. Επιπρόσθετα, η ακτινοβολήση ενός ημιαγωγού με ηλιακό φως, μπορεί να προκαλέσει μετάβαση της συμπεριφοράς μονωτή σε συμπεριφορά μετάλλου (Enderlein & Horing, 1997).

Κατά τη δημιουργία ενός στερεού, η ενεργειακή κατάσταση των ηλεκτρονίων, διαχωρίζεται σε πολλές κοντινές ενεργειακές στάθμες οι οποίες σχηματίζουν τις επιτρεπόμενες ενεργειακές ζώνες. Σε κάθε ενεργειακή ζώνη, οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες είναι πολύ κοντά μεταξύ τους και έτσι η ηλεκτρονιακή ενέργεια διαφέρει συνεχώς. Ανάμεσα σε αυτές τις ζώνες, υπάρχουν οι απαγορευμένες ενεργειακές ζώνες (Shur, 2005).

Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορούν να καταλάβουν κάθε ενεργειακή στάθμη, είναι δυο, το καθένα με αντίθετο σπιν. Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν πρώτα τις στάθμες χαμηλότερης ενέργειας. Στους ημιαγωγούς και τους μονωτές, σχεδόν όλες οι στάθμες χαμηλότερης ενέργειας είναι συμπληρωμένες με ηλεκτρόνια ενώ οι στάθμες υψηλότερης ενέργειας είναι κατά κύριο λόγο άδειες. Διακρίνουμε στάθμες σθένους και στάθμες αγωγιμότητας. Αυτές οι δυο διαχωρίζονται μεταξύ τους από το ενεργειακό διάκενο (Eg). Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο στη στάθμη σθένους χρειάζεται να έχει ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο για να μπορέσει να μεταβεί στη στάθμη αγωγιμότητας (Shur, 2005).

Στους μονωτές, το ενεργειακό διάκενο είναι μεγάλο και έτσι τα ηλεκτρόνια είναι αδύνατο να αποκτήσουν την απαιτούμενη ενέργεια για να μπορέσουν να μεταβούν στην ζώνη αγωγιμότητας και να γίνουν ελεύθερα ηλεκτρόνια. Για τον λόγο αυτό, έχουν πολύ χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το ενεργειακό διάκενο των ημιαγωγών είναι μικρότερο από αυτό των μονωτών και επομένως μπορεί πιο εύκολα να αποκτήσει την απαραίτητη ενέργεια ώστε να μεταβεί στην ζώνη αγωγιμότητας. Τέλος, στους αγωγούς, η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας επικαλύπτονται με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μπορούν με ευκολία να μεταπίπτουν στην ζώνη αγωγιμότητας.

Όταν δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια σε έναν ημιαγωγό κινούνται τυχαία εξαιτίας της θερμικής κίνησης. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και κατευθύνονται προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Η ταχύτητα αυτή των ηλεκτρονίων ονομάζεται ταχύτητα ολίσθησης και έτσι δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα.

Πολλές ιδιότητες των ημιαγωγών προέρχονται από μια διαδικασία που ονομάζεται νόθευση (doping), μια διαδικασία κατά την οποία προστίθενται σε έναν καθαρό ημιαγωγό, άτομα πρόσμιξης. Όταν το άτομο της πρόσμιξης προσφέρει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας, ονομάζεται δότης ενώ όταν δέχεται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους δημιουργώντας οπές, ονομάζεται δέκτης. Ο ημιαγωγός που έχει δεχτεί προσμίξεις με δότες,

δηλαδή άτομα με περισσότερα διαθέσιμα ηλεκτρόνια για τη δημιουργία χημικού δεσμού, ονομάζεται ημιαγωγός τύπου n (n-type) ενώ ένας ημιαγωγός πρόσμιξης με δέκτες, δηλαδή άτομα με λιγότερα διαθέσιμα ηλεκτρόνια, ονομάζεται ημιαγωγός τύπου p (p-type).

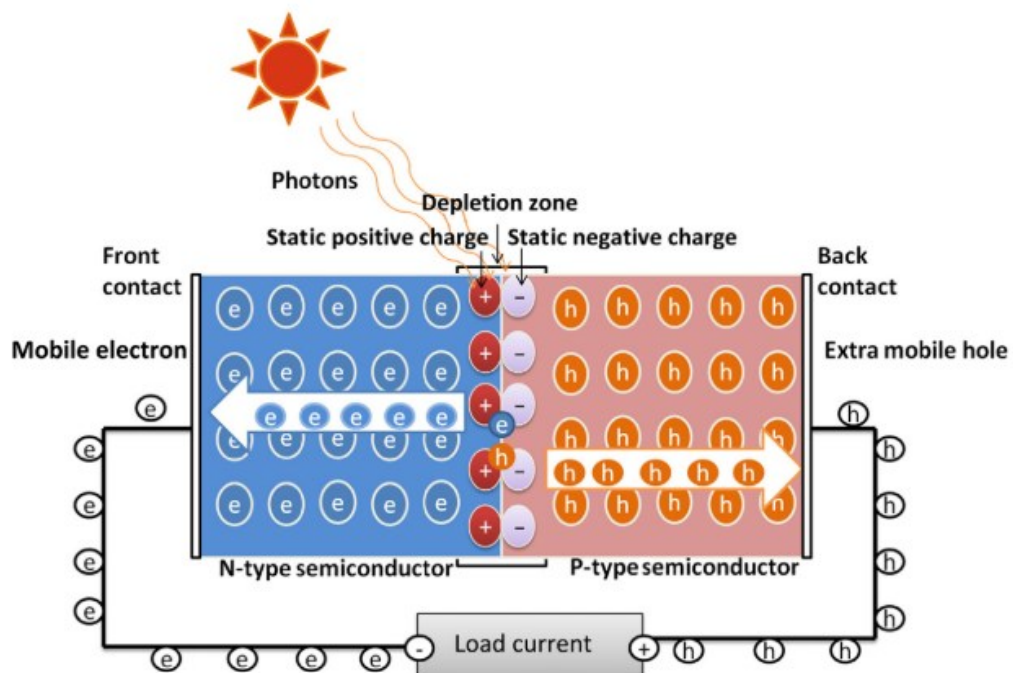
Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε (Λοΐζος, 2014):

- Στοιχειακούς ημιαγωγούς: Si, Ge, Se
- Σύνθετους ημιαγωγούς: παρουσιάζουν υψηλότερη ευκινησία φορέων αγωγιμότητας, είναι άμεσου ενεργειακού διακένου και είναι δυνατή η λειτουργία τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Παραδείγματα τέτοιων ημιαγωγών είναι το αρσενίδιο του γαλλίου (GaAs), το αρσενίδιο του ινδίου (InAs), το ανθρακοπυρίτιο (SiC), το θειούχο κάδμιο (CdS), τελλουρίδιο του μολύβδου (PbTe) κ.α.
- Ημιαγωγία κράματα: είναι συνήθως στερεά διαλύματα δύο ή περισσότερων κατάλληλων ημιαγωγίων ενώσεων με σκοπό την επιλογή των επιθυμητών χαρακτηριστικών (π.χ. μέγεθος και ενεργειακό διάκενο) για τις προοριζόμενες εφαρμογές. Κράματα ημιαγωγών να είναι το GaAs/GaP ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$), HgTe/CdTe ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$), CdSe/CdTe ($\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$) κ.α.

1.1.2 Φωτοβολταϊκό φαινόμενο

Το φωτοβολταϊκό φαινόμενο είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα φωτοβολταϊκό κύτταρο μετατρέπει την απορροφούμενη ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρική. Η ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας, με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγίου υλικού, απορροφάται σε έναν χημικό δεσμό και ελευθερώνει ένα ηλεκτρόνιο. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.2, όταν ένας ημιαγωγός τύπου n και τύπου p έρχονται σε επαφή, δημιουργείται ένα ηλεκτρικό δυναμικό ανάμεσα στις δυο στρώσεις. Τα ηλεκτρόνια περιφέρονται στην επαφή και μεταπηδούν στον ημιαγωγό τύπου p αφήνοντας μια θετική φόρτιση. Παρόμοια συμπεριφέρονται και οι οπές όπου καθώς μεταπηδούν στον ημιαγωγό τύπου n, αφήνουν αρνητική φόρτιση. Αυτά τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και οι οπές, επανασυνδέονται και εξαφανίζονται. Μέχρι έως ένα όριο, δημιουργείται μια ζώνη εξάντλησης στο σημείο της επαφής όπου η μετακίνηση των φορέων αγωγιμότητας παύει να συμβαίνει. Τα ξεχωριστά αυτά αρνητικά και θετικά φορτία δημιουργούν ένα ηλεκτρικό πεδίο στην ζώνη εξάντλησης και προσφέρει το απαιτούμενο δυναμικό ώστε να οδηγήσει το ρεύμα σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Έτσι λοιπόν, το δυναμικό αυτό, προκαλεί την κίνηση των ηλεκτρονίων

στην αρνητική πλευρά και την κίνηση των οπών στην θετική δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα (Simya et al., 2018).



Εικόνα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση φωτοβολταϊκού φαινομένου (Simya et al., 2018)

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα κατασκευάζονται γύρω από τα φωτοβολταϊκά κύτταρα τα οποία ενώνονται μεταξύ τους σε σειρές ή παράλληλα ώστε να παράγουν αρκετή ενέργεια για εφαρμογές υψηλής ενέργειας. Τα συνδεδεμένα φωτοβολταϊκά κύτταρα αποτελούν την φωτοβολταϊκή κυψέλη η οποία μπορεί να έχει ισχύ εξόδου (output power) από μερικά watt μέχρι και περισσότερα από 300 watt. Ένα φωτοβολταϊκό σύστημα παράγει ενέργεια μόνο όσο φωτίζεται από το ηλιακό φως και για τον λόγο αυτό έχουν μηχανισμό αποθήκευσης ενέργειας ώστε η αποθηκευμένη ηλεκτρική ενέργεια να είναι διαθέσιμη μετέπειτα. Ο πιο συνήθης μηχανισμός αποθήκευσης είναι οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, οι οποίες εκτός από αποθηκευτικό χώρο, προσφέρουν προσωρινή καταστολή, ρύθμιση της τάσης του συστήματος και λειτουργούν ως πηγή ρεύματος που μπορεί να υπερβεί τις δυνατότητες του φωτοβολταϊκού πάνελ (Messenger & Ventre, 2004).

1.1.3 Είδη φωτοβολταϊκών κυττάρων

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα κατηγοριοποιούνται σε γενιές οι οποίες προέρχονται από τα υλικά και τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους (Marques Lameirinhas et al., 2022).

- 1^{ης} γενιάς

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα 1^{ης} γενιάς κατασκευάστηκαν αρχικά το 1954 και αποτελούν την πιο διαδεδομένη και επικρατέστερη φωτοβολταϊκή τεχνολογία μέχρι και σήμερα. Το συστατικό που χρησιμοποιείται στα κύτταρα αυτά είναι το πυρίτιο και χρησιμοποιείται ως μονοκρυσταλλικό ή ως πολυκρυσταλλικό. Οι αποδόσεις των κυττάρων φτάνουν έως 25,6% για τα μονοκρυσταλλικού πυριτίου και 20,8% για τα πολυκρυσταλλικού ενώ για τις κυψέλες, έχουν καταγραφεί αποδόσεις 22,4% για τα μονοκρυσταλλικού πυριτίου και 18,5% για τα πολυκρυσταλλικού φωτοβολταϊκά κύτταρα πυριτίου (Green et al., 2014).

Το κάθε φωτοβολταϊκό κύτταρο πυριτίου έχει ισχύ από 2-3W και για να είναι δυνατή η επίτευξη της απαιτούμενης ενέργειας, το κάθε ατομικό δισκίο πυριτίου (silicon wafer), συνδέεται σε σειρές ώστε να αυξηθεί η ενέργεια και το δυναμικό το οποίο είναι συμβατό με μπαταρία 12V (Simya et al., 2018).

- 2^{ης} γενιάς

Κύριο χαρακτηριστικό των φωτοβολταϊκών 2^{ης} γενιάς, τα οποία βασίζονται στην τεχνολογία λεπτού υμενίου, είναι το μειωμένο κόστος συγκριτικά με εκείνα της 1^{ης} γενιάς, διότι χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους μικρές ποσότητες υλικών τα οποία αποτίθενται σε φθηνότερα υποστρώματα. Οι κυψέλες αυτές συμπεριλαμβάνουν το άμορφο πυρίτιο (a-Si), το τελλουρίδιο του καδμίου/ θειούχο κάδμιο (CdTe/CdS) και τους χαλκοπυρίτες (CIGS, CIS) (Ya'u Muhammad et al., 2019). Τα παραπάνω υλικά έχουν άμεσο ενεργειακό διάκενο που τους επιτρέπει να απορροφούν το μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος χρησιμοποιώντας ένα πολύ λεπτό στρώμα αγώγιμου υλικού.

- 3^{ης} γενιάς

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα 3^{ης} γενιάς προσφέρουν σχετικά υψηλή απόδοση και συγχρόνως χαμηλό κόστος, χρησιμοποιώντας τις μεθόδους απόθεσης λεπτών υμενίων των κυττάρων 2^{ης} γενιάς ή/και με καινούργιους τρόπους απόθεσης ή υλικά. Επιπροσθέτως, στα κύτταρα 3^{ης} γενιάς, χρησιμοποιούνται μη τοξικά υλικά τα οποία διατίθενται σε αφθονία και επομένως, είναι

κατάλληλα για μεγάλης βαθμίδας εφαρμογή φωτοβολταϊκών κυττάρων. Οι πιο σημαντικές τεχνολογίες 3^{ης} γενιάς συμπεριλαμβάνουν: Multi-junction (MJ), Quantum dot (QD), Dye-sensitized solar cells (DSSCs), φωτοβολταϊκά κύτταρα περοφσκίτη και οργανικά ή πολυμερή φωτοβολταϊκά κύτταρα (Ya'û Muhammad et al., 2019).

Επί του παρόντος, το 92% των φωτοβολταϊκών κυττάρων κατασκευάζονται από πυρίτιο, το 5% από CdTe, το 2% από CIGS και >1% από a-Si:H (Ramanujam & Singh, 2017).

1.2 Φωτοβολταϊκά κύτταρα λεπτών υμενίων

Τα κυριότερα φωτοβολταϊκά κύτταρα λεπτού υμενίου είναι αμόρφου πυριτίου (a-Si), τελλουριδίου του καδμίου (CdTe) και χαλκοπυριτών (CIGS/CIS).

1.2.1 Άμορφο πυρίτιο (a-Si)

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα άμορφου πυριτίου, κατασκευάζονται από λεπτά στρώματα ατόμων πυριτίου και έχουν την ικανότητα να απορροφούν το φως χρησιμοποιώντας μόνο ένα στρώμα μερικών μικρομέτρων. Αυτά τα είδη κυττάρων λειτουργούν καλύτερα σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά απαιτούν τον διπλάσιο χώρο για την ίδια ισχύ με τα φωτοβολταϊκά κύτταρα κρυσταλλικού πυριτίου (1^{ης} γενιάς) (Simya et al., 2018). Οι αποδόσεις των κυττάρων αυτών για εμπορική χρήση είναι 9-13% (Lee & Ebong, 2017).

1.2.2 Τελλουρίδιο του καδμίου (CdTe)

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα CdTe αποτελούν βασική κατηγορία των φωτοβολταϊκών κυττάρων λεπτού υμενίου. Είναι ένα σταθερό συστατικό το οποίο μπορεί να παραχθεί από διάφορους μεθόδους και χρησιμοποιείται συνήθως με ένα λεπτό υμένιο CdS σχηματίζοντας ένα CdTe/CdS φωτοβολταϊκό κύτταρο ετερο-επαφής. Το πάχος του CdTe κυμαίνεται από 2-10 μm ενώ του CdS από 0,07-0,1 μm (Lee & Ebong, 2017). Οι αποδόσεις του CdTe έχουν φτάσει έως 21% για τα κύτταρα και 17,5% για τις κυψέλες (module) (Ya'û Muhammad et al., 2019) ενώ οι εμπορικές αποδόσεις κυμαίνονται από 8-18% (Lee & Ebong, 2017). Παρόλο που τα κύτταρα CdTe/CdS έχουν πολλές δυνατότητες και είναι ικανά να ανταγωνιστούν τις αποδόσεις των κυττάρων κρυσταλλικού πυριτίου, η τοξικότητα του Cd περιορίζει την

ανάπτυξη των κυττάρων αυτών καθώς η παραγωγή τους αλλά και η μετέπειτα απόθεσή τους θέλουν ιδιαίτερη προσοχή.

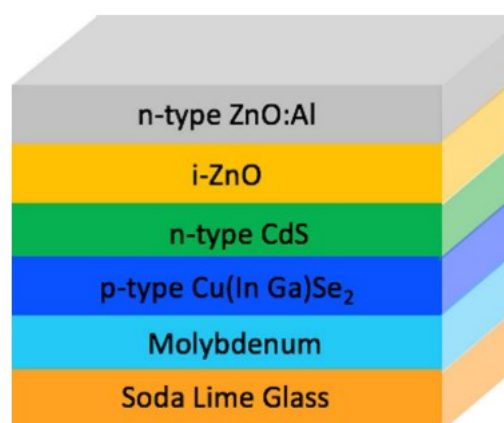
1.2.3 Χαλκοπυρίτες (CIGS, CIS)

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα χαλκοπυριτών έχουν πολλές προοπτικές και χρησιμοποιούνται ευρέως εξαιτίας της αξιοσημείωτης απόδοσης που επιτυγχάνουν καθώς και του χαμηλού κόστους (Mufti et al., 2020). Η μέγιστη απόδοση των κυττάρων CIGS που έχει επιτευχθεί σύμφωνα με το NREL (NREL, 2022) φτάνει τα 23,4% ενώ για εμπορική χρήση κυμαίνεται από 12-16% (Green et al., 2014).

Η οικογένεια των ενώσεων χαλκοπυρίτη για την κατασκευή φωτοβολταϊκών κυττάρων, έχει σύσταση και στοιχειομετρία των ομάδων I_B - III_A - VI_A όπου από την ομάδα I_B χρησιμοποιείται ο Cu ή ο Ag, από την ομάδα III_A χρησιμοποιείται το Al, το In ή το Ga και από την ομάδα VI_A τα στοιχεία S, Se ή Te. Συνήθως όμως χρησιμοποιούνται ενώσεις χαλκού-ινδίου-σεληνίου $CuInSe_2$ (CIS), χαλκού-γαλλίου-ινδίου-σεληνίου $CuGa_{1-x}In_xSe_2$ (CIGS), χαλκού-ινδίου-θείου $CuInS_2$, χαλκού-γαλλίου-σεληνίου $CuGaSe_2$ και χαλκού-γαλλίου-θείου $CuGaS_2$ (Rockett, 2010).

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα CIS έχουν ενεργειακό διάκενο ίσο με 1 eV, υψηλό συντελεστή οπτικής απορρόφησης και η κατασκευή τους είναι σχετικά οικονομική (Messenger & Ventre, 2004). Η πρόσμιξη με Ga, αποτελεί τα φωτοβολταϊκά κύτταρα CIGS. Τα CIGS, δηλαδή οι ενώσεις $Cu(In,Ga)Se_2$, έχουν συντονιζόμενο ενεργειακό διάκενο περίπου 1,0-1,12 eV και υψηλό συντελεστή απορρόφησης μέχρι και 10^5 cm^{-1} . Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα αυτού του είδους, έχουν υψηλές αποδόσεις παρόμοιες με αυτές των κυττάρων κρυσταλλικού πυριτίου (c-Si) αλλά είναι οικονομικότερα διότι μπορούν να απορροφήσουν το ηλιακό φάσμα χρησιμοποιώντας στρώσεις πάχους μόνο 2,0-2,5 μm , το οποίο συνεπάγεται μειωμένη χρήση πρώτων υλών. Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα CIGS είναι ευκολότερα στην κατασκευή τους αφού μπορούν να παραχθούν πάνω σε δύσκαμπτες ή εύκαμπτες επιφάνειες με τεχνικές υπό κενό ή χωρίς. Οι διαδικασίες υπό κενό είναι πολυπλοκότερες και ακριβότερες και έτσι ενθαρρύνεται η ανάπτυξη απλών μεθόδων, χωρίς να βρίσκονται υπό κενό, χαμηλού κόστους οι οποίες έχουν καλύτερα αποτελέσματα στον έλεγχο της στοιχειομετρίας, την αξιοποίηση των υλικών και χρησιμοποιούν λιγότερη ενέργεια (Mufti et al., 2020).

Σχετικά με την κατασκευή των ΦΒ κυττάρων CIGS, η τυπική διαδικασία περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια καθοδικού διασκορπισμού (sputtering) ακολουθούμενο από μηχανική επεξεργασία ή επεξεργασία με χρήση laser. Πρώτα γίνεται η απόθεση ενός στρώματος μολυβδαινίου (Mo) πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα με τη τεχνική καθοδικού διασκορπισμού, δημιουργώντας την πίσω επίστρωση. Έπειτα, γίνεται η απόθεση ημιαγωγίμου λεπτού υμενίου CIGS είτε με συν-εξάτμιση (co-evaporation) ή με καθοδικό διασκορπισμό (Marques Lameirinhas et al., 2022). Πριν τοποθετηθεί το στρώμα ZnO, εναποτίθεται πάνω από το στρώμα CIGS, μια λεπτή μεμβράνη CdS με στόχο την προστασία του λεπτού υμενίου και το σχηματισμό της κύριας επαφής p-n. Βέβαια, εξαιτίας τις τοξικότητας του Cd, η μεμβράνη αυτή μπορεί να αντικατασταθεί με ενώσεις όπως το ZnSe, ZnIn₂Se₄ και MgZnO. Ύστερα από την εναπόθεση του εσωτερικού στρώματος ZnO, εναποτίθεται ένα διαφανές αγώγιμο στρώμα παραθύρου ZnO:Al. Το στρώμα ZnO έχει υψηλή αντίσταση και εμποδίζει τη δημιουργία ‘οδών’ εκτροπής των ηλεκτρονίων εξαιτίας της διάχυσης του αλουμινίου από το στρώμα ZnO:Al, το οποίο με τη σειρά του, είναι υπεύθυνο για την πλευρική αγωγιμότητα (lateral conduction) που μεταφέρει το φωτοπαραγόμενο ρεύμα στο δίκτυο (Ramanujam & Singh, 2017). Τέλος, για την μεταφορά του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια Cu ή κράματος Al-Ni. Στην Εικόνα 1.3 απεικονίζεται η τυπική δομή ενός φωτοβολταϊκού κυττάρου CIGS. Η κατασκευή των λεπτών υμενίων CIS πραγματοποιείται με τη χρήση στόχου GZO (Gallium Tin Oxide) με χημικό τύπο Ga₂ZnO₄ ενώ για τα λεπτά υμένια CIGS χρησιμοποιείται στόχος IGZO (Indium Gallium Zinc Oxide) με χημικό τύπο In₂Ga₂ZnO₇.



Εικόνα 1.3: Τυπική δομή ενός φωτοβολταϊκού κυττάρου CIGS (Lee & Ebong, 2017)

1.2.3.1 Ίνδιο

Το ίνδιο (In), με ατομικό αριθμό 49 και ατομικό βάρος 114,82 g/mol, είναι ένα μεταλλικό στοιχείο στην ομάδα 13 (III_A) του περιοδικού πίνακα και συνήθως είναι τρισθενές στις ενώσεις που σχηματίζει καθώς αυτές είναι οι πιο σταθερές. Το μέταλλο αυτό αποτελείται από ένα μίγμα των ισοτόπων Ίνδιο-115 και Ίνδιο-113 σε ποσοστό 96% και 4% αντίστοιχα. Μπορεί να παραμορφωθεί κάτω από πίεση, σχεδόν επ' αόριστον, και με ειδικό βάρος των 7,31 g/cm³ μπορεί να υποβληθεί σε σχεδόν άπειρη παραμόρφωση εξαιτίας των ελατών και όγκιμων ιδιοτήτων του. Γενικά, το ίνδιο βελτιώνει την αντοχή, την σκληρότητα και την αντοχή στη διάβρωση των κραμάτων. Ακόμα, έχει χαμηλό σημείο τήξης (156,6 °C) και υψηλό σημείο βρασμού (2080 °C) (Alfantazi & Moskalyk, 2003).

Αντιπροσωπεύει ένα πολύ μικρό ποσοστό του φλοιού της γης, περίπου 0,05 ppm. Είναι ευρέως κατανεμημένο στο φλοιό της γης αλλά δε βρίσκεται ποτέ σε υψηλές συγκεντρώσεις ώστε να μπορεί να γίνει η εκμετάλλευσή του. Έτσι, θεωρείται δευτερογενές μέταλλο (minor metal) το οποίο παράγεται ως παραπροϊόν της επεξεργασίας άλλων μετάλλων. Ανακτάται από αέρια, σκόνες, σκωρίες, υπολείμματα και κράματα που προέρχονται από την τήξη ψευδαργύρου ή μολύβδου-ψευδαργύρου. Η καθαρότητα του ινδίου μπορεί να φτάσει μέχρι και 99,9999% (Chagnon, 2010). Σχετικά με τις διαθέσιμες πηγές, το ίνδιο συσχετίζεται με τον κασσίτερο (Sn), το μόλυβδο (Pb), το χαλκό (Cu) και τον σίδηρο (Fe) αλλά βρίσκεται πιο συχνά σε κοιτάσματα ψευδαργύρου (Zn) σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από <1 ppm μέχρι και 100 ppm. Σημειώνεται πως το ίνδιο δεν βρίσκεται ως αυτοφυές και θεωρείται ως ένα ημι-πολύτιμο μη-σιδηρούχο μέταλλο (Alfantazi & Moskalyk, 2003; U.S. Geological Survey, 2022). Τα σημαντικότερα μεταλλεία που παράγουν In συναντώνται στην Νότια Αμερική, τον Καναδά, την Κίνα, τη Δημοκρατία της Κορέας και την Ιαπωνία. Ακόμα, στην Ευρώπη, το Βέλγιο και η Γαλλία, έχουν εγκαταστάσεις καθαρισμού του μετάλλου (Chagnon, 2010)

Οι ενώσεις που σχηματίζει το In είναι (Chagnon, 2010):

- Οξείδιο του Ινδίου (In₂O₃)
- Οξείδιο του Ινδίου-Κασσιτέρου (ITO)
- Τριχλωρίδιο του Ινδίου (InCl₃)
- Υδροξείδιο του Ινδίου (In(OH)₃)
- Ενώσεις ημιαγωγών (π.χ. InAs, InP)

Το μεταλλικό ίνδιο, τα κράματά του και το οξείδιο του ινδίου-κασσιτέρου (ITO) έχουν τρεις κύριες χρήσεις: την κατασκευή ανορθωτών γερμανίου, φωτοαγωγών και θερμίστορ. Οι

ενώσεις ημιαγωγών ινδίου χρησιμοποιούνται στους υπέρυθρους ανιχνευτές, στις φωτοβολταϊκές συσκευές υψηλής απόδοσης και στα υψηλής ταχύτητας τρανζίστορ. Ακόμα, μια σημαντική χρήση του ινδίου είναι οι επιστρώσεις/επικαλύψεις λεπτού υμενίου στις οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD), στις διατάξεις απεικόνισης με επίπεδη οθόνη (FPD), στα φωτοβολταϊκά κύτταρα και στις λάμπες ηλεκτροφωταύγειας (Alfantazi & Moskalyk, 2003). Το 2021, η παγκόσμια παραγωγή ινδίου ήταν περίπου 920 tn και η ανάκτησή του από scrap ITO είναι συνηθέστερη στην Ιαπωνία και την Ν. Κορέα (U.S. Geological Survey, 2022). Η παγκόσμια κατανάλωση ινδίου, το 2017, για την κατασκευή φωτοβολταϊκών κυττάρων CIGS υπολογίστηκε περίπου σε 40 tn και αποτέλεσαν το 1% της παγκόσμια παραγωγής φωτοβολταϊκών κυττάρων (Schuyler, 2018). Η μέση τιμή του In το 2021 ήταν 220\$/kg, 37% περισσότερο από το 2020 (New York dealer) (U.S. Geological Survey, 2022).

1.2.3.2 Γάλλιο

Το γάλλιο (Ga), βρίσκεται στην ομάδα 13 (III_A) του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 70 και παρουσιάζει ένα ασυνήθιστο θερμοκρασιακό φάσμα στην υγρή κατάσταση εξαιτίας του χαμηλού σημείου τήξης (29,8 °C) και υψηλού σημείου βρασμού (2402,8 °C). Το στερεό Ga κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα και παρουσιάζει ένα κογχοειδές ράγισμα παρόμοιο με αυτό του γυαλιού. Κύριες φυσικές ιδιότητες: ατομικό βάρος (69,723 g/mol), χαρακτηριστική διόγκωση κατά τη στερεοποίηση (3,1%), σκληρότητα (1,5 mohs) και πυκνότητα (5,904 και 6,905 g/cm³ για στερεές και υγρές φάσεις αντίστοιχα). Επιπρόσθετα, έχουν ταυτοποιηθεί έξι ισότοπα του Ga εκ των οποίων μόνο το Γάλλιο-69 (60,4%) και Γάλλιο-71 (39,6%) είναι σταθερά. Το Ga συνήθως συναντάται με ένα ή τρία σθένη και μπορεί να σχηματίζει πολλές ουσίες όπως βρωμίδια, χλωρίδια, υδρίδια, ιωδίδια, νιτρίδια, οξειδία, σεληνίδια, σουλφίδια και τελλουρίδια. Είναι αδιάλυτο στο νερό και μπορεί να διαλυθεί σε οξέα σε pH < 2 (Lu et al., 2017).

Το στοιχείο αυτό βρίσκεται στο φλοιό της γης με μέση συγκέντρωση 17 ppm και θεωρείται ιχνοστοιχείο. Το γάλλιο δεν βρίσκεται ποτέ στην καθαρή του μορφή και συνήθως είναι παρόν σε διάφορα ποσοστά στα κοιτάσματα αργιλίου, ψευδαργύρου, σιδήρου, στους γαιάνθρακες και άλλα πετρώματα (Lu et al., 2017). Το περισσότερο γάλλιο παράγεται ως παραπροϊόν της διεργασίας του βωξίτη ενώ το υπόλοιπο παράγεται από υπολείμματα επεξεργασίας ψευδαργύρου. Η μέση συγκέντρωση του γαλλίου στο βωξίτη είναι 50 ppm και ορισμένα κοιτάσματα ψευδαργύρου περιέχουν την ίδια περίπου συγκέντρωση κάνοντάς τα μια αξιοσημείωτη πηγή. Το περιεχόμενο γάλλιο στα παγκόσμια κοιτάσματα βωξίτη υπολογίζεται

να υπερβαίνει τους 1 εκατ. τόνους καθώς επίσης μια αξιόλογη ποσότητα μπορεί να περιέχεται στα παγκόσμια κοιτάσματα ψευδαργύρου. Παρ' όλα αυτά, ανακτάται λιγότερο από το 10% του γαλλίου που περιέχεται σ' αυτά τα κοιτάσματα. Η παγκόσμια πρωταρχική παραγωγή γαλλίου χαμηλής καθαρότητας (99,99% καθαρό) το 2021 υπολογίστηκε 774 tn/χρόνο, η παραγωγή υψηλής καθαρότητας εξευγενισμένου γαλλίου ήταν 325 tn/χρόνο και η παραγωγή δευτερογενής υψηλής καθαρότητας γαλλίου ήταν 273 tn/χρόνο (U.S. Geological Survey, 2022). Η παραγωγή του γαλλίου από την επεξεργασία του βωξίτη αναλογεί περίπου το 90% της παγκόσμιας ετήσιας προμήθειας γαλλίου ενώ το υπόλοιπο 10% προέρχεται από τα υπολείμματα επεξεργασίας ψευδαργύρου (Lu et al., 2017). Η τιμή του Ga χαμηλής καθαρότητας (99,99%) στην Κίνα τον Οκτώβρη του 2021 έφτασε τα 345\$/kg, δηλαδή αυξήθηκε περίπου 25% από τα τέλη του 2020 (U.S. Geological Survey, 2022).

Το γάλλιο έχει ημιαγώγιμες ιδιότητες με στοιχεία της ομάδας 15 (V_A). Έτσι, για παράδειγμα, το αρσενίδιο και το νιτρίδιο του γαλλίου (GaAs και GaN αντίστοιχα) είναι σημαντικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε ημιαγωγούς και διόδους εκπομπής φωτός (LEDs). Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σε ποικίλες ηλεκτρονικές συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα, φωτοβολταϊκά κύτταρα, σε οπτικά δίκτυα επικοινωνιών και υπολογιστές. Εξαιτίας των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του, το γάλλιο είναι αναντικατάστατο από άλλα υλικά ή μέταλλα για τις τωρινές τεχνολογικές εφαρμογές και οι περιορισμένοι φυσικοί πόροι σε συνδυασμό με την αυξανόμενη αγορά ζήτησης, ενδέχεται να προκαλέσει παγκόσμιο ανταγωνισμό στους διαθέσιμους πόρους (Lu et al., 2017).

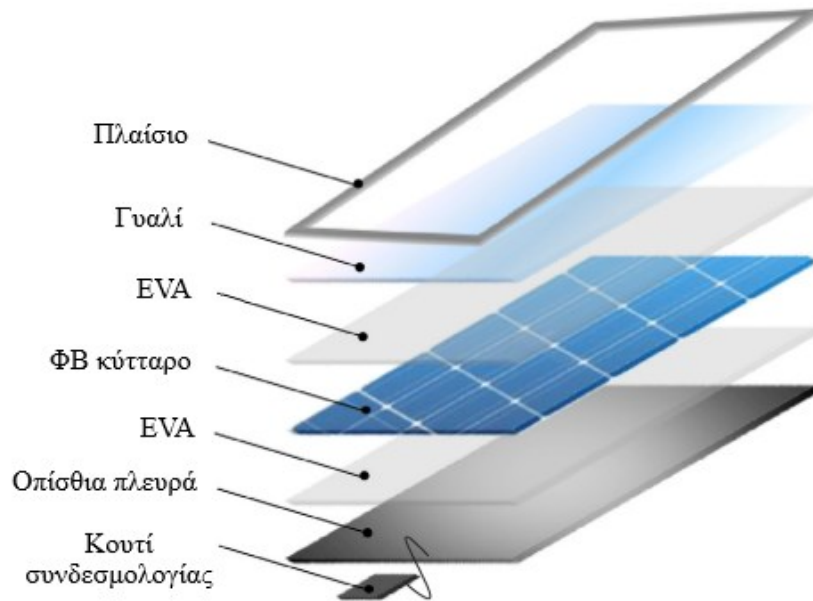
1.3 Τέλος Ζωής φωτοβολταϊκών πάνελ

Τα φωτοβολταϊκά πάνελ αποτελούν ένα βασικό περιβαλλοντικό πρόβλημα μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους, γίνονται δηλαδή ένα είδος επικίνδυνων αποβλήτων. Εξαιτίας της σχετικά μεγάλης διάρκειας ζωής των φωτοβολταϊκών πάνελ, κατά τα 25 πρώτα χρόνια της ανάπτυξής τους, το ενδιαφέρον δεν εστιάστηκε στην ανακύκλωσή τους. Πρόσφατα, όπου έχει ήδη ξεκινήσει η απόσυρση φωτοβολταϊκών πάνελ, η ασφαλής διαχείρισή τους στο τέλος της ζωής τους (End-of-Life) αποκτά όλο και μεγαλύτερη σημασία προκειμένου να αποφευχθούν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα περιεχόμενα βαρέα μέταλλα που βρίσκονται κυρίως στα φωτοβολταϊκά λεπτού υμενίου μπορεί να ρυπάνουν το περιβάλλον αλλά και να αποτελέσουν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Συνεπώς, η ανακύκλωση και η ανάκτηση χρησίμων υλικών από τα φωτοβολταϊκά πάνελ μπορεί να μειώσει τις περιβαλλοντικές

συνέπειες αλλά και να ενισχύσει την κυκλική οικονομία στο κομμάτι που σχετίζεται με την ανάκτηση βασικών αλλά και σπάνιων μετάλλων (Xu et al., 2018).

Η οδηγία 2012/19/ΕΕ απαιτεί για όλα τα φωτοβολταϊκά πάνελ που έχουν φτάσει στο τέλος ζωής τους, είτε από πολυετή χρήση ή από βλάβη, τη σωστή διαχείρισή τους. Επιπροσθέτως, όλοι οι κατασκευαστές των φωτοβολταϊκών πάνελ, που προμηθεύονται υλικά στην Ευρωπαϊκή αγορά, πρέπει να πληρώνουν φόρο ανακύκλωσης. Βέβαια, ελάχιστες χώρες εκτός της Ευρωπαϊκής Ένωσης, έχουν υλοποιήσει προγράμματα ανακύκλωσης φωτοβολταϊκών κυρίως επειδή ο όγκος των αποβλήτων για ανακύκλωση είναι ακόμα μικρός και το κόστος ασύμφορο (Xu et al., 2018).

Ένα τυπικό φωτοβολταϊκό πάνελ (Εικόνα 1.4) αποτελείται από το αλουμινένιο πλαίσιο, σκληρυμένο γυαλί (75-90% (Pagnanelli et al., 2017)), το φωτοβολταϊκό κύτταρο, τη μεμβράνη συμπολυμερούς αιθυλενίου-οξικού βινυλίου (Ethhyl-Vinyl Acetate, EVA), την οπίσθια πλευρά φθοριούχου πολυβινυλίου (polyvinylfluoride, PVF ή Tedlar) και το κουτί συνδεσμολογίας (junction box). Κατά την ανακύκλωση, μπορούν να ληφθούν προϊόντα που περιέχονται στο αλουμινένιο πλαίσιο, τα καλώδια χαλκού-κασσιτέρου και το γυαλί. Έπειτά, από το φωτοβολταϊκό κύτταρο, μπορεί να ανακτηθεί το πυρίτιο στην περίπτωση φωτοβολταϊκών 1^{ης} γενιάς ή σπάνια υλικά όπως το In, Ga, Ge και Te που περιέχονται στα φωτοβολταϊκά 2^{ης} γενιάς. Εκτός από αυτά τα υλικά, τοξικά στοιχεία όπως το Cd και Pb, μεταφέρονται στα υπολείμματα της επεξεργασίας τα οποία με τη σειρά τους κατηγοριοποιούνται ως επικίνδυνα απόβλητα και αποτίθενται σε Χώρο Υγειονομικής Ταφής Επικίνδυνων Αποβλήτων (Χ.Υ.Τ.Ε.Α.). Η ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πάνελ μετά το τέλος ζωής τους, μπορεί να συμβάλει στην αειφορία των φυσικών πόρων αλλά και να οδηγήσει σε μείωση του κόστους παραγωγής. Προσφέρει επίσης ένα μεγάλο αριθμό ημιαγωγών και άλλων πρώτων υλών για τη βιομηχανία φωτοβολταϊκών πάνελ. Η έρευνα εστιάζει περισσότερο στην βελτίωση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών πάνελ ενώ η ανακύκλωση και η αποσυναρμολόγηση των αποβλήτων τους, εξετάζεται σπανιότερα (Xu et al., 2018).

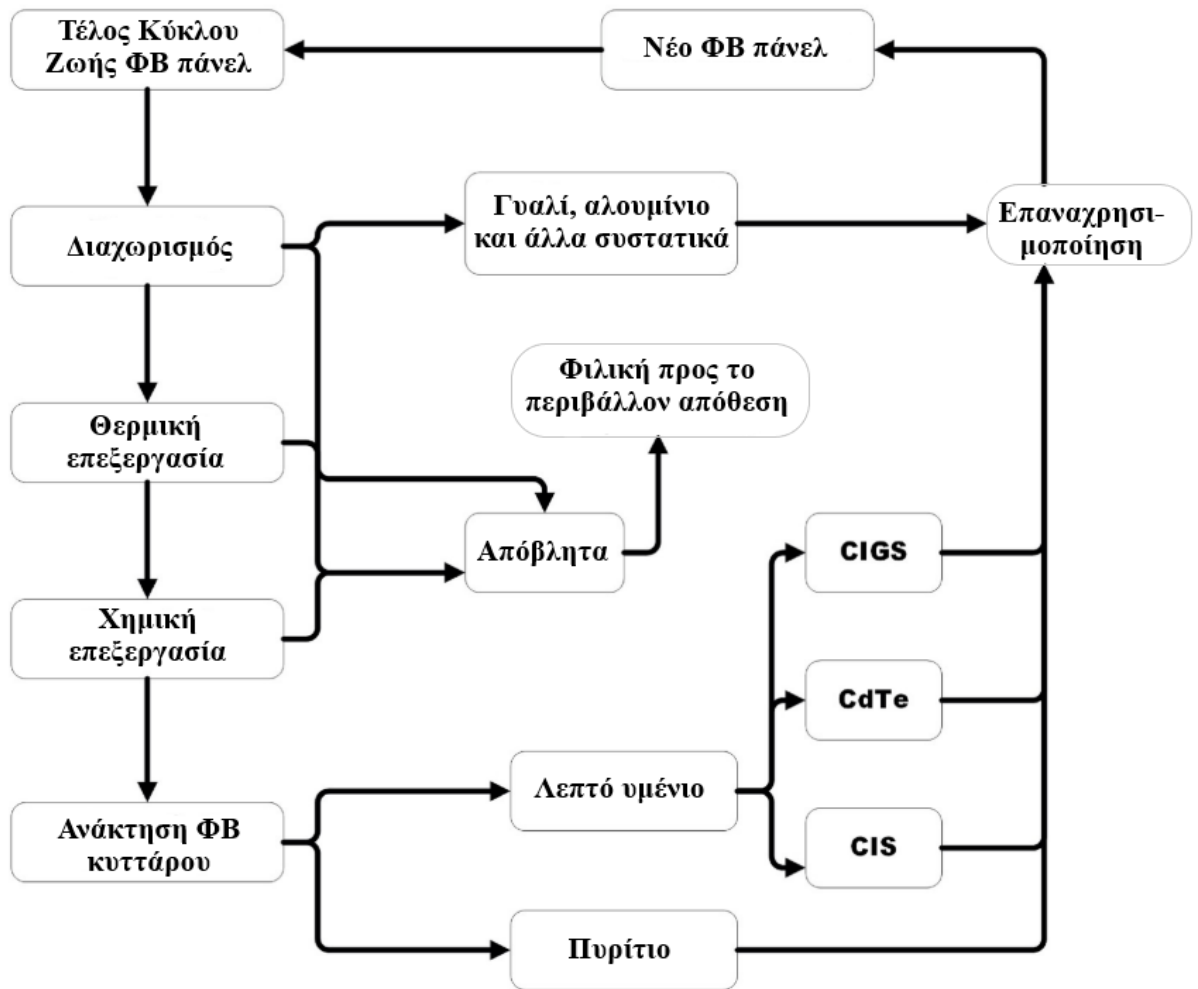


Εικόνα 1.4: Τυπική δομή φωτοβολταϊκού πάνελ (Padoan et al., 2019)

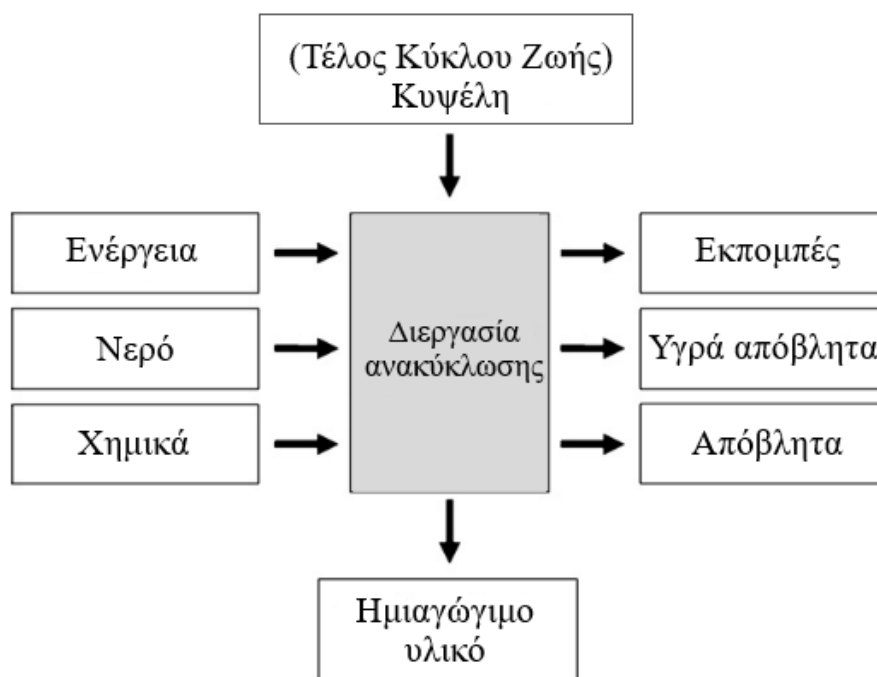
Η ανακύκλωση των φωτοβολταϊκών πάνελ περιλαμβάνει τον διαχωρισμό κυψέλης και την ανάκτηση του Si ή άλλων μεταλλικών στοιχείων όπως In, Ga, Ge, Te, Cu από το φωτοβολταϊκό κύτταρο. Στην Εικόνα 1.5 απεικονίζεται ένα γενικό διάγραμμα ανακύκλωσης διαφορετικών ειδών φωτοβολταϊκών πάνελ. Στην διαδικασία του φυσικού διαχωρισμού, τα πάνελ αποσυναρμολογούνται, αφαιρώντας αρχικά το αλουμινένιο πλαίσιο, τα κουτιά συνδεσμολογίας και τα ενσωματωμένα καλώδια. Τα μέρη των φωτοβολταϊκών κυψελών (πάνελ, κουτί συνδεσμολογίας, καλώδια), τεμαχίζονται και θραύονται ώστε να διερευνηθεί η τοξικότητα του κάθε μέρους και η συνολική τοξικότητα της κυψέλης για απόρριψη. Το αλουμινένιο πλαίσιο μπορεί να υποστεί επεξεργασία στη δευτερογενή μεταλλουργία (Chowdhury et al., 2020). Η ανάκτηση των συστατικών από τα φωτοβολταϊκά κύτταρα αποτελεί αντικείμενο ενδιαφέροντος και μελετάται ευρέως ώστε να βρεθούν οι καταλληλότερες μέθοδοι ανάκτησής τους με χαμηλό κόστος και με φιλικές προς το περιβάλλον διεργασίες¹. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των διεργασιών ανακύκλωσης των ΦΒ τέλους ζωής αξιολογούνται κατά την ανάλυση κύκλου ζωής (Life Cycle Assessment, LCA). Τα διαφορετικά προϊόντα που παράγονται όπως οι εκπομπές αερίων και το είδος των αποβλήτων καθώς και τα είδη που καταναλώνονται για τις διεργασίες, μπορούν να θεωρηθούν περιβαλλοντικές παρεμβάσεις. Βέβαια, οι περιβαλλοντικές επιδράσεις επηρεάζονται κυρίως

¹ Περισσότερες διεργασίες από τη βιβλιογραφία για την ανάκτηση μεταλλικών στοιχείων από ΦΒ λεπτού υμενίου αναφέρονται στο Κεφάλαιο 1.4.3

από την κατανάλωση ενέργειας που χρησιμοποιείται σε ορισμένα στάδια ανακύκλωσης (Berger et al., 2010). Στην Εικόνα 1.6 παρουσιάζονται οι κύριοι παράγοντες της διεργασίας ανακύκλωσης που λαμβάνονται υπόψη κατά την ανάλυση του κύκλου ζωής των ΦΒ.



Εικόνα 1.5: Διαδικασίες ανακύκλωσης διαφορετικών ειδών φωτοβολταϊκών πάνελ (Chowdhury et al., 2020)



Εικόνα 1.6: Παράγοντες διεργασίας ανακύκλωσης της ανάλυσης του κύκλου ζωής των ΦΒ (Berger et al., 2010)

1.4 Υδρομεταλλουργικές διεργασίες

Η παραλαβή καθαρών μετάλλων από ορυκτά και μεταλλεύματα αλλά και από απόβλητα γίνεται με μεταλλουργικές διεργασίες κυρίως πυρομεταλλουργικές αλλά και υδρομεταλλουργικές. Η επιλογή των διεργασιών ανάκτησης μετάλλων από τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως από τα χαρακτηριστικά του υλικού (π.χ. τη χημική σύσταση και τις φυσικο-χημικές ιδιότητες), τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, το κόστος (Tunsu & Retegan, 2016). Γενικά, οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες ερευνώνται ως εναλλακτική των πυρομεταλλουργικών διεργασιών καθώς έχουν αρκετά πλεονεκτήματα κυρίως επειδή καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια, αποφεύγονται οι εκπομπές ρυπογόνων και τοξικών αερίων καθώς και η παραγωγή σκόνης και υπολειμμάτων καύσης. Είναι δηλαδή ενεργειακά και περιβαλλοντικά ηπιότερες, χαμηλότερου κόστους που μπορούν να εφαρμοστούν σε εγκαταστάσεις χαμηλότερης κλίμακας (Καράμπελας, 2021).

Αντικείμενο της υδρομεταλλουργίας είναι η εκλεκτική εξαγωγή μετάλλων ή άλλων ανόργανων ουσιών από μεταλλεύματα ή βιομηχανικά πετρώματα ή μεταλλουργικά προϊόντα μέσα σε μια υγρή φάση (Αγατζίνη-Λεονάρδου & Ουσταδάκης, 2018). Οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες αποτελούνται από δυο βασικά στάδια:

- Η εκχύλιση των μετάλλων με διαλύματα εκχύλισης (ανόργανα ισχυρά οξέα ή βάσεις) κατά την οποία διαλύονται τα μεταλλικά στοιχεία των στερεών (επιθυμητά ή μη) και μεταφέρονται στο εκχυλιστικό μέσο ή διάλυμα εκχύλισης.
- Ο εκλεκτικός διαχωρισμός των μετάλλων από το εκχυλιστικό μέσο και η παραλαβή τους με την μορφή καθαρών μετάλλων ή καθαρών ενώσεών τους.

1.4.1 Εκχύλιση

Η εκχύλιση είναι η διεργασία εκλεκτικής διαλυτοποίησης ενός στερεού από ένα υγρό με σκοπό την εξαγωγή ενός χρήσιμου μετάλλου από μετάλλευμα, συμπύκνωμα ή μεταλλουργικό προϊόν δια της διαλύσεως μόνο του ορυκτού ή των ορυκτών που περιέχουν το χρήσιμο μέταλλο (Αγατζίνη-Λεονάρδου & Ουσταδάκης, 2018). Η απόδοση όμως της εκχύλισης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το είδος του εκχυλιστικού μέσου, την συγκέντρωση, το pH, τη θερμοκρασία, τον χρόνο εκχύλισης, την ανάδευση, την πυκνότητα πολφού, το μέγεθος των σωματιδίων, την κατανομή των στοιχείων στο υλικό, τον εγκλωβισμό των διαλυτών ειδών μέσα σε λιγότερο διαλυτά ή αδιάλυτα σωματίδια κ.α. (Tunsu & Retegan, 2016).

Η επιλογή του εκχυλιστικού μέσου επηρεάζει την διαδικασία της εκχύλισης, την μετέπειτα ανάκτηση των μεταλλικών ιόντων από το διάλυμα και συνδέεται άμεσα με όλα τα επακόλουθα στάδια διαχωρισμού (Tunsu & Retegan, 2016). Τα κύρια κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου είναι η δραστηκότητά του, η εκλεκτικότητα, η ανακτησιμότητα και το κόστος (Αγατζίνη-Λεονάρδου & Ουσταδάκης, 2018). Βασικά μέσα εκχύλισης είναι:

- Ύδωρ
- Διαλύματα οξέων
 - Θειικό οξύ (H_2SO_4)
 - Υδροχλωρικό οξύ (HCl)
 - Νιτρικό οξύ (HNO_3)
 - Υδροφθορικό οξύ (HF)

- Διαλύματα βάσεων
 - Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH)
 - Υδροξείδιο του αμμωνίου (NH₄OH)
- Διαλύματα αλάτων
 - Ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃)
 - Χλωριούχο νάτριο (NaCl)

Μετά από την εκχύλιση του στερεού υλικού, γίνεται διαχωρισμός στερεών/υγρών και το κυοφορούν (μεταλλοφόρο) διάλυμα υποβάλλεται σε κατάλληλη επεξεργασία με σκοπό την ανάκτηση των επιθυμητών μετάλλων. Για τον διαχωρισμό των μεταλλικών ιόντων από τα διαλύματα εκχύλισης χρησιμοποιούνται οι παρακάτω βασικές υδρομεταλλουργικές μέθοδοι:

➤ Εξαγωγή με οργανικό διαλύτη (Solvent Extraction)

Το διάλυμα εκχύλισης έρχεται σε επαφή με μια οργανική φάση και γίνεται η μεταφορά του μετάλλου (ή μετάλλων) από την υδατική στην οργανική φάση. Έπειτα η οργανική φάση έρχεται σε επαφή με το κατάλληλο υδατικό διάλυμα ώστε να μεταφερθούν τα επιθυμητά μεταλλικά ιόντα από την οργανική στην υδατική φάση και να προκύψει ένα πλούσιο μεταλλοφόρο διάλυμα.

➤ Ιοντοεναλλαγή (Ion exchange)

Το διάλυμα εκχύλισης διέρχεται από το στρώμα του εναλλάκτη (π.χ. ζεόλιθος, ρητίνες, σουλφονομένοι υδρογονάνθρακες) όπου τα ευκίνητα ιόντα του εναλλάκτη εναλλάσσονται με τα μεταλλικά ιόντα του διαλύματος. Έπειτα, ο εναλλάκτης υποβάλλεται σε έκλυση (elution) με κατάλληλο υδατικό διάλυμα, από όπου προκύπτει ένα πλούσιο μεταλλοφόρο διάλυμα, προκύπτοντας έτσι ένα πλούσιο μεταλλοφόρο διάλυμα. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για αραιά διαλύματα και για συγκεντρώσεις όχι μεγαλύτερες από 1%.

➤ Καταβύθιση (Precipitation)

Κατά την διαδικασία της καταβύθισης, σχηματίζεται μια στερεά φάση από το διάλυμα εκχύλισης και συμβαίνει όταν η συγκέντρωση ενός διαλυμένου συστατικού, σε δεδομένη θερμοκρασία, υπερβαίνει την διαλυτότητά του (Αγατζίνη-Λεονάρδου & Ουσταδάκης, 2018).

1.4.2 Εξαγωγή με οργανικό διαλύτη

Η εξαγωγή με οργανικό διαλύτη έχει χρησιμοποιηθεί από αρκετούς ερευνητές για την εξαγωγή μετάλλων όπως του In και του Ga στην περίπτωση των φωτοβολταϊκών λεπτού υμενίου (Padoan et al., 2019). Είναι μια χημική διαδικασία κατά την οποία τα μεταλλικά είδη στην υδατική φάση αντιδρούν με τον οργανικό διαλύτη σχηματίζοντας οργανομεταλλικά σύμπλοκα κι έτσι τα μεταλλικά είδη μεταφέρονται από την υδατική στην οργανική φάση. Το μεταλλικό ιόν στην οργανική φάση ενώνεται συχνά με το οργανικό μόριο καθώς δημιουργείται έλξη από την πλευρά του οξυγόνου, του αζώτου και του θείου και όχι από την πλευρά του άνθρακα όπως στις οργανομεταλλικές ενώσεις (Habashi, 1999).

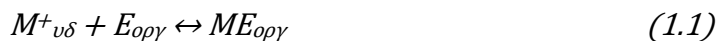
Στην Εικόνα 1.7 φαίνεται η αρχή της διεργασίας η οποία αποτελείται από τρία βασικά στάδια (Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2004):

1. Το διάλυμα με το/τα προς εξαγωγή μέταλλο/α αναμειγνύεται με μια οργανική φάση που είναι αδιάλυτη στο νερό
2. Το/τα μέταλλο/α μεταφέρονται στην οργανική φάση
3. Το/τα μέταλλο/α απομακρύνονται από την οργανική φάση και ταυτόχρονα γίνεται η ανάκτηση του οργανικού διαλύτη



Εικόνα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας «Εξαγωγή με οργανικό διαλύτη» (Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2004)

Η μέθοδος βασίζεται στην γενική αμφίδρομη αντίδραση ισορροπίας μεταξύ ενός μετάλλου και μιας οργανικής ένωσης,



Όπου Μ: το προς εξαγωγή μέταλλο, Ε: η οργανική ένωση και ΜΕ: η οργανομεταλλική ένωση που δημιουργείται. Η διεργασία περιλαμβάνει:

- το στάδιο της εξαγωγής (extraction): το μέταλλο ή τα μέταλλα μεταφέρονται από την υδατική φάση της εκχύλισης στην οργανική φάση,
- η έκπλυση της οργανικής φάσης (scrubbing): η οργανική φάση που περιέχει το μέταλλο ή τα μέταλλα ενδιαφέροντος έρχεται σε επαφή με μια νέα υδατική φάση με σκοπό να απομακρυνθούν από την οργανική φάση τυχόν ανεπιθύμητα στοιχεία ή ενώσεις που έχουν μεταφερθεί σε αυτήν κατά το στάδιο της εξαγωγής και,
- το στάδιο της απογύμνωσης της οργανικής φάσης (stripping): το μέταλλο ή τα μέταλλα ενδιαφέροντος περνούν από την οργανική φάση στη νέα υδατική φάση.

Ο στόχος είναι ο εκλεκτικός διαχωρισμός του μετάλλου ενδιαφέροντος από άλλα συνυπάρχοντα και η ποσοτική παραλαβή του στην τελική υδατική φάση (Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2004).

1.4.2.1 Εξαγωγή

Στο στάδιο αυτό, αναμιγνύεται η υδατική φάση, που περιέχει το μέταλλο Μ, με την οργανική φάση Ε και το μέταλλο μεταφέρεται με την μορφή συμπλόκου ΜΕ στην οργανική. Η ανάμιξη των δυο φάσεων πραγματοποιείται κάτω από ισχυρή ανάδευση και στη συνέχεια το σύστημα αφήνεται σε ηρεμία ώστε να διαχωριστούν οι δυο φάσεις. Σε ένα υδατικό διάλυμα, ένα μέταλλο μπορεί να απαντάται υπό την μορφή πολλών διαφορετικών ειδών ιόντων, των οποίων τα απόλυτα ποσά και οι αναλογίες μεταβάλλονται με την μεταβολή του pH αλλά και με την προσθήκη διαφόρων αντιδραστηρίων για τον σχηματισμό συμπλόκων. Επομένως, η οργανική φάση είναι δυνατόν να εξαγει ορισμένα μόνο είδη ιόντων του προς εξαγωγή μετάλλου που περιέχονται στο διάλυμα, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Κατά συνέπεια, σημαντικό ρόλο στην εξαγωγή με οργανικό διαλύτη, έχει τόσο το είδος των ιόντων που περιέχονται στο διάλυμα όσο και το είδος των δημιουργούμενων συμπλόκων (Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2004).

Συνήθως, το μεταλλικό ιόν στην υδατική φάση, βρίσκεται με την μορφή ενός ενυδατωμένου ιόντος, επομένως η μεταφορά στην οργανική φάση δεν είναι αυθόρμητη διεργασία και πρέπει να γίνει εξουδετέρωση του φορτίου του μεταλλικού ιόντος ώστε να αντικατασταθούν πλήρως ή μερικώς τα νερά ενυδάτωσης από ένα άλλο μόριο ή ιόν. Ύστερα από την ανάμειξη των δύο φάσεων, ο συντελεστής κατανομής (D), είναι ένας δείκτης επιτυχίας της εξαγωγής του μετάλλου από το μεταλλοφόρο διάλυμα. Όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή του συντελεστή τόσο καλύτερη η εξαγωγή. Ο συντελεστής κατανομής λοιπόν, είναι ο λόγος (Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2004):

$$D = \frac{[M_{org}]}{[M_{vd}]} \quad (1.2)$$

όπου $[M_{org}]$ η συγκέντρωση του μετάλλου στην οργανική φάση και $[M_{vd}]$ η συγκέντρωση στην υδατική. Όταν στην υδατική φάση περιέχονται δύο μέταλλα τα οποία μπορούν να εξαχθούν στην οργανική φάση, τότε ο συντελεστής διαχωρισμού των δυο μετάλλων ορίζεται ως εξής:

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} \quad (1.3)$$

Για να είναι δυνατός ο διαχωρισμός των δύο μετάλλων, θα πρέπει ο συντελεστής διαχωρισμού να είναι μεγαλύτερος από την μονάδα, χωρίς αυτό να υποδεικνύει την ευκολία της εξαγωγής ή τον αριθμό των σταδίων που χρειάζονται για να επιτύχει. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής διαχωρισμού, τόσο λιγότερα στάδια απαιτούνται για να πραγματοποιηθεί η εξαγωγή.

Επιπρόσθετα, μια συγκεκριμένη μάζα ενός οργανικού μορίου (ή εξαγωγέας ή διαλύτης εξαγωγής) που χρησιμοποιείται στην εξαγωγή μετάλλου, έχει ένα όριο χωρητικότητας για την εξαγωγή συγκεκριμένων μεταλλικών ιόντων από το διάλυμα. Όταν φτάνει στο όριο αυτό, ο διαλύτης εξαγωγής «γεμίζει» με το μεταλλικό ιόν και λέγεται ότι έχει φτάσει στο ανώτατο όριο που μπορεί να «φορτωθεί». Το ανώτατο όριο διαφέρει για κάθε οργανικό μόριο. Το ιξώδες της οργανικής φάσης αυξάνεται με την αύξηση των μεταλλικών ιόντων και συχνά είναι αναγκαία η χρήση του οργανικού διαλύτη σε φορτίο χαμηλότερο από το ανώτατο όριο (Habashi, 1999).

Ένας διαλύτης εξαγωγής είναι απαραίτητο να ικανοποιεί τις εξής προϋποθέσεις (Habashi, 1999):

- Εκλεκτικότητα
- Υψηλή χωρητικότητα εξαγωγής

- Ευκολία στην απογύμνωση
- Εύκολος διαχωρισμός με νερό (π.χ. χαμηλό ιξώδες, υψηλή επιφανειακή τάση)
- Ασφαλής στη χρήση (π.χ. μη τοξικό, άφλεκτο, μη πτητικό)
- Σταθερό κατά την αποθήκευση ή κατά την επαφή με οξέα ή αλκάλια και δεν υδρολύεται κατά την εξαγωγή ή την απογύμνωση
- Φθηνό

Το εξαγωγικό αντιδραστήριο χρησιμοποιείται σπάνια στην κανονική του μορφή και συνήθως αραιώνεται με έναν άλλο φθηνό οργανικό διαλύτη (διαλυτικό) με σκοπό να βελτιωθούν οι φυσικές ιδιότητές του όπως το ιξώδες και η πυκνότητα. Το διαλυτικό δεν έχει χωρητικότητα να εξάγει μεταλλικά ιόντα από την υδατική φάση, είναι δηλαδή αδρανές. Ωστόσο, επηρεάζει την εξαγωγική δύναμη του εξαγωγικού αντιδραστήριου (Habashi, 1999). Η οργανική φάση αποτελείται από το εξαγωγικό αντιδραστήριο, το διαλυτικό, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις προστίθεται και τροποποιητής φάσης (π.χ. αλκοόλη) ο οποίος βελτιώνει τις φυσικές ιδιότητες και αποτρέπει τον σχηματισμό τρίτης φάσης, υγρή ή μη, η οποία σχηματίζεται όταν για παράδειγμα, ορισμένες αμίνες κατά την επαφή με ανόργανα οξέα, σχηματίζουν άλατα τα οποία είναι αδιάλυτα στην οργανική φάση (Habashi, 1999; Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2004). Ακόμα, το διαλυτικό θα πρέπει να αναμιγνύεται πλήρως με το εξαγωγικό αντιδραστήριο και να είναι αδιάλυτο στο νερό. Τα πιο συνήθη διαλυτικά είναι υδρογονάνθρακες και υποκατάστατα υδρογονανθράκων. Η κηροζίνη, ένα διαδεδομένο διαλυτικό, είναι ένα προϊόν διύλισης του πετρελαίου και αποτελείται από ένα σύνθετο μείγμα αλειφατικών, ναφθενικών και αλκυλιωμένων αρωματικών υδρογονανθράκων. Η πραγματική σύσταση της κηροζίνης διαφέρει ανάλογα με τη σύσταση του αργού πετρελαίου από το οποίο προέρχεται και τη μέθοδο της διεργασίας. Γενικά, οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες κυμαίνονται από C₉ έως C₁₆ άτομα άνθρακα (Habashi, 1999).

➤ Εξαγωγή σε περισσότερα στάδια

Έστω W το βάρος του μετάλλου στην υδατική φάση και W_1 το βάρος του μετάλλου στην υδατική φάση ύστερα από την επαφή με την οργανική φάση. Ο όγκος της οργανικής φάσης ορίζεται ως V_o ενώ ο όγκος της υδατικής φάσης ορίζεται ως V_v . Ο συντελεστής κατανομής δίνεται από την παρακάτω σχέση (Νέου-Συγκούνα, n.d.):

$$D = \frac{\frac{W-W_1}{V_o}}{\frac{W_1}{V_v}} \quad \text{ή} \quad (1.4)$$

$$\frac{W_1}{W} = \frac{V_v}{V_o D + V_v} \quad (1.5)$$

Η επί τοις εκατό εξαγωγή του μετάλλου εκφράζεται μέσω του συντελεστή κατανομής ως ακολούθως:

$$\frac{W-W_1}{W} \times 100 = \left(1 - \frac{W_1}{W}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{V_v}{V_o D + V_v}\right) \times 100 = \frac{D}{D + \frac{V_v}{V_o}} \times 100 \quad (1.6)$$

Η (1.5) δίνει την σχέση του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα, συναρτήσει του αρχικού βάρους του μετάλλου, του συντελεστή κατανομής και του λόγου των όγκων των δυο φάσεων, ύστερα από ένα ορισμένο αριθμό επαφών. Για την πρώτη επαφή ισχύει:

$$\frac{W_1}{W} = \frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_v}} \quad \text{ή} \quad W_1 = W \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_v}} \right) \quad (1.7)$$

Ύστερα από την δεύτερη επαφή με νέα οργανική φάση, η ποσότητα του μετάλλου που παραμένει στην υδατική φάση, ορίζεται από την σχέση:

$$W_2 = W_1 \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_v}} \right) = W \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_v}} \right)^2 \quad (1.8)$$

Ύστερα από n επαφές, το βάρος του μετάλλου που παραμένει στην υδατική φάση ορίζεται:

$$W_n = W_{n-1} \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_v}} \right) = W \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_v}} \right)^n \quad (1.9)$$

Έτσι, διαιρώντας με τον όγκο της υδατικής φάσης προκύπτει η σχέση:

$$\frac{W_n}{V_v} = \frac{W}{V_v} \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_v}} \right)^n \quad (1.10)$$

$$C_n = C_{αρχ} \left(\frac{1}{1 + D \frac{V_o}{V_v}} \right)^n \quad (1.11)$$

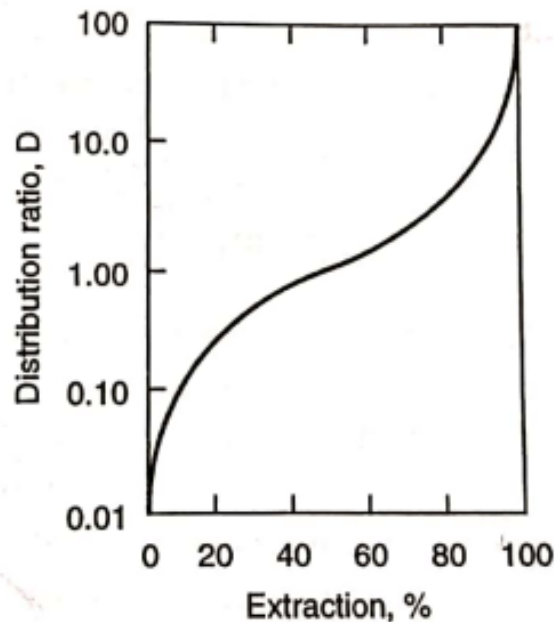
Ο σκοπός των πολλαπλών σταδίων είναι η ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης C_n του παραμένουτος μετάλλου.

➤ Παρουσίαση αποτελεσμάτων

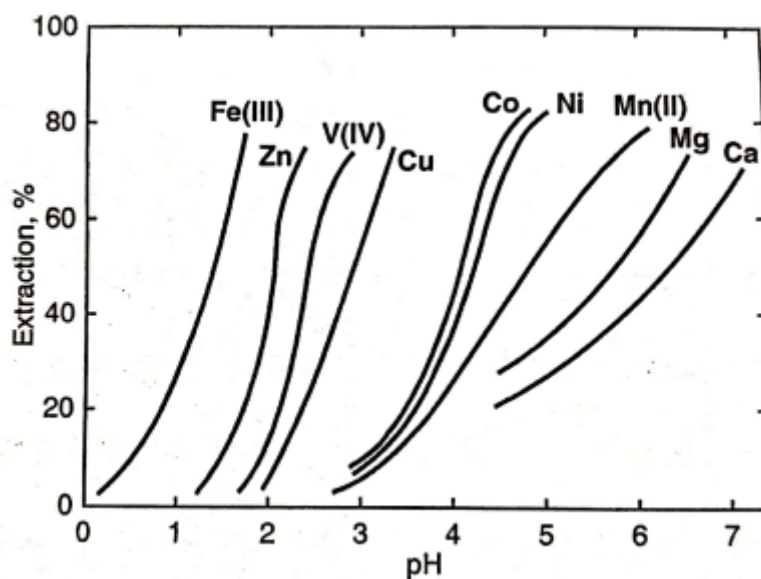
Τα αποτελέσματα εξαγωγής με οργανικό διαλύτη, παρουσιάζονται συχνά με την μορφή διαγραμμάτων συναρτήσεως της συγκέντρωσης κάποιας μεταβλητής (π.χ. pH, Y/O κ.α.) και το ποσοστό εξαγωγής %E, το οποίο ορίζεται από την Σχέση (1.12). Στο Σχήμα 1.1 φαίνεται η σχέση μεταξύ του συντελεστή κατανομής D και της απόδοσης εξαγωγής για μια συγκεκριμένη αναλογία υδατικής/οργανικής φάσης (Y/O).

$$\%E = 100 \frac{D}{1+D} \quad (1.12)$$

Στο Σχήμα 1.2 φαίνεται ένα παράδειγμα παρουσίας αποτελεσμάτων για την εξαγωγή ορισμένων μετάλλων με διαλύτη D2EHPA (Di-2-ethylhexyl phosphoric acid) από διαλύματα θεικού οξέος. Στο σχήμα λοιπόν, παρουσιάζεται η μεταβολή της απόδοσης εξαγωγής για κάθε μέταλλο συναρτήσεως του pH έτσι ώστε να βρεθεί το κατάλληλο pH για τη βέλτιστη εξαγωγή του από υδατικά διαλύματα θεικού οξέος. Για παράδειγμα, για τον τρισθενή σίδηρο, η βέλτιστη απόδοση εξαγωγής (80%) συμβαίνει σε pH 1,5 ενώ για το ασβέστιο, η βέλτιστη απόδοση εξαγωγής (70%) συμβαίνει σε pH 7.



Σχήμα 1.1: Σχέση μεταξύ αναλογίας κατανομής D και της απόδοσης εξαγωγής (Habashi, 1999)

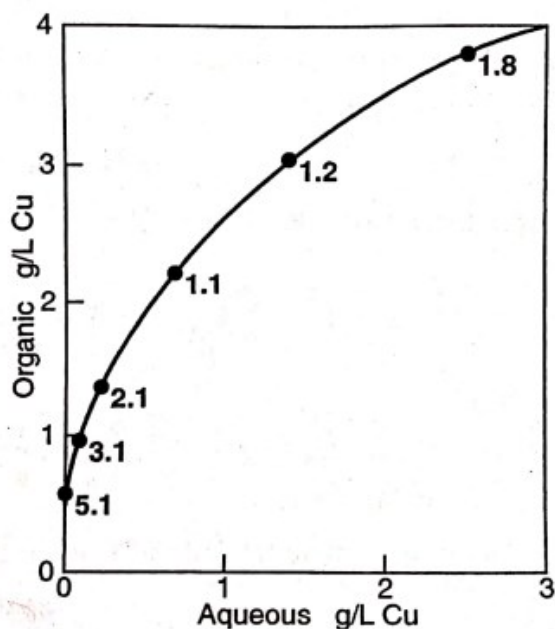


Σχήμα 1.2: Εξαγωγή μετάλλων με D2EHPA από διαλύματα θεικού οξέος (Henkel Corporation) (Habashi, 1999)

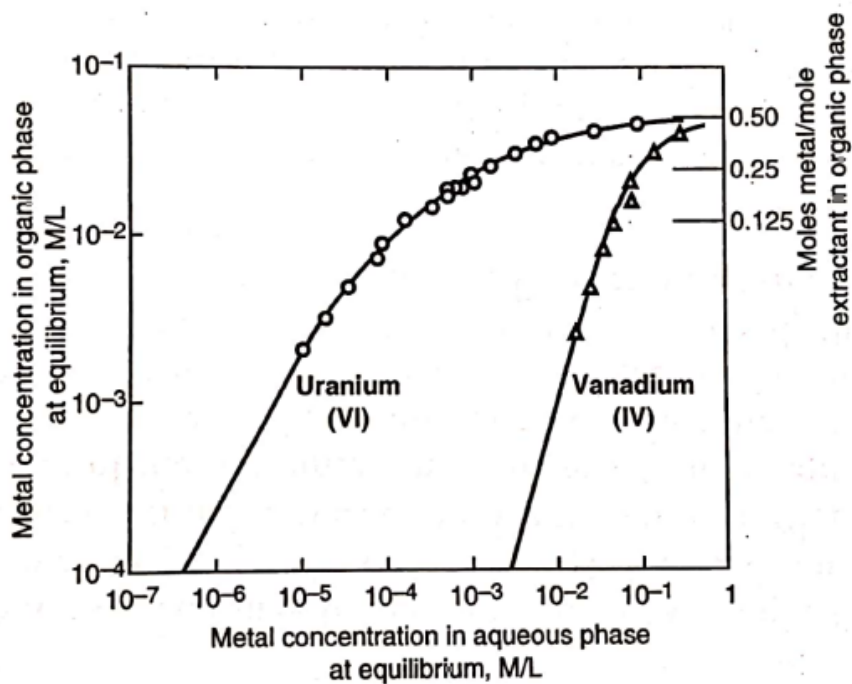
Ένας ακόμη τρόπος παρουσίασης των αποτελεσμάτων είναι με ισόθερμες καμπύλες εξαγωγής οι οποίες είναι γραφικές παραστάσεις της συγκέντρωσης ενός μεταλλικού ιόντος στην οργανική φάση συναρτήσει της συγκέντρωσης στην υδατική φάση όταν οι δυο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία. Τέτοιες γραφικές παραστάσεις είναι χρήσιμες καθώς κάθε σημείο προβάλλει απευθείας την συγκέντρωση στις δυο φάσεις και συνεπώς μπορούν να υπολογισθούν οι συντελεστές κατανομής. Οι ισόθερμες καμπύλες εξαγωγής μπορούν να κατασκευαστούν με τους εξής τρόπους (Habashi, 1999):

- a) Μια υδατική φάση συγκεκριμένου όγκου που περιέχει γνωστή ποσότητα μεταλλικού ιόντος, έρχεται σε επαφή με μια οργανική φάση συγκεκριμένου όγκου έως ότου φτάσουν σε ισορροπία. Ύστερα, προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μεταλλικού ιόντος στις δύο φάσεις. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τουλάχιστον πέντε φορές με μεταβλητούς όγκους της οργανικής φάσης. Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 1.3 όπου απεικονίζεται η ισόθερμη καμπύλη εξαγωγής του Cu από μία υδατική φάση που περιέχει 3 g/L Cu ενώ η αναλογία οργανικής/υδατικής φάσης (O/Y) διαφοροποιούταν σε 5:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 και 1:8.
- b) Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται όπως στο a) αλλά η αναλογία O/Y παραμένει σταθερή ενώ η αρχική συγκέντρωση του μεταλλικού ιόντος στην υδατική φάση μεταβάλλεται.

Υπάρχει συχνά μια απλή σχέση μεταξύ του αριθμού των moles του διαλύτη εξαγωγής και εκείνων του μεταλλικού ιόντος σε κατάσταση κορεσμού. Αυτή η σχέση καθορίζει την στοιχειομετρία της αντίδρασης και τη φύση των εξαγόμενων ειδών στην οργανική φάση. Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.3: Ισοθερμη καμπύλη εξαγωγής του χαλκού από θεικό διάλυμα που περιέχει 3 g/L Cu από LIX (Henkel Corporation) (Habashi, 1999)



Σχήμα 1.4: Εξαγωγή ουρανίου και βαναδίου από διάλυμα θεικού οξέος 0,5M με 0,1M D2EHP σε κηροζίνη (Habashi, 1999)

➤ Μηχανισμός εξαγωγής

Η χημική διαδικασία κατά την οποία τα μεταλλικά ιόντα ή τα αφόρτιστα είδη στην υδατική φάση, αλληλοεπιδρούν με το εξαγωγικό αντιδραστήριο σχηματίζοντας ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο διαλυτό στην οργανική φάση, συμβαίνει με τους εξής τρόπους (Habashi, 1999):

- a) Μεταφορά ζεύγους ιόντος (Ion pair transfer): Σε αυτή την περίπτωση, ηλεκτρικά ουδέτερα μόρια, αλληλοεπιδρούν με τον εξαγωγικό οργανικό διαλύτη ώστε να σχηματιστεί μια επιπλέον ένωση. Οι καταλληλότεροι εξαγωγείς για μια τέτοια αλληλεπίδραση, είναι εκείνοι οι οποίοι έχουν ένα άτομο οξυγόνου με ένα μονό ζευγάρι ηλεκτρονίων (π.χ. αιθέρες, αλκοόλες)
- b) Ιοντοεναλλαγή: Το μέταλλο μεταφέρεται από την υδατική φάση σαν ένα απλό ιόν και ταυτόχρονα ένα ιόν από τον εξαγωγέα μεταφέρεται στοιχειομετρικά στην υδατική φάση. Στην κατιονική εναλλαγή το εξαγόμενο είδος είναι ένα θετικά φορτισμένο ιόν και ο εξαγωγέας είναι ένα οξύ. Αντίθετα, στην ανιονική εναλλαγή το εξαγόμενο είδος είναι αρνητικά φορτισμένο και ο εξαγωγέας είναι μια βάση.
- c) Χήλωση (Chelation): Σε αυτό το είδος, σχηματίζεται ένα ηλεκτρικά ουδέτερο χηλικό σύμπλοκο του μετάλλου το οποίο είναι αδιάλυτο στην υδατική φάση αλλά διαλυτό στο διαλυτικό της οργανική φάσης.
- d) Εξαγωγή από μείγμα διαλυτών: Η εξαγωγική δύναμη ενός μείγματος οργανικών διαλυτών υπερβαίνει το άθροισμα της εξαγωγικής δύναμης των συστατικών. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται συνεργισμός και έχει παρατηρηθεί σε μια ποικιλία οργανικών μειγμάτων (π.χ. αλκυλιωμένα φωσφορικά οξέα με αλκυλιωμένες αμίνες, μείγμα αιθέρων κ.α.)
- e) Επίδραση της θερμοκρασίας: Η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες είναι συνήθως γρήγορη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η ισορροπία επιτυγχάνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Λίγες περιπτώσεις είναι γνωστές όπου τέτοιες διαδικασίες είναι αργές όπως για παράδειγμα, η εξαγωγή των ιόντων βηρυλλίου (Be) από H₂SO₄. Η εξαγωγή μεταλλικών ιόντων από υδατικές φάσεις είναι «ελαφρώς εξώθερμη». Συνεπώς, η αναλογία διαχωρισμού μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλά ο βαθμός εξαγωγής αυξάνεται.

1.4.2.2 Έκπλυση οργανικής φάσης

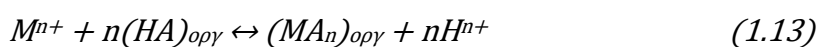
Το στάδιο αυτό ακολουθεί εκείνο της εξαγωγής και κύριος σκοπός είναι η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ενώσεων από την φορτωμένη με μέταλλο οργανική φάση. Η παρουσία των ανεπιθύμητων ενώσεων προκύπτει από τους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες εξαγωγής καθώς οι περισσότεροι από αυτούς δεν εξάγουν αποκλειστικά μόνο ένα μέταλλο αλλά περισσότερα. Η εκλεκτικότητα λοιπόν του διαλύτη εξαγωγής εξαρτάται από πολυάριθμους παράγοντες όπως το pH, την κινητική της διεργασίας, τον τρόπο συμπλοκοποίησης του μετάλλου στην υδατική φάση, τις συγκεντρώσεις του μετάλλου και του αντιδραστήριου κ.α. Δεν υπάρχει εξαγωγικό αντιδραστήριο που να είναι απόλυτα εκλεκτικό και επομένως πραγματοποιείται συν-εξαγωγή άλλων μετάλλων, ανιόντων ή οξέων. Όταν η συν-εξαγωγή βασίζεται σε χημικό φαινόμενο, τότε μπορεί να αντιμετωπιστεί με δυο μεθόδους:

- A. Η πρώτη διαδικασία ονομάζεται εκλεκτική απογύμνωση (selective stripping) κατά την οποία χρησιμοποιείται ένα όξινο διάλυμα σε επιλεγμένο pH και ύστερα από την επαφή με την οργανική φάση, πραγματοποιείται μερικώς η αντίστροφη διαδικασία της αντίδρασης (1.1) και το ανεπιθύμητο μέταλλο επιστρέφει την υδατική φάση ενώ το προς εξαγωγή μέταλλο παραμένει στην οργανική. Η επιλογή του κατάλληλου pH βρίσκεται από δεδομένα κατανομής των συν-εξαγόμενων μετάλλων.
- B. Στην δεύτερη διαδικασία χρησιμοποιείται διάλυμα άλατος του επιθυμητού μετάλλου ώστε κατά την επαφή με την οργανική φάση, να αντικατασταθεί το ανεπιθύμητο με το επιθυμητό μέταλλο.

Ύστερα από τον καθαρισμό της οργανικής φάσης, προκύπτει μια φορτωμένη οργανική φάση βελτιωμένης ποιότητας.

1.4.2.3 Απογύμνωση οργανικής φάσης

Κατά την διαδικασία της απογύμνωσης της οργανικής φάσης, πραγματοποιείται η αντίθετη αντίδραση της εξαγωγής (1.1). Η γενική αντίδραση που ισχύει για όξινους και χηλικούς εξαγωγείς είναι η παρακάτω:



Για να αλλάξει φορά η παραπάνω αντίδραση, δηλαδή προς τα αριστερά, χρειάζεται να αυξηθεί η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στην υδατική φάση. Επομένως, για την

απογύμνωση της οργανικής φάσης, χρησιμοποιείται ένα αρκετά πυκνό διάλυμα οξέος, το οποίο μετατοπίζει την χημική ισορροπία της αντίδρασης προς τα αριστερά, ωθώντας έτσι το επιθυμητό μέταλλο στην υδατική φάση (Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2004).

Σκοπός τη διαδικασίας της απογύμνωσης είναι (Habashi, 1999):

- a) Η ανάκτηση μετάλλων από τη φορτωμένη οργανική φάση
- b) Η αναγέννηση του οργανικού διαλύτη για ανακύκλωση

Ακόμα, η απογύμνωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σύμφωνα με τους εξής τρόπους:

- a) Πλύση (back washing) της οργανικής φάσης
- b) Καταβύθιση των μετάλλων απευθείας από την οργανική φάση
- c) Εκλεκτικά, όταν η οργανική φάση είναι φορτωμένη με παραπάνω από ένα μέταλλα. Σε αυτή τη περίπτωση είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν διαφορετικοί οργανικοί διαλύτες.

1.4.3 Υδρομεταλλουργικές διεργασίες ανάκτησης In και Ga από φωτοβολταϊκά κύτταρα λεπτού υμενίου

Μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους, τα φωτοβολταϊκά λεπτού υμενίου, θεωρούνται ως πιθανές πηγές για στοιχεία που έχουν μεγάλη οικονομική αξία όπως:

- Cu, In, Ga, Se στην περίπτωση των φωτοβολταϊκών CIGS
- Te στην περίπτωση των φωτοβολταϊκών κυττάρων CdTe

Είναι αναγκαία η προκατεργασία των ΦΒ πάνελ ώστε να διαχωριστεί το προστατευτικό στρώμα (EVA) που καλύπτει το υμένιο και το γυαλί. Το φωτοβολταϊκό κύτταρο αποτελεί ένα πολύ μικρό ποσοστό της κυψέλης, περίπου 23g σε 15kg/m² CIGS κυψέλης. Στον Πίνακα 1.1 αναφέρεται ενδεικτικά η σύσταση των φωτοβολταϊκών κυττάρων.

Πίνακας 1.1: Ενδεικτική σύσταση φωτοβολταϊκών κυττάρων (Tunsu & Retegan, 2016)

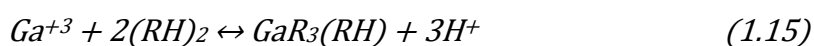
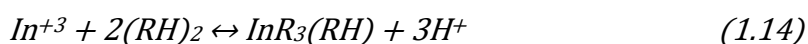
Είδος	Σύσταση υλικού (%)										
	Cu	Ga	In	Se	Mo	Zn	Cd	Sn	Te	Γυαλί	Πλαστικό
CIGS	0,01	0,01	0,01	0,01	0,12	0,04	-	-	-	96,9	3
CdTe	0,03	-	-	-	-	-	0,08	0,02	0,07	96,8	3

Η κατεργασία των φωτοβολταϊκών λεπτού υμενίου σε βιομηχανική κλίμακα ερευνήθηκε αρχικά στα πλαίσια τριών ερευνητικών έργων: το πρώτο από την εταιρεία First Solar, το έργο SENSE και το έργο RESOLVED. Στόχος της First Solar ήταν η ανάκτηση του τελλούριου (Te) και του καδμίου (Cd) από φωτοβολταϊκά κύτταρα CdTe σύμφωνα με τα παρακάτω βήματα: θραύση/κοπή του γυαλιού, εκχύλιση του ημιαγώγιμου υμενίου σε ένα αργό περιστροφικό τύμπανο με θειικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου, περαιτέρω διαχωρισμός του στρώματος EVA από το γυαλί με δονούμενο διαχωριστή (vibrating screen), καταβύθιση των μετάλλων με υδροξείδιο του νατρίου για την παραγωγή ιζήματος το οποίο επεξεργάζεται ύστερα από διήθηση. Το έργο RESOLVED στοχεύει στην ανάπτυξη μηχανικής κατεργασίας φωτοβολταϊκών λεπτού υμενίου με ελάχιστη κατανάλωση χημικών. Τέλος, το έργο της SENSE ερευνά τον διαχωρισμό των μετάλλων από φωτοβολταϊκά κύτταρα CIGS χρησιμοποιώντας υδρομεταλλουργικές μεθόδους όπως όξινη εκχύλιση ακολουθούμενη από εξαγωγή με οργανικό διαλύτη για την εξαγωγή του ινδίου (In) με χρήση του διαλύτη D2EHPA, την ηλεκτροαπόθεση από το διάλυμα απογύμνωσης (strip solution), την μείωση του σεληνίου (Se) στο εκχύλισμα με διοξείδιο του θείου και την καταβύθιση του γαλλίου (Ga) ως υδροξείδιο (Tunsu & Retegan, 2016). Στην βιβλιογραφία υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την ανάκτηση των επιθυμητών μετάλλων χρησιμοποιώντας υδρομεταλλουργικές διεργασίες ή συνδυαστικά με άλλες όπως είναι οι πυρομεταλλουργικές και οι μηχανικές (Padoan et al., 2019).

Το στρώμα EVA συνήθως επιλέγεται να απομακρυνθεί από τα θραύσματα των φωτοβολταϊκών κυττάρων για να αποφευχθούν πιθανά προβλήματα στα επόμενα στάδια. Οι (Doi et al., 2001) μελέτησαν την διάλυση του στρώματος EVA, από φωτοβολταϊκά κύτταρα κρυσταλλικού πυριτίου, με τη χρήση οργανικών διαλυτών και αναφέρουν το τριχλωροαιθυλένιο ως καλύτερο διαλύτη ενώ οι (Kim & Lee, 2012) συμπεραίνουν ότι το O-DCB μέσω ταυτόχρονης ακτινοβόλησης και ανάδευσης έδειξε να διαλύει καλύτερα το EVA. Άλλοι μέθοδοι της διάλυσης του στρώματος είναι με όξινη επεξεργασία χρησιμοποιώντας HNO₃ (Bruton, 1994), με θερμική επεξεργασία στους 500 °C λαμβάνοντας καθαρό γυαλί αλλά και γυαλί με το επικολημένο λεπτό υμένιο απαλλαγμένα από το EVA (Berger et al., 2010). Τέλος, οι (Liu et al., 2022) χρησιμοποιούν υγρό άζωτο ώστε να μειωθεί το ιξώδες του EVA και να είναι δυνατή η απομάκρυνση του πάνω στρώματος γυαλιού. Το κάτω στρώμα γυαλιού με το επικολημένο λεπτό υμένιο και το παραμένον στρώμα EVA, διαβρέχεται με HCl με σκοπό να αποκολληθεί το EVA το οποίο μπορεί να ανακυκλωθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί.

Για την μελέτη εξαγωγής των μετάλλων, οι (Chen et al., 2017), χρησιμοποίησαν «στόχους» GZO και IGZO με τους οποίους κατασκευάζονται τα φωτοβολταϊκά κύτταρα CIS

και CIGS αντίστοιχα και μελετήθηκε η ανάκτηση του ινδίου, γαλλίου και ψευδαργύρου. Οι «στόχοι» αυτοί εκχυλίστηκαν με HNO₃ ώστε να διαλυτοποιηθούν τα μεταλλικά στοιχεία και έπειτα να διαχωριστεί το καθένα ξεχωριστά. Στο πρώτο στάδιο του διαχωρισμού, το In εξάχθηκε από το μεταλλοφόρο διάλυμα νιτρικού οξέος, με τη χρήση του οργανικού διαλύτη D2EHPA αφήνοντας το γάλλιο και τον ψευδάργυρο στο υδατικό διάλυμα. Έπειτα από την εξαγωγή του ινδίου, το γάλλιο εξάχθηκε από το υδατικό διάλυμα με τον ίδιο οργανικό διαλύτη σε διαφορετικές συνθήκες, αφήνοντας σχεδόν όλο τον ψευδάργυρο στην υδατική φάση. Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης με την οργανική φάση για το κάθε μέταλλο, είναι οι παρακάτω:



Για την απογύμνωση του ινδίου και του γαλλίου από τις αντίστοιχες οργανικές φάσεις, χρησιμοποιήθηκε HCl. Τέλος, αφού διαχωρίστηκαν τα τρία μέταλλα, πραγματοποιήθηκε καταβύθιση και θέρμανση σε κατάλληλη θερμοκρασία για την παραλαβή του οξειδίου του κάθε μετάλλου. Οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης ήταν HNO₃ 3M με αναλογία υγρής/στερεής φάσης 50ml/g στους 80 °C. Στον Πίνακα 1.2 αναφέρονται οι βέλτιστες συνθήκες κατά την εξαγωγή με οργανικό διαλύτη με τις αντίστοιχες αποδόσεις κάθε σταδίου. Η καταβύθιση κάθε μετάλλου με τη μορφή Ga(OH)₃, Zn(OH)₂ και In(OH)₃, πραγματοποιήθηκε προσαρμόζοντας την τιμή του pH σε 8, 9 και 12 αντίστοιχα και έπειτα θέρμανση των υδροξειδίων στους 500°C , 300°C και 400°C με τελικά προϊόντα τα οξείδια Ga₂O₃, ZnO και In₂O₃. Οι τελικές ανακτήσεις των μετάλλων ήταν 94% για το Ga, 98% για τον Zn και 98% για το In με καθαρότητα των οξειδίων να είναι πάνω από 99.5%.

Πίνακας 1.2: Συνθήκες εξαγωγής με οργανικό διαλύτη, (Chen et al., 2017)

Στοιχείο	Εξαγωγή μετάλλων από το μεταλλοφόρο διάλυμα					Απογύμνωση μεταλλοφόρας οργανικής φάσης			
	pH	D2EHPA (mol/L)	Y/O	Χρόνος (min)	Απόδοση διαχωρισμού	HCl (mol/L)	O/Y	Χρόνος (min)	Απόδοση διαχωρισμού
In	1	0,02	2	5	99,9%	1	1	10	99,9%
Ga	3	0,015	3	3	84,96%	2	3	3	99,9%

Οι (Drinkard et al., 1998) περιέγραψαν μια μέθοδο για την εξαγωγή και την ανάκτηση μετάλλων από απόβλητα φωτοβολταϊκών κυττάρων CIS και σχετικών βιομηχανικών φωτοβολταϊκών αποβλήτων. Πραγματοποιείται αρχικά εκχύλιση με HNO₃ όπου παράγεται ένα διάλυμα εκχύλισης που περιέχει τα διαλυμένα μέταλλα και το υπόστρωμα (substrate) που είναι γυαλί και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στην κατασκευή φωτοβολταϊκών κυττάρων. Το στρώμα EVA επιπλέει στο διάλυμα εκχύλισης και αφαιρείται από την επιφάνεια. Στη συνέχεια,

πραγματοποιείται ηλεκτρόλυση στο διάλυμα εκχύλισης όπου ο χαλκός και το σελήνιο αποτίθενται στην πρώτη κάθοδο και ύστερα γίνεται επαν-ηλεκτρόλυση του διαλύματος με νέα κάθοδο στην οποία αποτίθεται το κάδμιο και στο τέλος λαμβάνεται ένα υπόλειμμα που περιέχεται ψευδάργυρος και ίνδιο. Το σελήνιο και ο χαλκός διαχωρίζονται περαιτέρω με οξείδωση και απόσταξη ενώ το διάλυμα που περιέχει το υπόλειμμα ψευδαργύρου-ινδίου εξατμίζεται και αποσυντίθεται, λαμβάνοντας ένα ίζημα με οξειδίων ψευδαργύρου και ινδίου.

Άλλη διεργασία διαχωρισμού και ανάκτησης Cu, In και Ga από απόβλητα φωτοβολταϊκών κυττάρων CIGS αναφέρεται από τους (Liu et al., 2022). Για τον φυσικό διαχωρισμό, τα πάνελ επεξεργάστηκαν με υγρό άζωτο και έπειτα, τα κομμάτια γυαλιού με το επικολλημένο λεπτό υμένιο εκχυλίστηκαν με HNO₃. Για το διαχωρισμό των μετάλλων από το διάλυμα εκχύλισης, πραγματοποιήθηκε εξαγωγή με οργανικό διαλύτη, απογύμνωση της οργανικής φάσης και για την τελική ανάκτηση των μετάλλων έγινε χημική καταβύθιση και θέρμανση σε κατάλληλες θερμοκρασίες. Στην εξαγωγή του In και Ga με οργανικό διαλύτη, χρησιμοποιήθηκε ο διαλύτης D2EHPA. Οι βέλτιστες συνθήκες για την εξαγωγή και τον διαχωρισμό αναφέρονται στον Πίνακα 1.3. Προσαρμόζοντας τη τιμή του pH σε 8, 10 και 5 αντίστοιχα στο κάθε διάλυμα που περιέχει το Cu, In και Ga ξεχωριστά, τα μέταλλα καταβυθίζονται με την μορφή υδροξειδίων Cu(OH)₂, In(OH)₃ και Ga(OH)₃. Έπειτα, τα διαλύματα διηθούνται και το ίζημα που λαμβάνεται θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία ώστε να μετατραπεί στα αντίστοιχα οξείδια των μετάλλων: CuO, In₂O₃ και Ga₂O₃. Η τελική ανάκτηση του Cu, In και Ga ήταν 88,9%, 98,2% και 97,1% αντίστοιχα με καθαρότητα των μετάλλων >99%.

Πίνακας 1.3: Συνθήκες εξαγωγής με οργανικό διαλύτη (Liu et al., 2022)

Στοιχείο	Εξαγωγή μετάλλων από το μεταλλοφόρο διάλυμα					Απογύμνωση μεταλλοφόρας οργανικής φάσης			
	pH	D2EHPA (mol/L)	Y/O	Χρόνος (min)	Απόδοση διαχωρισμού	HCl (mol/L)	O/Y	Χρόνος (min)	Απόδοση διαχωρισμού
In	1	0,05	4	5	99%	2	1	10	99%
Ga	2	0,06	1	10	99%	1	1	5	99%

Παράμετροι που επηρεάζουν το διαχωρισμό (εξαγωγή) και την ανάκτηση In και Ga

Το D2EHPA έχει μελετηθεί εκτενώς ως ένα αποτελεσματικό συμπλοκοποιητικό (εξαγωγικό μόριο) σε διαλύματα κηροζίνης για την εξαγωγή και το διαχωρισμό Ga(III)-In(III) από υδατικά διαλύματα παρουσία ή απουσία Zn(II) (Nguyen & Lee, 2019; Nishihama et al., 1998; Nishihana et al., 1999). Όπως είδαμε, ο ψευδάργυρος συνυπάρχει μαζί με το χαλκό και το μολυβδαίνιο στα υπό επεξεργασία υλικά που προκύπτουν από το λεπτό υμένιο των ΦΒ 2^{ης} γενιάς. Αυτό σημαίνει ότι το In και το Ga θα πρέπει να εξαχθούν στην οργανική φάση εκλεκτικά προκειμένου να διαχωριστούν τόσο μεταξύ τους όσο και από τα άλλα μέταλλα.

Η ανάπτυξη αποδοτικής μεθόδου που βασίζεται στην εξαγωγή των στοιχείων ενδιαφέροντος με D2EHPA εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των μετάλλων, από το pH, από την παρουσία των άλλων μετάλλων, τις σχετικές συγκεντρώσεις τους, τη συγκέντρωση του οργανικού μορίου εξαγωγής και τη συγκέντρωση χλωριόντων που μπορεί να προστεθούν για τη ρύθμιση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Οι Nishihama et al., 1999 προτείνουν εκλεκτική εξαγωγή του In(III) έναντι του Ga(III) και του Zn(II) σε pH=1.48 ακολουθούμενη από «απογύμνωση» της οργανικής φάσης από το In(III) και παραλαβή καθαρού υδατικού διαλύματος In(III). Στη συνέχεια προτείνεται εκλεκτική εξαγωγή του Ga(III) από τον Zn(II) σε pH=1.99 (Nguyen & Lee, 2019; Nishihama et al., 1999).

Οι ίδιοι συγγραφείς έχοντας μελετήσει το σύστημα: In-Ga-Zn δίνουν τις αντιδράσεις και τις σταθερές ισορροπίας που φαίνονται στον Πίνακα 1.4:

Πίνακας 1.4: Αντιδράσεις ισορροπίας εξαγωγής και σταθερές ισορροπίας εξαγωγής με D2EHPA (Nishihama et al., 1999)

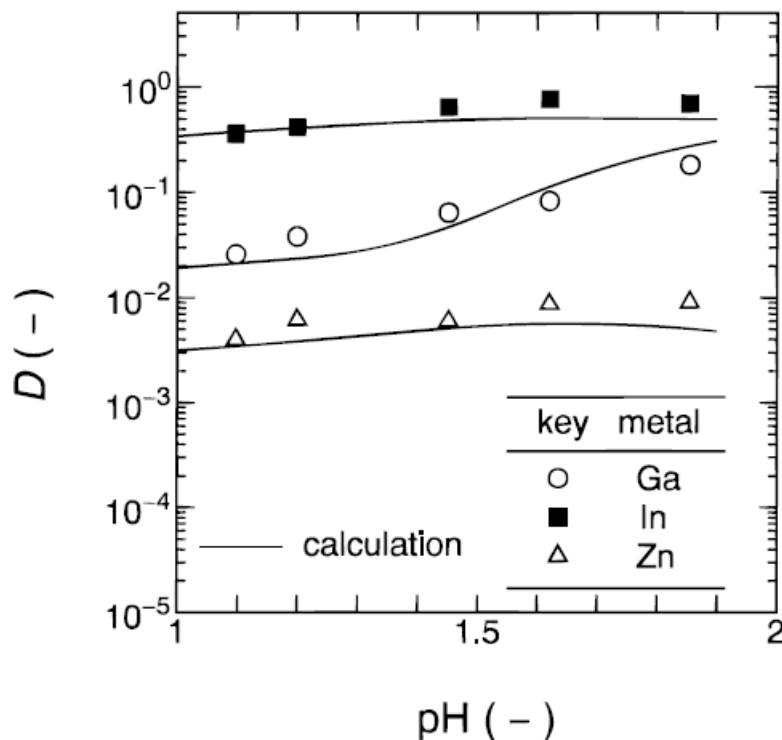
metal	extraction equilibrium formulation	extraction equilibrium constant
gallium	$Ga^{3+} + 2(RH)_2 \leftrightarrow GaR_3(RH) + 3H^+$	$K_{ex,1,Ga} = 2.54 \times 10^{-1}$
	$Ga^{3+} + GaCl^{2+} + 3OH^- + 2GaR_3(RH) \leftrightarrow Ga_4R_8Cl(OH)_3 + 2H^+$	$K_{ex,2,Ga} = 2.95 \times 10^{40}$
indium	$In^{3+} + 2(RH)_2 \leftrightarrow InR_3(RH) + 3H^+$	$K_{ex,1,In} = 9.49 \times 10^3$
	$InCl^{2+} + OH^- + InR_3(RH) \leftrightarrow In_2R_4Cl(OH) + H^+$	$K_{ex,2,In} = 7.87 \times 10^{12}$
zinc	$Zn^{2+} + 2(RH)_2 \leftrightarrow ZnR_2(RH)_2 + 2H^+$	$K_{ex,1,Zn} = 1.90 \times 10^{-1}$
	$Zn^{2+} + ZnR_2(RH)_2 \leftrightarrow Zn_2R_4 + 2H^+$	$K_{ex,2,Zn} = 8.39 \times 10^{-5}$
indium/zinc	$InCl^{2+} + ZnR_2(RH)_2 \leftrightarrow InZnClR_4 + 2H^+$	$K_{ex,3,In/Zn} = 1.49 \times 10^0$

Από τις τιμές των σταθερών ισορροπίας που παρατίθενται στον πίνακα, φαίνονται τα ακόλουθα:

- Η σταθερά $K_{ex1,In} = 37000 K_{ex1,Ga}$ πράγμα που φανερώνει ότι το In μπορεί να δεσμευτεί εκλεκτικά από το D2EHPA έναντι του Ga. Με κατάλληλη επιλογή της συγκέντρωσης του D2EHPA είναι δυνατόν να συγκρατηθεί μόνο το In στην οργανική φάση και το Ga αλλά και ο Zn να παραμείνουν στην υδατική καθόσον οι σταθερές $K_{ex1,Ga}$ και $K_{ex1,Zn}$ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους.
- Το ότι οι σταθερές $K_{ex1,Ga}$ και $K_{ex1,Zn}$ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους σημαίνει επίσης ότι αυτά τα δύο στοιχεία διαχωρίζονται δυσκολότερα μεταξύ τους.
- Τέλος, η παρουσία χλωριόντων στο υδατικό διάλυμα, έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό χλωροσυμπλόκων του Ga. Στην περίπτωση αυτή, έχουμε μία πολύ μεγάλη τιμή για τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης $K_{ex2,Ga}=2.95 \times 10^{40}$. Με την

παρουσία στο διάλυμα χλωριόντων, ενδέχεται να είναι εφικτός ο διαχωρισμός του Ga από τον Zn.

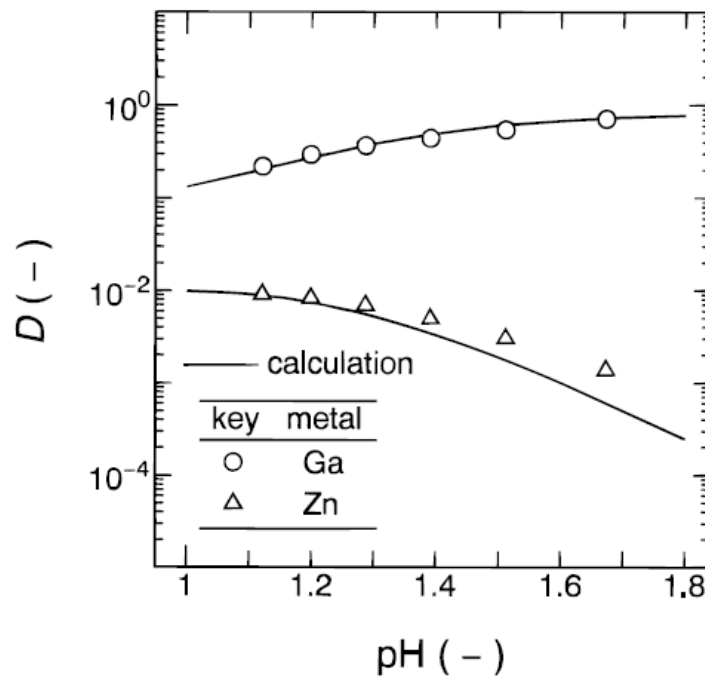
Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή του συντελεστή κατανομής D για τα In, Ga και Zn συναρτήσει του pH (από 1 έως 2). Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι για το In ο συντελεστής κατανομής έχει τη μεγαλύτερη τιμή και δεν επηρεάζεται σημαντικά από το pH. Ο συντελεστής κατανομής για τον Zn εμφανίζει τη χαμηλότερη τιμή και δεν επηρεάζεται σημαντικά από το pH. Ο συντελεστής κατανομής για το Ga επηρεάζεται σημαντικά από το pH και για να διαχωριστεί από το In θα πρέπει το pH να διατηρηθεί κοντά στο 1.



Σχήμα 1.5: Επίδραση του pH συναρτήσει του συντελεστή κατανομής D για το In-Ga-Zn (Nishihama et al., 1999)

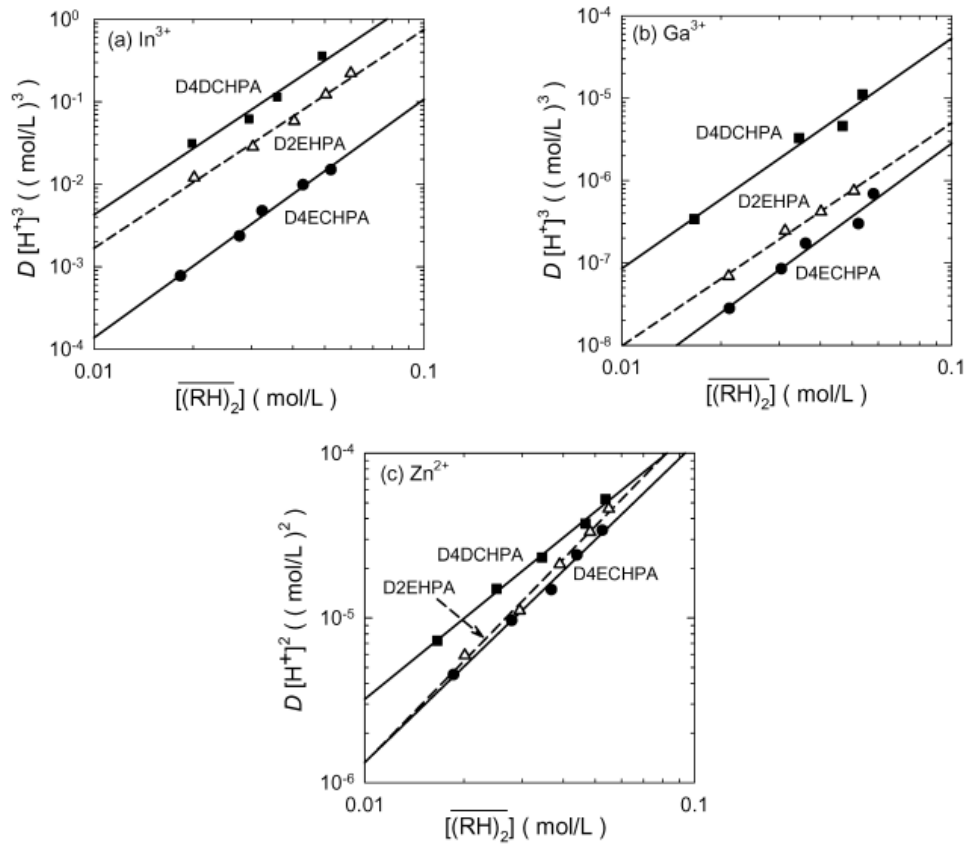
Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται η επίδραση του pH στο συντελεστή κατανομής για το Ga και τον Zn σε υδατικό σύστημα στο οποίο η ιοντική ισχύς έχει ρυθμιστεί με προσθήκη NaCl 1 g/L. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι η μεγαλύτερη απόσταση των συντελεστών

κατανομής επιτυγχάνεται σε $\text{pH} \sim 1.9$. Αυτό σημαίνει ότι για να παραμείνει ο Zn στην υδατική φάση, το pH θα πρέπει να ρυθμιστεί στη τιμή 1.9.



Σχήμα 1.6: Επίδραση του pH συναρτήσει του συντελεστή κατανομής D για το Ga-Zn (Nishihama et al., 1999)

Τέλος, η επίδραση της συγκέντρωσης του εξαγωγικού μορίου έχει μελετηθεί σε συνθετικά διαλύματα (Nakamura et al., 2009) και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7: Επίδραση της συγκέντρωσης του εξαγωγικού διαλύτη συναρτήσει του συντελεστή κατανομής για το *In*, *Ga*, *Zn* (Nakamura et al., 2009)

Όλα τα παραπάνω φανερώνουν την πολυπλοκότητα των συστημάτων και το πόσο σημαντικό ρόλο παίζει η ρύθμιση των παραγόντων για τον διαχωρισμό των στοιχείων μέσα από ένα υδατικό διάλυμα ακόμη και όταν τα αρχικά διαλύματα είναι γνωστής σύστασης δηλαδή συνθετικά. Η πρόκληση είναι ακόμα μεγαλύτερη για διαλύματα που προκύπτουν από εκχυλίσματα αποβλήτων υλικών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Απόβλητα από φωτοβολταϊκά πάνελ

Στην πειραματική διαδικασία που παρουσιάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά είδη αποβλήτων φωτοβολταϊκών κυττάρων λεπτού υμενίου (2^{ης} γενιάς) :

- TF1: Φωτοβολταϊκά κύτταρα τύπου CIGS της εταιρείας Solar Frontier (Τύπος: SC70-EX-A).
- TF2: Φωτοβολταϊκά κύτταρα τύπου CIGS της εταιρείας Q-Smart (Τύπος: Q.Smart UF L 105).
- TF3: Φωτοβολταϊκά κύτταρα τύπου CIGS της εταιρείας MiaSole (Τύπος: MS120GG).

Τα παραπάνω απόβλητα δόθηκαν στο Εργαστήριο Επιστήμης & Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος της Σχολής ΜΜΜ από την εταιρεία ΠΟΛΥΕΚΟ στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος στο οποίο συμμετέχει το Εργαστήριο και συντονίζεται από τη Σχολή ΧΜ του ΕΜΠ (Δράση Εθνικής Εμβέλειας «Ερευνώ-δημιουργώ-καινοτομώ» ΦΩΤΟΜΕΓΑ Τ1ΕΔΚ 04249).

Τα φωτοβολταϊκά κύτταρα μετά τον τεμαχισμό τους, υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία σύμφωνα με μέθοδο που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Επιστήμης & Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος και περιγράφεται στο Theocharis et al., 2022 για την απομάκρυνση του EVA. Μετά την απομάκρυνση του EVA και τον διαχωρισμό των θραυσμάτων καθαρού γυαλιού και του γυαλιού με το επικολλημένο λεπτό υμένιο, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της σύστασης των υλικών που προέκυψαν.

Σε δείγματα από τα TF1 και TF2, η σύστασή τους προσδιορίστηκε με Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ - Διασποράς Μήκους Κύματος (WD-XRF) τόσο σε δείγματα που περιέχουν το γυαλί με το επικολλημένο υμένιο όσο και σε δείγματα διαχωρισμένου γυαλιού χωρίς το λεπτό υμένιο. Επίσης, για τα ίδια δείγματα, πραγματοποιήθηκε όξινη χώνευση και

έπειτα προσδιορισμοί των μετάλλων με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Τα μέταλλα σε δείγματα του TF3 προσδιορίστηκαν με WD-XRF ύστερα από τη θερμική επεξεργασία για την απομάκρυνση του EVA. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.1, 3.2 και 3.3 για τα δείγματα των φωτοβολταϊκών αποβλήτων TF1, TF2, TF3 αντίστοιχα, στο Κεφάλαιο 3.

2.2 Προετοιμασία υλικών για υδρομεταλλουργικές δοκιμές

2.2.1 Κοπή πάνελ

Για την πειραματική διαδικασία, είναι απαραίτητο να ληφθούν τα φωτοβολταϊκά κύτταρα από κάθε πάνελ. Έτσι, το κάθε φωτοβολταϊκό πάνελ, αποσυναρμολογείται, αφαιρώντας αρχικά το αλουμινένιο πλαίσιο που περιβάλλει την κυψέλη και το κουτί συνδεσμολογίας. Έπειτα, η κυψέλη υπόκειται σε περαιτέρω κοπή ώστε να δημιουργηθούν χονδρομερή κομμάτια του φωτοβολταϊκού κυττάρου με το γυαλί και τη στρώση EVA η οποία τα κρατάει ενωμένα. Η διαδικασία αυτή γίνεται ξεχωριστά για τα φωτοβολταϊκά πάνελ TF1, TF2 και TF3.

2.2.2 Θερμική επεξεργασία για απομάκρυνση EVA και PVF

Τα θραύσματα της φωτοβολταϊκής κυψέλης που προκύπτουν, υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία (ως μέθοδο αποδόμησης του EVA που συγκρατεί τα επιμέρους στρώματα μεταξύ τους καθώς και του οπίσθιου στρώματος PVF) ώστε να εμφανιστεί η επιφάνεια του λεπτού υμενίου η οποία είναι επικολλημένη πάνω σε ένα στρώμα γυαλί. Με την θερμική επεξεργασία λοιπόν, προκύπτουν δυο κύρια προϊόντα: καθαρό γυαλί και γυαλί με το επικολλημένο λεπτό υμένιο. Η θερμική επεξεργασία πραγματοποιείται στην θερμοκρασιακή περιοχή 540-550 °C καθώς σε αυτή τη τιμή, το EVA απομακρύνεται αποτελεσματικότερα (Theocharis et al., 2022).

2.2.3 Διαχωρισμός γυαλιού και τεμαχίων με λεπτό υμένιο

Έπειτα από την θερμική επεξεργασία, τα δυο προϊόντα που προκύπτουν (καθαρό γυαλί και γυαλί με το επικολλημένο λεπτό υμένιο) διαχωρίζονται σε δυο ρεύματα. Έτσι, το καθαρό

γυαλί μπορεί να ανακυκλωθεί ενώ τα θραύσματα γυαλιού με το επικολλημένο λεπτό υμένιο χρησιμοποιούνται για τις υδρομεταλλουργικές δοκιμές που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

2.2.4 Εκχύλιση μετάλλων με όξινο διάλυμα

- Ζύγιση των δειγμάτων

Κατά την πειραματική διαδικασία της εκχύλισης ζυγίστηκαν, σε ζυγό ακριβείας, 140g για τα δείγματα TF1 και TF2 ενώ για το TF3 ζυγίστηκαν 70g λόγω περιορισμένης διαθέσιμης ποσότητας. Κάθε δοκιμή πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, έτσι από κάθε απόβλητο ζυγίστηκαν δύο δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν μετέπειτα για τις υδρομεταλλουργικές διεργασίες. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η ζύγιση των δειγμάτων TF1 και TF2 έγινε με χειροδιαλογή επιλέγοντας θραυσμένα τεμάχια με όσο δυνατό μεγαλύτερο ποσοστό λεπτού υμενίου πάνω στο γυαλί. Το TF3 ήταν σε μορφή σκόνης και αποτελείται κυρίως από υπολείμματα του υμενίου (Εικόνα 2.1). Οι ακριβείς ποσότητες των δειγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 2.1.



Εικόνα 2.1: Θραυσμένα τεμάχια των δειγμάτων από αριστερά TF1, TF2 και TF3

- Εκχύλιση

Η επιλογή του καταλληλότερου εκχυλιστικού μέσου και των συνθηκών εκχύλισης (Πίνακας 2.2), έγινε έπειτα από δοκιμές στα φωτοβολταϊκά απόβλητα με διαφορετικά μέσα εκχύλισης (HCl, HNO₃, H₂SO₄) διαφορετικών συγκεντρώσεων, σε διαφορετικές θερμοκρασίες

και σε διαφορετικές πυκνότητες πολφού, σε προγενέστερο στάδιο πριν την παρούσα διπλωματική εργασία (Theocharis et al., 2021). Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, τελικά επιλέχθηκε ως εκχυλιστικό μέσο HNO₃ σε συγκέντρωση 3N και πυκνότητα πολφού 70%. Για την πραγματοποίηση της εκχύλισης, το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε κωνικές φιάλες (250 ml) και προστέθηκε ο αντίστοιχος όγκος HNO₃ 3N όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.1. Στη συνέχεια, οι 6 κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν στη συσκευή ανακίνησης η οποία λειτούργησε σε 170 rpm σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες.

Πίνακας 2.1 Δείγματα προς εκχύλιση με πυκνότητα πολφού 70%

Δοκιμή	Βάρος (g)	Όγκος HNO ₃ 3N (ml)
TF1	140,09	200
TF1 (Rep)	140,12	200
TF2	140,05	200
TF2 (Rep)	140,18	200
TF3	70,03	100
TF3 (Rep)	70,3	100

Πίνακας 2.2 Βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης φωτοβολταϊκών αποβλήτων

Μέσο εκχύλισης	Συγκέντρωση	Θερμοκρασία (°C)	Πυκνότητα πολφού
HNO ₃	3N	25	70%

- Διήθηση υπό κενό

Μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος της επαφής των δειγμάτων με το εκχυλιστικό μέσο (24h), το κάθε διάλυμα διηθείται υπό κενό με φίλτρο 0,2μm. Τα διηθήματα που προέκυψαν από τα δείγματα του TF1 και TF2 ήταν άχρωμα και διαυγή ενώ τα δυο διηθήματα του TF3 είχαν μια γαλαζωπή απόχρωση. Επίσης, τα υπολείμματα που προέκυψαν, όπως φαίνονται στην Εικόνα 2.2, αναλύθηκαν στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) για να επιβεβαιωθεί η επιτυχία της εκχύλισης των στοιχείων ενδιαφέροντος.



Εικόνα 2.2: Υπολείμματα των εκχυλίσεων. Από αριστερά TF1, TF2, TF3

2.3 Εξαγωγή In και Ga με οργανικό διαλύτη και διαχωρισμός τους

Ο διαχωρισμός και η ανάκτηση των στοιχείων ενδιαφέροντος από τα εκχυλίσματα, δηλαδή του In και του Ga, πραγματοποιήθηκε με εξαγωγή με οργανικό διαλύτη (Solvent Extraction). Ο οργανικός διαλύτης D2EHPA που χρησιμοποιήθηκε, αραιώθηκε με κηροζίνη, φτιάχνοντας ένα διάλυμα συγκέντρωσης 0,02M. Η εξαγωγή συνέβη σε δύο στάδια ώστε να γίνει η εκλεκτική εξαγωγή των δυο μετάλλων και να διαχωριστούν τόσο μεταξύ τους όσο και από τα υπόλοιπα μέταλλα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως οι συνθήκες της διαδικασίας στα πραγματικά φωτοβολταϊκά απόβλητα επιλέχθηκαν ύστερα από δοκιμές σε συνθετικά διαλύματα, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 3. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε όλα τα δείγματα περιγράφεται παρακάτω:

- Στάδιο 1αρχικό – Ρύθμιση του pH

Προσδιορίζεται αρχικά ο όγκος ($V_{1αρχικό}$) του χρησιμοποιούμενου διαλύματος (εκχυλίσματος) με τη χρήση ενός ογκομετρικού κυλίνδρου και έπειτα γίνεται ρύθμιση του pH στο 1,5 διότι σε αυτήν την τιμή είναι δυνατή η εξαγωγή και παραλαβή του In στην οργανική φάση D2EHPA (Chen et al., 2017). Η ρύθμιση του pH, με τη βοήθεια ενός pH-μετρου, πραγματοποιείται με την προσθήκη καυστικού νατρίου (NaOH) 5M και ο όγκος ($V_{1(NaOH)}$) του χρησιμοποιούμενου διαλύματος αθροίζεται με τον αρχικό όγκο του διαλύματος. Τέλος, πραγματοποιείται δειγματοληψία ($V_{δειγματοληψίας}$) με χρήση πιπέτας και ο τελικός όγκος που χρησιμοποιείται στο Στάδιο 1α είναι:

$$V_{1a} = V_{1αρχικό} + V_{NaOH} - V_{δειγματοληψίας}$$

- Στάδιο 1a – Εξαγωγή In (extraction)

Στο στάδιο αυτό της εξαγωγής με οργανικό διαλύτη, πραγματοποιείται η εξαγωγή του In από το διάλυμα όγκου V_{1a} , με τη χρήση του οργανικού διαλύτη D2EHPA 0,02M όγκου $V_{1(D2EHPA)}$. Οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε διαφορετικές αναλογίες Υδατικής/Οργανικής φάσης (Y/O), δηλαδή αναλογία $V_{1a}/V_{1(D2EHPA)}$. Σε μία διαχωριστική χοάνη προστίθεται πρώτα ο οργανικός διαλύτης και ύστερα το υδατικό διάλυμα, και ανακινούνται οι φάσεις για 1-2 λεπτά με στόχο την καλύτερη δυνατή επαφής τους. Το σύστημα αφήνεται σε ηρεμία για 15 λεπτά μέχρι να διαχωριστούν οι δυο φάσεις. Μετά το χρονικό αυτό διάστημα, η υδατική φάση μεταφέρεται σε ένα ποτήρι ζέσεως για το Στάδιο 2αρχικό/ Στάδιο 2α, αφού πρώτα όμως γίνει δειγματοληψία όγκου $V_{1(δειγματοληψία)}$. Ο όγκος της οργανικής φάσης που περιέχει πλέον το In, τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως για το Στάδιο 1b.

- Στάδιο 1b – Απογύμνωση οργανικής φάσης από το In (stripping)

Σκοπός του σταδίου αυτού, είναι η απογύμνωση της οργανικής φάσης $V_{1(D2EHPA)}$ από το In ώστε να μεταφερθεί σε άλλο υδατικό διάλυμα (διάλυμα απογύμνωσης). Ως διάλυμα απογύμνωσης χρησιμοποιείται υδροχλωρικό οξύ (HCl) διαφορετικής συγκέντρωσης κάθε φορά με όγκο $V_{1(HCl)}$ και με διαφορετική αναλογία Οργανικής/Υδατικής φάσης (O/Y), δηλαδή η αναλογία $V_{1(D2EHPA)}/V_{1(HCl)}$. Η οργανική φάση προστίθεται πρώτη στη διαχωριστική χοάνη και έπειτα το HCl, ανακινώντας για 1-2 λεπτά και αφήνοντάς το σε ηρεμία για 15 λεπτά μέχρι να διαχωριστούν και πάλι οι δυο φάσεις. Μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος, η υδατική φάση προστίθεται σε ένα ποτήρι ζέσεως ώστε να γίνει δειγματοληψία και το διάλυμα που παραμένει, φυλάσσεται σε ένα μπουκάλι. Τέλος, η οργανική φάση φυλάσσεται και αυτή σε μπουκάλι.

Οι συγκεντρώσεις του In προσδιορίζονται κατά τα Στάδια 1a και 1b στις υδατικές φάσεις προκειμένου να συγκριθούν με τις αρχικές συγκεντρώσεις στα διαλύματα εκχύλισης. Από τη σύγκριση αυτή, υπολογίζεται η απόδοση εξαγωγής και ανάκτησης του In, αντίστοιχα..

- Στάδιο 2αρχικό – Ρύθμιση του pH

Το διάλυμα που προκύπτει από το Στάδιο 1a έχει όγκο $V_2 = V_{1a} - V_{1(δειγματοληψία)}$

Στο διάλυμα αυτό περιέχεται το Ga και τα άλλα μέταλλα που έχουν εκχυλιστεί. Αρχικά, είναι απαραίτητη η ρύθμιση του pH στο 3 ώστε να μπορέσει να γίνει με επιτυχία η εξαγωγή του Ga από τον οργανικό διαλύτη D2EHPA (Chen et al., 2017). Η ρύθμιση γίνεται με NaOH 1M και ο όγκος $V_{2(NaOH)}$ του χρησιμοποιούμενου διαλύματος προστίθεται στον αρχικό όγκο

του διαλύματος V_2 . Τέλος, πραγματοποιείται δειγματοληψία ($V_{\text{δειγματοληψίας}}$) και ο τελικός όγκος που χρησιμοποιείται στο Στάδιο 2a είναι:

$$V_{2a} = V_2 + V_{2(\text{NaOH})} - V_{\text{δειγματοληψίας}}$$

- Στάδιο 2a – Εξαγωγή Ga

Στο στάδιο αυτό, πραγματοποιείται η εξαγωγή του Ga από το υδατικό διάλυμα του Σταδίου 1a με αρχικό όγκο V_{2a} . Ο οργανικός διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι και πάλι το D2EHPA 0,02M όγκου $V_{2(\text{D2EHPA})}$, με διαφορετική αναλογία Y/O σε κάθε δοκιμή. Όπως και στο Στάδιο 1a, οι δύο φάσεις αναμιγνύονται στη διαχωριστική χοάνη, ανακινούνται χειροκίνητα και το σύστημα αφήνεται σε ηρεμία για 15 λεπτά. Μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος, η υδατική φάση τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως και αφού γίνει δειγματοληψία, φυλάσσεται σε ένα μπουκάλι. Ο όγκος της οργανικής φάσης που περιέχει το Ga, τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως για το Στάδιο 2b.

- Στάδιο 2b – Απογύμνωση οργανικής φάσης από το Ga

Σκοπός του σταδίου αυτού, είναι η απογύμνωση της οργανικής φάσης $V_{2(\text{D2EHPA})}$ που περιέχει το Ga ώστε να μεταφερθεί στο διάλυμα απογύμνωσης, δηλαδή το υδατικό διάλυμα HCl όγκου $V_{2(\text{HCl})}$ διαφορετικής συγκέντρωσης σε κάθε δοκιμή. Η αναλογία O/Y διαφέρει και πάλι σε κάθε δοκιμή. Ακολουθείται και πάλι η ίδια διαδικασία με το Στάδιο 1b, δηλαδή πραγματοποιείται χειροκίνητη ανακίνηση των δύο φάσεων στη διαχωριστική χοάνη και αφού έχουν διαχωριστεί οι δυο φάσεις ύστερα από 15 λεπτά, τοποθετούνται σε ξεχωριστά μπουκάλια, παίρνοντας πρώτα δείγματα από την υδατική φάση για τους προσδιορισμούς των συγκεντρώσεων του Ga.

Τα δείγματα προς μέτρηση που λήφθηκαν σε κάθε στάδιο, αραιώνονται σε αναλογίες 1:10, 1:20, 1:50, 1:100, 1:1000 και οδηγούνται για χημική ανάλυση με Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής – Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-OES).



Εικόνα 2.3: Μέρος της πειραματικής διαδικασίας εξαγωγής με οργανικό διαλύτη του εκχυλίσματος TF1 στο Στάδιο 1α. Η διαχωριστική χοάνη περιέχει τον οργανικό διαλύτη D2EHPA (πάνω) και το μεταλλοφόρο εκχύλισμα (κάτω).

2.4 Προσδιορισμός των στοιχείων ενδιαφέροντος

2.4.1 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF)

Για την στοιχειακή ανάλυση των θραυσμάτων φωτοβολταϊκών πάνελ, χρησιμοποιήθηκε η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (WD-XRF). Με την μέθοδο αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί ανάλυση σύνθετων υλικών με διαφορετική σύσταση ενώ τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η υψηλή διακριτική ικανότητα και ο προσδιορισμός πολλών χημικών στοιχείων ταυτόχρονα. Η μέθοδος είναι μη καταστρεπτική, πολυστοιχειακή, ευαίσθητη και χρησιμοποιείται σε στερεά υλικά (Κουή et al., 2015).

Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη, παρατηρείται ως το φαινόμενο εκπομπής, απορρόφησης, φθορισμού, περίθλασης και σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στη φθορισμομετρία εκπομπής ακτίνων X, το δείγμα ακτινοβολείται από κατάλληλη πηγή η οποία διεγείρει ηλεκτρόνια από της στοιβάδες K και L των στοιχείων. Κατά

την επάνοδό τους στις αρχικές στοιβάδες, τα στοιχεία εκπέμπουν ακτινοβολία φθορισμού χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο. Ένα φασματόμετρο αποτελείται από την πηγή διέγερσης, τη διάταξη περιορισμού της περιοχής μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας, τον αναλυτή κρύσταλλο (μονοχρωμάτορα), το χώρο τοποθέτησης του δείγματος, τον ανιχνευτή και το σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος.

Τα όργανα των ακτίνων X διακρίνονται σε όργανα διασποράς μήκους κύματος (WD-XRF, Wavelength-Dispersive-XRF) και σε όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF, Energy Dispersive-XRF). Για τις αναλύσεις, όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκε το όργανο διασποράς μήκους κύματος το οποίο βασίζεται στην εξίσωση του Bragg:

$$n \times \lambda = 2d \times \sin \theta \quad (2.1)$$

Όπου d = απόσταση των επιπέδων ενός κρυστάλλου, θ = γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας, n = τάξη ακτινοβολίας ($n=1,2,3\dots$). Το όργανο διαθέτει κρύσταλλο για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X που γίνεται με βάση το διαφορετικό μήκος κύματος των φασματικών γραμμών που εκπέμπουν τα στοιχεία. Τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων X χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα, ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων X.

Η διαδικασία της μεθόδου, ξεκινά με την παραγωγή της ακτινοβολίας ακτίνων X από την πηγή, όπου καθώς εξέρχεται προσπίπτει πάνω στο δείγμα, δημιουργώντας την δευτερογενή ακτινοβολία ακτίνων X των περιεχόμενων στοιχείων του δείγματος. Έπειτα, η ακτινοβολία διέρχεται μέσω ενός ευθυγραμμιστή όπου γίνεται παράλληλη και πέφτει πάνω στον κρύσταλλο-αναλυτή, όπου περιθλάται και αναλύεται σε επί μέρους μήκη κύματος. Η περιθλώμενη ακτινοβολία οδηγείται ύστερα μέσω ενός δεύτερου ευθυγραμμιστή στον ανιχνευτή, ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση με τον κρύσταλλο με τη διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ , έτσι ώστε να μπορεί να ανιχνεύει τα επί μέρους μήκη κύματος που έχουν διαφορετική γωνιακή διασπορά. Κατόπιν ενισχύεται η ακτινοβολία αυτή και καταγράφεται. Το σύστημα κρυστάλλου-αναλυτή και ανιχνευτή αποτελεί το γωνιόμετρο.

Το κάθε δείγμα των φωτοβολταϊκών θραυσμάτων, λειοτριβήθηκε και αναμίχθηκε με κατάλληλο συνδετικό υλικό (κερί) σε αναλογία 4:1 και αφού συμπίεστηκαν στη συσκευή παρασκευής παστίλιας, εισήχθησαν στον υποδοχέα του οργάνου για ανάλυση. Για την λειοτριβήση επιλέχθηκαν τα θραύσματα γυαλιού με το περισσότερο ποσοστό υμενίου.

2.4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται για την παρατήρηση της μικροδομής υλικών, σε συνδυασμό με το κατάλληλο σύστημα μικροανάλυσης (EDS–Energy Dispersive Spectroscopy) για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της εικόνας που αναλύεται. Η διακριτική ικανότητα του SEM είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του οπτικού ή μεταλλογραφικού μικροσκοπίου και οι μεγεθύνσεις φτάνουν της τάξης $\times 10.000 - \times 30.000$. Η λειτουργία του μικροσκοπίου, βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του υπό ανάλυση δείγματος και της δέσμης ηλεκτρονίων που προσπίπτει σε αυτό. Καθώς η παραγόμενη δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια) διέρχεται μέσα από μια σειρά μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην υπό ανάλυση επιφάνεια του δοκιμίου. Η εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, εκτρέπεται οριζόντια και κάθετα καθώς περνάει μέσα από τα ζεύγη πηνίων σάρωσης και έτσι σαρώνει μια τετραγωνική περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δοκιμίου, συλλέγονται και ενισχύονται, δημιουργώντας ένα οπτικό σήμα (Θεοχάρης, 2021).

Το σύστημα SEM-EDS χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της δομής και της σύστασης των φωτοβολταϊκών κυττάρων (TF1, TF2, TF3). Χρησιμοποιήθηκε επίσης, για την ανάλυση των ιζημάτων που προέκυψαν από τη διήθηση των εκχυλισμάτων έτσι ώστε να διαπιστωθεί η επιτυχία της εκχύλισης και τα είδη των μεταλλικών στοιχείων που περιέχονται στο ίζημα. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν από τον Επικ. Καθηγητή ΕΜΠ, κ. Πέτρο Τσακιρίδη στο μικροσκόπιο του Κέντρου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών και είναι τύπου Jeol 6380 LV.

2.4.3 Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής – Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-OES)

Οι αναλύσεις στα υδατικά διαλύματα των πειραματικών διαδικασιών πραγματοποιήθηκαν με Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής – Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-OES) από την κ. Αδαμαντία Χαροκόπου, Ε.ΔΙ.Π. στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών και είναι το μοντέλο Optima 8000 της εταιρείας Perkin Elmer.

Η μέθοδος αυτή έχει υψηλή ευαισθησία και μεγάλη ικανότητα να πραγματοποιεί πολυστοιχειακές αναλύσεις όπως επίσης υπάρχει η δυνατότητα ανάλυσης πολλαπλών δειγμάτων ταυτόχρονα. Χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό μετάλλων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και κατά την μέθοδο αυτή μια ελάχιστη ποσότητα του δείγματος εξατμίζεται και διεγείρεται θερμικά μέχρι το σημείο ατομικής εκπομπής. Ως πηγή ενέργειας για αυτή τη διαδικασία χρησιμοποιείται ηλεκτρικό τόξο, σπινθήρας, λέιζερ ή πλάσμα αδρανούς αερίου. Η χημική σύσταση του μελετούμενου δείγματος προσδιορίζεται από το ατομικό φάσμα που εκπέμπεται από το δείγμα. Η ένταση του μήκους κύματος που μετράται, ταυτοποιεί το στοιχείο, ενώ η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, ποσοτικοποιεί το στοιχείο (Θεμελής & Ζώτου, 2017).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Σύσταση φωτοβολταϊκών αποβλήτων

Στους Πίνακες 3.1 – 3.3, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύστασης των φωτοβολταϊκών αποβλήτων όπως προσδιορίστηκαν με WD-XRF και όξινη χώνευση-AAS. Για τα στοιχεία In και Ga αλλά και για το Mo, παρατηρείται ότι και οι δυο μέθοδοι δίνουν αποτελέσματα σε πολύ καλή συμφωνία. Ως προς τη σύσταση, το In περιέχεται σε ποσοστό 0,01-0,03% στα θραύσματα των TF1 και TF2 ενώ στη σκόνη του TF3 σε ποσοστό 0,07%. Το Ga περιέχεται σε πολύ μικρότερο ποσοστό σχεδόν 10 φορές μικρότερο στα TF1 και TF2 ενώ στο TF3 φαίνεται ότι το ποσοστό του φτάνει στο 0,02%. Οι περιεκτικότητες αυτές σε In και Ga είναι στα ίδια επίπεδα με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Πίνακας 1.1). Τέλος, στους Πίνακες 3.1 και 3.2 φαίνεται, από τα αποτελέσματα των αναλύσεων του γυαλιού, ότι όλα τα στοιχεία του υμενίου (In, Ga, Mo, Cu, Zn) είναι σε μηδενικές συγκεντρώσεις.

Πίνακας 3.1: Σύσταση κυττάρων CIS φωτοβολταϊκών αποβλήτων TF1

Στοιχείο	Λεπτό υμένιο CIS (TF1) + Επικολημένο Γυαλί		Διαχωρισμένο γυαλί φωτοβολταϊκών κυττάρων CIS (TF1) χωρίς υμένιο	
	% κ.β. (WD-XRF)	% κ.β. (Χώνευση – AAS)	% κ.β. (WD-XRF)	% κ.β. (Χώνευση – AAS)
Zn	0.07	-	0.003	-
Mo	0.05	0.04	-	<0.001
Se	0.04	-	-	-
In	0.03	0.03	-	< 0.002
Cu	0.02	-	-	-
Ga	0.003	<0.004	-	<0.004
Al	0.6	-	0.3	-
Na	5.5	-	5	-
Mg	1.4	-	0.6	-
Ca	6	-	7.5	-
S	0.1	-	0.1	-
P	0.01	-	0.003	-
Cl	0.01	-	-	-
K	0.2	-	0.01	-
Ti	0.05	-	0.01	-
Mn	0.01	-	-	-
Fe	0.1	-	0.02	-
Rb	0.002	-	-	-
Sr	0.01	-	0.01	-
Y	0.001	-	-	-
Zr	0.01	-	0.01	-
Sb	0.02	-	0.3	-
Ni	-	-	0.003	-
Ba	-	-	0.04	-
Pb	-	-	0.005	-
SiO₂	86	-	86	-

Πίνακας 3.2: Σύσταση κυττάρων CIGS φωτοβολταϊκών αποβλήτων TF2

Στοιχείο	Λεπτό υμένιο CIGS (TF2) + Επικολημένο Γυαλί		Διαχωρισμένο γυαλί φωτοβολταϊκών κυττάρων CIGS (TF2) χωρίς υμένιο	
	% κ.β. (WD-XRF)	% κ.β. (Χώνευση – AAS)	% κ.β. (WD-XRF)	% κ.β. (Χώνευση – AAS)
Zn	0.02	-	0.005	-
Mo	0.03	0.02	0.003	<0.004
Se	0.03	-	0.001	-
In	0.01	0.01	-	<0.002
Cu	0.01	-	0.001	-
Ga	0.004	<0.004	-	<0.004
Al	0.2	-	0.2	-
Na	5.2	-	5	-
Mg	1.2	-	1.2	-
Ca	6.7	-	6.7	-
S	0.1	-	0.1	-
P	0.003	-	0.002	-
Cl	0.01	-	0.01	-
K	0.1	-	0.1	-
Ti	0.03	-	0.02	-
Mn	0.005	-	-	-
Fe	0.07	-	0.03	-
Sr	0.01	-	0.004	-
Zr	0.007	-	0.004	-
Ni	0.008	-	0.003	-
Ba	0.04	-	-	-
Ag	0.002	-	-	-
Cd	0.002	-	-	-
SiO₂	86	-	86	-

Πίνακας 3.3: Σύσταση κυττάρων CIGS φωτοβολταϊκών αποβλήτων TF3

Στοιχείο	CIGS (TF3)
	% κ.β. (WD-XRF)
Zn	0.1
Mo	0.03
Se	0.13
In	0.07
Cu	0.08
Ga	0.02
Al	0.3
Na	4.2
Mg	1.3
Ca	6
S	0.1
P	0.01
Cl	0.09
K	0.09
Ge	-
Cr	0.007
Mn	-
Fe	0.21
Sr	0.006
Zr	0.015
Sb	0.09
Ni	0.02
Ba	-
Ho	-
Ti	0.015
Sn	0.12
Te	0.02
I	0.02
Pb	0.03
SiO₂	87

3.2 Αποτελέσματα εκχύλισης φωτοβολταϊκών αποβλήτων

Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα TF1, TF2, TF3 με HNO₃ 3N, φαίνονται στον Πίνακα 3.4. Οι δοκιμές εκχύλισης για κάθε δείγμα έγιναν εις διπλούν όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.4. Υπενθυμίζεται πως τα δείγματα TF1 και TF2 είναι σε μορφή θραυσμάτων ενώ το δείγμα TF3 σε μορφή σκόνης.

Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα εκχυλίσεων των δειγμάτων με HNO₃ 3N

Δοκιμή	In (mg/L)	Ga (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)
TF1	125,60	25,67	374,20	155,92
TF1 Rep	183,10	29,25	365,40	151,78
TF2	70,55	33,24	216,40	69,62
TF2 Rep	66,40	30,78	174,84	65,94
TF3	490,20	233,10	1388,20	2030,00
TF3 Rep	606,30	200,80	989,40	2360,00

Η απόδοση των εκχυλίσεων για κάθε στοιχείο, μπορεί να υπολογιστεί με βάση την αρχική σύσταση μόνο για το δείγμα TF3, το οποίο ήταν σε μορφή σκόνης (Πίνακας 3.3). Από τον Πίνακα 3.4, υπολογίζεται για κάθε στοιχείο ξεχωριστά η συγκέντρωση κατά βάρος, χρησιμοποιώντας την πυκνότητα πολφού η οποία είναι 70%, δηλαδή 70g δείγματος στα 100ml διαλύματος ή 700g στα 1000ml. Έτσι, αφού τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων αναφέρονται σε mg ανά L ή αλλιώς ανά 1000 ml, είναι γνωστή η μάζα του κάθε στοιχείου στα 700g δείγματος και θα πρέπει να υπολογιστεί πόση είναι στα 100g.

Γίνεται ενδεικτικά ο υπολογισμός της κατά βάρος περιεκτικότητας του In με βάση τη συγκέντρωσή του στο εκχύλισμα TF3. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, περιέχονται 490,2 mg In σε 1000ml διαλύματος. Η πυκνότητα πολφού είναι 700g δείγματος στα 1000ml και επομένως:

Στα 700 g δείγματος περιέχονται 490,2 mg In,

Στα 100 g δείγματος περιέχονται X mg In

Και άρα, το $X = 70 \text{ mg}/100\text{g}$ ή $X = 0,07 \text{ g}/100\text{g}$. Στον Πίνακα 3.5 φαίνονται τα αποτελέσματα για In, Ga, Zn και Cu των φωτοβολταϊκών δειγμάτων TF3 και TF3 Rep, που προέκυψαν από τους υπολογισμούς με βάση τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στα διαλύματα

εκχύλισης (Πίνακας 3.4). Αυτά, συγκρινόμενα με τα ποσοστά των στοιχείων που προέκυψαν από τους προσδιορισμούς της σύστασης, δείχνουν ότι όλα τα στοιχεία (In, Ga, Cu, Zn) εκχυλίζονται ποσοτικά και μάλιστα, επειδή κατά τους προσδιορισμούς της σύστασης με WD-XRF ο Cu και ο Zn είναι υποεκτιμημένος, φαίνεται η απόδοση της εκχύλισης να υπερβαίνει το 100%. Άρα, το In και το Ga εκχυλίζονται ποσοτικά με τις συνθήκες εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκαν, δηλαδή με εκχυλιστικό μέσο το HNO₃ 3N υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 25 °C.

Τέλος, από τον Πίνακα 3.4 φαίνεται πως το φωτοβολταϊκό απόβλητο TF3 περιέχει περίπου 3,5 φορές περισσότερο In και 7,9 φορές περισσότερο Ga από το δείγμα TF1 ενώ από το δείγμα TF2 το In είναι περίπου 8 φορές περισσότερο και το Ga 6,8 φορές. Αυτό συμβαίνει διότι το δείγμα TF3, προέρχεται από λειοτριβήση σκόνης όπου το λεπτό υμένιο είναι σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σχέση με τα θραύσματα TF1 και TF2.

Πίνακας 3.5: Συγκέντρωση κατά βάρος των στοιχείων που προέκυψαν από τις εκχυλίσεις των φωτοβολταϊκών δειγμάτων TF3 και TF3 Rep

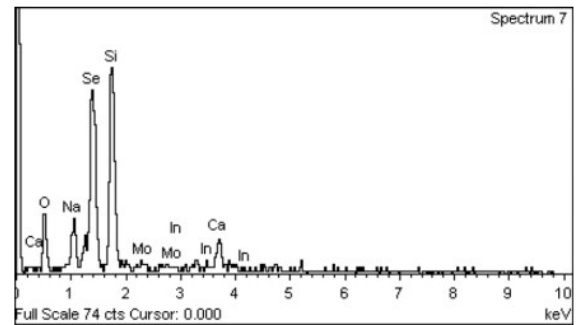
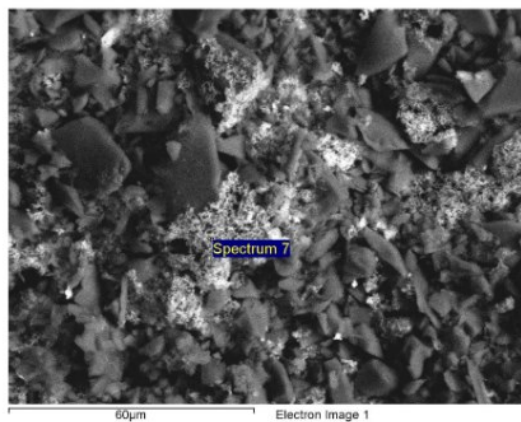
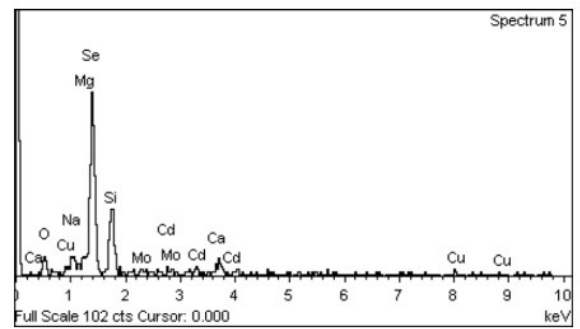
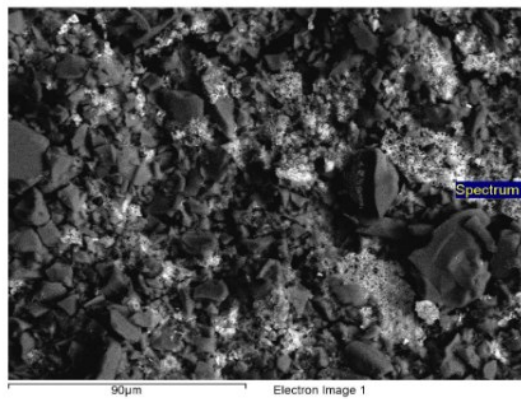
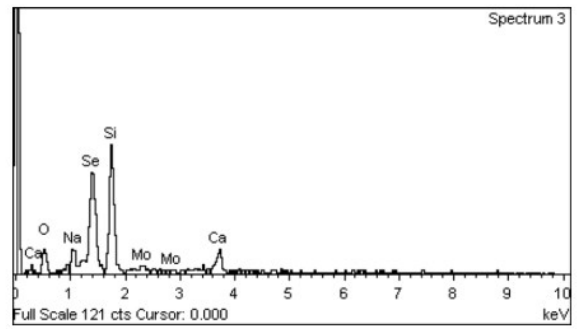
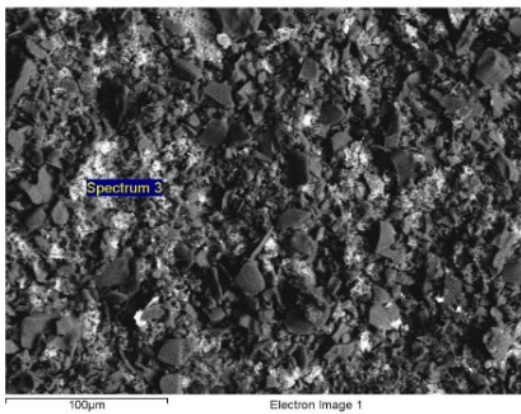
Δείγμα	In(%)	In(%)	Ga(%)	Ga(%)	Zn(%)	Zn(%)	Cu(%)	Cu(%)
	[ΠΡΟΣΔ.*]	[ΥΠΟΛ.**]	[ΠΡΟΣΔ.]	[ΥΠΟΛ.]	[ΠΡΟΣΔ.]	[ΥΠΟΛ.]	[ΠΡΟΣΔ.]	[ΥΠΟΛ.]
TF3	0,07	0,07	0,02	0,033	0,1	0,20	0,05	0,29
TF3 Rep		0,09		0,030		0,14		0,34

3.2.1 Χαρακτηρισμός με SEM-EDS των υπολειμμάτων των εκχυλίσεων

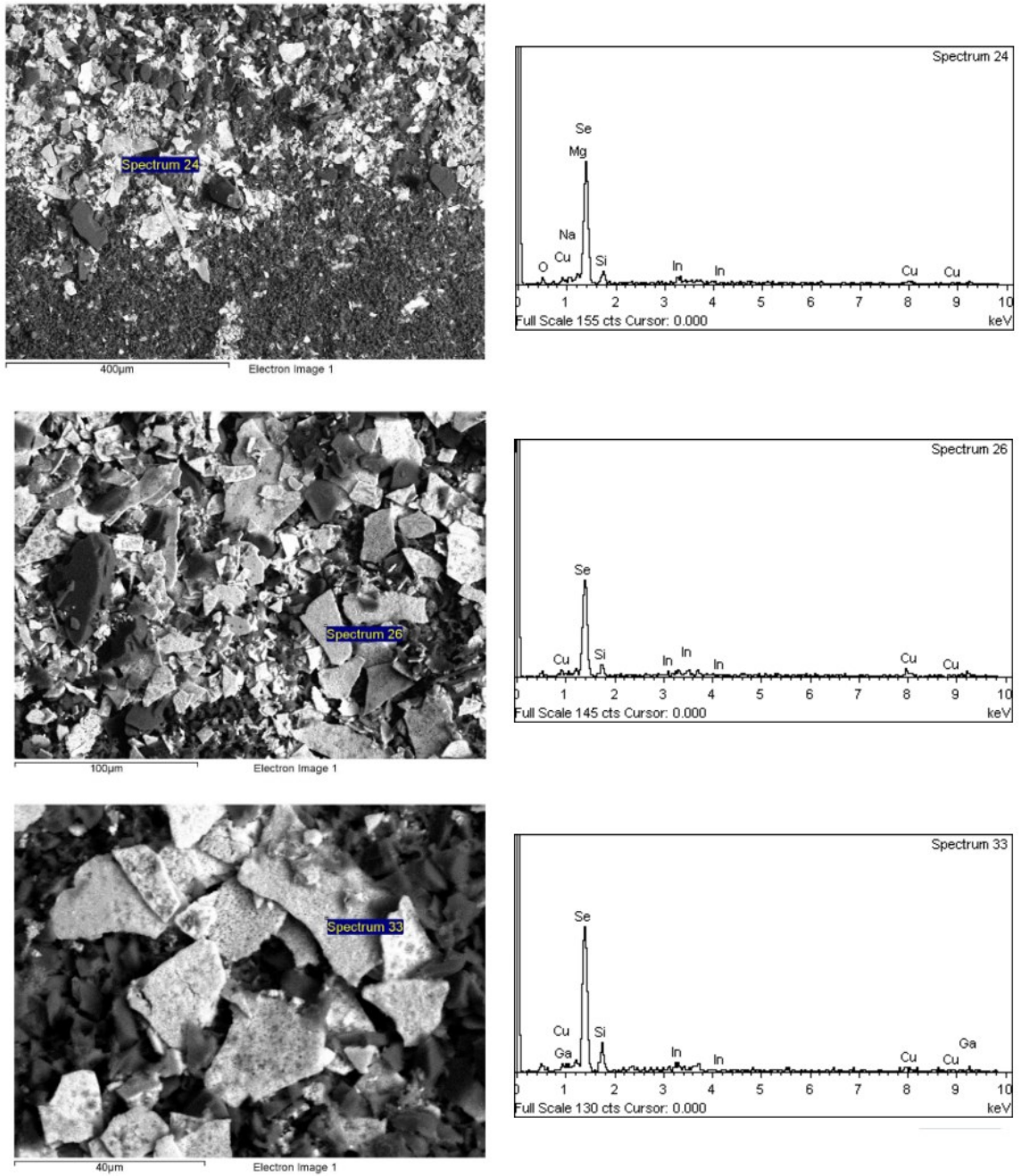
Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται αποτελέσματα ανάλυσης στερεών υπολειμμάτων των φωτοβολταϊκών αποβλήτων, μετά τις εκχυλίσεις, με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και φθορισμομετρία εκπομπής ακτίνων X (SEM-EDS).

* Από τα αποτελέσματα των αναλυτικών προσδιορισμών (Πίνακας 3.3)

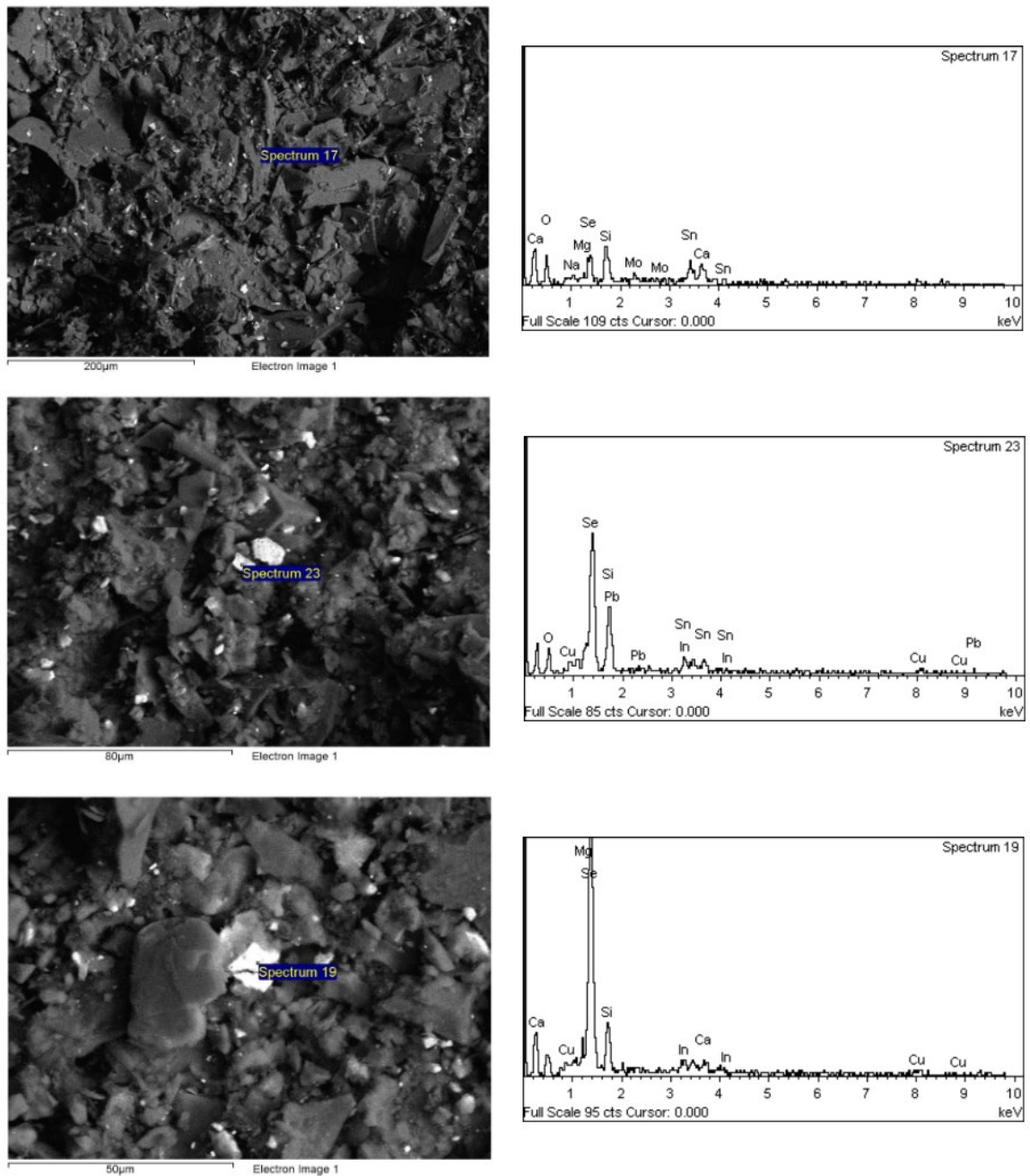
** Από τους υπολογισμούς με βάση τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων (Πίνακας 3.4)



Εικόνα 3.1: Αποτελέσματα από SEM-EDS του ιζήματος που κατακρατήθηκε στο φίλτρο διήθησης για το δείγμα TF1



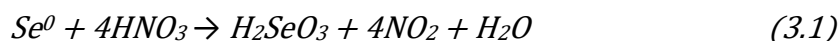
Εικόνα 3.2: Αποτελέσματα από SEM-EDS του ιζήματος που κατακρατήθηκε στο φίλτρο διήθησης για το δείγμα TF2



Εικόνα 3.3: Αποτελέσματα από SEM-EDS του ιζήματος που κατακρατήθηκε στο φίλτρο διήθησης για το δείγμα TF3

Σε όλα τα δείγματα (Εικόνα 3.1, Εικόνα 3.2, Εικόνα 3.3) εμφανίζεται το σελήνιο (Se) το οποίο φαίνεται ότι δεν εκχυλίζεται μαζί με τα υπόλοιπα μέταλλα και παραμένει στο στερεό υπόλειμμα. Το Ga απουσιάζει από τα EDS ενώ η ύπαρξη In στα υπολείμματα ενδεχομένως να σημαίνει ότι μικρή ποσότητα In (σε ίχνη), έχει παραμείνει στα δείγματα.

Η παρουσία του Se στα υπολείμματα των εκχυλίσεων επιβεβαιώνεται επίσης σύμφωνα με την αντίδραση του μετάλλου με το HNO_3 και είναι η παρακάτω:



Η παραπάνω αντίδραση είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής όπως φαίνεται αναλυτικά. Το σεληνικό οξύ (H_2SeO_3) που παράγεται είναι στερεό, με διαφανείς και άχρωμους κρυστάλλους. Είναι διαλυτό στο νερό και όταν θερμανθεί μετατρέπεται σε δηλητηριώδες και πτητικό διοξείδιο του σεληνίου (SeO_2). Ακόμα, είναι τοξικό και επιβλαβές για την υγεία και το περιβάλλον (National Center for Biotechnology Information, 2022.).

3.3 Αποτελέσματα εξαγωγής In και Ga με οργανικό διαλύτη σε συνθετικά διαλύματα In, Ga, Zn, Cu, Mo

Οι δοκιμές στα συνθετικά διαλύματα In, Ga, Zn, Cu, Mo πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες εξαγωγής και ανάκτησης του In και του Ga από το διάλυμα ώστε στη συνέχεια να εφαρμοστούν στα πραγματικά εκχυλίσματα των δειγμάτων των φωτοβολταϊκών αποβλήτων. Οι συνθήκες των τεσσάρων δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν, αναφέρονται στον Πίνακα 3.6. Οι βέλτιστες συνθήκες εξαγωγής και ανάκτησης του In καθώς και οι συνθήκες εξαγωγής του Ga, επιλέχθηκαν ύστερα από δοκιμές σε συνθετικά διαλύματα In και Ga που πραγματοποιήθηκαν από τον ερευνητή Μηνά Θεοχάρη, ενώ οι συνθήκες ανάκτησης του Ga από την οργανική φάση, μελετώνται περαιτέρω στις δοκιμές που αναφέρονται. Επομένως, οι παρακάτω δοκιμές διαφέρουν μεταξύ τους στην συγκέντρωση του HCl και στην αναλογία ανάκτησης του Ga (O/Y) από την οργανική φάση.

Η σύσταση των συνθετικών διαλυμάτων ήταν: $[\text{In}] = 50\text{ppm}$, $[\text{Ga}] = 30\text{ppm}$, $[\text{Zn}] = 100\text{ppm}$, $[\text{Cu}] = 50\text{ppm}$ και $[\text{Mo}] = 200\text{ppm}$. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως τα αποτελέσματα που αφορούν το Mo για τις δοκιμές 1 και 2 (Πίνακας 3.6), δεν μπόρεσαν να ληφθούν λόγω τεχνικών δυσκολιών.

Πίνακας 3.6: Συνθήκες πειραματικών δοκιμών εξαγωγής με οργανικό διαλύτη σε συνθετικά διαλύματα με In, Ga, Zn, Cu, Mo

	Στάδιο 1: Διαχωρισμός και ανάκτηση In				Στάδιο 2: Διαχωρισμός και ανάκτηση Ga			
	Οργανικός διαλύτης	Αναλογία εξαγωγής In (Y/O)	Διάλυμα ανάκτησης In από την οργανική φάση	Αναλογία ανάκτησης In (O/Y)	Αναλογία εξαγωγής Ga (Y/O)	Διάλυμα ανάκτησης Ga από την οργανική φάση	Αναλογία ανάκτησης Ga (O/Y)	Πίνακας αποτελεσμάτων
	D2EHPA (M)		HCl (N)			HCl (N)		
1	0,02	2:1	3	1:2	2:1	3	1:2	Πίνακας 3.7
2	0,02	2:1	4	1:2	2:1	4	1:2	Πίνακας 3.8
3	0,02	2:1	3	1:2	2:1	3	1:3	Πίνακας 3.9
4	0,02	2:1	4	1:2	2:1	4	1:3	Πίνακας 3.10

Από τα πειραματικά αποτελέσματα που προκύπτουν, παρατηρείται ότι υπάρχει μια καλή επαναληψιμότητα της εξαγωγής και ανάκτησης του In το οποίο διαχωρίζεται πλήρως από τα υπόλοιπα μέταλλα του διαλύματος με μόνο μια μικρή παρουσία άλλων μετάλλων στο διάλυμα ανάκτησης του In που προκύπτει από το Στάδιο 1. Συγκεκριμένα, η απόδοση εξαγωγής και ανάκτησης του In είναι 100%. Επομένως, για την ανάκτηση του In από την οργανική φάση με αναλογία O/Y = 1:2 προτιμάται η συγκέντρωση HCl 3N, με απόδοση ανάκτησης 100%, για την εξοικονόμηση αντιδραστηρίου αλλά και για περιβαλλοντικούς σκοπούς καθώς όσο πιο χαμηλή η συγκέντρωση ενός οξέος τόσο πιο διαχειρίσιμο καθίσταται το παραγόμενο απόβλητο.

Για το Ga, τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν καλύτερη ανάκτηση του Ga από την οργανική φάση (Στάδιο 2) με απόδοση 76% όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.10, χρησιμοποιώντας HCl 4N σε αναλογία ανάκτησης του Ga O/Y = 1:3. Στις δοκιμές 3 και 4 (Πίνακας 3.9 και Πίνακας 3.10 αντίστοιχα) έγινε επανάληψη του σταδίου της ανάκτησης του Ga με τις ίδιες συνθήκες αλλά τα αποτελέσματα έδειξαν μηδενικές συγκεντρώσεις του Ga στο διάλυμα ανάκτησης και επομένως η απόδοση εξαρτήθηκε από την πρώτη επανάληψη.

Σχετικά με τα υπόλοιπα μέταλλα Zn, Cu, Mo, παρατηρείται ότι στο διάλυμα ανάκτησης του In (Στάδιο 1), βρίσκονται σε μικρό ποσοστό, τις περισσότερες φορές κάτω από 10%, ενώ στο τελικό διάλυμα ανάκτησης του Ga (Στάδιο 2) το ποσοστό κάθε στοιχείου έχει μια μικρή αύξηση, ειδικά του Zn. Στο διάλυμα λοιπόν του In, θεωρείται επιτυχής ο διαχωρισμός του από τα υπόλοιπα μέταλλα καθώς το ποσοστό των περιεχόμενων μετάλλων είναι αρκετά μικρό. Ακόμα, παρατηρείται ότι το ποσοστό των μετάλλων στα τελικά διαλύματα μειώνεται όταν χρησιμοποιείται HCl συγκέντρωσης 4N.

Πίνακας 3.7: Δοκιμή 1-Αποτελέσματα εξαγωγής In και Ga με οργανικό διαλύτη D2EHPA και [HCl]=3

Στάδιο 1: Διαχωρισμός και ανάκτηση In										
Αναλογία εξαγωγής In (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης In (O/Y = 1:2)										
Στοιχείο	pH συνθετικού διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στο D2EHPA	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση D2EHPA (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	1,6	1,6	1,80	0,00	1,80	100	3	1,82	101	100
Ga			1,48	0,89	0,59	40		0,21	36	14
Zn			5,39	4,09	1,30	24		0,44	34	8
Cu			2,98	2,15	0,83	28		0,35	42	12
Στάδιο 2: Διαχωρισμός και ανάκτηση Ga										
Αναλογία εξαγωγής Ga (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης Ga (O/Y = 1:2)										
Στοιχείο	pH διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στον οργανικό διαλύτη	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο τελικό διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	1,6	2,9	0,00	0,00	0,00	-	3	0,00	-	0
Ga			0,54	0,16	0,38	70		0,10	27	19
Zn			2,69	0,75	1,94	72		0,71	37	27
Cu			1,44	0,77	0,67	47		0,07	10	5

Πίνακας 3.8: Δοκιμή 2-Αποτελέσματα εξαγωγής In και Ga με οργανικό διαλύτη D2EHPA και [HCl]=4

Στάδιο 1: Διαχωρισμός και ανάκτηση In										
Αναλογία εξαγωγής In (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης In (O/Y = 1:2)										
Στοιχείο	pH συνθετικού διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στο D2EHPA	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση D2EHPA (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	1,6	1,6	1,85	0,00	1,85	100	4	1,92	104	100
Ga			1,51	0,90	0,61	40		0,19	32	13
Zn			5,58	4,13	1,46	26		0,25	17	4
Cu			3,06	2,14	0,92	30		0,17	19	6
Στάδιο 2: Διαχωρισμός και ανάκτηση Ga										
Αναλογία εξαγωγής Ga (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης Ga (O/Y = 1:2)										
Στοιχείο	pH διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στον οργανικό διαλύτη	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο τελικό διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	1,6	3,1	0,00	0,00	0,00	-	4	0,00	-	0
Ga			0,64	0,29	0,35	54		0,15	43	24
Zn			2,77	0,75	2,01	73		0,94	47	34
Cu			1,64	1,03	0,61	37		0,09	14	5

Πίνακας 3.9: Δοκιμή 3-Αποτελέσματα εξαγωγής In και Ga με οργανικό διαλύτη D2EHPA και [HCl]=3

Στάδιο 1: Διαχωρισμός και ανάκτηση In										
Αναλογία εξαγωγής In (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης In (O/Y = 1:2)										
Στοιχείο	pH συνθετικού διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στο D2EHPA	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση D2EHPA (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	1,5	1,5	1,76	0,00	1,76	100	3	1,92	109	100
Ga			1,54	0,89	0,65	42		0,20	30	13
Zn			4,88	4,07	0,81	17		0,09	11	2
Cu			2,75	2,04	0,71	26		0,19	27	7
Mo			9,12	5,44	3,68	40		0,96	26	11
Στάδιο 2: Διαχωρισμός και ανάκτηση Ga										
Αναλογία εξαγωγής Ga (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης Ga (O/Y = 1:3)										
Στοιχείο	pH διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στον οργανικό διαλύτη	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο τελικό διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	1,5	3,1	0,00	0,00	0,00	-	3	0,00	-	0
Ga			0,77	0,31	0,46	59		0,22	48	28
Zn			3,36	0,85	2,52	75		1,39	55	41
Cu			1,87	1,25	0,62	33		0,36	59	20
Mo			4,27	3,16	1,11	26		0,13	12	3

Πίνακας 3.10: Δοκιμή 4-Αποτελέσματα εξαγωγής In και Ga με οργανικό διαλύτη D2EHPA και [HCl]=4

Στάδιο 1: Διαχωρισμός και ανάκτηση In										
Αναλογία εξαγωγής In (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης In (O/Y = 1:2)										
Στοιχείο	pH συνθετικού διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στο D2EHPA	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση D2EHPA (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	1,6	1,6	2,20	0,00	2,20	100	4	2,18	99	99
Ga			1,55	1,16	0,39	25		0,23	59	15
Zn			5,00	4,36	0,64	13		0,07	11	1
Cu			2,79	2,27	0,52	19		0,05	10	2
Mo			8,39	5,23	3,16	38		0,58	18	7
Στάδιο 2: Διαχωρισμός και ανάκτηση Ga										
Αναλογία εξαγωγής Ga (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης Ga (O/Y = 1:3)										
Στοιχείο	pH διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στον οργανικό διαλύτη	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο τελικό διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	1,6	3	0,00	0,00	0,00	-	4	0,00	-	0
Ga			0,74	0,39	0,35	48		0,27	76	36
Zn			3,45	1,12	2,32	67		1,23	53	36
Cu			1,91	1,51	0,40	21		0,22	55	12
Mo			4,36	3,42	0,94	22		0,65	69	15

3.4 Αποτελέσματα διαχωρισμού και ανάκτησης In και Ga από φωτοβολταϊκά απόβλητα

Με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις δοκιμές στα συνθετικά διαλύματα στα στοιχεία ενδιαφέροντος (In, Ga), αποφασίστηκαν οι πειραματικές συνθήκες που θα ακολουθηθούν στα εκχυλίσματα των φωτοβολταϊκών αποβλήτων κάθε δείγματος, οι οποίες αναφέρονται στον Πίνακα 3.11.

Πίνακας 3.11: Συνθήκες διεργασίας στα πραγματικά δείγματα

Παράμετρος	Στάδιο 1	Στάδιο 2
	Εξαγωγή/Ανάκτηση In	Εξαγωγή/Ανάκτηση Ga
ρΗ μεταλλοφόρου διαλύματος	1,5	3
Διαλύτης εξαγωγής	D2EHPA, 0,02 M	D2EHPA, 0,02 M
Αναλογία Y/O εξαγωγής	2:1	2:1
Διάλυμα απογύμνωσης οργανικής φάσης	HCl, 3-4N	HCl, 3-4N
Αναλογία O/Y απογύμνωσης	1:2	1:3

3.4.1 Δείγμα φωτοβολταϊκού αποβλήτου TF1

Στο δείγμα φωτοβολταϊκού αποβλήτου TF1, πραγματοποιήθηκαν δυο δοκιμές εφαρμόζοντας τις συνθήκες που αναφέρθηκαν παραπάνω, χρησιμοποιώντας στην μία [HCl] 3N (Πίνακας 3.12) ενώ στην άλλη [HCl] 4N (Πίνακας 3.13).

Πίνακας 3.12: Αποτελέσματα ανάκτησης In και Ga του φωτοβολταϊκού δείγματος TF1 με [HCl]=3N

Στάδιο 1: Διαχωρισμός και ανάκτηση In										
Αναλογία εξαγωγής In (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης In (O/Y = 1:2)										
Στοιχείο	ρΗ διαλύματος	Αρχικό ρΗ εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στο D2EHPA	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση D2EHPA (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	<0	1,6	7,39	0,00	7,39	100	3	6,87	93	93
Ga			1,08	0,81	0,27	25		0,12	45	11
Στάδιο 2: Διαχωρισμός και ανάκτηση Ga										
Αναλογία εξαγωγής Ga (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης Ga (O/Y = 1:3)										
Στοιχείο	ρΗ διαλύματος	Αρχικό ρΗ εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στον οργανικό διαλύτη	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο τελικό διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	<0	3,1	0,00	0,00	0,00	-	3	0,00	-	0
Ga			0,63	0,13	0,50	80		0,32	64	51

Πίνακας 3.13: Αποτελέσματα ανάκτησης In και Ga του φωτοβολταϊκού δείγματος TF1 με [HCl]=4N

Στάδιο 1: Διαχωρισμός και ανάκτηση In										
Αναλογία εξαγωγής In (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης In (O/Y = 1:2)										
Στοιχείο	pH διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στο D2EHPA	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση D2EHPA (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	<0	1,55	7,58	0,00	7,58	100	4	6,98	92	92
Ga			1,14	0,74	0,40	35		0,15	37	13
Στάδιο 2: Διαχωρισμός και ανάκτηση Ga										
Αναλογία εξαγωγής Ga (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης Ga (O/Y = 1:3)										
Στοιχείο	pH διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στον οργανικό διαλύτη	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο τελικό διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	<0	3,1	0,00	0,00	0,00	-	4	0,00	-	0
Ga			0,62	0,18	0,44	71		0,27	62	44

Η απόδοση εξαγωγής του In στην οργανική φάση είναι 100% σε κάθε δοκιμή ενώ η απόδοση ανάκτησης είναι ελαφρώς χαμηλότερη από εκείνη των συνθετικών διαλυμάτων, δηλαδή 93% για [HCl] 3N και 92% για [HCl] 4N. Παρ' όλα αυτά, η εξαγωγή και η ανάκτηση του In, είναι ικανοποιητική έχοντας περίπου 12% της αρχικής ποσότητας του Ga στο διάλυμα ανάκτησης.

Όπως φαίνεται στους αντίστοιχους πίνακες, τα αποτελέσματα που προκύπτουν για την εξαγωγή και την ανάκτηση του Ga, είναι περίπου ίδια και στις δυο δοκιμές με ελαφρώς καλύτερες αποδόσεις όταν χρησιμοποιείται [HCl] 3N, όπου η απόδοση εξαγωγής του Ga είναι 80% από την οργανική φάση και η απόδοση ανάκτησής του 64% ενώ στην τελική υδατική φάση το Ga βρίσκεται σε ποσοστό 51% από την αρχική του μάζα. Η επανάληψη του τελευταίου σταδίου της ανάκτησης του Ga, έδωσε μηδενικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διάλυμα.

Κατά συνέπεια, για το φωτοβολταϊκό απόβλητο TF1, επιλέγονται ως καλύτερες συνθήκες εξαγωγής και ανάκτησης του In και Ga όπως φαίνονται στον Πίνακα 3.14.

Πίνακας 3.14: Βέλτιστες συνθήκες εξαγωγής και ανάκτησης In και Ga για το δείγμα φωτοβολταϊκού αποβλήτου TF1

Δείγμα	Στάδιο 1: Διαχωρισμός και ανάκτηση In				Στάδιο 2: Διαχωρισμός και ανάκτηση Ga		
	Οργανικός διαλύτης	Αναλογία εξαγωγής In (Y/O)	Διάλυμα ανάκτησης In από την οργανική φάση	Αναλογία ανάκτησης In (O/Y)	Αναλογία εξαγωγής Ga (Y/O)	Διάλυμα ανάκτησης Ga από την οργανική φάση	Αναλογία ανάκτησης Ga (O/Y)
	D2EHPA (M)		HCl (N)			HCl (N)	
TF1	0,02	2:1	3	1:2	2:1	3	1:3

3.4.2 Δείγμα φωτοβολταϊκού αποβλήτου TF2

Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε με τις εξής συνθήκες: [HCl] = 4 N, αναλογία εξαγωγής του In Y/O = 2:1, αναλογία ανάκτησης του In O/Y = 1:2, αναλογία εξαγωγής του Ga Y/O = 2:1, αναλογία ανάκτησης του Ga O/Y = 1:3 (με επανάληψη)

Πίνακας 3.15: Αποτελέσματα ανάκτησης In και Ga του φωτοβολταϊκού δείγματος TF2 με [HCl]=4N

Στάδιο 1: Διαχωρισμός και ανάκτηση In										
Αναλογία εξαγωγής In (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης In (O/Y = 1:2)										
Στοιχείο	pH διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στο D2EHPA	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση D2EHPA (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	<0	1,5	2,85	0,00	2,85	100	4	2,65	93	93
Ga			1,46	0,89	0,57	39		0,24	41	16
Στάδιο 2: Διαχωρισμός και ανάκτηση Ga										
Αναλογία εξαγωγής Ga (Y/O = 2:1) και Αναλογία ανάκτησης Ga (O/Y = 1:3)										
Στοιχείο	pH διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στον οργανικό διαλύτη	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο τελικό διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	<0	3,0	0,00	0,00	0,00	-	4	0,00	-	0
Ga			0,77	0,49	0,28	36		0,28	100	36

Η πειραματική δοκιμή για το δείγμα φωτοβολταϊκού αποβλήτου TF2, παρουσιάζει παρόμοια αποτελέσματα με εκείνα του δείγματος TF1 για την εξαγωγή και ανάκτηση του In, με αποδόσεις 100% και 93% αντίστοιχα ενώ περιέχοντα στο διάλυμα ανάκτησης In ένα ποσοστό 16% της αρχικής μάζας του Ga.

Η εξαγωγή του Ga από το διάλυμα με απόδοση 36%, δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική, ωστόσο, πετυχαίνεται η ανάκτησή του με απόδοση 100% όπου στο τελικό διάλυμα ανάκτησης του Ga, περιέχεται ένα ποσοστό 36% της αρχικής ποσότητας. Στην επανάληψη του τελευταίου σταδίου της ανάκτησης του Ga, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο διάλυμα ήταν και πάλι μηδενικές.

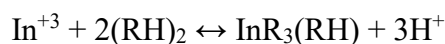
3.4.3 Δείγμα φωτοβολταϊκού αποβλήτου TF3

Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε με τις εξής συνθήκες: $[HCl] = 4\text{ N}$, αναλογία εξαγωγής του In $Y/O = 2:1$, αναλογία ανάκτησης του In $O/Y = 1:2$, αναλογία εξαγωγής του Ga $Y/O = 2:1$, αναλογία ανάκτησης του Ga $O/Y = 1:3$ (με επανάληψη).

Πίνακας 3.16: Αποτελέσματα ανάκτησης In και Ga του φωτοβολταϊκού δείγματος TF3 με $[HCl]=4N$

Στάδιο 1: Διαχωρισμός και ανάκτηση In										
Αναλογία εξαγωγής In ($Y/O = 2:1$) και Αναλογία ανάκτησης In ($O/Y = 1:2$)										
Στοιχείο	pH διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στο D2EHPA	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση D2EHPA (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	<0	1,5	28,14	7,40	20,74	74	4	15,62	75	55
Ga			7,98	6,13	1,86	23		0,28	15	3
Zn			46,88	42,69	4,18	9		1,38	33	3
Cu			73,85	61,71	12,14	16		3,79	31	5
Στάδιο 2: Διαχωρισμός και ανάκτηση Ga										
Αναλογία εξαγωγής Ga ($Y/O = 2:1$) και Αναλογία ανάκτησης Ga ($O/Y = 1:3$)										
Στοιχείο	pH διαλύματος	Αρχικό pH εξαγωγής	Αρχική μάζα	Μάζα μετά την εξαγωγή (υδατική φάση)	Μάζα στον οργανικό διαλύτη	Απόδοση εξαγωγής	[HCl]	Μάζα μετά την ανάκτηση (υδατική φάση)	Απόδοση ανάκτησης	Ποσοστό αρχικής μάζας στοιχείου στο τελικό διάλυμα ανάκτησης
			(mg)	(mg)	(mg)	(%)	(N)	(mg)	(%)	(%)
In	<0	3,0	5,58	0,41	5,16	93	4	3,74	72	67
Ga			4,73	1,76	2,97	63		0,83	28	18
Zn			32,55	23,95	8,60	26		2,65	31	8
Cu			50,95	40,32	10,63	21		4,52	43	9

Είναι εμφανές πως τα αποτελέσματα για το δείγμα φωτοβολταϊκού αποβλήτου TF3, διαφέρουν από τα προηγούμενα. Ειδικότερα για το In, η απόδοση εξαγωγής του ήταν μόλις 74% και η απόδοση ανάκτησής του 75%, λαμβάνοντας στο τέλος ένα διάλυμα ανάκτησης του In με 55% της αρχικής του μάζας. Ο διαχωρισμός του In δεν έφτασε τα επιθυμητά αποτελέσματα όπως συνέβη στα δείγματα TF1 και TF2 αλλά και στα συνθετικά διαλύματα. Οι αποκλίσεις αυτές μπορούν να ερμηνευθούν από το γεγονός ότι το In στο εκχύλισμα του TF3 είναι σε δεκαπλάσια ποσότητα από αυτές των TF1 και TF2. Αυτό σημαίνει ότι πιθανώς η συγκέντρωση της οργανικής φάσης είναι σχετικά χαμηλή, με αποτέλεσμα να μην επαρκεί για την ποσοτική εκχύλιση του In. Πράγματι, όπως θα δείξουμε στη συνέχεια με τους υπολογισμούς, με βάση τη στοιχειομετρία, που ακολουθούν, η συγκέντρωση του οργανικού διαλύτη D2EHPA (0,02M) δεν επαρκεί για την ποσοτική δέσμευση του In από τα διαλύματα του TF3. Η συγκέντρωση αυτή 0,02M, παρέχει 0,160mg (για 25ml οργανική φάσης) διαθέσιμα για δέσμευση από τα μέταλλα ενώ με βάση την αντίδραση (1.14) μπορούν να δεσμευθούν 28,5mg In. Αυτή η ποσότητα είναι σχεδόν ίση με αυτή που απέδωσε η εκχύλιση του TF3 με αποτέλεσμα, το διαθέσιμο οργανικό να μην επαρκεί καθόσον είναι απαραίτητη η περίσσεια του οργανικού, για να εξασφαλίσει ποσοτική δέσμευση In παρουσία και των άλλων μετάλλων. Αυτό βέβαια θα μπορέσει να επιβεβαιωθεί και με αντίστοιχες προσεχείς δοκιμές. Η αντίδραση (1.14) είναι η εξής:



Το ατομικό βάρος του In ισούται με 114,818g/mol και το μοριακό βάρος του οργανικού διαλύτη D2EHPA [(C₈H₁₇O₂)PO₂H] ισούται με 322,13g/mol. Έστω ότι ο όγκος της υδατικής φάσης είναι 50ml και ο όγκος της οργανικής φάσης είναι 25ml (O/Y=1:2). Με βάση τη συγκέντρωση 0,02M του οργανικού διαλύτη D2EHPA, είναι γνωστό ότι στα 1000ml περιέχονται 0,02mol D2EHPA ή αλλιώς 0,02(mol)×322,43(g/mol)=6,45g D2EHPA. Έτσι λοιπόν, πρέπει να βρεθεί πόσα γραμμάρια D2EHPA αντιστοιχούν στα 25ml διαλύματος:

Στα 1000ml περιέχονται 6,45g D2EHPA

Στα 25ml περιέχονται Xg D2EHPA

Άρα X=0,16g D2EHPA ή X=160mg D2EHPA. Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης φαίνεται ότι για 1mol In χρειάζονται 2mol οργανικού διαλύτη. Επομένως, στα 114,818g In χρειάζονται 2×322,13g=644,86g D2EHPA και θα πρέπει να βρεθεί πόσα mg In δεσμεύονται από 0,16g D2EHPA:

Στα 114,818g In χρειάζονται 644,86g D2EHPA

Στα Xg In χρειάζονται 0,16 g D2EHPA

Άρα $X=0,0285$ g In ή $X=28,5$ mg In

Επομένως, για την περίπτωση του TF3, το D2EHPA είναι στη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα μόνο για το In και άρα δεν επαρκεί εφόσον μέρος του D2EHPA καταναλώνουν, εκτός από το Ga και τα άλλα μέταλλα όπως ο Zn και ο Cu που βρίσκονται στα διαλύματα των εκχυλίσεων του TF3 και μάλιστα, σε συγκεντρώσεις πολύ μεγαλύτερες από αυτές του In και Ga (Πίνακας 3.4). Το D2EHPA εξάγει και μέρος από τον Zn και τον Cu σύμφωνα με την αντίδραση (3.4). Έχει αναφερθεί ότι για τον Zn η τιμή του n ισούται με 3 ενώ για τον Cu ισούται με 4. Αυτές οι τιμές βρέθηκαν όταν η τιμή του pH ισούταν με 2 (Alamdari et al., 2005; Darvishi et al., 2005; Haghshenas Fatmehsari et al., 2009)



Ωστόσο, τα τελικά διαλύματα των δυο σταδίων περιέχουν μικρά ποσοστά Zn και Cu με βάση την αρχική μάζα (Πίνακας 3.16), συγκεκριμένα μικρότερες σε σχέση με τα συνθετικά διαλύματα αλλά όπως προαναφέρθηκε, το γεγονός αυτό οφείλεται στις μεγάλες συγκεντρώσεις των μετάλλων που περιέχονται στο δείγμα TF3.

Στο Στάδιο 2, το In εξάγεται σε ένα μεγάλο ποσοστό με απόδοση 93%. Επανέρχεται δηλαδή η απόδοση στα ευρήματα που αντιστοιχούν σε αρχικές συγκεντρώσεις In παρόμοιες με αυτές των TF1 και TF2, πράγμα που μπορεί να ερμηνευτεί από το γεγονός ότι η συγκέντρωση του οργανικού διαλύτη D2EHPA (0,02M) είναι επαρκής σε αυτά τα επίπεδα συγκέντρωσης In. Επιπλέον, το In ανακτάται με απόδοση 72% κι έτσι η ανάκτηση του Ga εμποδίζεται από τη «παρέμβαση» του In. Ακόμα, ο οργανικός διαλύτης D2EHPA έχει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για το In απ' ό τι έχει για το Ga και έτσι το In που δεν εξάχθηκε στο Στάδιο 1, συμμετέχει στο Στάδιο 2, παίρνοντας, εν μέρει, τη θέση του Ga.

Η απόδοση εξαγωγής του Ga με 63%, δε διαφέρει σημαντικά με εκείνες του δείγματος TF1 (Πίνακας 3.12 και Πίνακας 3.13) και των συνθετικών διαλυμάτων ενώ η απόδοση ανάκτησής του είναι σχετικά μικρή με 28%. Το τελικό διάλυμα ανάκτησης του Ga περιέχει το 67% της αρχικής ποσότητας του In.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε εφαρμογή μιας υδρομεταλλουργικής διεργασίας διαχωρισμού και ανάκτησης In και Ga από πραγματικά φωτοβολταϊκά απόβλητα. Η διεργασία, η οποία δοκιμάστηκε πειραματικά, βασίστηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα και σε προκαταρκτικές δοκιμές, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε συνθετικά διαλύματα.

Η υδρομεταλλουργική διεργασία που εφαρμόστηκε στα φωτοβολταϊκά απόβλητα περιλαμβάνει την εκχύλιση In και Ga με HNO_3 3N και πυκνότητα πολφού 70% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων που λήφθηκαν για τα φωτοβολταϊκά απόβλητα, αποδεικνύουν ότι το πρώτο στάδιο της υδρομεταλλουργικής διεργασίας που είναι η εκχύλιση, έχει απόδοση 100% τόσο για τα στοιχεία ενδιαφέροντος, In και Ga, όσο και για τα στοιχεία που συνυπάρχουν στο λεπτό υμένιο όπως ο Zn και ο Cu.

Το στάδιο της εκχύλισης ακολούθησε η εξαγωγή με οργανικό διαλύτη σε δυο ξεχωριστά στάδια όπου το πρώτο αφορά τον διαχωρισμό και την ποσοτική παραλαβή του In και το δεύτερο την εξαγωγή με οργανικό διαλύτη και ανάκτηση του Ga σε νέα υδατική φάση.

Σχετικά με το In, τα πειραματικά αποτελέσματα έδωσαν ποσοτικό διαχωρισμό και ανάκτηση στις ακόλουθες συνθήκες:

- Αρχική υδατική φάση εκχυλίσματος με $\text{pH} = 1,5$
- Οργανικός διαλύτης $[\text{D2EHPA}] = 0,02\text{M}$
- Διάλυμα ανάκτησης από την οργανική φάση $[\text{HCl}] = 4 \text{ N}$
- Αναλογία εξαγωγής του In $\text{Y/O} = 2:1$
- Αναλογία ανάκτησης του In $\text{O/Y} = 1:2$ από την οργανική φάση

Σχετικά με το Ga, τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν ότι μπορεί να επιτευχθεί ο διαχωρισμός του Ga με απόδοση εξαγωγής του σε οργανική φάση κατά 80% και απόδοση ανάκτησης γύρω στο 60%, σύμφωνα με τις εξής συνθήκες:

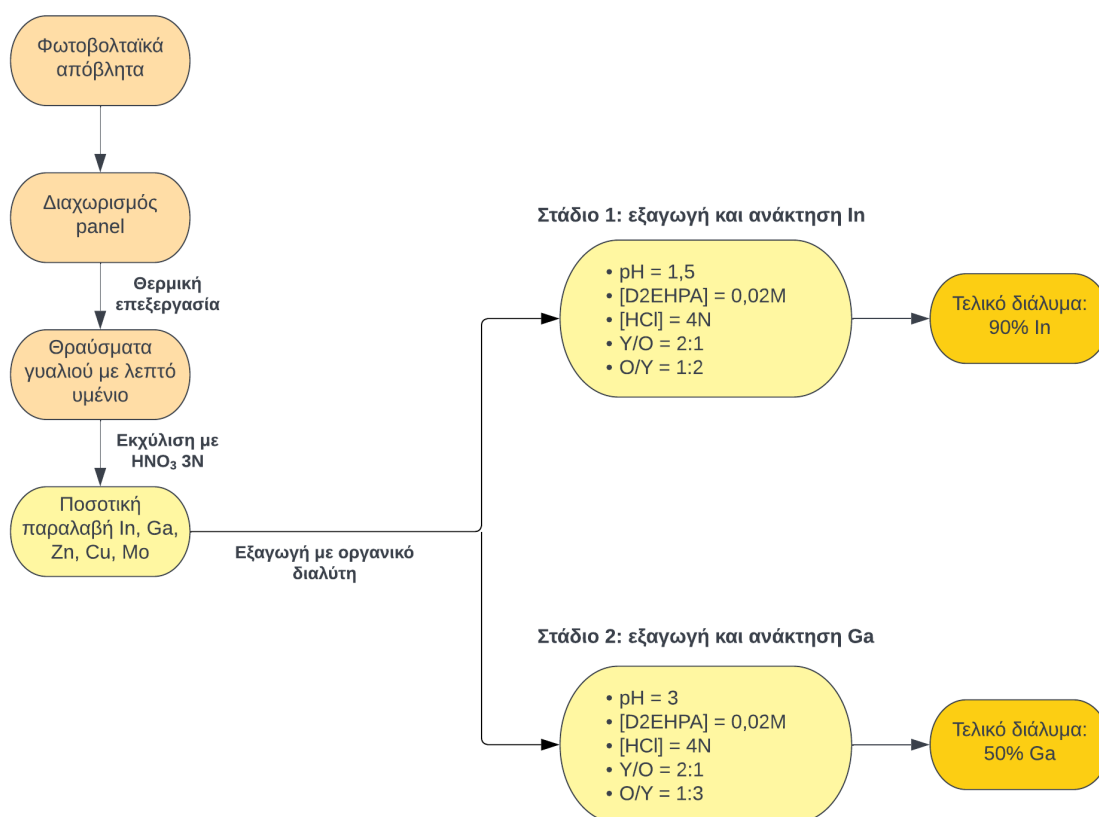
- Υδατική φάση εκχυλίσματος με $\text{pH} = 3$
- Οργανικός διαλύτης $[\text{D2EHPA}] = 0,02\text{M}$
- Διάλυμα ανάκτησης από την οργανική φάση $[\text{HCl}] = 4 \text{ N}$
- Αναλογία εξαγωγής του Ga $\text{Y/O} = 2:1$
- Αναλογία ανάκτησης του Ga $\text{O/Y} = 1:3$ από την οργανική φάση

Η διεργασία που εφαρμόστηκε συνοψίζεται στο Σχήμα 4.1.

Αξίζει να επισημανθεί ότι από τα πειραματικά μας αποτελέσματα, φάνηκε ότι για ένα στοιχείο όπως το In, το οποίο εξάγεται και διαχωρίζεται ποσοτικά με τον οργανικό διαλύτη D2EHPA, είναι απαραίτητο η συγκέντρωση του οργανικού διαλύτη να είναι αρκετά μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη δηλαδή, τέτοια ώστε να επαρκεί για την εξαγωγή του In. Σημαντικό μέρος του D2EHPA καταναλώνεται και από άλλα συνυπάρχοντα μέταλλα όπως ο Cu και ο Zn και μάλιστα, όταν αυτά τα μέταλλα συνυπάρχουν στο διάλυμα εκχύλισης σε συγκεντρώσεις αρκετά μεγαλύτερες από αυτές του In και του Ga, είναι αναμενόμενο να απαιτείται συγκέντρωση D2EHPA πολύ μεγαλύτερη από τη στοιχειομετρική.

Σχετικά με το Ga, απαιτείται μελλοντικός πειραματικός σχεδιασμός έτσι ώστε να επιτευχθούν τόσο αποδοτικότερος διαχωρισμός του μέσω εξαγωγής σε οργανική φάση όσο και η ποσοτική ανάκτησή του σε τελική υδατική φάση. Τέλος, ένα άλλο σημείο το οποίο θα πρέπει να διερευνηθεί πειραματικά, είναι οι τρόποι ποσοτικής ανάκτησης των στοιχείων αυτών σε καθαρά στερεά από τα τελικά υδατικά διαλύματα.

Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής της υδρομεταλλουργικής διεργασίας που εκτελέστηκε



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alamdari, E. K., Darvishi, D., Sadrnezhad, S. K., & Haghshenas, D. . (2005). Synergistic effect of MEHPA on co-extraction of zinc and cadmium with DEHPA. *Proc. Int. Conf. Solvent Extraction Conference. S. Afr. Inst. Min & Metall.*, 17(1), .(unpublished; available on CD). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.003>
- Alfantazi, A. M., & Moskalyk, R. R. (2003). Processing of indium: A review. *Minerals Engineering*, 16(8), 687–694. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00168-7)
- Berger, W., Simon, F. G., Weimann, K., & Alsema, E. A. (2010). A novel approach for the recycling of thin film photovoltaic modules. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(10), 711–718. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.12.001>
- Bruton, T. M. (1994). Re-cycling of high value, high energy content components of silicon PV modules. *Proceedings of the 12th EC-PVSEC*, 303–304. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0342417425&partnerID=40&md5=fcd6e46ee60cb287c1bd76b747564eaf%0A>
- Chagnon, M. J. (2010). Indium and Indium Compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0914040919120120.a01.pub3>
- Chen, W. S., Wang, Y. C., & Chiu, K. L. (2017). The separation and recovery of indium, gallium, and zinc from spent GZO(IGZO) targets. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 381–390. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.005>
- Chowdhury, M. S., Rahman, K. S., Chowdhury, T., Nuthammachot, N., Techato, K., Akhtaruzzaman, M., Tiong, S. K., Sopian, K., & Amin, N. (2020). An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling. *Energy Strategy Reviews*, 27, 100431. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.100431>
- Darvishi, D., Haghshenas, D. F., Alamdari, E. K., Sadrnezhad, S. K., & Halali, M. (2005). Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy*, 77(3–4), 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.002>
- Doi, T., Tsuda, I., Unagida, H., Murata, A., Sakuta, K., & Kurokawa, K. (2001). Experimental study on PV module recycling with organic solvent method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67(1–4), 397–403. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00308-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00308-1)
- Drinkard, W. F., Jr., Long, M. O., & Goozner, R. E. (1998). Recycling of CIS photovoltaic waste. *Patent US5779877A*.
- Eby, G. N. (2011). *ΑΡΧΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ*. Εκδόσεις Κωσταράκη.

- Enderlein, R., & Horing, N. J. (1997). *Fundamentals Of Semiconductor Physics And Devices*. World Scientific.
<https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=nlebk&AN=82603&site=ehost-live>
- Fthenakis, V. M. (2018). Overview of potential hazards. In *McEvoy's Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809921-6.00035-5>
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. (2014). Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(1), 1–9. <https://doi.org/10.1002/pip.2573>
- Habashi, F. (1999). *Textbook of Hydrometallurgy* (Second Edi). Métallurgie extractive Québec.
- Haghshenas Fatmehsari, D., Darvishi, D., Etemadi, S., Eivazi Hollagh, A. R., Keshavarz Alamdari, E., & Salardini, A. A. (2009). Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach. *Hydrometallurgy*, 98(1–2), 143–147. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.010>
- IEA-PVPS. (2022). *Snapshot of Global PV Markets 2022*. 1–23. https://iea-pvps.org/wp-content/uploads/2022/04/IEA_PVPS_Snapshot_2022-vF.pdf
- Kim, Y., & Lee, J. (2012). Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.022>
- Latunussa, C. E. L., Ardente, F., Blengini, G. A., & Mancini, L. (2016). Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 156, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.020>
- Lee, T. D., & Ebong, A. U. (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70(November 2016), 1286–1297. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.028>
- Liu, F. W., Cheng, T. M., Chen, Y. J., Yueh, K. C., Tang, S. Y., Wang, K., Wu, C. L., Tsai, H. S., Yu, Y. J., Lai, C. H., Chen, W. S., & Chueh, Y. L. (2022). High-yield recycling and recovery of copper, indium, and gallium from waste copper indium gallium selenide thin-film solar panels. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 241(March), 111691. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111691>
- Lu, F., Xiao, T., Lin, J., Ning, Z., Long, Q., Xiao, L., Huang, F., Wang, W., Xiao, Q., Lan, X., & Chen, H. (2017). Resources and extraction of gallium: A review. *Hydrometallurgy*, 174(August 2016), 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.010>

- Marques Lameirinhas, R. A., Torres, J. P. ., & de Melo Cunha, J. P. A. (2022). A Photovoltaic Technology Review: History, Fundamentals and Applications. *Energies*, *15*, 1823.
- Messenger, R. A., & Ventre, J. (2004). *Photovoltaic Systems Engineering* (Vol 2nd ed). CRC Press. <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=nlebk&AN=110867&site=ehost-live>
- Monier, V., & Hestin, M. (2011). *Study on Photovoltaic Panels Supplementing the Impact Assessment for a Recast of the WEEE Directive. Final report.* <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/944769fa-6545-41c1-8d1f-de5f2061c3c0>
- Mufti, N., Amrillah, T., Taufiq, A., Sunaryono, Aripriharta, Diantoro, M., Zulhadjri, & Nur, H. (2020). Review of CIGS-based solar cells manufacturing by structural engineering. *Solar Energy*, *207*(July), 1146–1157. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.065>
- Nakamura, T., Sakai, A., Nishihama, S., & Yoshizuka, K. (2009). Solvent extraction of indium, gallium, and zinc ions with acidic organophosphates having bulky alkyl groups. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *27*(4), 501–512. <https://doi.org/10.1080/07366290902967017>
- National Center for Biotechnology Information. (2022). *PubChem Compound Summary for CID 1091. Selenious Acid.* Retrieved October 12, 2022, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Selenious-acid>
- Nguyen, T. H., & Lee, M. S. (2019). A Review on Separation of Gallium and Indium from Leach Liquors by Solvent Extraction and Ion Exchange. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *40*(4), 278–291. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1538987>
- Nishihama, S., Hino, A., Hirai, T., & Komasaawa, I. (1998). *Extraction and Separation of Gallium and Indium from Aqueous Chloride Solution Using Several Organophosphorus Compounds as Extractants.* *31*(5), 818–827. <https://doi.org/10.1252/jcej.31.818>
- Nishihama, S., Hirai, T., & Komasaawa, I. (1999). Separation and Recovery of Gallium and Indium from Simulated Zinc Refinery Residue by Liquid-Liquid Extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *38*(3), 1032–1039. <https://doi.org/10.1021/ie980510q>
- NREL. (2022). *Best Research-Cell Efficiency Chart.* Retrieved June 29, 2022, from <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- Owusu, P. A., & Asumadu-sarkodie, S. (2016). A review of renewable energy sources , sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering*, *3*(1), 1–14. <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>
- Padoan, F. C. S. M., Altimari, P., & Pagnanelli, F. (2019). Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development. *Solar Energy*, *177*(December 2018), 746–761.

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.12.003>

- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Granata, G., Abo Atia, T., Altimari, P., Havlik, T., & Toro, L. (2017). Physical and chemical treatment of end of life panels: An integrated automatic approach viable for different photovoltaic technologies. *Waste Management*, 59, 422–431. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.011>
- Ramanujam, J., & Singh, U. P. (2017). Copper indium gallium selenide based solar cells - A review. *Energy and Environmental Science*, 10(6), 1306–1319. <https://doi.org/10.1039/c7ee00826k>
- Rockett, A. A. (2010). Current status and opportunities in chalcopyrite solar cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 14(6), 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2010.08.001>
- Schuyler, A. C. (2018). Minerals Yearbook-Indium. *U.S. Geological Survey*.
- Shur, M. (2005). Semiconductors. *The Electrical Engineering Handbook*, 153–162. <https://doi.org/10.1016/B978-012170960-0/50015-3>
- Simya, O. K., Radhakrishnan, P., Ashok, A., Kavitha, K., & Althaf, R. (2018). Engineered nanomaterials for energy applications. *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, 751–767. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00043-2>
- Solar Power Europe. (2022). *Global Market Outlook For Solar Power 2022-2026*. <https://www.solarpowereurope.org/insights/market-outlooks/global-market-outlook-for-solar-power-2022>
- Solomon, B. D., & Krishna, K. (2011). The coming sustainable energy transition : History , strategies , and outlook. *Energy Policy*, 39(11), 7422–7431. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.09.009>
- Theocharis, M., Pavlopoulos, C., Kousi, P., Hatzikioseyan, A., Zarkadas, I., Tsakiridis, P. E., Remoundaki, E., Zoumboulakis, L., & Lyberatos, G. (2022). An Integrated Thermal and Hydrometallurgical Process for the Recovery of Silicon and Silver from End-of-Life Crystalline Si Photovoltaic Panels. *Waste and Biomass Valorization*, 13, 4027–4041.
- Theocharis, M., Tsakiridis, P. E., Kousi, P., Hatzikioseyan, A., Zarkadas, I., Remoundaki, E., & Lyberatos, G. (2021). Hydrometallurgical Treatment for the Extraction and Separation of Indium and Gallium from End-of-Life CIGS Photovoltaic Panels. *Materials Proceedings*, 5(51). <https://doi.org/10.3390/materproc2021005051>
- Tunsu, C., & Retegan, T. (2016). Chapter 6 - Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE. *WEEE Recycling*, 139–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803363-0.00006-7>
- U.S. Geological Survey. (2022). *Mineral commodity summaries 2022*. 202. <https://doi.org/10.3133/mcs2022>

- Xu, Y., Li, J., Tan, Q., Peters, A. L., & Yang, C. (2018). Global status of recycling waste solar panels: A review. *Waste Management*, 75, 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.036>
- Ya'u Muhammad, J., Bello Waziri, A., Muhammad Shitu, A., Muhammad Ahmad, U., Hassan Muhammad, M., Alhaji, Y., Taofeek Olaniyi, A., & Abdulkadir Bala, A. (2019). Recent Progressive Status of Materials for Solar Photovoltaic Cell: A Comprehensive Review. *Science Journal of Energy Engineering*, 7(4), 77–89. <https://doi.org/10.11648/j.sjee.20190704.14>
- Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ. (2004). *Ειδικά Θέματα Υδρομεταλλουργίας*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ., & Ουσταδάκης, Π. (2018). *ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Θεμελής, Δ. Γ., & Ζώτου, Α.-Σ. (2017). *Αναλυτική Χημεία*. Εκδόσεις ΖΗΤΗ.
- Θεοχάρης, Μ. (2021). *Ανακύκλωση - Αξιοποίηση χρήσιμων υλικών/μετάλλων από απόβλητα φωτοβολταϊκών κυψελών (panels)*. Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Καράμπελας, Α. (2021). *Ανάκτηση χρήσιμων μετάλλων από θραύσματα πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων με υδρομεταλλουργική διεργασία*. Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Κουή, Μ., Αβδελίδης, Ν., Θεοδωρακέας, Π., & Χειλάκου, Ε. (2015). Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ. In *Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών*. https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6173/2/01_chapter_6.pdf
- Λοϊζος, Ζ. (2014). *Διαλέξεις Χημείας Ημιαγωγών*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ.
- Νέου-Συγκούνα, Π. (n.d.). *Εξαγωγική Μεταλλουργία: Πυρομεταλλουργικές και Υδρομεταλλουργικές διεργασίες*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.